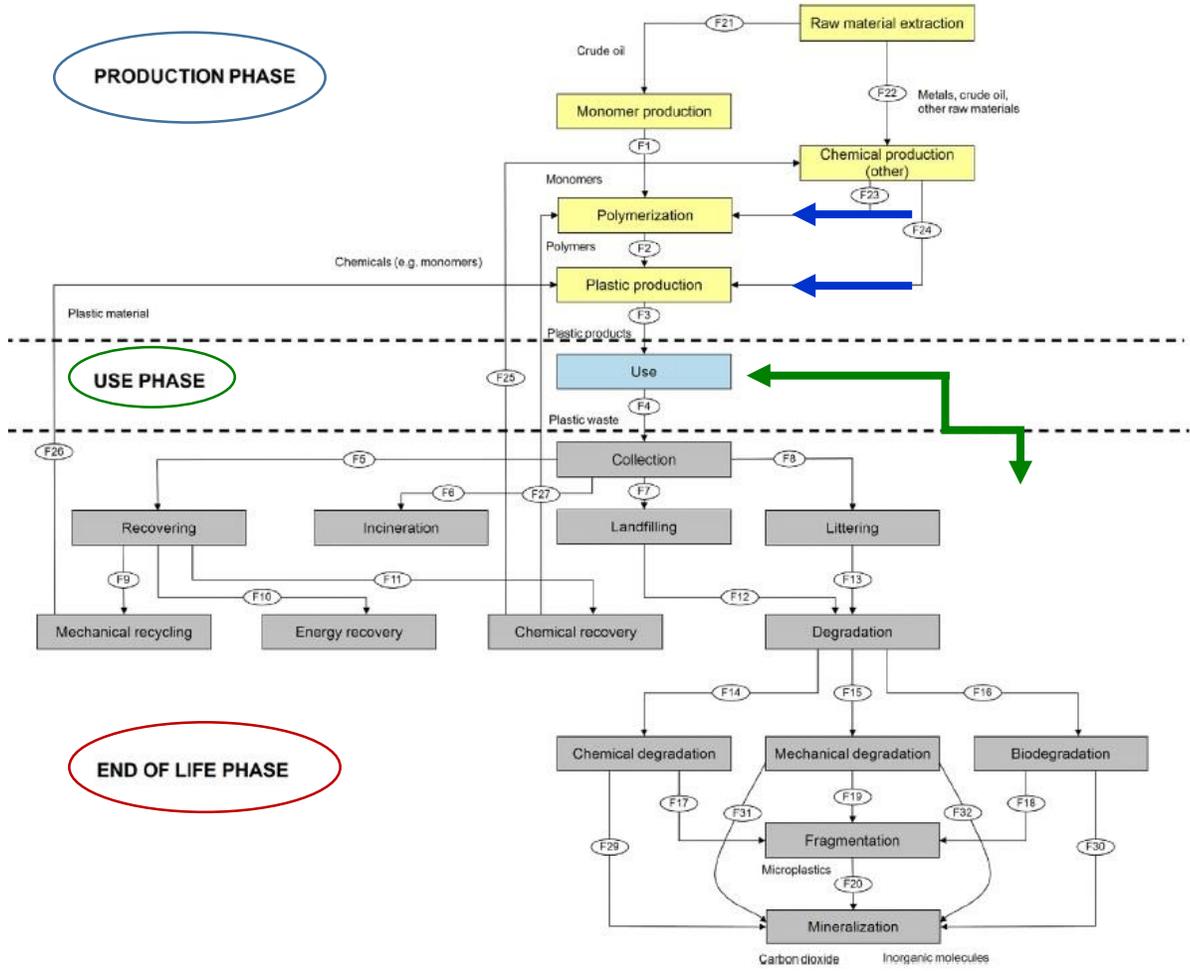


# Materiali Polimerici e Compositi

8 – Degradazione e Riciclo

# Degrado dei polimeri



proprietà

Definizione: Degradaazione → processo che induce modificazione chimica anche limitata nel materiale polimerico, con effetto rilevante sulle sue proprietà

Quando si parla di degrado della plastica ci sono 2 punti di vista

1. Mantenimento della funzionalità dell'oggetto in plastica per un tempo + lungo possibile (*o programmato*)

→ aggiunta di additivi per **contrastare** il degrado

2. Problema legato all'impatto ambientale (*microplastiche*)

I polimeri sono considerati inquinanti, perché nell'ambiente hanno processi di degradazione molto lenti e complessi.

→ aggiunta di additivi per **umentare** il degrado

Punti di vista contrastanti !!!!

La degradazione avviene in più stadi: le prime fasi richiedono la presenza di ossigeno e acqua, le molecole di polimero vengono spezzate in residui sempre più piccoli, *che possono essere aggrediti dai microrganismi*

### Meccanismi di degrado

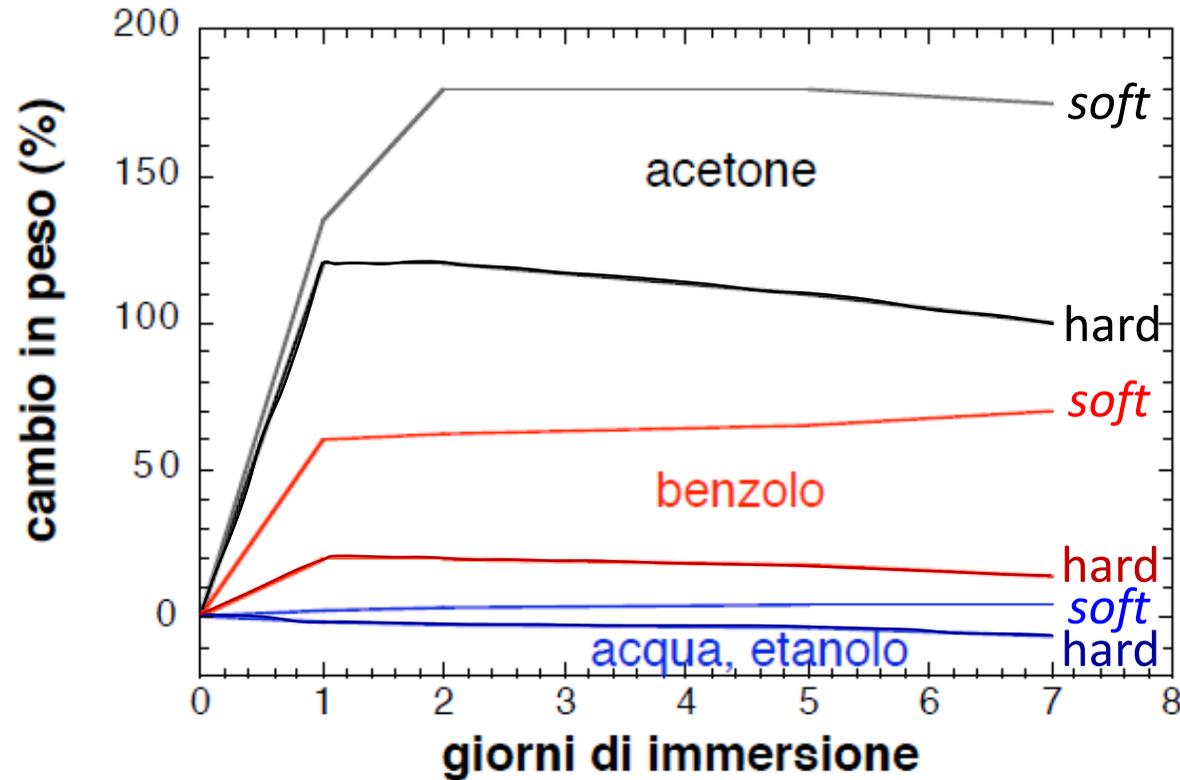
- **Attacco di solventi**  
solubilità, eliminazione degli additivi (e.g. plastificanti), rigonfiamento, solvent crazing, stress corrosion cracking (SCC)
- **Ossidazione**  
in presenza di aria a temperature elevate (termo-ossidazione)  
o sotto azione di radiazione UV (foto-ossidazione)
- **Decomposizione**  
irraggiamento con neutroni, radiazione  $\gamma$ , effetto del calore, effetto di microrganismi

i polimeri **amorfi** resistono peggio dei **semicristallini**

# Attacco di solventi

plasticizzato

Es.: rigonfiamento di PVC (*soft* e *hard*) in diversi solventi



PVC hard  
rigonfia meno

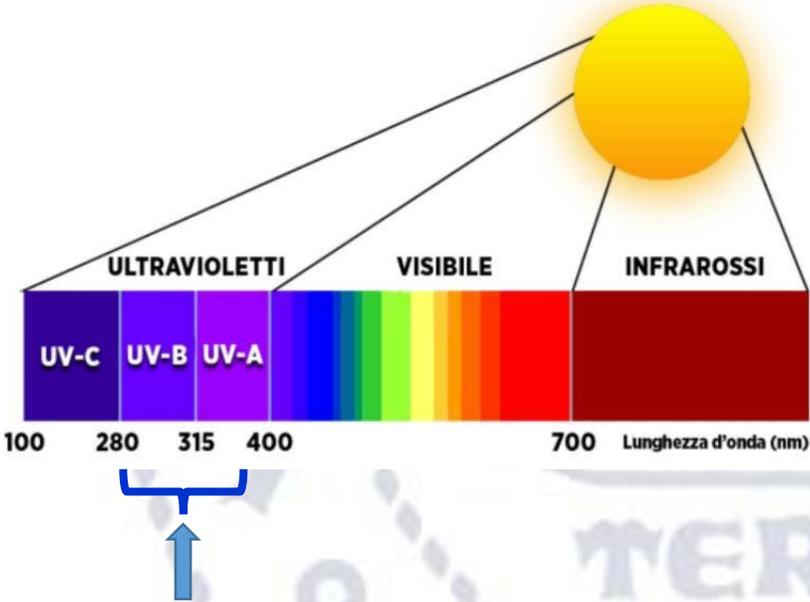
PVC rigonfia di più in solventi di media polarità, di meno in solventi apolari  
e resta stabile in soluzioni polari

# Effetto della luce - fotodegradazione

Solo la radiazione assorbita provoca una foto-degradazione

*Lunghezze d'onda che portano a degrado alcuni polimeri:*

Polimero	$\lambda$ [nm]
<b>Poliesteri</b>	<b>315</b>
PS	318, 340
PE	300
PP	370 (280)
PVC	310, 370
PC	280-305, 330-360
PA	250-310

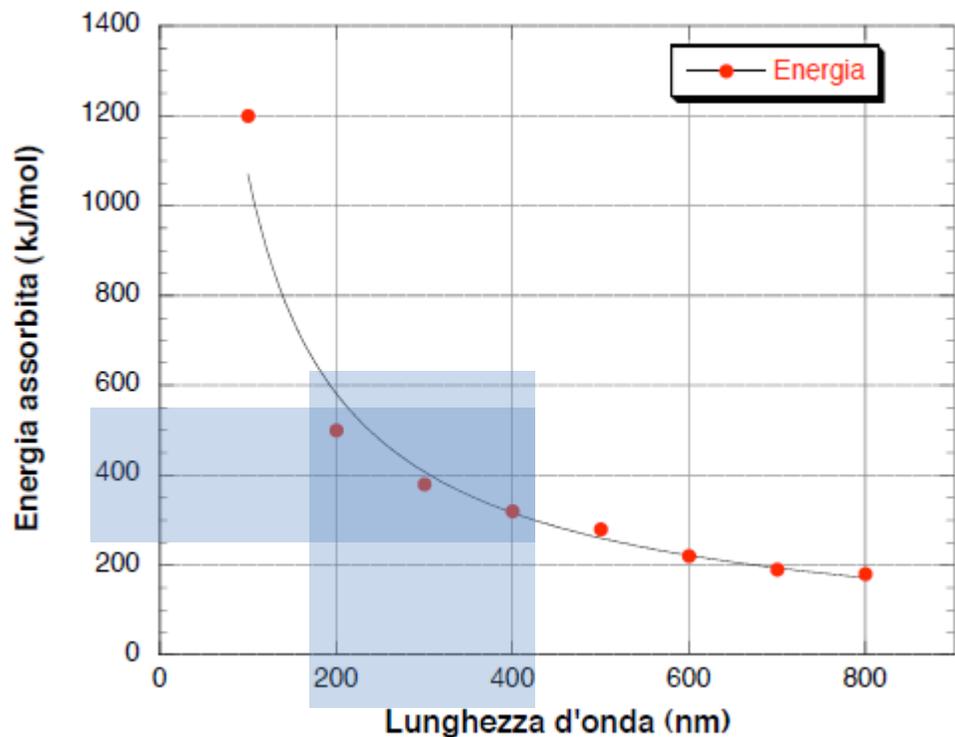


Cosa comporta l'assorbimento?

Rottura di doppi legami e creazione di radicali



L'energia assorbita dipende dalla lunghezza d'onda



Es.: il gruppo carbonile  $\text{-C=O}$  assorbe a 310nm energia pari a 385kJ/mol non sufficiente a rompere il legame  $\text{-C=O}$ , ma sufficiente per rompere  $\text{C-C}$   $\Rightarrow$  si rompe la catena

... ed è sufficiente a rompere i legami

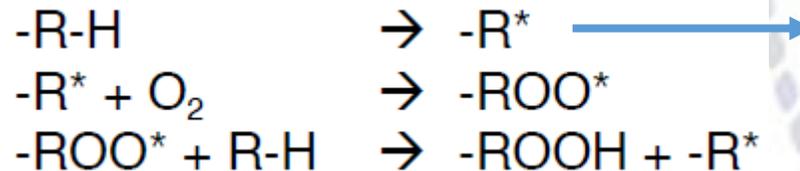
legame	E [kJ/mol]
$\text{C=O}$	728
$\text{C=C}$	607
$\text{C=S}$	540
$\text{C-C aromatico}$	519
$\text{C-F}$	498
$\text{O-H}$	460
$\text{C-H etilene}$	443
$\text{C-C alifatico}$	335
$\text{C-Cl}$	326
$\text{C-N ammidi}$	222

# Effetto dell'Ossigeno - ossidazione

La reattività di O<sub>2</sub> dipende da:

- struttura chimica → doppi legami sono + instabili
  - diffusione di O<sub>2</sub>
  - solubilità di O<sub>2</sub>
- } V. Permeazione e solubilità  
Bassa: PTFE, PA66, u-PVC  
Alta: PE, PP, PS

Reazioni con O<sub>2</sub> – meccanismo radicalico



Iniziazione / richiede attivazione:  
⇒ Q, I, deformazione meccanica

Reazioni con O<sub>3</sub> – non serve l'attivazione!

⇒ Test accelerati

# Effetto del calore – degrado termico

- Cicli termici → dilatazioni e contrazioni → rotture macro
- T alte → evaporazione additivi → riduzione di stabilità
- Aumento velocità di degradazione ossidativa : 10°C raddoppiano tutte le velocità

SE anche O<sub>2</sub> → degrado termo-ossidativo più veloce!!!

Il tempo di permanenza a T prima che intervenga il degrado:

$$t \propto e^{\frac{A}{RT}} \quad A: \text{energia di attivazione del degrado}$$

Molto sensibile risulta il PVC:

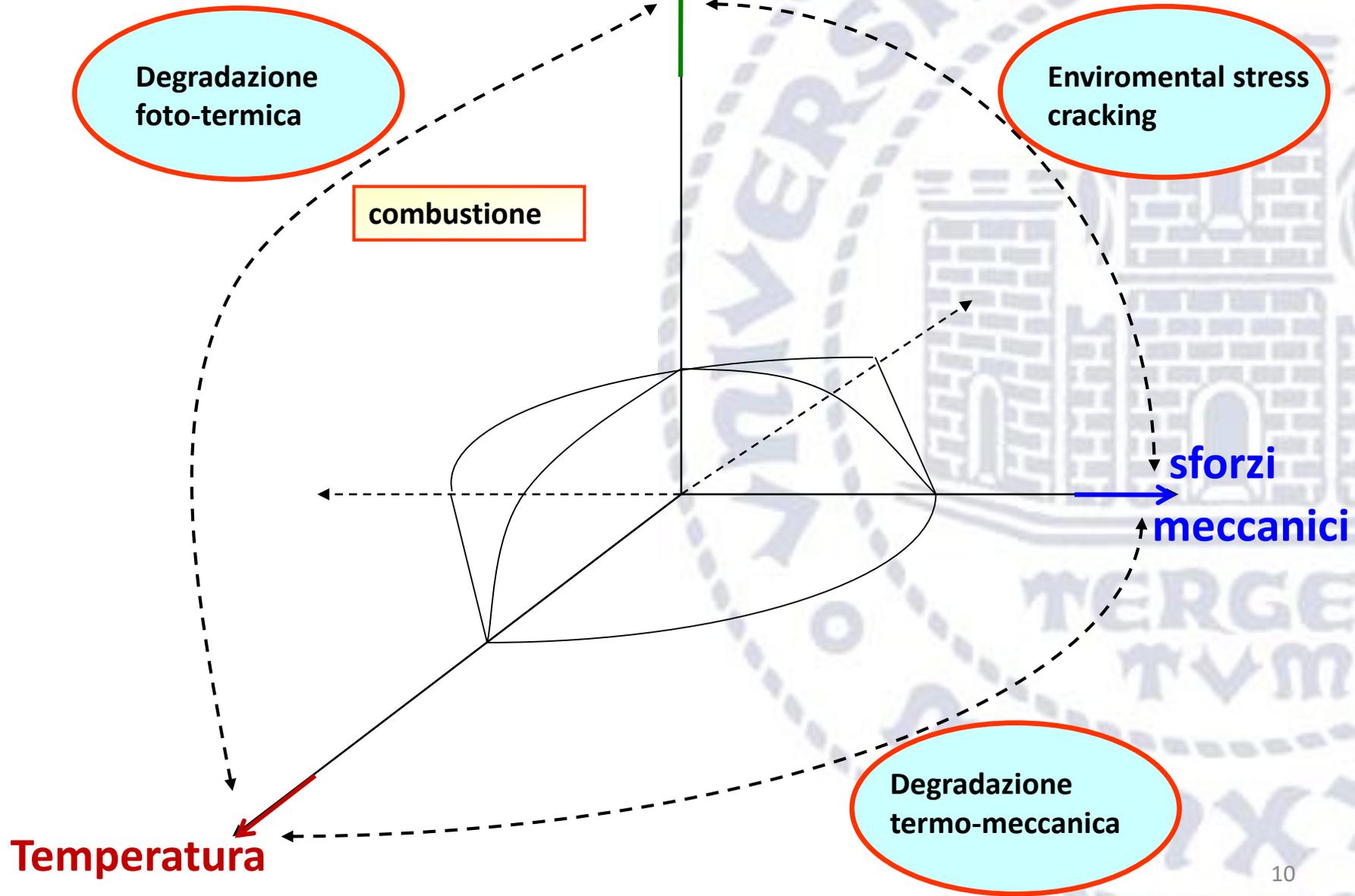
a seguito di degrado rilascio di HCl ⇒ **Corrosione di parti**

**metalliche**

NB: - metalli ferrosi come catalizzatori: → accelerano il degrado del PVC  
- corrosione galvanica di compositi con fibre C → rigonfiamento e rottura strutturale  
- SCC ← migrazione e perdita di plasticizzanti

# AGENTI CHIMICO FISICI

$O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $h\nu$ , solventi ...



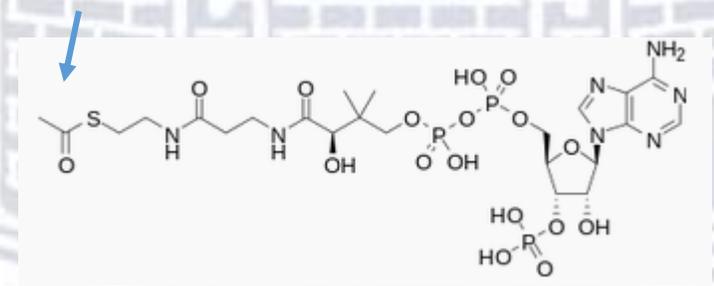
# Effetto degradazione biologica

Degradazione biologica: avviene ad opera di microrganismi

A seguito del degrado, il peso molecolare del polimero diminuisce e quando si arriva a catene di 40 atomi di C questi prodotti della degradazione vengono metabolizzati entrando nel ciclo di Krebs .

*Il Ciclo di Krebs (o ciclo dell'acido citrico o ciclo degli acidi tricarbossilici) è un processo metabolico utilizzato da tutti gli organismi aerobici per generare energia attraverso l'ossidazione di molecole di Acetil-CoA (provenienti dallo smaltimento di carboidrati, grassi e proteine) ad anidride carbonica.*

Acetil-coenzima A



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 degradabili sono quelli che contengono anelli aromatici
- Le ramificazioni inibiscono la biodegradazione

Molte plastiche usate per applicazioni comuni sono ora prodotte per degradarsi in un tempo relativamente breve (*tempo di vita programmato*)

Si studiano additivi che promuovano la biodegradazione

- ✓ Promuovono la formazione di radicali liberi che vengono poi ossidati e servono come nutrienti per microorganismi.
- ✓ Favoriscono la fotodegradazione

La normale fotodegradazione delle plastiche può essere accelerata aggiungendo **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

Additivi basati sull'amido di mais sono relativamente poco costosi e promuovono l'attacco microbico in compostaggio (in suolo umido)

- Cariche da 6 a 15% aumentano la biodegradazione superficiale delle plastiche e lo sfaldamento della massa.
- Cariche di circa 50% provocano biodegradazione della massa ma incidono negativamente sulle proprietà fisiche.

## tipi di degradazione:

- ✓ termica
- ✓ termo-ossidativa
- ✓ radiativa
- ✓ foto-ossidativa
- ✓ meccanica
- ✓ idrolitica
- ✓ chimica
- ✓ biologica
- ✓ pirolisi
- ✓ pirolisi ossidativa

Stabilità termica contro degradazione da esposizione ad elevate T in ambiente inerte

stabilità termo-ossidativa contro degradazione da esposizione ad elevate T in ambiente ossidante

stabilità contro degradazione da esposizione a radiazioni (UV) in ambiente inerte

stabilità foto-ossidativa contro degradazione da esposizione a UV in ambiente ossidante

# Invecchiamento

L'ambiente a contatto con un materiale polimerico influenza

- Proprietà
- Aspettativa di vita
- Modo di cedimento

calore  
radiazioni  
 $O_2 / O_3$  ozono  
energia meccanica

Ambiente:

- **naturale:**

- pioggia (acqua)
- sole (UV)
- temperatura
- aria (ossigeno)

*weathering -  
natural /  
artificial aging*

- **artificiale:**

- solventi
- olii
- detergenti . . .

Invecchiamento stagionale → Azione combinata di più fattori

- H<sub>2</sub>O

- Reazioni di idrolisi
- Effetto plasticizzante ⇒ aumento iniziale di flessibilità ma alla fine porta a infragilimento
- Riduce la stabilità di articoli stampati

- UV

*I poliesteri alifatici non si degradano, quelli aromatici sì*

- Rottura dei legami nelle catene ⇒ degrado proprietà fisiche
- Degrado del colore

*La presenza di ramificazioni favorisce la fotodegradazione*

*PE, PP, PVC, PS si degradano molto lentamente (anni)*

- Ossigeno

- Reazioni di ossidazione

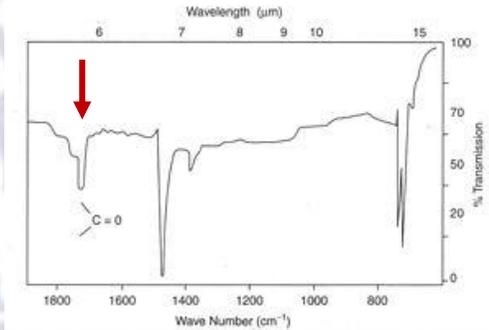
Particolarmente sensibili i *termoplastici*: derivati della cellulosa, PE, PVC, PA

# Valutazione del degrado

- ✓ Osservazione visiva → **presenza di cricche**
- ✓ Misura di resistenza a impatto → **diminuisce**
- ✓ Misura di E → **aumenta**
- ✓ Indice di carbonile – FT-IR
- ✓ Indice del giallo

*UNI ISO 17223:2016*

*La norma per la determinazione dell'indice di giallo e la variazione dell'indice di giallo per materie plastiche trasparenti, traslucide o opache.*



*IR spectrum showing carbonyl absorption due to UV degradation of PE*



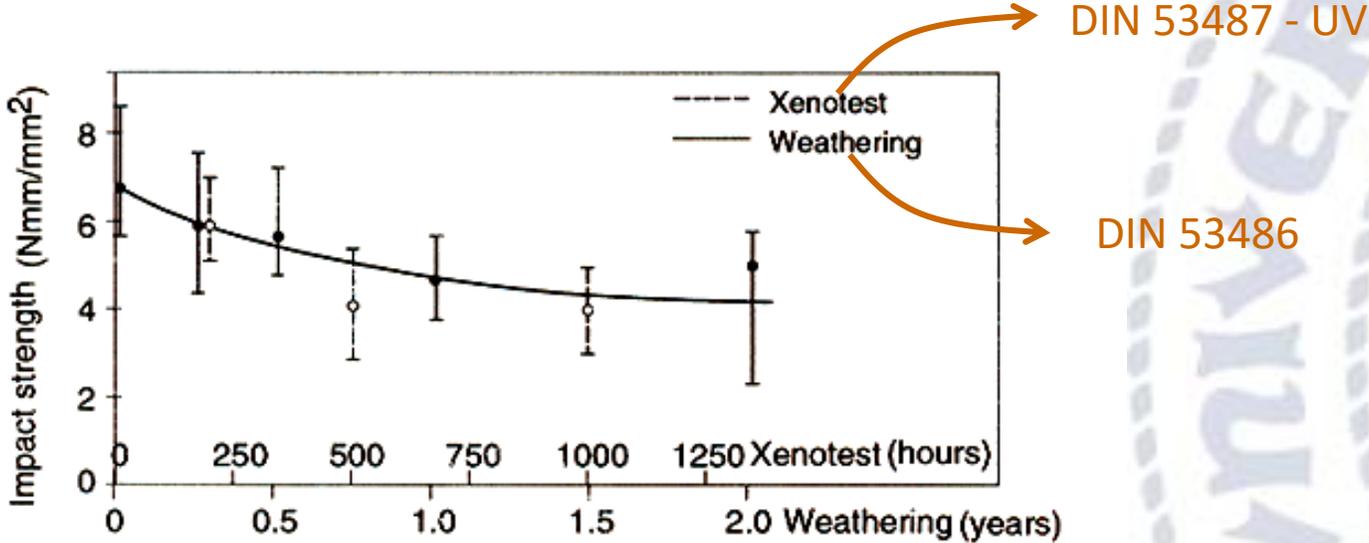
HDPE 9 anni in ambiente naturale (SEM)



POM 100h ambiente di test UV (SEM)

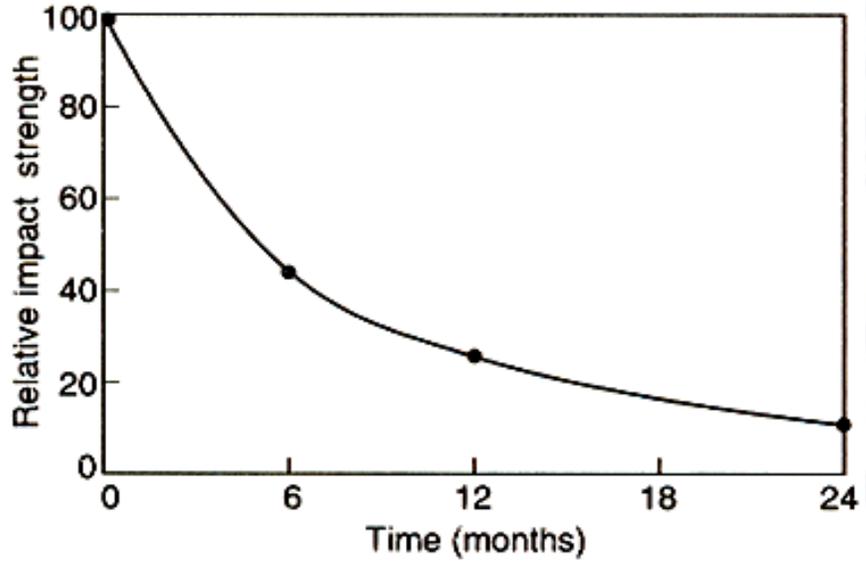


# Resistenza ad impatto

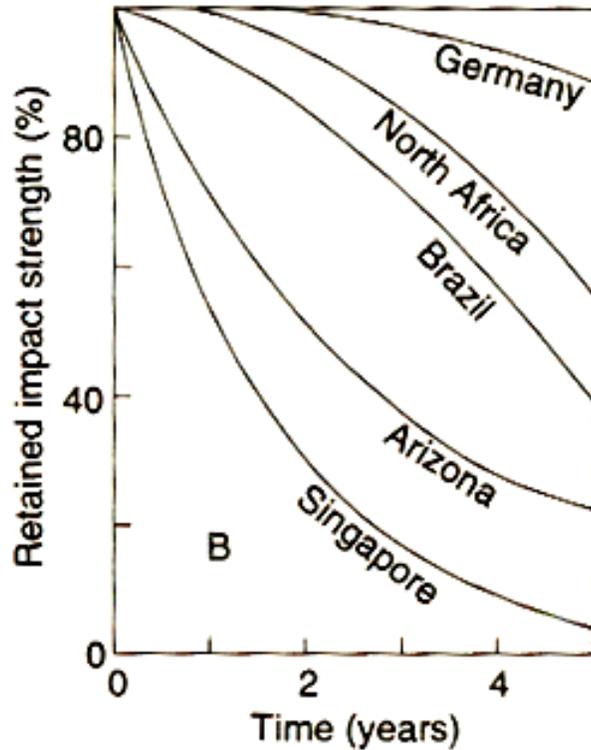


Resistenza impatto PMMA

Resistenza relativa a impatto PVC, esposizione naturale in UK



# Variazioni dovute alla geografia



Resistenza relativa a impatto uPVC

Germania: UR, ma poco sole

Nord Africa: sole ma poca UR

Brasile: cresce UR e sole (500m slm)

Arizona: ↑↑sole (1250m slm)

Singapore: ↑↑caldo + ↑↑UR

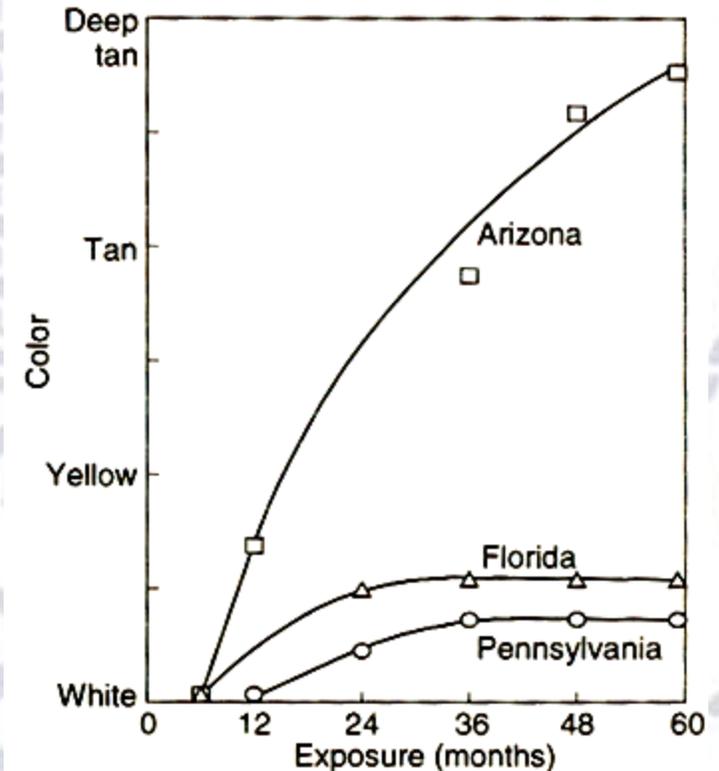
scolorimento PVC bianco

Florida: clima tropicale (30°parallelo), ma

↓UV (livello mare)

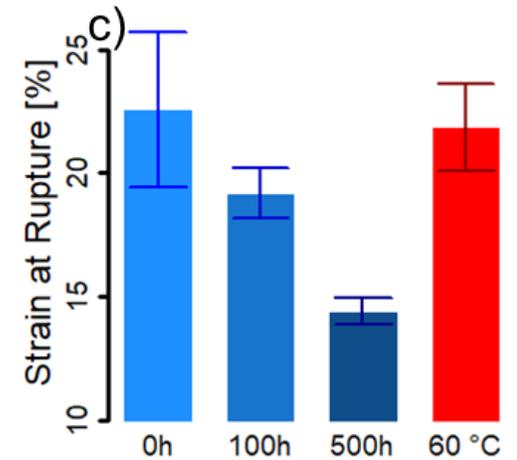
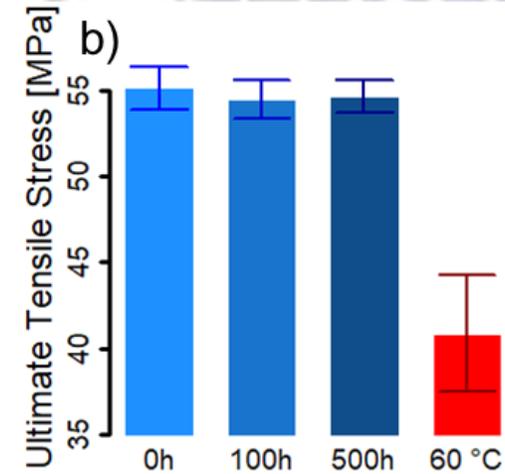
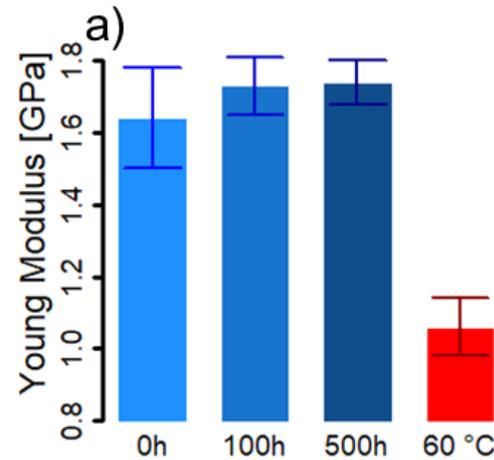
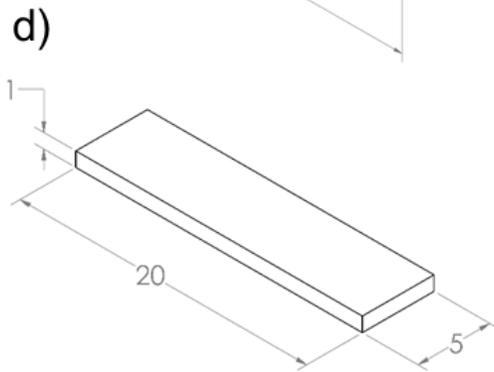
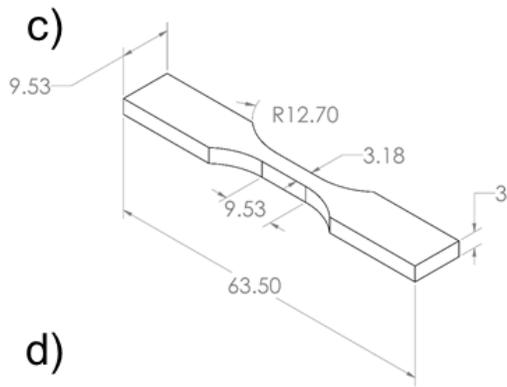
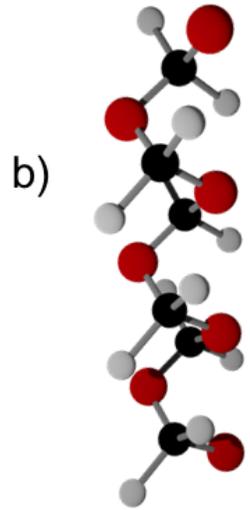
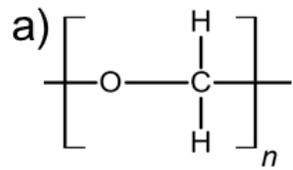
Pennsylvania: ↓T (42° parallelo), ↓UV

(livello mare)



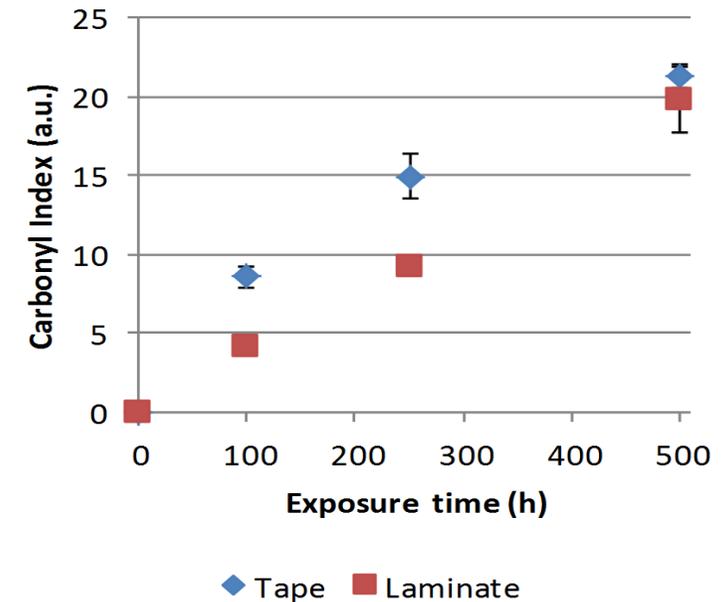
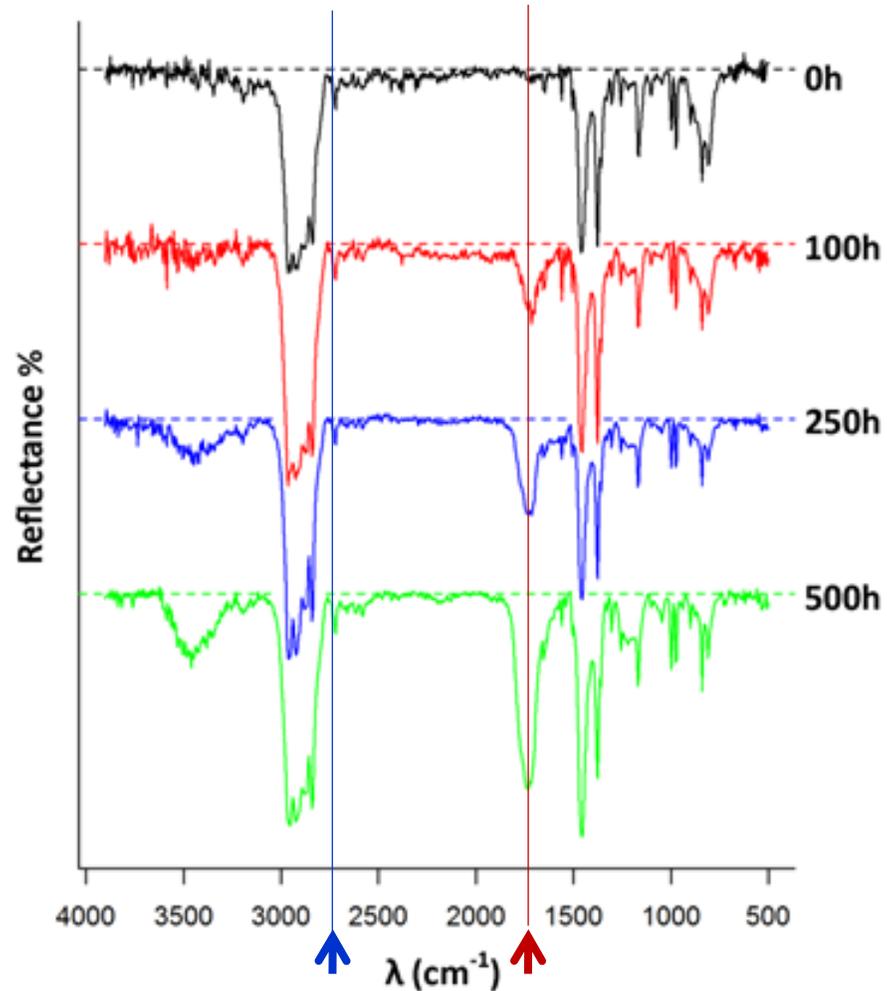
# Degrado delle proprietà meccaniche

## Proprietà meccaniche POM



# Indice di carbonile – FT-IR

PP invecchiamento artificiale Xenon-test



Picco a  $1730 \text{ cm}^{-1}$  relativo a chetoni , gruppi C=C e C=O

→ **degrado!**

Indice di carbonile = CI

Rapporto aree picco  $1730 \text{ cm}^{-1}$  e  $2722 \text{ cm}^{-1}$

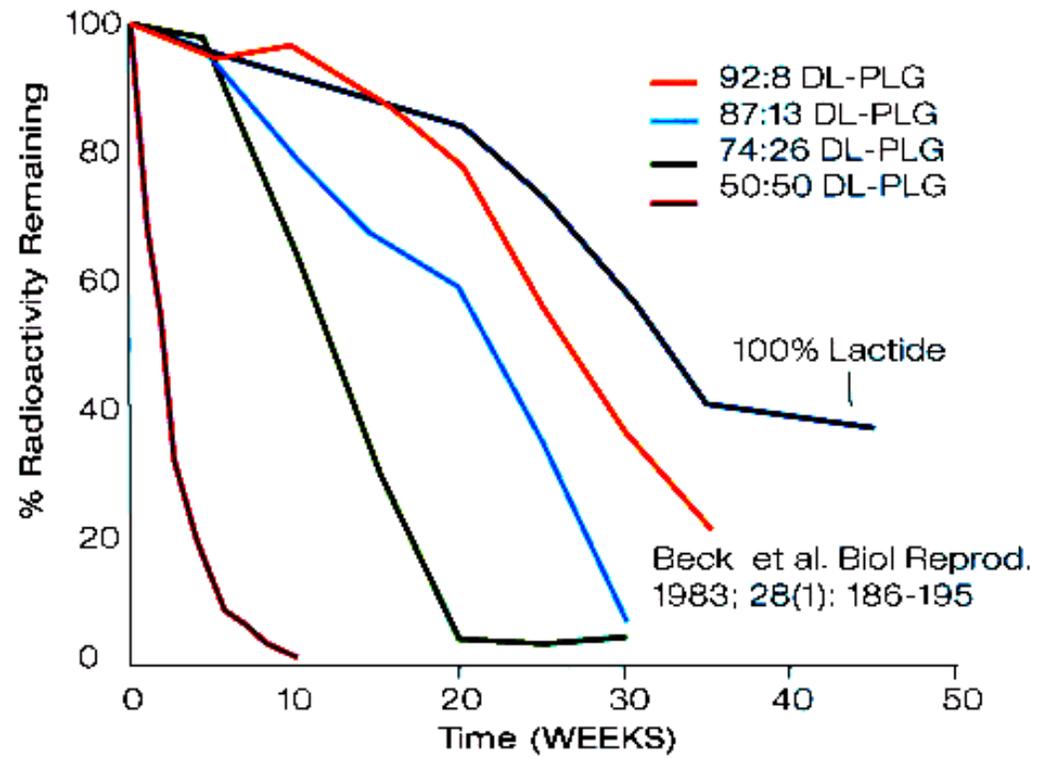
# Non sempre la degradazione è un danno...

Applicazioni mediche – polimeri  
biorassorbibili – rilascio farmaci

PLG = acido poli lattico-co glicolico  
DL = enantiomeri Destrogiro e Levogiro

## In vivo Degradation of DL-PLG Microspheres

Mass Loss



# Degrado termico – alcuni casi

- Poliolefine
- PVC
- PTFE



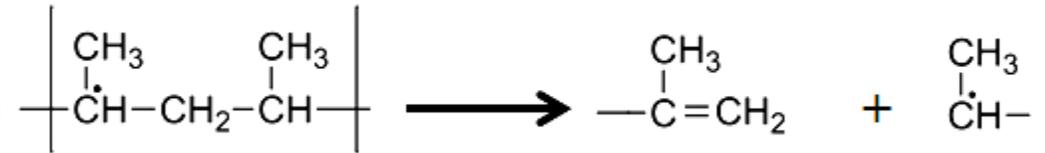
# Poliiolefine - PP

Sensibile a degrado termico durante **formatura**: iniezione a 270°C

→ formazione di radicali liberi

→ se anche  $O_2$  reazioni:  $R\cdot + O_2 \rightarrow \cdot RO_2$   
 $\cdot RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$

consumato l'ossigeno si ha rottura della catena:



Stabilizzazione **con fenoli** (1%wt) che bloccano i radicali liberi

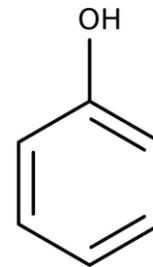
Se l'ossidazione è stata notevole con formazione di gruppi



il materiale sarà meno resistente all'ossidazione atmosferica

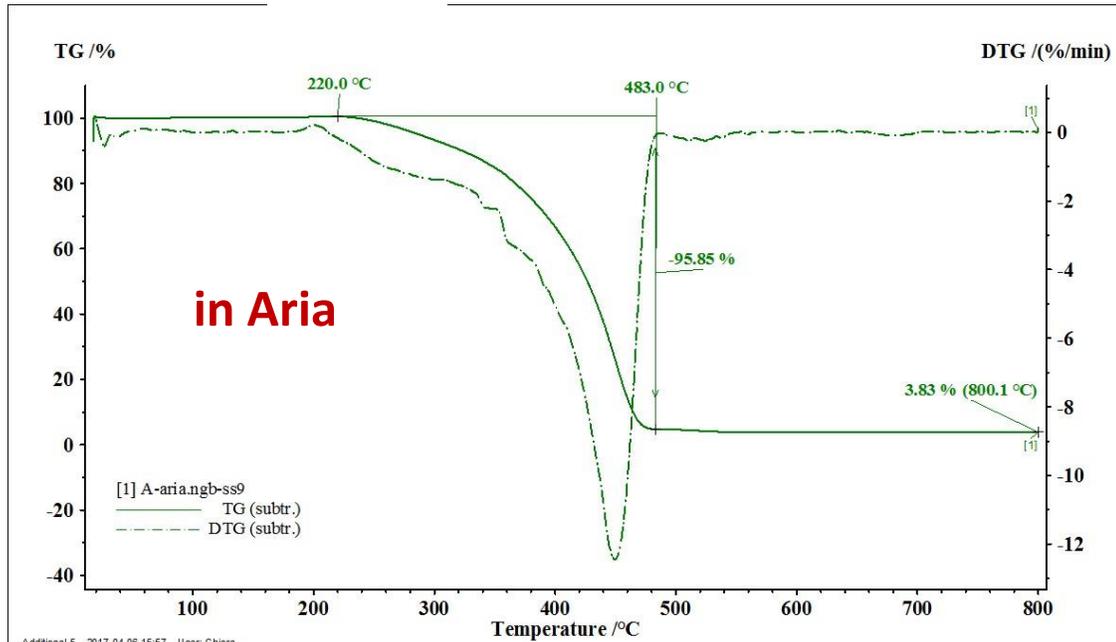
→ >aggiunta di stabilizzanti

→ **NO riciclo!**



# Poliolefine – PP

220°C

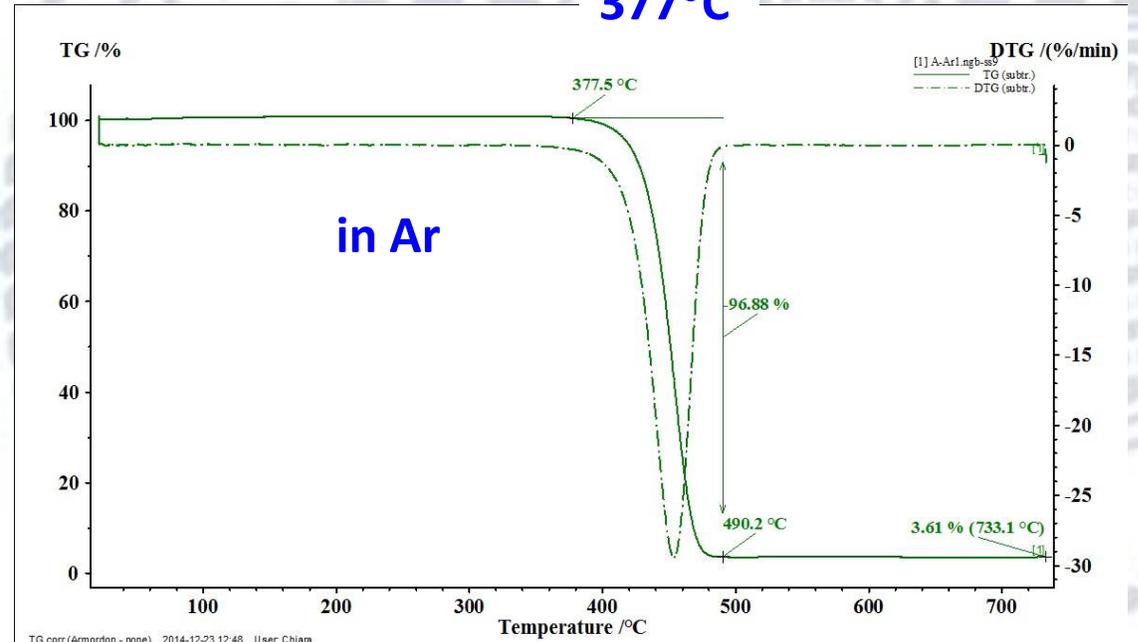


Additional 5 2017-04-06 15:57 User: Chiara

Instrument : NETZSCH STA 409EP File : D:\DOCUMENTI\lavori vari\SRC\TUTTO\SRC-lavoro\STA\A-aria.ngb-ss9 Remark : tape Armordon tal quale - aria dinamica			
Project : SRC	Sample : A-aria, 37.7 mg	Sample car./TC : DTA/(TG) HIGH RG 2 / S	TG corr./m. range : 000/1000 mg
Identity : A-aria	Material : Armordon	Mode/type of meas. : DTA-TG / Sample	DSC corr./m. range : 000/
Date/time : 12/01/2017 09:37:42	Correction file :	Segments : 1/1	
Laboratory : uniTS	Temp.Cal./Sens. Files : TCALZERO.TCX / SENZERO.EXX	Crucible : DTA/TG crucible Al2O3	
Operator : CS	Range : 20.0°C/10.0(K/min)/800.0°C	Atmosphere : AIR(80/20)/2 / <no gas>/--- / <no gas>/---	

Created with NETZSCH Proteus software

377°C



TG corr (Armordon - none) 2014-12-23 12:48 User: Chiara

Instrument : NETZSCH STA 409EP File : D:\DOCUMENTI\Convezioni\PURE-Fracasso\Analisi termiche\SRC-lavoro\STA\A-Ar1.ngb-ss9 Remark : Tape di Armordon, tagliato - tal quale da tessuto			
Project : SRC	Sample : Armordon, 42.8 mg	Sample car./TC : DTA/(TG) HIGH RG 2 / S	TG corr./m. range : 000/1000 mg
Identity : A1	Material : Armordon	Mode/type of meas. : DTA-TG / Sample	DSC corr./m. range : 000/
Date/time : 22/10/2014 12:15:03	Correction file :	Segments : 1/1	
Laboratory : Uni Ts	Temp.Cal./Sens. Files : TCALZERO.TCX / SENZERO.EXX	Crucible : DTA/TG crucible Al2O3	
Operator : CS	Range : 20.0°C/10.0(K/min)/800.0°C	Atmosphere : ARGON/dinamic / <no gas>/--- / <no gas>/---	

Created with NETZSCH Proteus software

# PVC

Non è stabile a  $T = 220-230^{\circ}\text{C}$  (fusione cristallina)

PVC industriale ha circa 10% di fase cristallina

A  $190^{\circ}\text{C}$  reazione possibile:

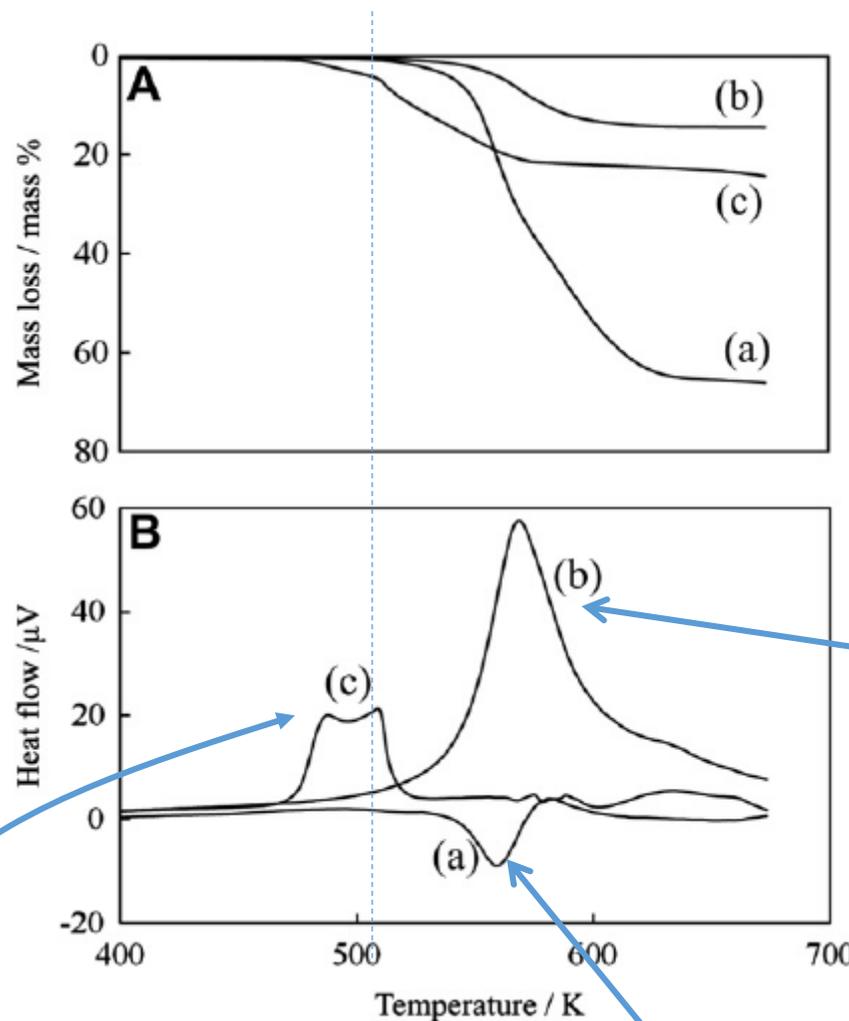


- con formazione finale di polieni:  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
- composti molto colorati
- possono dar luogo a reticolazioni con aumento di  $\eta$

Tale reazione è accelerata da ossigeno

⇒ stabilizzanti: sali di acidi grassi (stearato di Cd o di Ba) // composti metallorganici a base di Sn

# PVC



TG in  $\text{N}_2$

- (a) PVC
- (b) PVC + CaO
- (c) PVC + ZnO

DTA in  $\text{N}_2$

Esotermico: reazione tra CaO e HCl con formazione di  $\text{CaCl}_2$

-HCl, endotermico

232°C

Reazione allo stato solido di ZnO con PVC con evoluzione di acqua e HCl (dechlorinazione)

# Caso del PTFE

PTFE → polimero vinilico, appartiene al gruppo delle olefine struttura simile al PE **ma** proprietà molto differenti

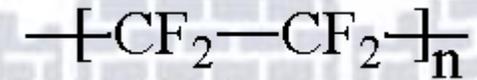
Si ottiene dal TFE (tetra fluoro etilene) per polimerizzazione radicalica

Processo ad alta P in *emulsione acquosa* e in *dispersione*

*Monomero:* TFE

*Tensioattivo:* sale di ammonio dell'acido perfluoro-ottanoico (PFOA)

*Iniziatore:* persolfato di potassio ( $K_2S_2O_8$ ) o persolfato d'ammonio



Morfologia altamente cristallina  $T_g = -120^\circ\text{C} \div -75^\circ\text{C}$

$T_f = 327\text{--}335^\circ\text{C}$

Il Fluoro in molecola, non ha tendenza a legarsi con altri atomi o molecole che non siano identiche ⇒ la superficie di PTFE repelle le molecole di qualsiasi altra sostanza

PTFE ⇒ altamente idrofobico

Ha il più basso *coefficiente di attrito* tra tutti i materiali solidi, compreso tra 0.05 e 0.09 ma resiste meno all'usura rispetto al polietilene.

Il legame tra F e C è molto forte  $\Rightarrow$  PTFE chimicamente *molto poco reattivo*

**PTFE è chimicamente inerte e non tossico**

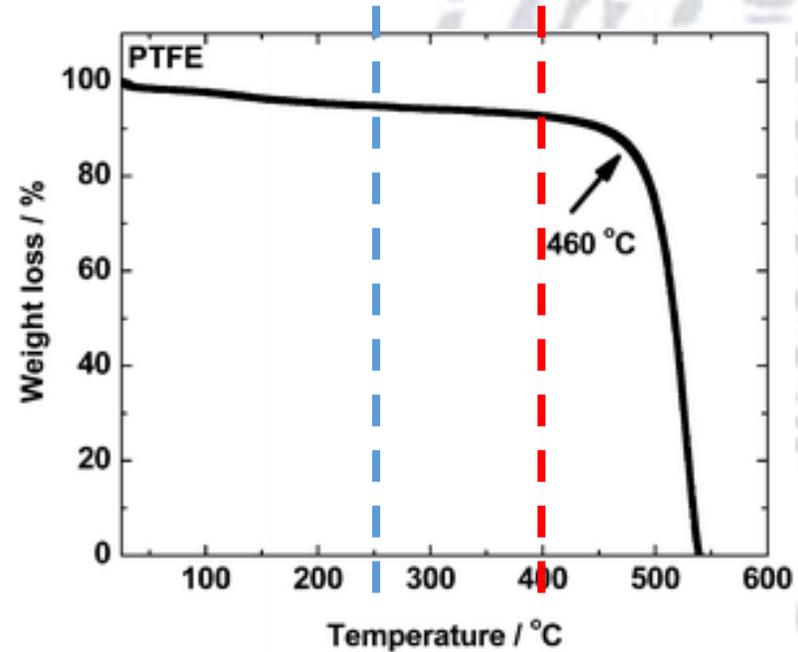
Insolubile nella maggior parte dei solventi, eccezion fatta per il *kerosene perfluorato*, ma solo a temperature appena inferiori a quella di fusione cristallina ( $T=327^{\circ}\text{C}$ ).

PTFE e i polimeri fluorurati in genere hanno una **buona resistenza al calore**: T servizio in continuo =  **$260^{\circ}\text{C}$** , con punte più elevate per brevi periodi

PTFE inizia a degradare termicamente sopra i  $260^{\circ}\text{C}$  e si decompone significativamente sopra i  **$350^{\circ}\text{C}$**  ( $T_f = 327-335^{\circ}\text{C}$ )

PTFE inizia a degradare lentamente a 260°C e si decompone significativamente sopra i 400°C

a 460°C la velocità di decomposizione aumenta; i prodotti sono tutti gassosi ( $\text{CF}_4$  e  $\text{CO}_2$ ).



TGA di PTFE in aria

# PTFE

Scoperta accidentale → 1930 DuPont → teflon®

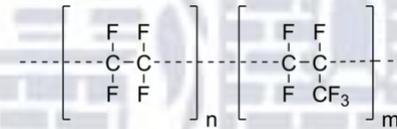
→ 1976 Bob Gore → membrane microporose, resistenti, impermeabili, filate opportunamente con fili di nylon o di poliestere → GoreTex®

Applicazioni:

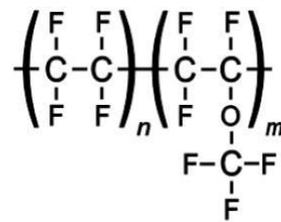
- ottimo per la realizzazione di componenti meccanici per scorrimento, visto il suo basso coefficiente d'attrito, la sua elevata resistenza al calore, l'ininfiammabilità (LOI=0,95)
- ottimo materiale isolante, con elevata resistenza agli agenti chimici ed ai solventi
- produzione di rivestimenti
- Il PTFE tal quale è atossico e biocompatibile → viene utilizzato quale biomateriale non biodegradabile
  - p.es. valvole cardiache
  - come GoreTex: vene, supporti per interventi dentali e maxillofacciali

# Polimeri fluorurati

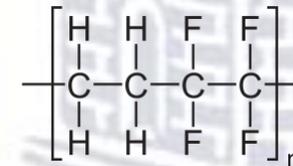
FEP: copolimero esafluoropropilene + tetrafluoro etilene (*Fluorinate Etilene-Propilene*)



PFA: PerFluoroalcossi Alcani



ETFE: copolimero Etilene-TetraFluoroEtilene



Sopra i 350°C circa tutti i polimeri fluorurati si decompongono - anche per breve mantenimento a T - con formazione di idrogeno fluorurato fortemente aggressivo e velenoso.

Nel 2003 sono apparse notizie allarmanti sulla produzione di **fumi tossici** da parte di **pentole antiaderenti** rivestite in Teflon® (marchio registrato per il PTFE della DuPont).

articolo  
originale

## Teflon Toxicity (PTFE Toxicosis) in Birds

[Holly Nash, DVM, MS](#)

*Veterinary Services Department, Drs. Foster & Smith, Inc.*

Birds are susceptible to a respiratory condition called "**teflon toxicity**" or "PTFE poisoning/toxicosis." Deaths can result from this condition, which is due to the noxious fumes emitted from overheated cookware coated with polytetrafluoroethylene (PTFE). This chemical is found on most non-stick cookware and appliances, some stain repellent products, and other household items.

### What are the signs of PTFE toxicosis?

**The signs of PTFE toxicosis are non-specific**, and could be seen in a variety of respiratory and other diseases. Birds are usually found dead in the cage or gasping for air and eventually dying. Mild exposures may result in difficulty breathing, wheezing, incoordination, weakness, depression, anxious behavior, or seizures.

The diagnosis of PTFE poisoning is usually made through physical examination, a history of using an item with a non-stick surface that was possibly overheated, and, if the bird has died, a post-mortem examination. The toxic particles released by overheated PTFE mainly affect the lungs. On post-mortem examination, the lungs are often dark red in color, with **hemorrhages** and congestion. Hemorrhages and congestion may also appear in the trachea and bronchi. **These changes are not specific to PTFE toxicosis, but occur with many types of lung irritants, so there is no way PTFE toxicosis can be positively identified.** Other toxic irritants include **aerosol sprays, tobacco smoke, carbon monoxide, natural gas, ammonia, and burned foods and cooking oils.** The signs associated with exposure to these toxins vary from mild **chronic** pneumonia to **acute** death.

**The overheating of PTFE has been found to cause lung problems**, not only in birds, but also in rats and humans. In people, the disease has flu-like symptoms and is known as "polymer fume fever." It is rarely fatal, although it can cause serious illness, especially in people with underlying respiratory disease.

“le **infiammazioni** riscontrate a livello dei polmoni negli uccellini, NON sono specifiche del PTFE e non è possibile identificare positivamente una tossicosi da PTFE; **altri agenti irritanti** possono essere aerosol, fumo di tabacco, CO, gas naturale, NH<sub>3</sub>, cibo bruciato (che produce CO e CO<sub>2</sub>), olio di cucina ...”

“il surriscaldamento di PTFE è stato trovato che causa problemi ai polmoni”....

?????

i grassi usati in cucina (olio e burro) iniziano a fumare a **200°C**

le frittture utilizzano campi di T tra i 200 ed i **230°C**.

Era apparsa anche la notizia che **la DuPont sapeva benissimo, da anni, della tossicità del PTFE, o meglio, del PFOA**, acido perfluorooottanoico.

PFOA non è parte del prodotto finito  
è usato solo durante la preparazione e qualche traccia può rimanere dopo il  
processo di cura, se questo non è fatto adeguatamente.

Se la cura avviene alle giuste temperature, il PFOA eventualmente presente  
viene degradato.

“Studio sui potenziali effetti sulla salute umana associati all’esposizione di acido  
perfluorooctanoico e i suoi Sali”  
svolto dall’ *Ufficio americano per la prevenzione da inquinamento e tossicità*  
(OPPT), 4 gennaio 2005.

Da queste indagini non è risultata alcuna correlazione significativa tra l’esposizione  
a PFOA e l’insorgenza di patologie.

## PTFE-coated non-stick cookware and toxicity concerns: a perspective

[Muhammad Sajid](#)  & [Muhammad Ilyas](#)

*Environmental Science and Pollution Research* **24**, 23436–23440 (2017) | [Cite this article](#)

**7450** Accesses | **25** Citations | **110** Altmetric | [Metrics](#)

### Abstract

PTFE is used as an inner coating material in non-stick cookware. This unique polymer coating prevents food from sticking in the pans during the cooking process. Such cookware is also easy to wash. At normal cooking temperatures, PTFE-coated cookware releases various gases and chemicals that present mild to severe toxicity. Only few studies describe the toxicity of PTFE but without solid conclusions. The toxicity and fate of ingested PTFE coatings are also not understood. Moreover, the emerging, persistent, and well-known toxic environmental pollutant PFOA is also used in the synthesis of PTFA. There are some reports where PFOA was detected in the gas phase released from the cooking utensils under normal cooking temperatures. Due to toxicity concerns, PFOA has been replaced with other chemicals such as GenX, but these new alternatives are also suspected to have similar toxicity. Therefore, more extensive and systematic research efforts are required to respond the prevailing dogma about human exposure and toxic effects to PTFE, PFOA, and GenX and other alternatives.

# Europe readies to restrict use of toxic 'forever chemicals'

By ELENA SÁNCHEZ NICOLÁS  

BRUSSELS, 24. DEC 2021, 07:11

The European Union is a step closer to restricting some uses of so-called "forever chemicals" next year, despite industry opposition.

Forever chemicals, technically known as per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), earned this nickname because they are considered nearly indestructible.

The PFAS group is made up of more than 4,700 man-made chemicals, which are widely-used across dozens of industries to make products such as cookware, food packaging and cosmetics.

Over time, some of these substances have been found in soil, drinking water, food, animals and even humans, raising concerns over widespread contamination, health risks to humans and related-economic costs in several member states that have long called for an EU action plan.

A small group of PFAS chemicals is already banned in the EU, and the European Chemical Agency (ECHA) is expected to restrict its use in fire-fighting foams in early 2022.

But the European Commission pledged last year to ban all PFAS as a group, unless their use is proven essential for society, under the EU chemicals strategy for sustainability.

Germany, the Netherlands, Sweden, Norway and Denmark are leading efforts to restrict non-essential uses of these forever chemicals — with a proposal expected by mid-2022. But an effective ban could take until 2025 to be in place.

If the ECHA adopts the restriction proposal and the commission approves it, the use of these chemicals would be banned as long as they are considered "non-essential".

But green groups argue that industrial lobbyists have already watered down the concept of "essential uses".

## Industry resistance

The PFAS-producing and processing industry has been mired by legal disputes over the last years in the EU and the US, where they have been accused of undermining policy action.

PFOA, one of the most well-known substances of the PFAS family used in the process of making non-sticking cookware Teflon for several years, was internationally banned in 2019.

But industry then substituted it for so-called "GenX chemicals" - which appeared to be even more toxic than PFOA.

After an initiative led by the Netherlands, Gen X chemicals were classified by the ECHA as "substances of very high concern" in the EU.

But US-based Chemours, a spin-off from chemical company DuPont which manufactures Teflon, challenged this decision before the European Court of Justice. The ruling is now expected in early 2022.

If the court decides in favour of the Helsinki-based EU agency, Gen X chemicals will eventually be banned unless a company gets permission from the commission.

In October, the US environment protection agency said that exposure to these chemicals can have health effects on the liver, kidneys, immune system, development of offspring, and even lead to cancer — providing further evidence about the health risks of these chemicals.

Chemours, however, has argued that the low levels of GenX dimer acid detected in the environment do not pose a risk to human health.

Da ricerche 2019

Tratto da: *Le sostanze perfluoroalchiliche: PFOS e PFOA* , Ministero della Salute 2016

“studi sull’uomo hanno fornito **risultati non coerenti** sulle possibili relazioni tra livelli di PFOA e PFOS nel sangue e gli effetti avversi sulla salute e la loro interpretazione è resa ancora più difficile dalla presenza di fattori confondenti presenti nella popolazione generale (ad esempio stili di vita).”

Tratto da: *The federal role in the toxic PFAS chemical crisis* svolto dal Department of health and human services- National Institutes of health), 26 settembre 2018 - USA.

“More research is needed to form definitive links between exposure to PFAS chemicals and adverse health effects in human”

Attenzione alle notizie della stampa!!!!

Da ricerca su GOOGLE il 3 febbraio 2019

«tossicità PTFE»

Ci sono ancora tracce di notizie vecchie non corrette!

Da ricerca **13 aprile 2021**:

*<https://www.ilmondodelledonne.net/4-tipi-di-pentole-tossiche-da-evitare-e-4-alternative-sicure/>*

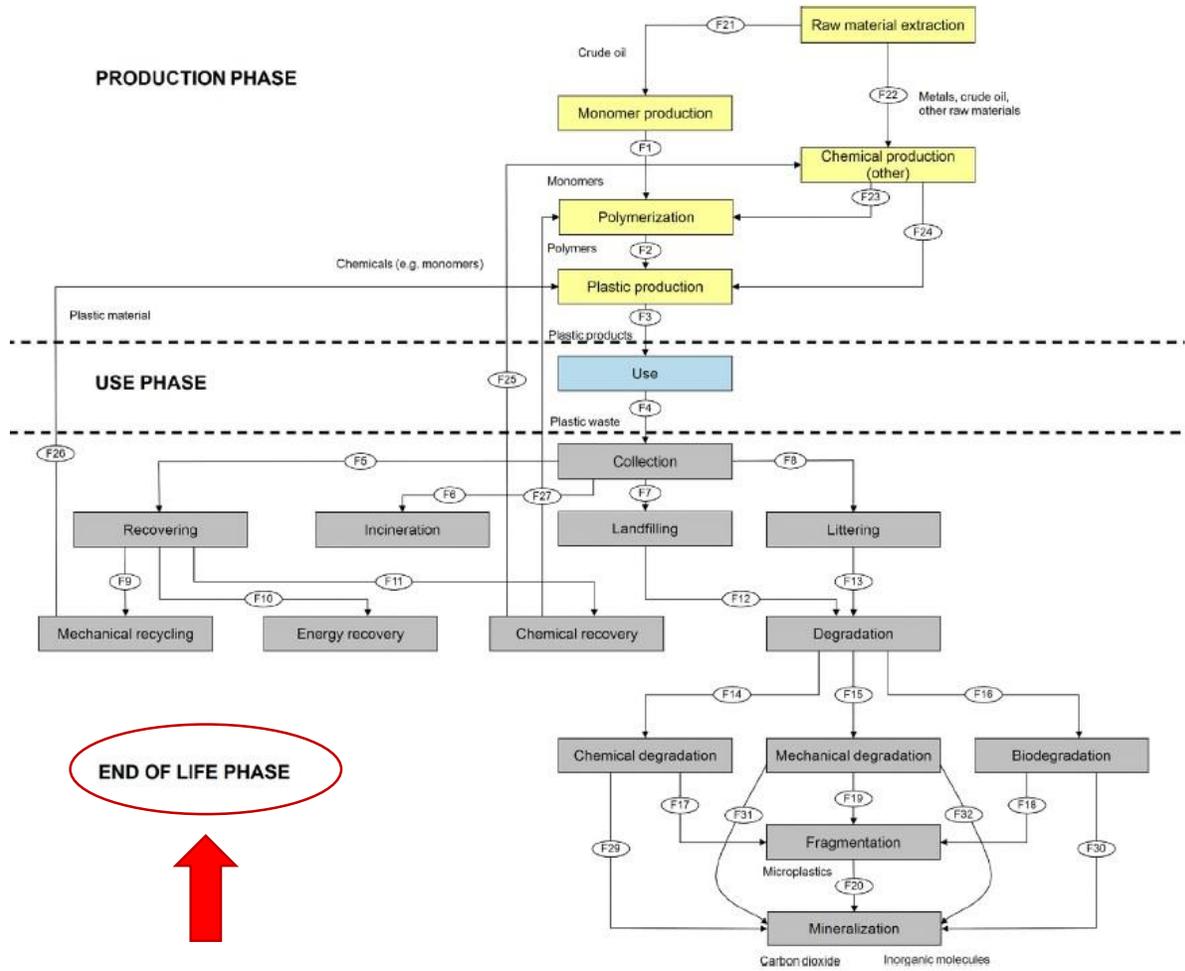
Si legge:

I teflon è probabilmente il peggiore in questa lista ... è un polimero plastico che rilascia tossine quando riscaldato oltre i 60 gradi. Questi fumi tossici portano a sintomi simil-influenzali chiamati febbre dei fumi polimerici , informalmente noti come influenza del teflon. Non sono solo pericolosi per le persone, ma sono anche fatali per gli animali domestici, come i pappagalli.

**Attenzione a ciò che si trova in rete!!!!**

Degrado

Fine vita



END OF LIFE PHASE



# Fine vita degli oggetti in plastica

Product	Current Lifetime Temporary Diversion (years)
<b>Furniture &amp; Furnishings</b>	
Furniture & Furnishings	10-20
<b>Major Appliances</b>	
Air Conditioners, Room	10-20
Dishwashers	8-16
Dryers	15-21
Freezers	10-30
Microwave Ovens	8-16
Ranges	15-21
Refrigerators	10-25
Refrigerators Compact	3-7
Washers, Clothes	9-17
Water Heaters	9-17
Trash Compactors	8-12
<b>Consumer Electronics</b>	
<b>Video Products</b>	
Direct View Color TV	7 - 23
Projection TV	7 - 15
HDTV	7 - 23
LCD Color TV	9 - 15
Plasma	7 - 15
TV/VCR Combination	10 - 12
Videocassette Players	7 - 10
VCR Decks, DVD Players, Camcorders	7 - 10

Product	Current Lifetime Temporary Diversion (years)
<b>Home Information Products</b>	
Mobile Telephones	3 - 7
Cordless/Corded Telephones	3 - 8
Telephone Answering Machines	3 - 8
Fax Machines	3 - 8
Personal Computers	3 - 18
Personal Computers Laptop	2 - 8
Computer Printers	4 - 14
Aftermarket Computer Monitors	5 - 13
Personal Computers Monitors - Flat panel	3 - 14
Keyboards	3 - 6
Mouse Devices	3 - 6
<b>Audio Products</b>	
Home and Portable Audio Products	3 - 15

Tempo di vita medio di beni in plastica

*Characterization of Municipal Solid Waste in the United States: 2011 Facts and Figures*

Da 3 anni a 25 anni (*forse*)

E poi? Cosa farne???

Quanto tempo impiegano i rifiuti a degradarsi

- *Cartone di latte e simili: 1 anno*
- *Mozzicone di sigaretta: 5 anni*
- *Gomma da masticare: 5 anni*
- *Lattina di alluminio: da 100 a 500 anni*
- *Bottiglia, sacchetto, piatti e bicchieri di plastica, cartucce da caccia: da 100 a 1000 anni*
- *Contenitore di polistirolo: 1000 anni*
- *Bottiglia di vetro : 4000 anni*

**CA**  
**PVAc+ PIB**

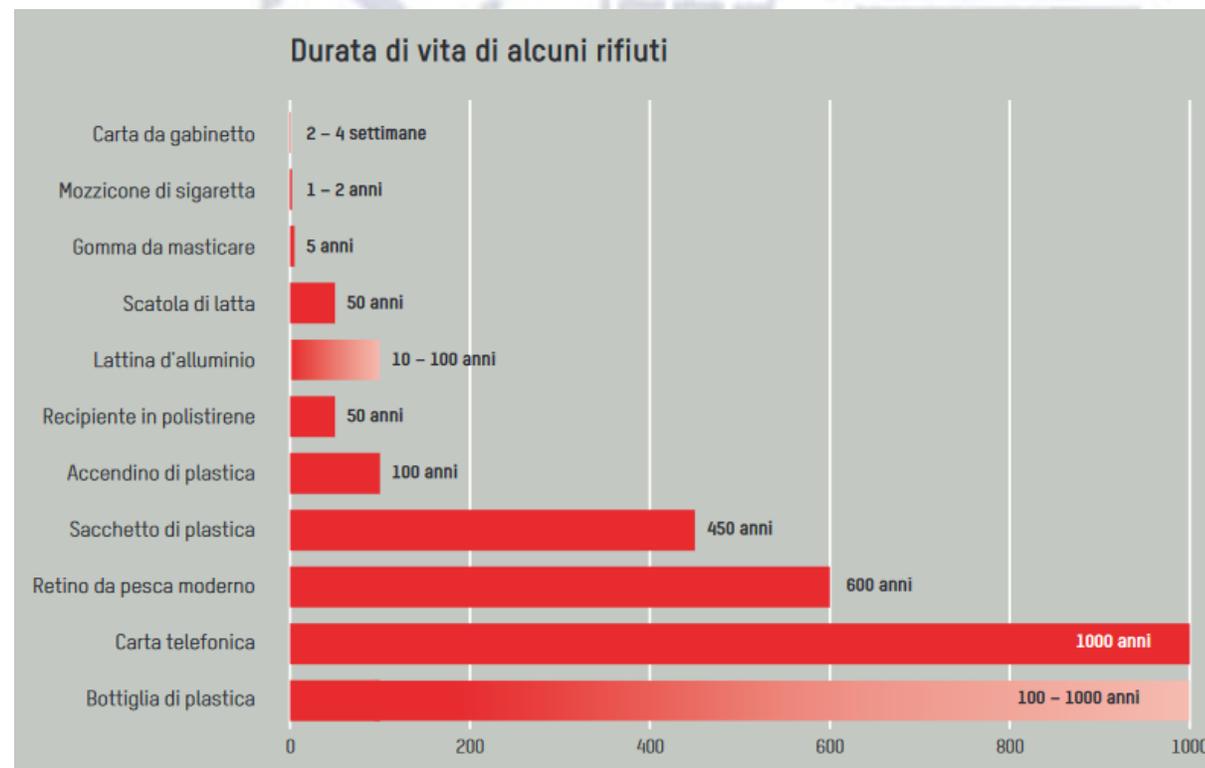
**PS**

**PE**

**PA**

**PVC**

**PET**

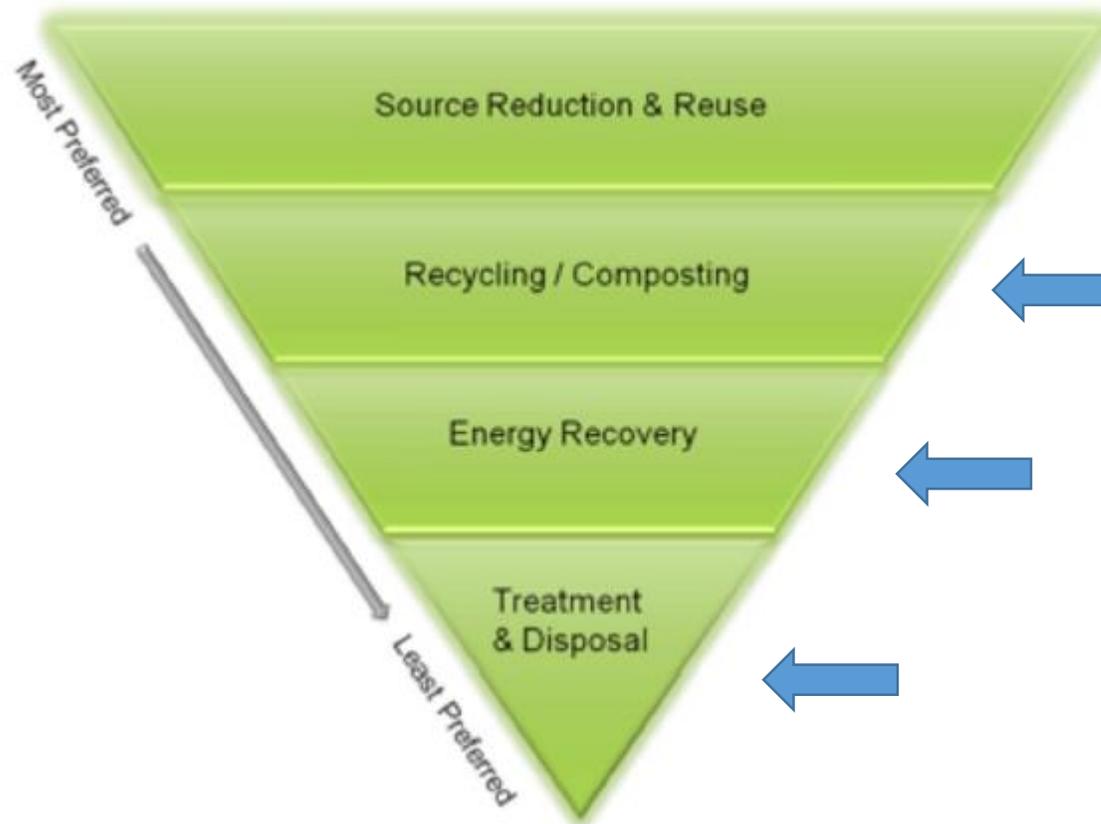


Tratto da:



agosto 2017

### Waste Management Hierarchy



Le plastiche sintetiche giunte a fine vita permangono nell'ambiente per centinaia di anni mentre si degradano, riducendosi in tanti piccoli pezzi (*microplastiche*), → contaminano il suolo e le acque sotterranee fino ad arrivare al mare, e → entrano nella catena alimentare.

450-1000 anni

Si stima che i sacchetti di plastica provochino l'uccisione di circa 100.000 animali marini all'anno (uccelli, tartarughe, balene, delfini ...)

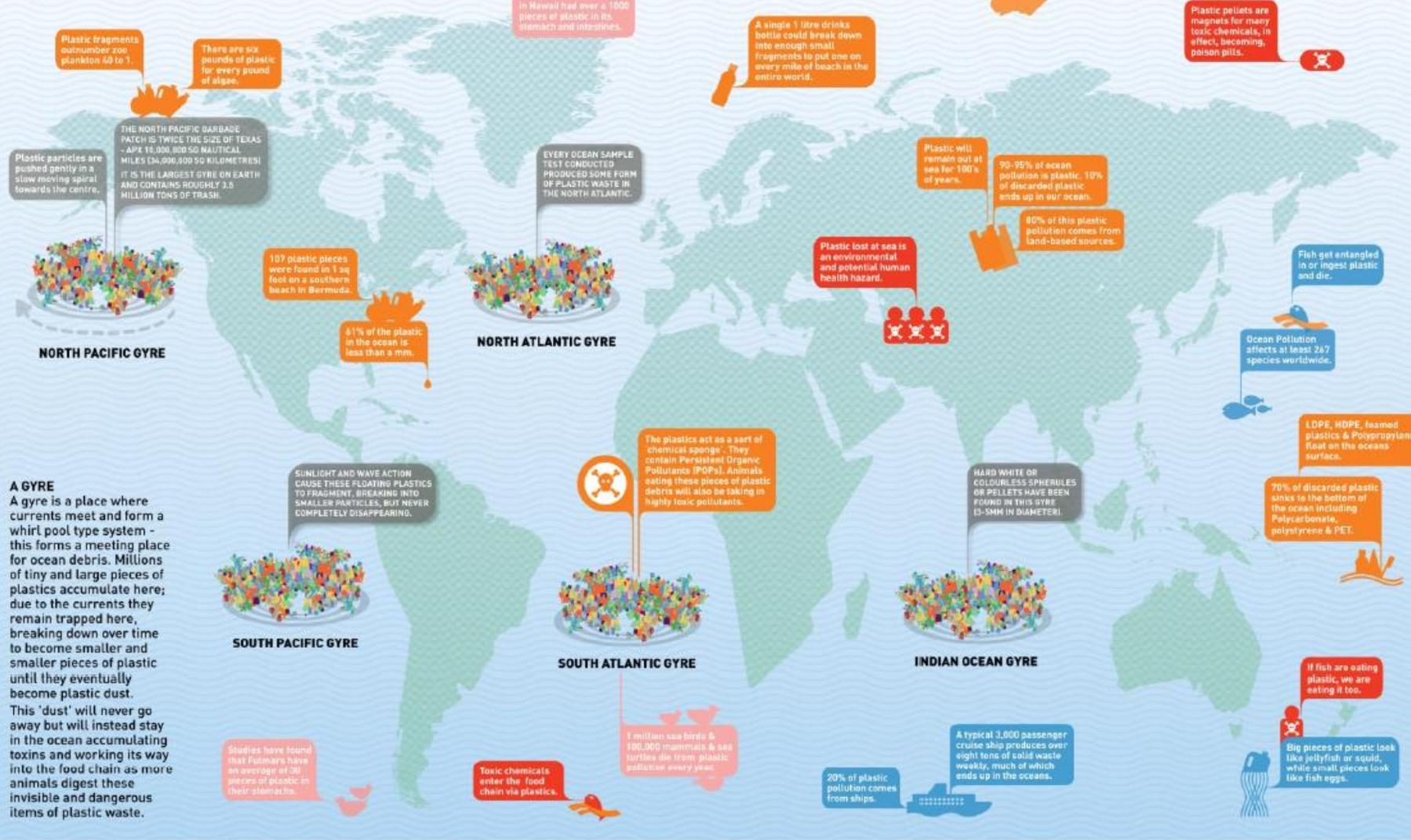


# THE FIVE GYRES

ALTHOUGH NOT WIDELY DISCUSSED THERE ARE IN FACT 5 MAIN GYRES IN THE WORLD'S OCEANS AND SEVERAL SMALLER GYRES THROUGHOUT ALASKA AND ANTARCTICA. THE MOST COMMONLY DISCUSSED GYRE IS THE NORTH PACIFIC GYRE, KNOWN AS THE GARBAGE PATCH DUE TO THE MASS OF MARINE DEBRIS THAT HAS COLLECTED THERE.

**CLOUR KEY**

- FISH LIFE
- MARINE LIFE
- PLASTIC
- FOOD CHAIN
- OCEAN HITCHHIKERS



## A GYRE

A gyre is a place where currents meet and form a whirl pool type system - this forms a meeting place for ocean debris. Millions of tiny and large pieces of plastics accumulate here; due to the currents they remain trapped here, breaking down over time to become smaller and smaller pieces of plastic until they eventually become plastic dust. This 'dust' will never go away but will instead stay in the ocean accumulating toxins and working its way into the food chain as more animals digest these invisible and dangerous items of plastic waste.



# E poi? Cosa farne???

- 3 possibilità:
1. **Smaltimento**
  2. **Recupero energetico**
  3. **Riciclo**

Bilancio energetico ideale:

$$\Delta E = E_{\text{verGINE}} + E_{\text{discarica}} - E_{\text{recuperata}} - E_{\text{riciclo}} = 0$$

*Smaltimento*

➤ Discarica

Rifiuti Solidi Urbani (RSU)

➤ Inceneritore/Termovalorizzatore

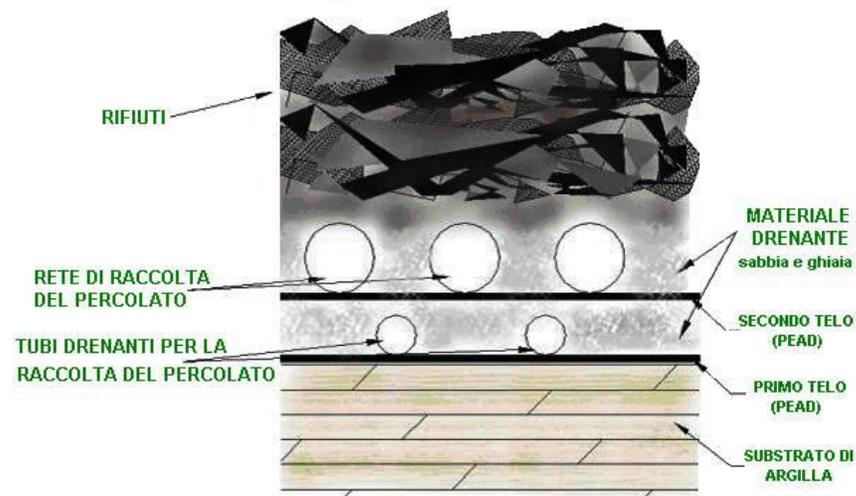


# Smaltimento

Rifiuti Solidi Urbani (RSU)

➤ Discarica

Le sostanze tossiche che le materie plastiche possono rilasciare durante il loro smaltimento in discarica (es. bisfenolo A, ftalati, ritardanti di fiamma o pigmenti) possono inquinare il terreno e le falde acquifere, specialmente **se le discariche non sono a norma.**



Rifiuti Solidi Urbani (RSU)

➤ Inceneritore/Termovalorizzatore

La combustione delle materie plastiche nei termovalorizzatori è prevista nelle direttive UE solo quando non è praticabile il riutilizzo o il riciclo

Spesso entra in competizione con il recupero di materia

## Waste to energy (WtE) conversion technologies

Le tecnologie di conversione WtE sono metodi di conversione termica (**incenerimento**, **pirolisi** e **gassificazione**)

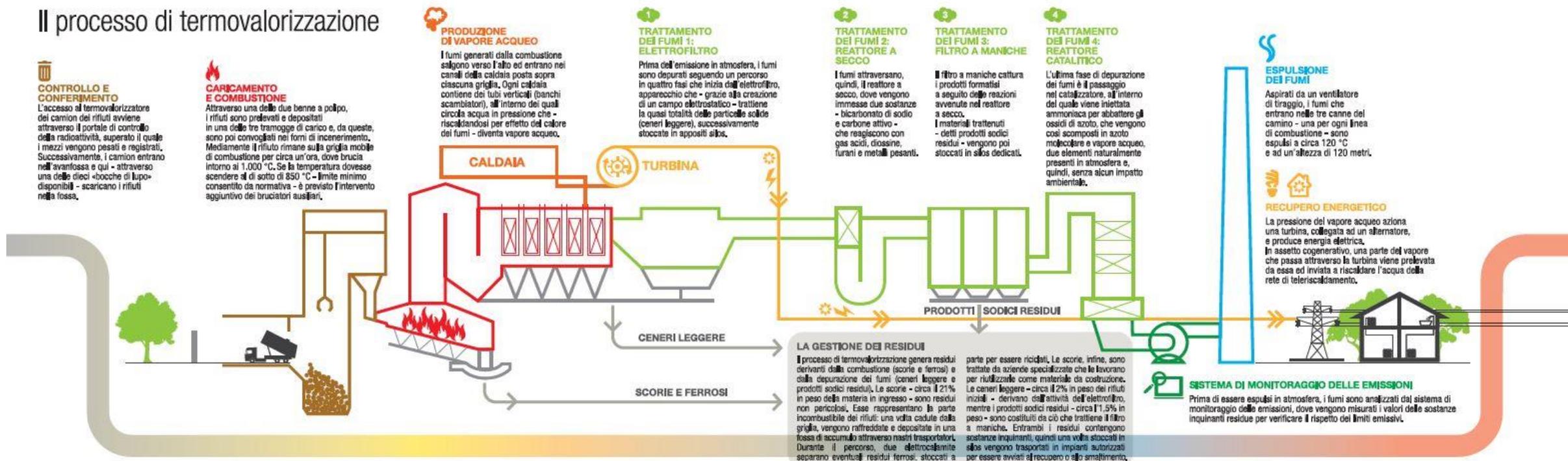
I prodotti primari di recupero di queste tecnologie sono **Elettricità**, **Calore**, **Combustibili** (gas, liquidi e solidi)

In pratica, si possono usare combinazioni di due o più di questi metodi, ma ci possono essere diverse difficoltà ...

### **Problema della gestione delle emissioni tossico-nocive (polveri sottili e diossine)**

L'efficienza energetica per la **generazione di calore**, la cogenerazione (vapore ed elettricità) e l'**elettricità** pura risulta rispettivamente **80%**, **20-30%** e **20%**

### Il processo di termovalorizzazione



### Depurazione Fumi:

- Ossidi di azoto vengono convertiti in urea
- Gas acidi reagiscono con bicarbonato di sodio
- Carboni attivi neutralizzano metalli pesanti

- Filtri a maniche per depolverazione
- Colonne di lavaggio a base di soluzioni di soda per i gas acidi

# Le diossine

Durante la fase iniziale della combustione dei rifiuti, quando la combustione genera HCl gassoso, in presenza di catalizzatori, quali Cu e Fe, si formano i composti della famiglia delle diossine

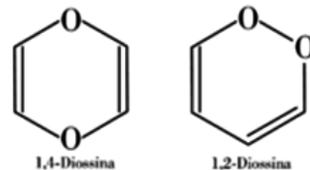
Dal punto di vista della nomenclatura chimica

→ classe di composti organici eterociclici la cui struttura base consta di un anello con quattro atomi di carbonio e due di ossigeno

Si ripartiscono in *due categorie*, entrambe derivate da composti di formula bruta  $C_4H_4O_2$

# Derivati dalla 1,2-diossina (CAS 289-87-2), strutturalmente un endoperossido

# Derivati dalla 1,4-diossina (CAS 290-67-5), il capostipite più stabile

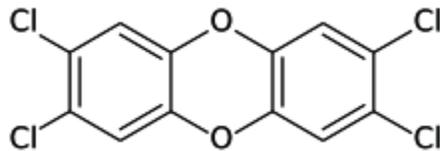


Tra le circa 200 diossine stabili conosciute, le più note sono le *dibenzodiossine policlorurate*, composti aromatici la cui struttura consiste di due anelli benzenici legati da due atomi di ossigeno e con legati uno o più atomi di **cloro**

**Gli isomeri che hanno il cloro nella posizione 2, 3, 7 e/o 8 sono quelli più tossici**

La più nota e pericolosa tra le diossine clorurate, per contaminazioni ambientali e alimentari (*diossina di Seveso*):

**2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD)**



Le diossine alogenate si bioaccumulano



In genere, quando si parla di "diossina" in senso non chimicamente rigoroso, ma *tossicologico*, si intende l'intera classe delle diossine + diossino-simili: furani, diossani e PCB (policloro bisfenili)

Le diossine sono composti cancerogeni

Sono estremamente tossici per l'uomo e gli animali, arrivando a livelli di tossicità esprimibili in ng/kg sono tra i più potenti veleni conosciuti

Sono poco volatili per via del loro elevato peso molecolare, poco o nulla solubili in acqua (circa  $10^{-4}$  ppm), ma sono solubili nei grassi (circa 500 ppm), dove tendono ad accumularsi

Proprio per la loro tendenza ad accumularsi nei tessuti viventi, anche un'esposizione prolungata a livelli minimi può recare danni

Le diossine causano una forma persistente di acne, nota come *cloracne*

l'esposizione alla diossina può provocare l'*endometriosi*

Sugli animali: effetti cancerogeni e interferiscono con il normale sviluppo fisico

Responsabile principale della formazione di diossine è il **cloro organico**, cioè **Cl** legato a composti organici polimerici → **PVC**

Durante la combustione dei polimeri clorurati a circa 300°C si libera HCl che forma cloro gassoso se si trova in presenza di un metallo di transizione in forma bivalente, quale **Fe** o meglio **Cu**

In presenza di **ossigeno in difetto**, nella combustione a **bassa temperatura** si formano IPA (*idrocarburi policiclici aromatici*), che reagiscono con  $\text{Cl}_2$  durante il percorso dei fumi producendo diossine

La termodinamica dei processi di sintesi delle diossine è fortemente favorita  
da reazioni a più bassa temperatura

⇒ gli impianti di combustione sono costretti a funzionare a temperature  
elevate, indipendentemente dalla convenienza generale dei processi

Per evitare la formazione di diossine *in fase di raffreddamento*, è necessario  
introdurre processi di **quenching** sfruttando così aspetti cinetici per  
contrastarne la stabilità termodinamica

Le diossine, stante la loro alta temperatura di ebollizione (e di fusione), non si  
ritrovano primariamente in forma gassosa, ma solida, quindi per quanto  
riguarda l'emissione atmosferica, nel particolato

## Smaltimento

### ➤ Inceneritore / Termovalorizzatore

Rifiuti Solidi Urbani (RSU)

L'incenerimento dei rifiuti di plastica, assieme ad altri materiali nell'RSU, può generare calore e energia **sicuri e puliti ?**

Un inceneritore dotato di tecnologia all'avanguardia produce *meno danni* alla salute rispetto all'impianto medio a gas, a petrolio e carbone

*Tratto da: Quaderni di Monitor 03/2011*

*Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione*

*Autori: Valeria Biancolini, Marco Canè, Stefano Fornaciari, Stefano Forti, Bologna, ottobre 2011*

Per quanto riguarda il raffronto con i limiti di legge, i risultati delle misure effettuate evidenziano con chiarezza che un inceneritore dotato delle migliori tecnologie ad oggi disponibili ed esercito al meglio – *il richiamo alle tecnologie e alla modalità di gestione non è incidentale* – emette particolato, diossine, furani, idrocarburi policiclici aromatici e metalli in **misura di molto inferiore agli attuali valori limite di emissione**

- 3 possibilità:
1. Smaltimento
  2. Recupero energetico
  3. Riciclo

### *Recupero energetico*

La plastica deriva dal petrolio  $\Rightarrow$  potere calorifico  $\geq$  del carbone

Tale valore energetico si può recuperare tramite combustione

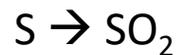
La plastica, separata dagli altri rifiuti, diventa un sostituto dei combustibili

fossili nei processi ad intenso consumo energetico, per esempio nella

*produzione del cemento*

# Potere calorifico superiore

Reazioni considerate:



pc inferiore: l'acqua si forma allo stato vapore

pc superiore: l'acqua si forma allo stato liquido

$$P_{ci} = \sum C_p V_j \qquad P_{cs} = P_{ci} + 600 (U+9H)/100$$

U = %wt H<sub>2</sub>O nel combustibile

H = %wt H nel combustibile

600 = calore latente di evaporazione H<sub>2</sub>O (Kcal/kg H<sub>2</sub>O)

È la quantità di calore che si sviluppa dalla combustione completa di un di combustibile. Il potere calorifico è l'elemento che meglio di ogni altro caratterizza il valore di un combustibile.

Per un combustibile solido

$$P_{cs} = 81 C + 342 (H - O/8) + 21,6 S \text{ Kcal/Kg}$$

dove: C, H, O, S sono le percentuali in peso dei relativi elementi presenti nel combustibile

## Potere calorifico superiore

$$P_{cs} = 81 C + 342 (H - O/8) + 21,6 S \quad \text{Kcal/Kg}$$

dove: C, H, O, S sono le percentuali in peso dei relativi elementi presenti nel combustibile

<i>combustibile</i>	<i>Pcs [MJ/kg]</i>
propano	49
benzina	46
butano	46
<b>PE</b>	<b>46</b>
<b>PP</b>	<b>46</b>
Olio combustibile	45
gasolio	44
<b>PS</b>	<b>41</b>
<b>PA</b>	<b>37</b>
metano	35
carbonio	33
<b>PET</b>	<b>33</b>
carbone	31 pci
<b>PUR</b>	<b>25</b>
<b>PVC</b>	<b>20</b>
Legna secca	16 pci

- 3 possibilità:
1. Smaltimento
  2. Recupero energetico
  3. Riciclo

### *Riciclo*

Riciclo nel processo produttivo della plastica di rifiuto, per lo scopo originale o per altri scopi, escluso il recupero energetico diretto

➤ Riciclo meccanico

Riciclo materiale della plastica di rifiuto, tramite mezzi fisici, in *prodotti di plastica*

➤ Riciclo chimico

Riciclo materiale della plastica di rifiuto tramite mezzi chimici in *sostanze chimiche di base, monomeri o idrocarburi*

# Perché riciclo?

- 1) Riduzione del consumo della materia prima
  - riciclaggio meccanico = nuovi oggetti
  - depolimerizzazione = materie prime
- 2) Riduzione del consumo di carburanti fossili
  - recupero energetico
  - da riciclo chimico → combustibili
- 3) Riduzione RSU (discariche)

Per riciclare bisogna differenziare!

# Simboli identificativi delle plastiche

Simbolo	Codice	
Plastiche		
	#1 PET o PETE	Polietilen tereftalato o arnite // PTFE
	#2 HDPE	Polietilene ad alta densità
	#3 PVC o V	Polivinil cloruro // plastiche viniliche
	#4 LDPE	Polietilene a bassa densità
	#5 PP	Polipropilene o Moplen® (iPP)
	#6 PS	Polistirene // polistirolo
	#7-#19 O	Altre plastiche tra cui: PMMA, PC, PA, PLA (acido polilattico)

# Riciclo meccanico

Importante la separazione dei diversi polimeri

Il processing dei materiali misti porterebbe alla produzione dei riciclati di  
bassa qualità con limitata possibilità di applicazioni



Appropriato per i rifiuti puliti

Per grandi quantità dello stesso tipo di rifiuti di plastica facilmente raccolti  
(pellicole per supermercati o teli per l'agricoltura, contenitori per le  
batterie dei veicoli, bottiglie per bibite ed altri tipi di contenitori)

Inizia con il processo di *Sorting Manuale* (alto costo di lavoro)

!!! Non più – sorting automatico!

### Ostacoli per la separazione efficiente:

- diversità dei sistemi di identificazione
- presenza di accoppiamento /mix di polimeri con altri materiali

Rilavorazione termica o meccanica

- Dai *termoplastici* si ottengono granuli idonei a produrre altri manufatti
- I *termoindurenti* vengono macinati per essere impiegati come cariche inerti nei polimeri termoplastici/ termoindurenti vergini



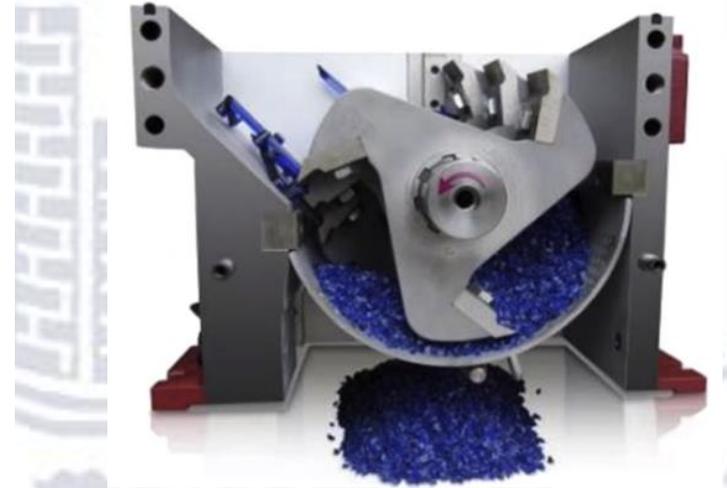
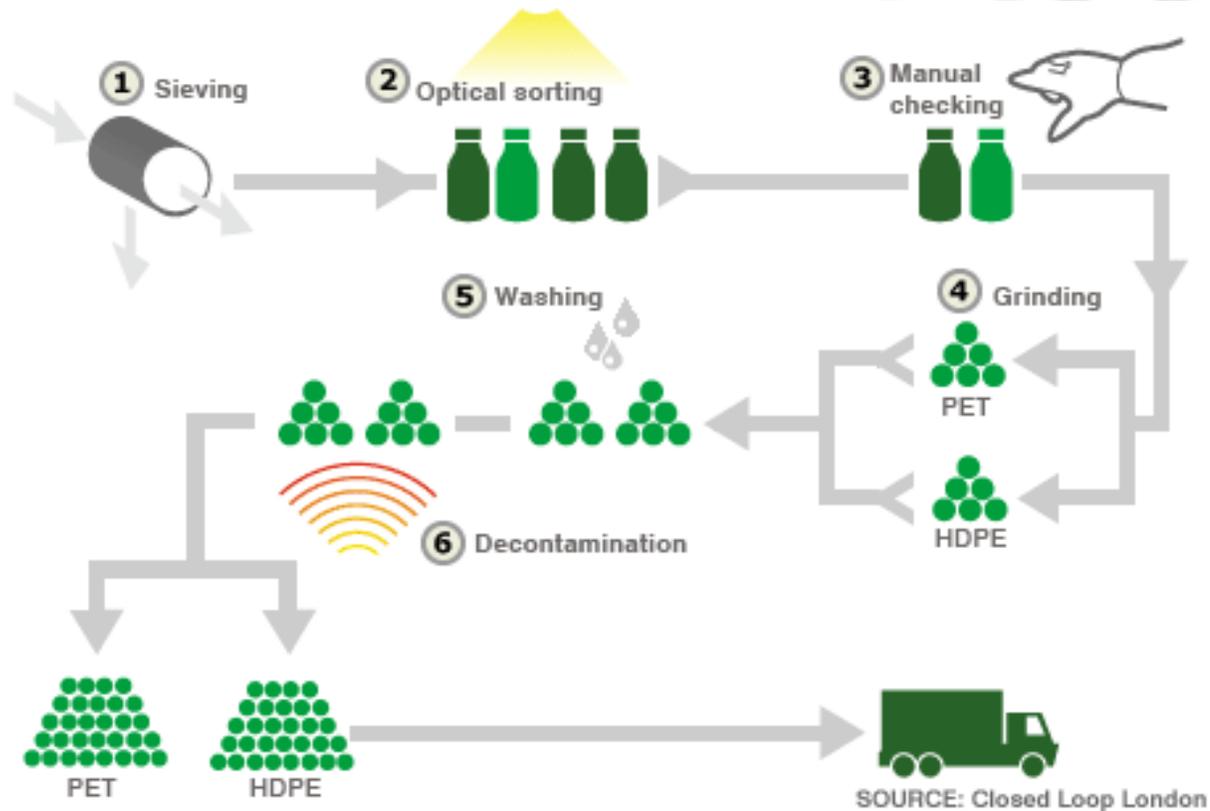
**Riciclaggio della plastica: riconoscimento automatico nell'insieme dei rifiuti, analisi e cernita**

In futuro il riciclaggio della plastica potrebbe diventare una prassi molto più diffusa. Un sistema permette oggi di distinguere automaticamente la plastica dagli altri rifiuti urbani.

# Processi di pretrattamento delle plastiche:

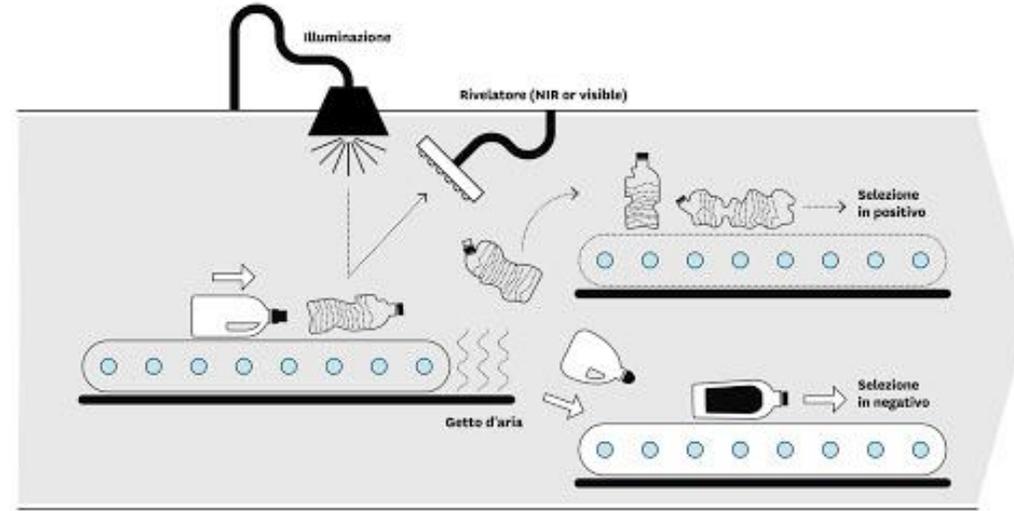
- **riduzione delle dimensioni**
  - effettuata per macinazione -la miscela eterogenea iniziale viene trasformata in una miscela di particelle di dimensione uniforme
- **classificazione**
  - separazione delle particelle secondo dimensione e forma
- **smistamento (sorting)**
  - separazione dei rifiuti misti secondo il tipo di polimero oppure la rimozione del materiale contaminante
    - Le componenti da separare devono differire in almeno una della proprietà chimico-fisiche :
      - densità
      - bagnabilità
      - proprietà magnetiche
      - proprietà elettriche
      - proprietà chimiche
      - proprietà ottiche
- **lavaggio ed essiccamento**
- **agglomerazione e ri-granulazione**

# Processi di pretrattamento delle plastiche:



## Processi di pretrattamento delle plastiche:

### Esempio di processo di selezione



# Processi di pretrattamento delle plastiche:



# Alcuni esempi di prodotti realizzati con le plastiche riciclate

*Tessuti - pile*



con 12 bottiglie di plastica  
si produce una maglia in pile nuova



*Oggettistica - casa*



*Arredo*

*Oggettistica varia*

# Riciclo chimico

Quando il rifiuto è costituito da diversi tipi di plastiche e quando le plastiche contengono vari additivi, come pigmenti e fillers

Economicamente conveniente solo se eseguito presso industrie chimiche che già possiedono gli impianti adatti per la produzione e la separazione dei prodotti ottenibili, o che possiedono energia a basso costo

Quattro metodi diversi di riciclo chimico:

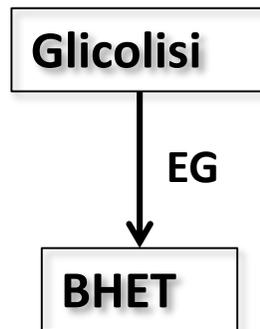
- *Pirolisi* - riscaldamento sotto vuoto  $\Rightarrow$  miscela di idrocarburi liquidi e gassosi, simile al petrolio
- *Idrogenazione* - riscaldamento con idrogeno  $\Rightarrow$  i polimeri si degradano e vengono trasformati in idrocarburi liquidi
- *Gassificazione* - riscaldamento in difetto di aria  $\Rightarrow$  miscela di CO e H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  combustibili
- *Chemiolisi* - Alcune materie plastiche vengono lavorate con procedimenti chimici  $\Rightarrow$  materie prime di origine

# Chemiolisi

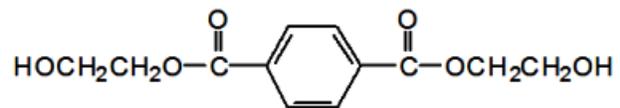
Per polimeri di condensazione

PET / PTFE:

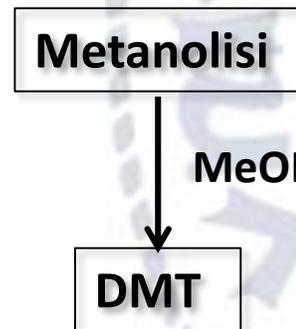
- Glicolisi - glicole etilenico (EG)
- Metanolisi - metanolo (MeOH)
- Idrolisi - acqua (H<sub>2</sub>O)



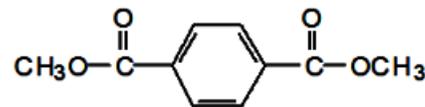
+polioli basso M



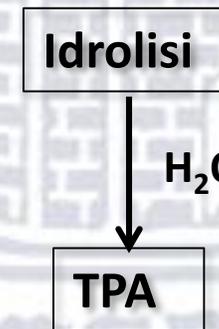
Bis Hydroxy Etil Tereftalato



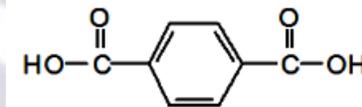
+EG



Di Metil Tereftalato



+EG



Acido Tereftalico

# Depolimerizzazione del PET

Diversi processi in funzione dell'uso finale dei prodotti:

**Idrolisi** in condizioni acide o basiche → ac. tereftalico

Problemi di corrosione e di inquinamento ambientale

**Alcolisi** → dimetil tereftalato (DMT) + metanolo (liq. o gas)

**Glicolisi** + diolo nella catena PET → BHET

Facilmente riutilizzabile nel processo di polimerizzazione di PET

Problema: non si forma solo BHET, ma anche oligomeri difficili da eliminare con metodi convenzionali

Per risolvere questi problemi → studi su glicolisi variando:

- eccesso di dioli
- condizioni operative:
  - ✓ fluidi supercritici
  - ✓ reattori pressurizzati a  $T > 240^{\circ}\text{C}$
  - ✓ solventi organici ad alta pressione
  - ✓ presenza di acetati metallici quali catalizzatori

Conclusione: dalla glicolisi di bottiglie di PET si ottiene principalmente monomero BHET e la velocità di reazione dipende da P, T, concentrazione di EG, tipo e concentrazione del catalizzatore

PMMA: depolimerizzazione a MMA

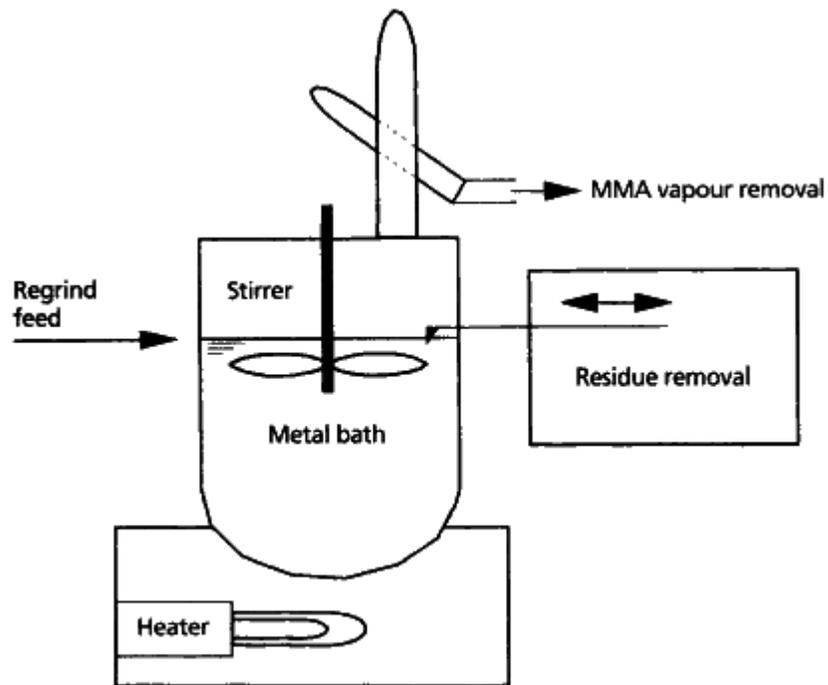
Per PMMA esiste una  $T_{\text{tetto}}$  di 220°C, quindi per *semplice riscaldamento* è possibile depolimerizzarlo

Il reattore consiste di un bagno di metallo liquido mantenuto tale da un riscaldatore (a gas o a olio)

I metalli usati sono quelli con  $T_f > T_{\text{tetto}}$ :

Sn (232°C) e/o Pb (327°C)

# Depolimerizzazione PMMA



PMMA rigranulato è introdotto come carica nel bagno di metallo liquido

L'agitazione serve per ottimizzare il trasferimento calore dal metallo liquido al PMMA

La reazione di depolimerizzazione si innesca spontaneamente in breve tempo

Per la qualità di MMA sono importanti

- a) Temperatura del bagno
- b) Tempo di residenza

La depolimerizzazione può avvenire anche a bassa temperatura:

Bombardamento di un target di PMMA con un fascio ionico di  $\text{He}^+$  di 300 keV

PA6 / PA66: depolimerizzazione

POM: acidolisi a monomero

PU: - idrolisi

- alcolisi

---

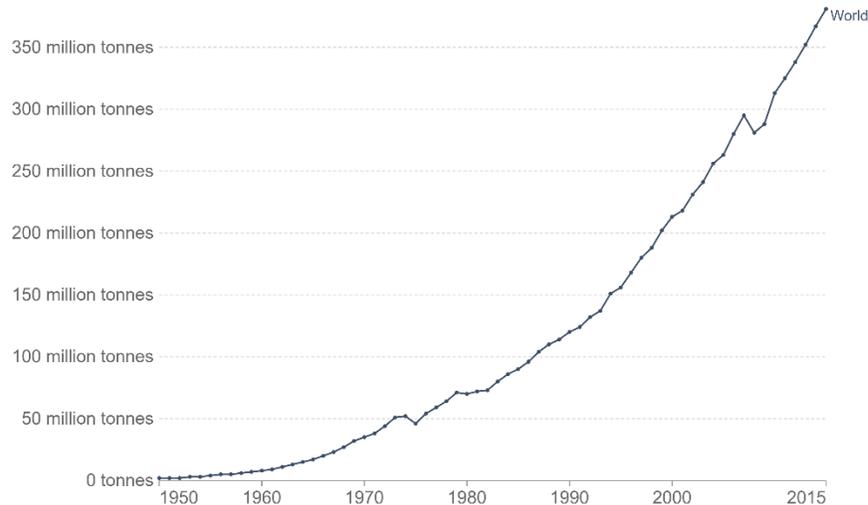
### *Note finali sul riciclo*

- La plastica che si ottiene dal riciclo è plastica di scarsa qualità
- Il PS non viene mai riutilizzato, perché costa meno farlo che riciclarlo
- il PE e il PET vanno bene per il riciclaggio: il PE non si mescola con niente, quindi si ricicla un polimero puro; mentre il PET ad alto PM lo si ricicla come PET a basso PM per ottenere le fibre (pile)

# Alcuni dati

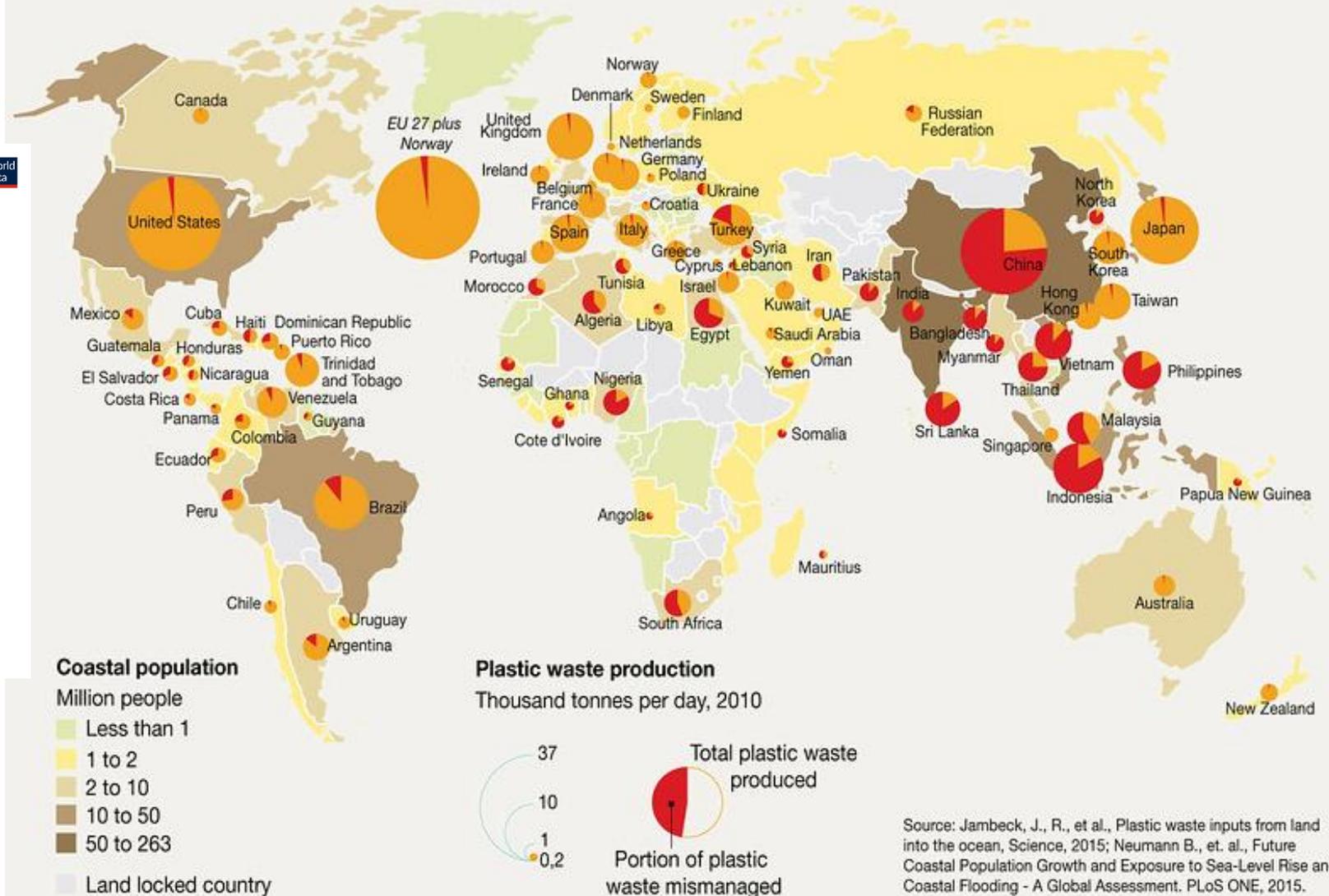
## Global plastics production

Plastic production refers to the annual production of polymer resin and fibers.



Source: Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances. OurWorldInData.org/plastic-pollution • CC BY

## Plastic waste produced and mismanaged



# Alcuni dati EU

## Types of plastic waste



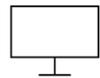
16.3 Mt plastic packaging waste



1-1.5 Mt plastic waste from construction and demolition



1.2 Mt plastic waste from end-of-life vehicles



2.4 Mt plastic waste from e-waste



Process losses in recycling



1 tonne of plastics results in 2.5 tonnes of CO<sub>2</sub> emissions from production and 2.7 tonnes of CO<sub>2</sub> emissions if incinerated.



Many other adverse environmental consequences are associated to the loss of plastic materials, such as release of microplastics into the environment.

Source: Reducing loss of resources from waste management is key to strengthening the circular economy in Europe<sup>1</sup>.

## Plastic packaging waste generated and recycled in the EU, 2009-2019

(kg per capita)

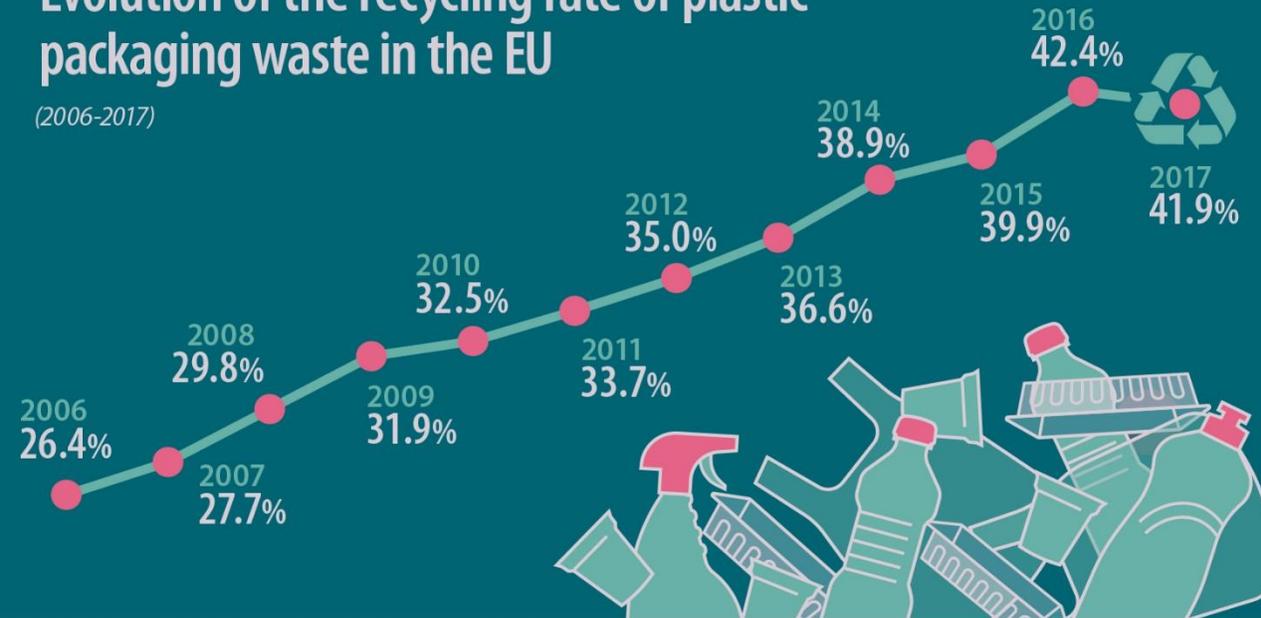


ec.europa.eu/eurostat

# Valori di riciclaggio in UE

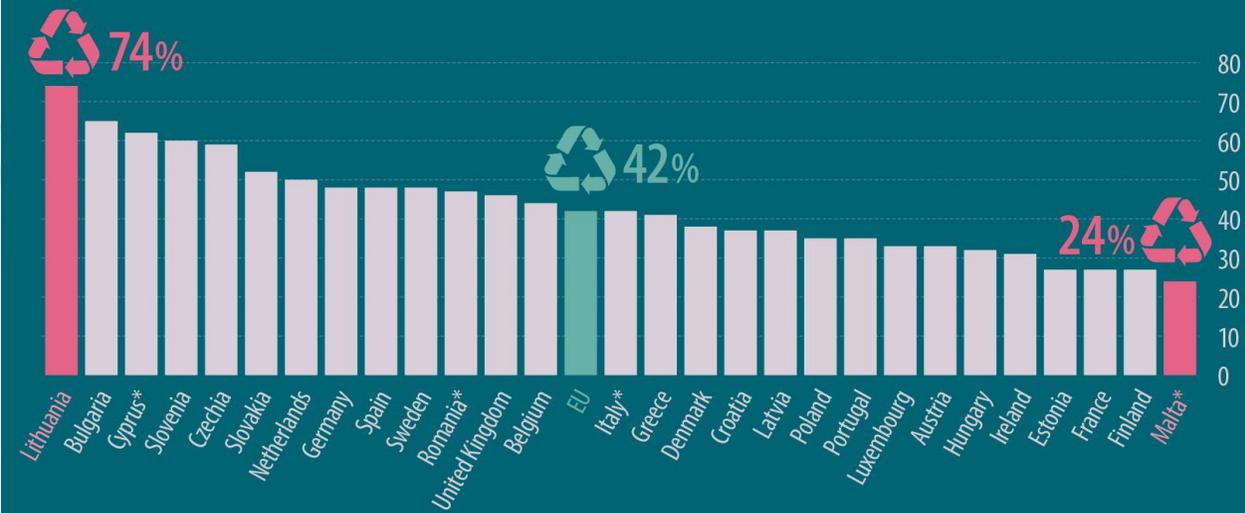
## Evolution of the recycling rate of plastic packaging waste in the EU

(2006-2017)



[ec.europa.eu/eurostat](http://ec.europa.eu/eurostat)

## Recycling rate of plastic packaging waste in the EU Member States (2017 data)

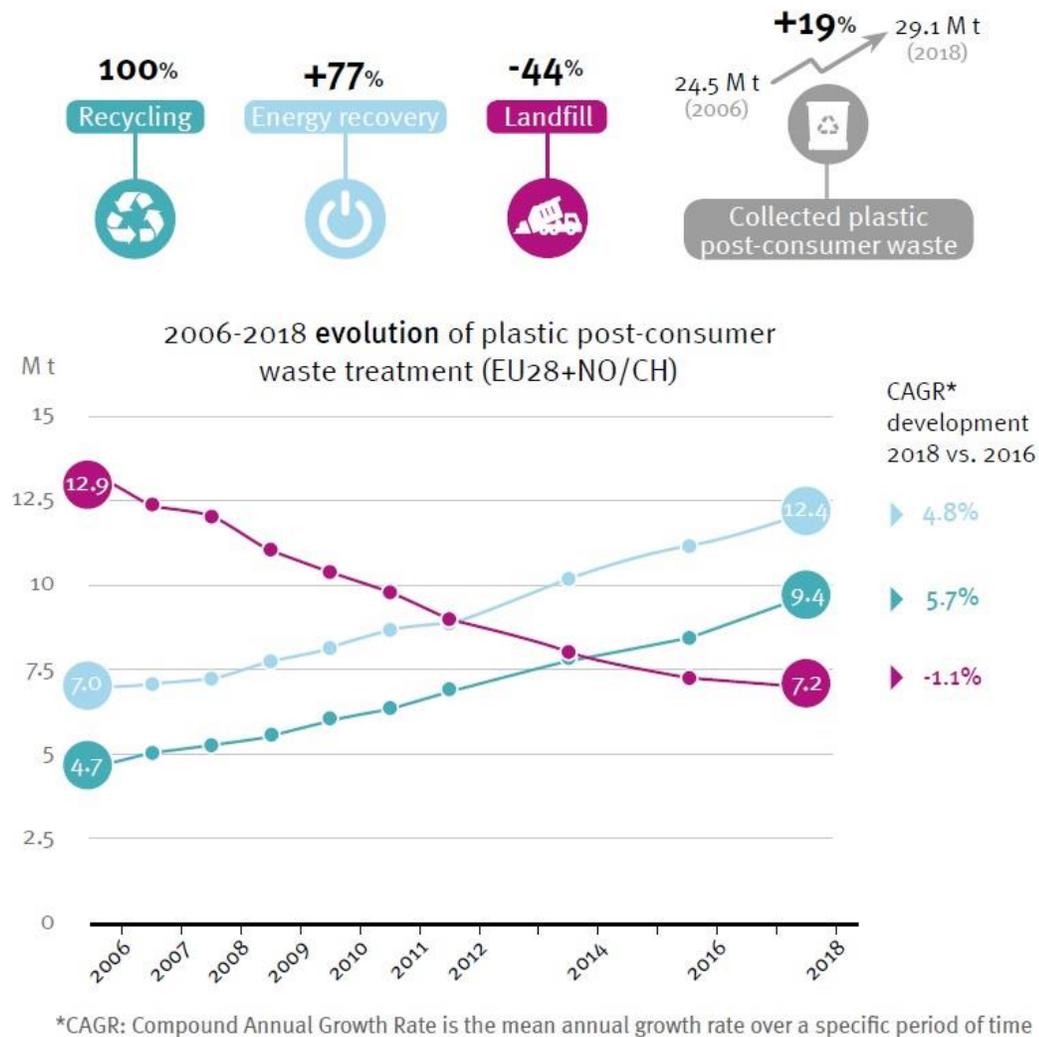


\* 2016 data instead of 2017

[ec.europa.eu/eurostat](http://ec.europa.eu/eurostat)

Compared with 2005, the recycling rate of plastic packaging waste increased by 18 percentage points (pp) in the EU (from 24% in 2005 to 42% in 2017).

# Andamento trattamenti in EU da 2006 a 2018



*Dati 2017 - EU*

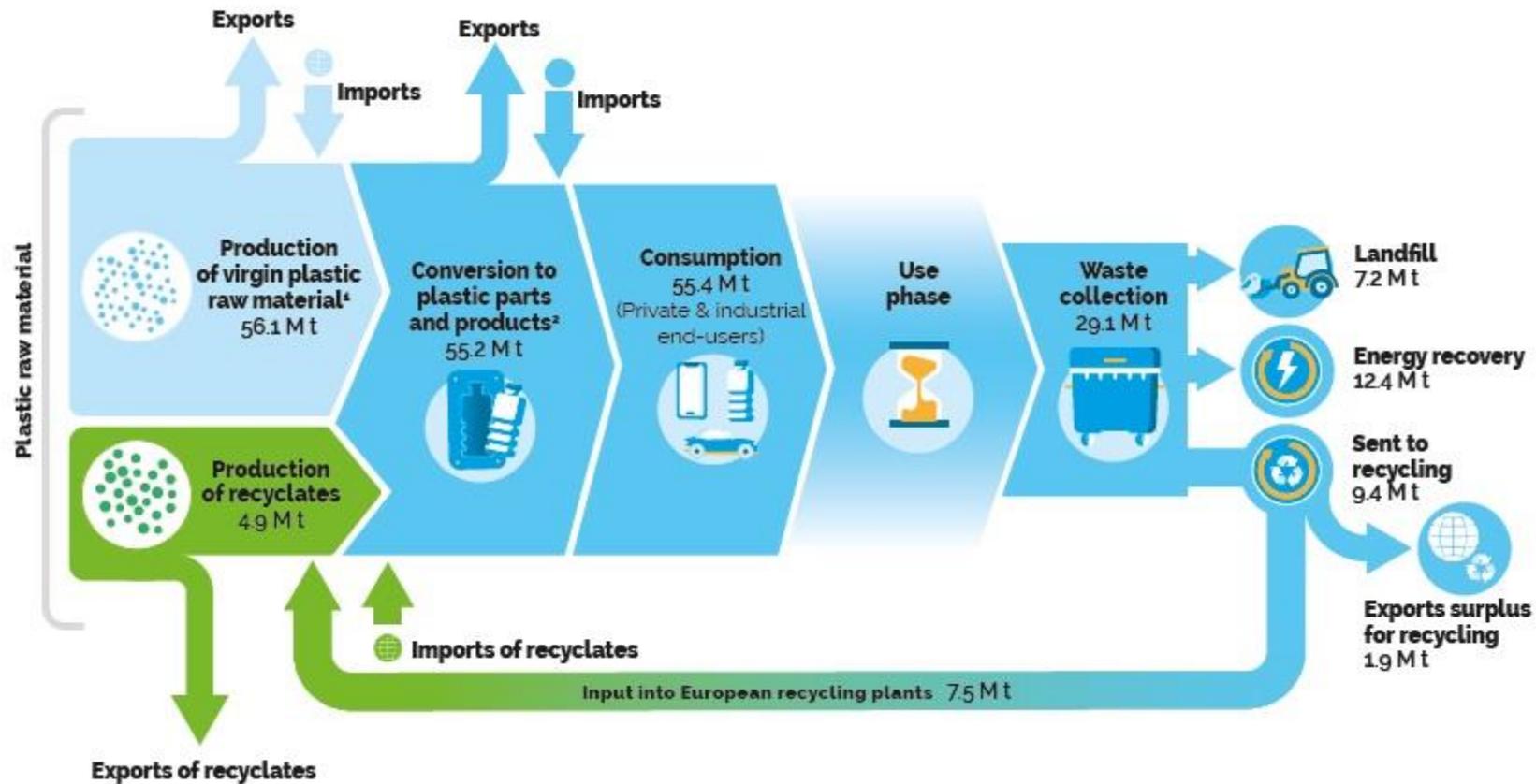
Differenza tra

produzione (64Mton) e

smaltimento (29 Mton)

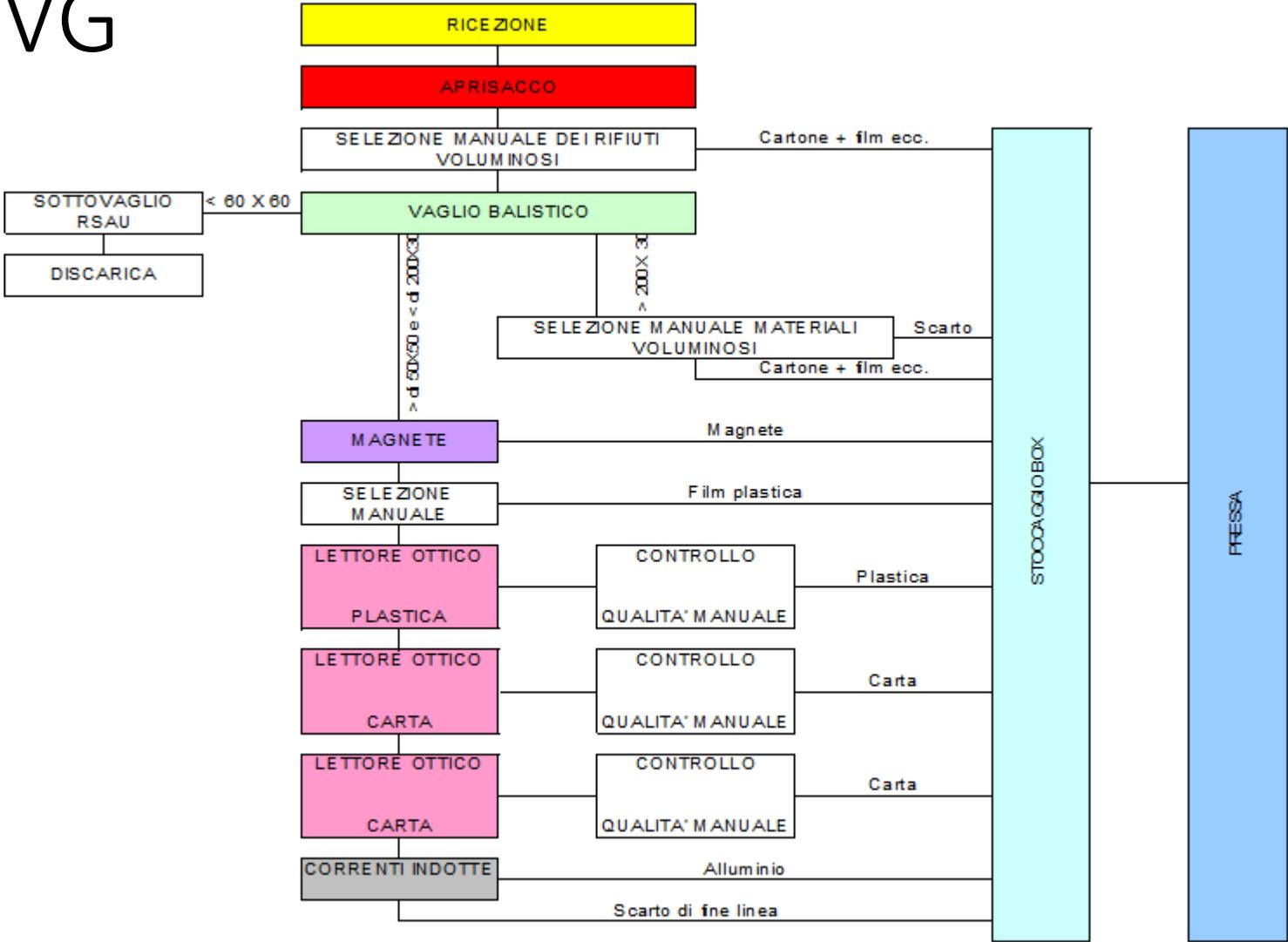
64-29= **35 Mton**

# Ciclo completo

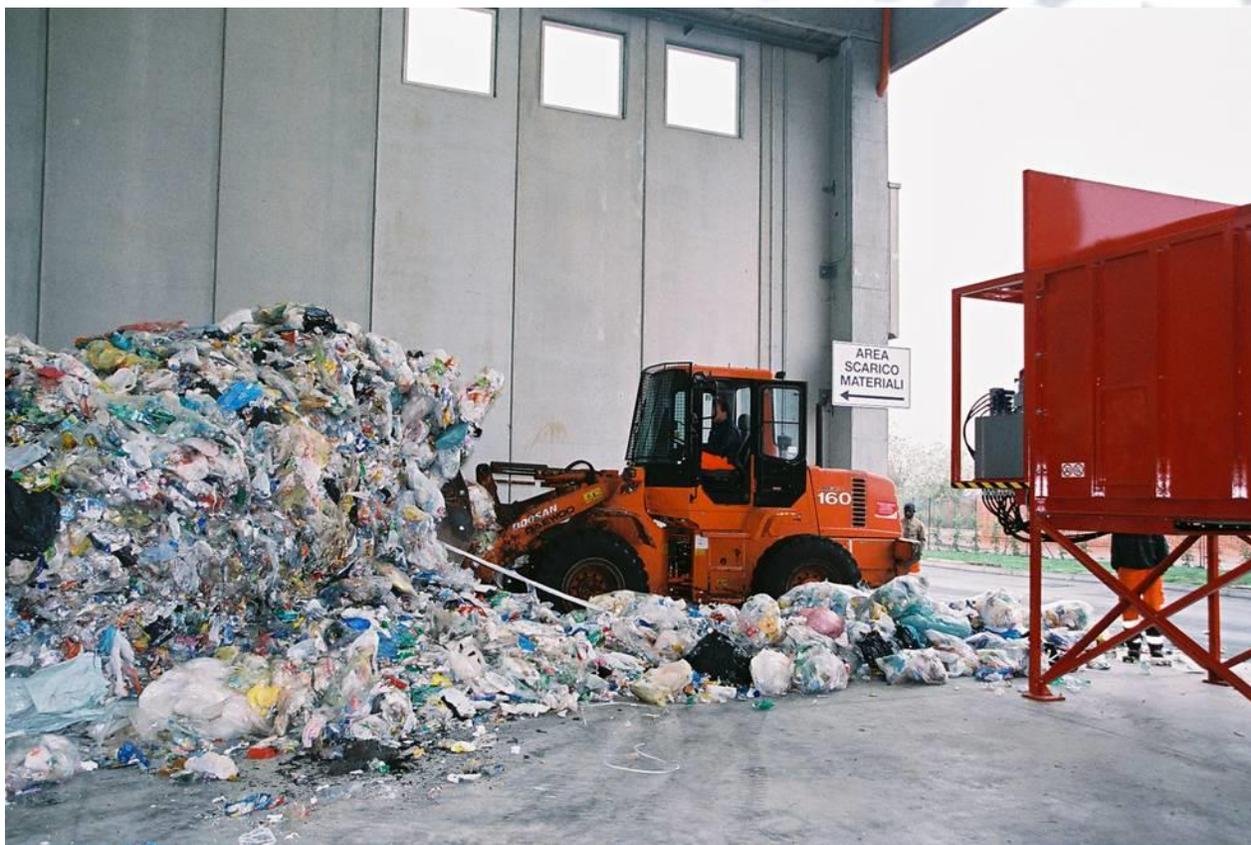


# Differenziata in FVG

L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale



## L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale



zona di ricezione rifiuti

## L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale



La macchina rompisacchi

## L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale



Il vaglio balistico

## L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale



Il deferrizzatore

# L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale

## I lettori ottici

*Dispositivi di lettura ottica con getti d'aria compressa*

Un raggio IR scansiona ogni singolo oggetto in transito sul nastro definendo la materia di cui è composto (ogni materiale riflette la luce in una definita lunghezza d'onda dell'IR) → sensore NIR

Individuato il tipo di materiale, viene definita la posizione e calcolato il tempo entro cui l'oggetto raggiungerà la barra di ugelli ad aria compressa collocata a fine nastro, individuando esattamente gli ugelli al di sopra dei quali transiterà l'oggetto

Un processore comanda l'apertura delle valvole degli ugelli interessati → getto di aria compressa che sposta l'oggetto su un nastro diverso



- Efficienza di separazione: 95%;
- Rilevamento preciso: fino a 320.000 punti di scansione e 10 milioni di misurazioni con riconoscimento delle oggetti con una dimensione lineare > 12 mm;
- Capacità: fino a 10 ton/h;
- Flessibilità

# L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale

## I lettori ottici

a seconda della separazione da eseguire, i rifiuti plastici transitano attraverso una serie di sensori formati da:

- ✓ una luce con raggi vicino all'infrarosso (NIR) che identifica il tipo di materiale (carta, plastica, ecc.) o il tipo di polimero;
- ✓ una luce a raggi infrarossi ad alta densità che distingue i contenitori trasparenti neutri, trasparenti colorati ed opachi;
- ✓ una luce nell'intervallo del visibile (VIS) che, ignorando le etichette, identifica il colore degli involucri;
- ✓ un rilevatore a raggi X che riconosce il PVC identificando gli atomi di Cl

## L'impianto di selezione di Moraro - Centro Comprensoriale



I box di accumulo materiali selezionati

# Alcuni esempi di riciclati

PP riciclato

TEFOR - ABET LAMINATI, Italia

Mix di farina di laminato, polipropilene e Tefor stesso riciclato e rimacinato. Trova impiego in particolare nel settore automobilistico e nel campo dell'imballaggio



PET riciclato

ECO PILE - DRAPER KNITTING, USA

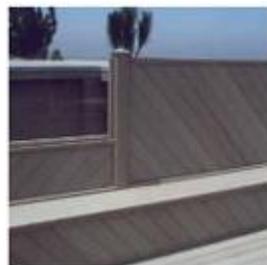
Da riciclo bottiglie. Trova impiego abbigliamento dedicato alla montagna e sport invernali

# Alcuni esempi di riciclati

HDPE riciclato

BOTTLE RANGE - SMILE PLASTICS, UK

Da riciclo bottiglie post consumo. Pannelli a diversi colori, lavorabili con macchine utensili



Plastica eterogenea riciclata

NEXWOOD- NEXWOOD, Canada

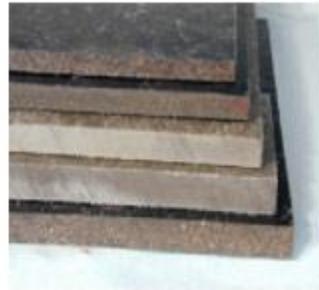
profilati estrusi in plastica riciclata caratterizzati da diverse forme e sezioni cave. Sono colorati in massa e possono essere impiegati per la realizzazioni di elementi di arredo urbano, coperture, recinzioni e pavimentazioni per aree esterne

# Alcuni esempi di riciclati

Plastica eterogenea riciclata

YOGURT POD- SMILE PLASTICS, UK

Da riciclo contenitori per yogurt post consumo. Pannelli a diversi colori, lavorabili con macchine utensili. Per piani di lavoro, cucine, ambienti pubblici



PP riciclato

ECOMAT – ECOPLAN, Italia

Riciclo di sansa esausta + PP vergine, riciclato e fibra di vetro. Alternativo al legno, impiegato per la realizzazioni pavimentazioni, rivestimenti, coperture ...

# Alcuni esempi di riciclati

Plastica eterogenea riciclata

SYNPLAST - ALFAEDILE, Italia

dal riciclo dei rifiuti solidi urbani in plastica. Vasta gamma di profilati estrusi, di diversa forma e dimensione, possono essere colorati direttamente in massa. Trova impiego in particolare nel mondo dell'arredo urbano: sedute, gazebo, pavimentazioni, recinzioni e cartelli segnaletici



PET 80% riciclato

GEO TEXILE – WELLMAN, Usa

A base di poliestere riciclato impiegato per la realizzazione di imbottiture e coperture per ambienti interni ed esterni. Può essere facilmente accoppiato a tessuti ed altre fibre.

# Attenzione al greenwashing!

## greenwashing [grəʊn-wash-ing] /verb

1. Is a term used to describe the marketing tactics used by big-name, fast-fashion companies to advertise their new supposed sustainable lines of clothing.
2. The process of conveying a false impression or providing misleading information about how a company's products are more environmentally sound.

Un esempio nazionale:

A gennaio 2021 l'**Autorità Garante della Concorrenza e del Mercato (AGCM)** ha emesso un provvedimento contro il colosso energetico italiano **Eni** per greenwashing. L'Autorità ha esaminato così alcuni claim diffusi tra il 2016 e il 2019 da Eni relativi a "**ENIdiesel+**", presentato come diesel bio, green e rinnovabile, con addirittura la possibilità di abbattere le emissioni di CO2 fino al 40%. L'AGCM ha considerato quella pubblicità come "ingannevole, ai sensi del Codice del Consumo", dal momento che è emerso da uno studio condotto dalla Commissione europea, che gli additivi vegetali presenti nel prodotto non riducono né l'impatto ambientale né i consumi.

# Plastic Free

**Plastic free** mania? Le soluzioni proposte dalle grandi multinazionali del food & beverage per combattere l'emergenza ambientale sostituendo i packaging e le stoviglie derivati dal petrolio con materiali alternativi sarebbero in realtà "inefficaci e non sostenibili" e distoglierebbero risorse e attenzione da strategie migliori. A dirlo è **Greenpeace**, che di recente ha pubblicato un rapporto dal titolo eloquente: "[Il Pianeta usa e getta. Le false soluzioni delle multinazionali alla crisi dell'inquinamento da plastica](#)".



Il marchio di cosmetici **Innisfree**, parte del gruppo sudcoreano *Amorepacific*, si è scusato per la struttura di una sua confezione dopo che la segnalazione di un consumatore era diventata virale nel Paese. Nonostante infatti la promessa sull'etichetta ("*Hello, I'm Paper Bottle*" / *Ciao, sono una bottiglia di carta*"), il prodotto si era rivelato essere una semplice bottiglia di plastica avvolta in un involucro di carta.





HIGH ENGINE PERFORMANCE  
IN SUSTAINABLE PACKAGING

NOW CARBON NEUTRAL\*



Shell Helix bottles are now made with 40% recycled plastic.  
THIS IS JUST ONE OF THE WAYS SHELL HELIX CARBON NEUTRAL REDUCES EMISSIONS AND HELPS ACHIEVE ULTIMATE ENGINE PERFORMANCE. DRIVE ON



Carbon offsetting compensates for emissions through projects that help fight climate change, so engaging in carbon offsetting isn't inherently a greenwashing practice. But an oil company choosing to market its operations as "carbon neutral" stirred up significant controversy and even some legal trouble. Emissions are not erased through funding alternative projects and initiatives, so this was a message to investors more than anything else.

This new drink was introduced in 2013 and got some significant backlash after people started pointing out that the sweetener was in no way more "natural" than regular sugar. Instead, the lower-calorie alternative had green labels to create an association with health and nature, despite still being a soda.

