



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto
a.a. 2022-23
Anno I – Semestre I



Tecnologia dei materiali polimerici

Lezione 33

- Prof. **Lisa Biasetto**
- E-mail: lisa.biasetto@unipd.it



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto

a.a. 2022-23

Anno I – Semestre I



❖ **Tecnologie di Riciclo**

La produzione di materie plastiche e la necessità di riciclo

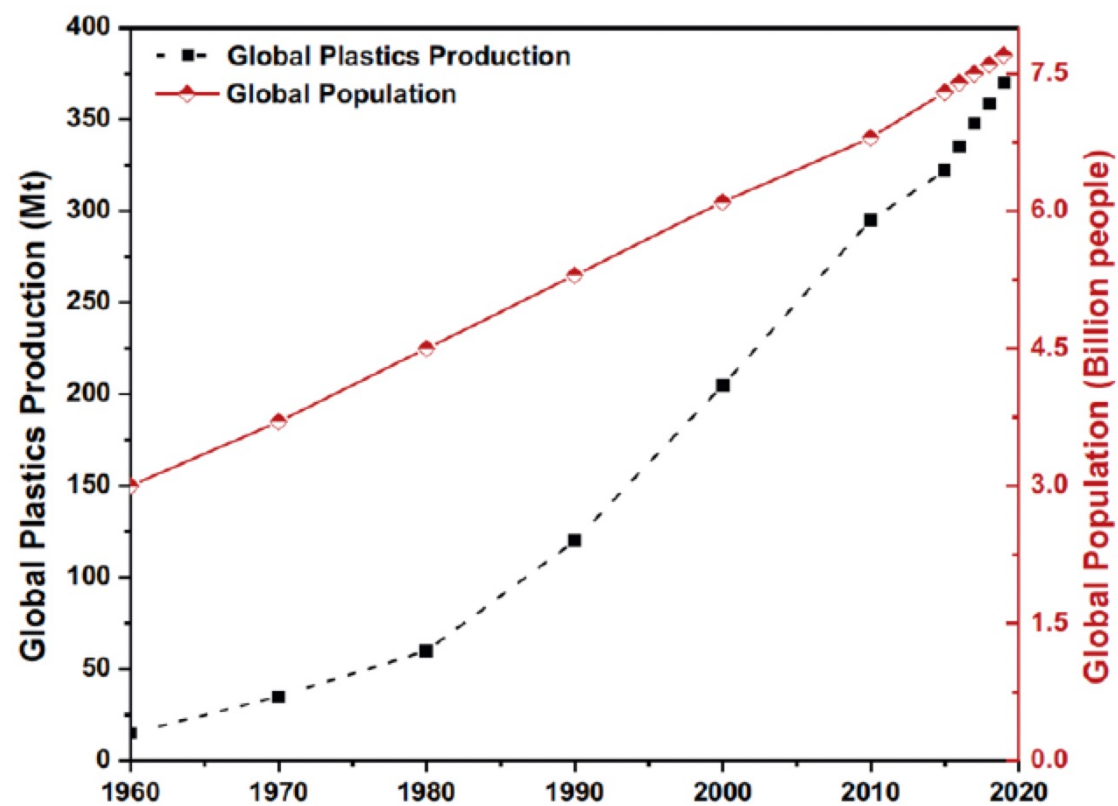


Figura 17.1- Produzione globale di plastica e popolazione mondiale a confronto.

La produzione di materie plastiche e la necessità di riciclo

Applicazione	Esempi di prodotti plastici
Trasporti	Motoveicoli e loro parti, attrezzature ferroviarie, golf carts, aerei, navi, barche, pneumatici etc.
Packaging	Bottiglie, vasi, fiale, contenitori per cibo, nastri, cesti, pallets, secchi etc.
Costruzione	Tubi, condotte e giunture, pavimentazione, finestre, porte etc.
Elettrico	Rivestimenti di fili e cavi, resistori, nastri magnetici etc.
Prodotti di consumo	Vassoi per cibo monouso, giochi, scarpe, attrezzature sportive etc.
Tessile	Vestiti ed altri tessuti
Industriale	Parti di motori e turbine, macchinari da giardino e per uso agricolo, etc.

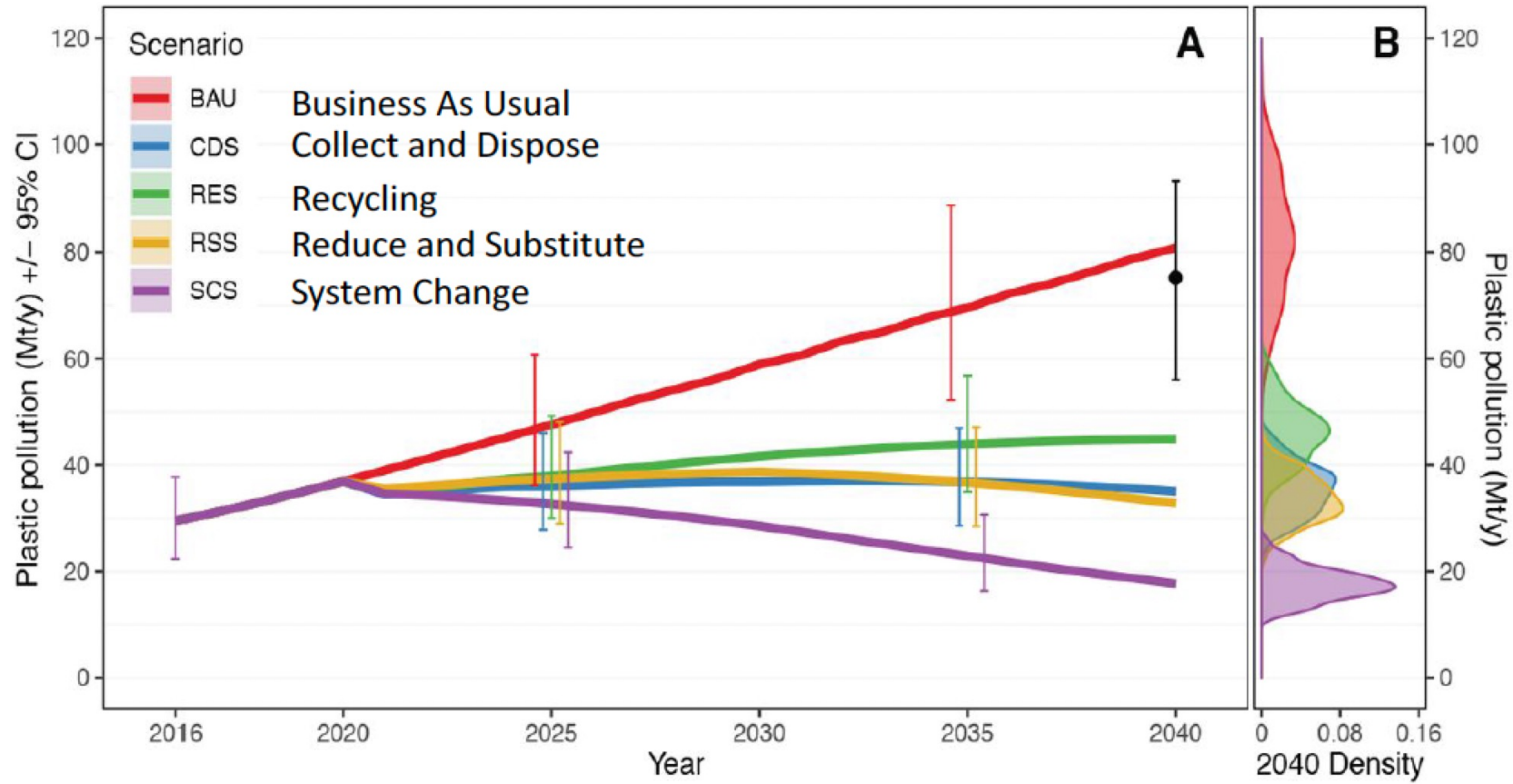


Tipologie di rifiuto

I rifiuti si distinguono in tre diverse categorie:

1. Rifiuto di processo
2. Rifiuto di fine vita
3. Rifiuto di post-consumo

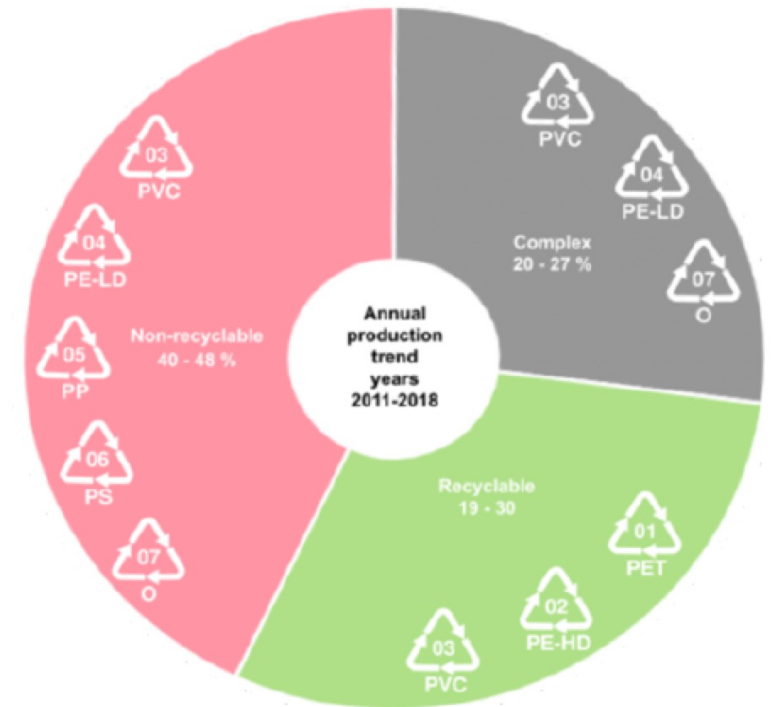
Trends di produzione di inquinamento (proiezione al 2040)




Riciclabilità dei polimeri

Nel caso dei polimeri il riciclo è limitato dai seguenti aspetti:

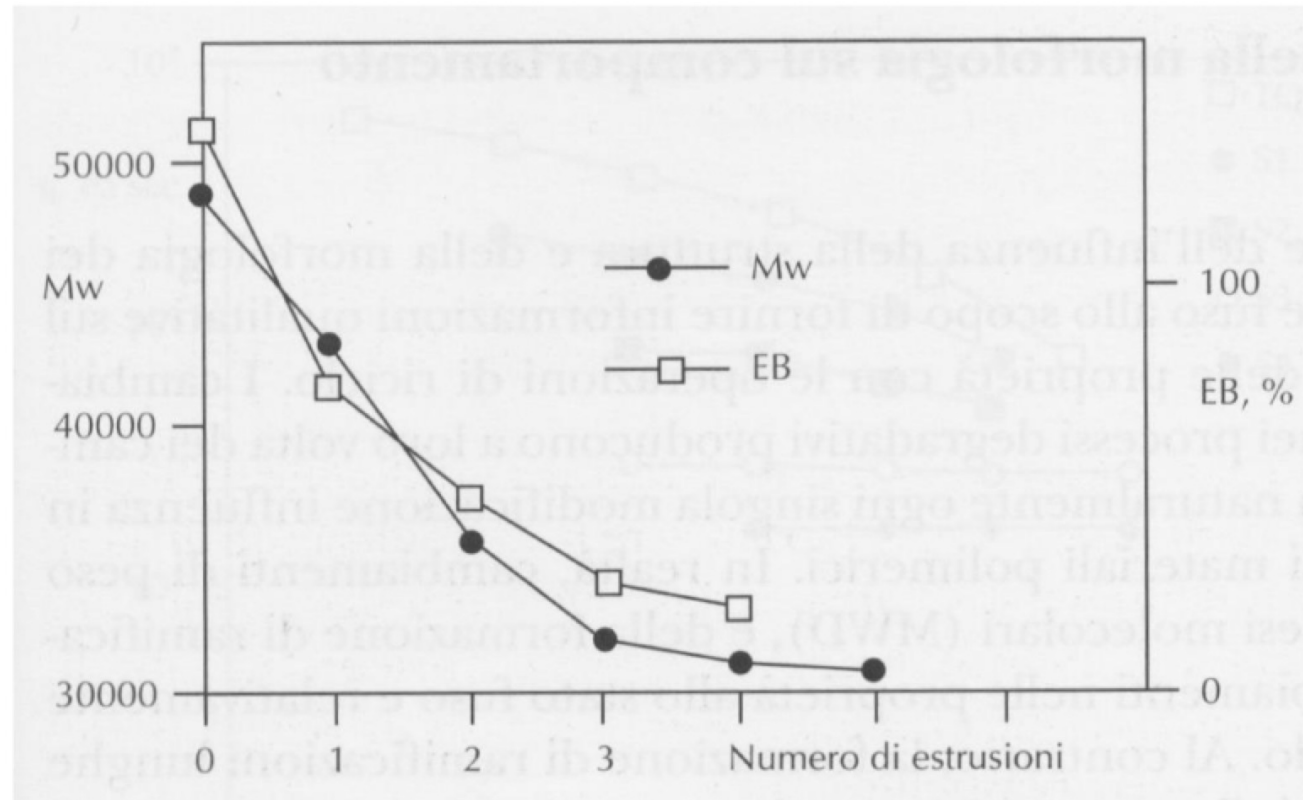
- Degradazione (durante l'utilizzo del prodotto e degradazione termomeccanica durante la rilavorazione)
- Incompatibilità tra diversi tipi di polimero (nel caso di riciclo eterogeneo)
- Diverse temperature di fusione e quindi ulteriore restrizione delle finestre di processabilità di miscele di polimeri.
- Bassa densità e variabilità in un range ristretto



Riciclabilità dei polimeri

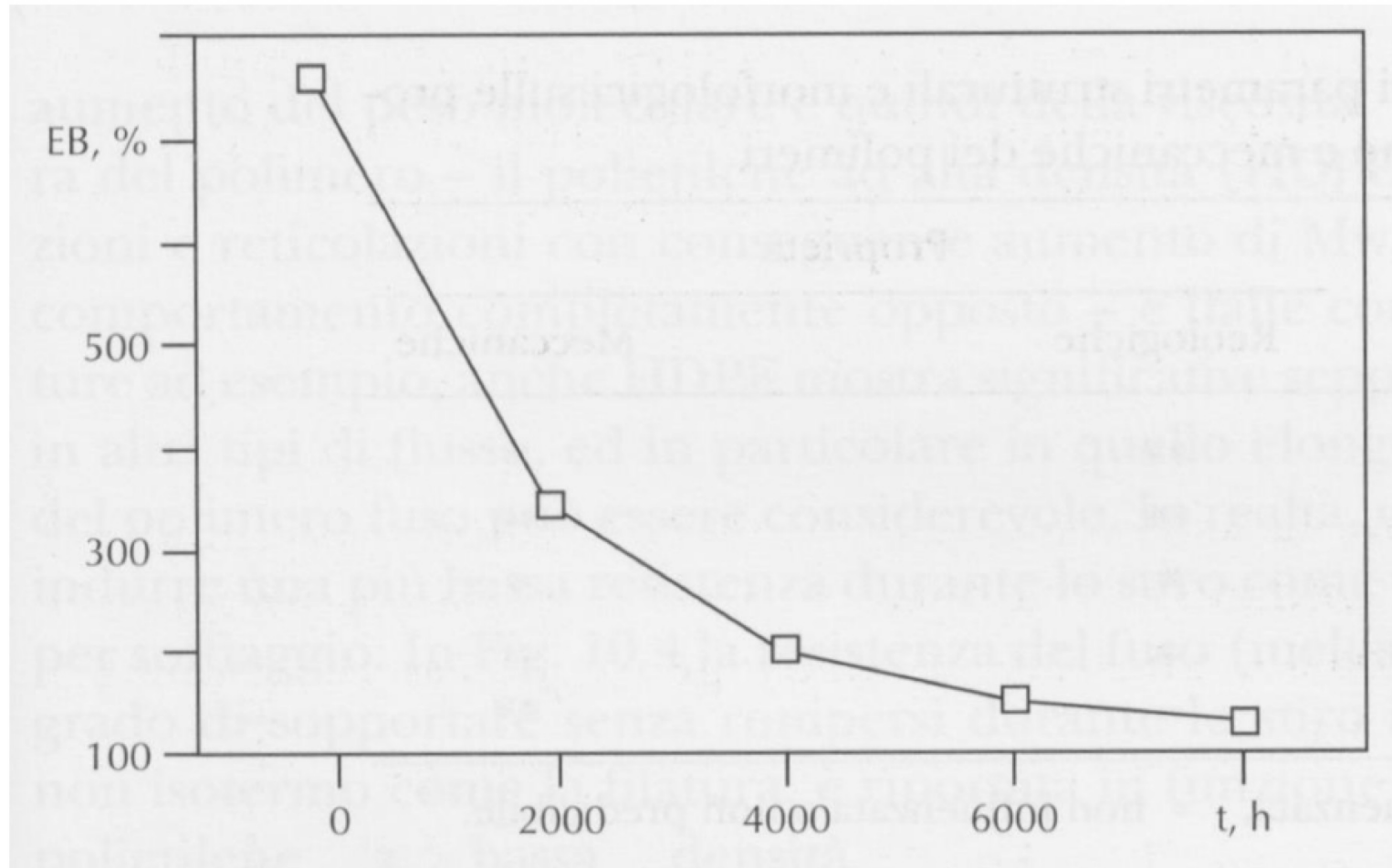
	 Plumbing pipes, cling films, ducts, sewage pipes, etc.	
	 Cling wrap, grocery/ frozen food bags, honey/ mustard squeezable bottles, etc.	 Gutter
 Soda / water / salad dressing bottles, medicine / butter / jelly jars, bean / rote bags, etc.	 Tupperware, kitchenware, take-out containers, disposable cups and plates, etc.	 Flexible container lids
 Milk / juice jugs, shampoo / soap bottles, detergent containers, grocery / trash bags, toys, etc.	 Disposable coffee cups, food boxes, cutlery, packing foam, packing peanuts, etc.	 Hub caps (ABS), optical fibres (PBT), eyeglasses lenses, roofing sheets (PC), touch screens (PMMA), cable coating in telecommunications (PTFE), surgical devices, etc.
 Tile, window frames.	 CDs and DVDs, medical storage containers, eyeglasses, exterior lighting fixtures, etc.	
Recyclable plastic	Non-recyclable plastic	Complex plastic

Effetto della degradazione termomeccanica sul Peso Molecolare



Variatione del peso molecolare e dell' allungamento a rottura di un campione di PET in funzione del numero di estrusioni successive (riciclo di PET da bottiglie per bevande gassate)

Degradazione per esposizione alla radiazione UV



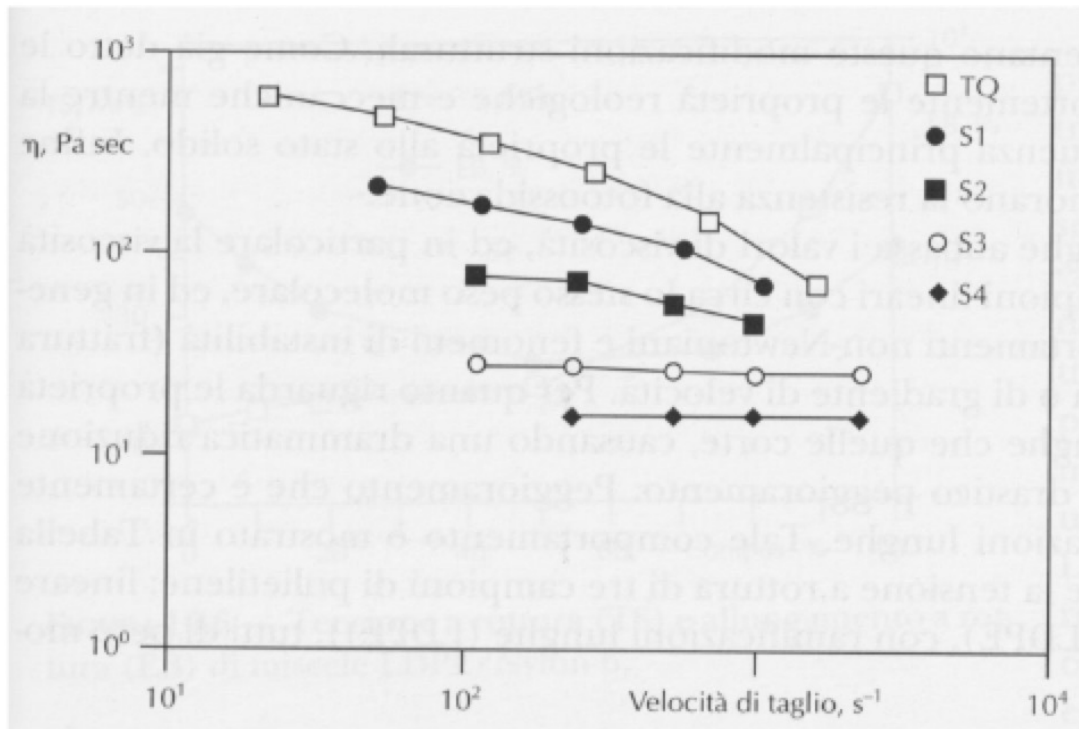
Allungamento a rottura in funzione del tempo di esposizione alla luce solare di un film di PE riciclato

Comportamento Reologico: processabilità

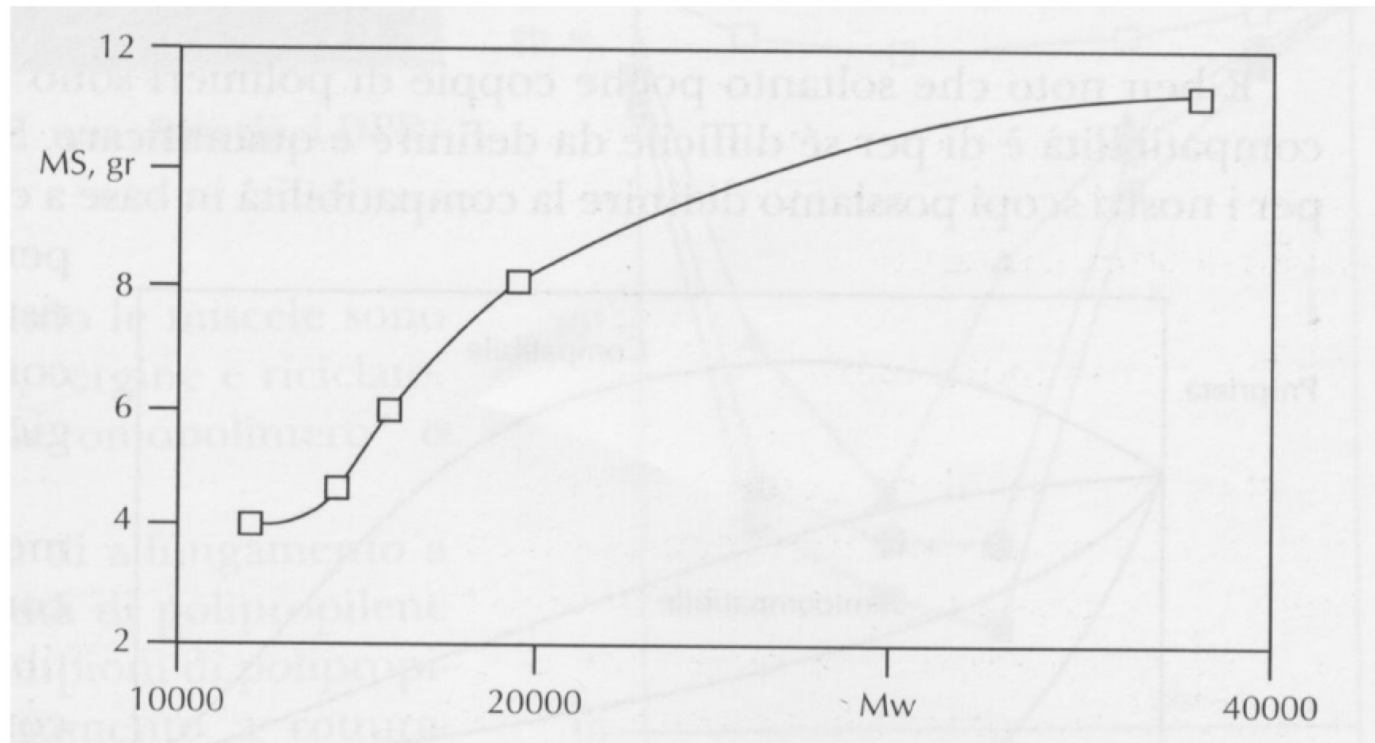
Assieme al **peso molecolare** diminuisce anche la **viscosità** del polimero
Il materiale NON può più essere utilizzato per lavorazioni in cui è richiesta una elevata viscosità del fuso es. il *blow moulding*

La materia seconda non può più essere utilizzata con le stesse operazioni di lavorazione della corrispondente materia prima né per lo stesso tipo di prodotto finale, ma il suo uso è consentito solo per lavorazioni in cui è richiesta una bassa viscosità e ridotte proprietà meccaniche.

La vita del polimero può essere estesa attraverso il riciclo, ma le applicazioni cambieranno diventando sempre meno nobili
Es. PET vergine –bottiglie per bevande –fibre –bottiglie non per alimenti – altri prodotti (stampaggio ad iniezione) -incenerimento



Curve viscosità-velocità di lavorazione, dopo vari passaggi di stampaggio ad iniezione

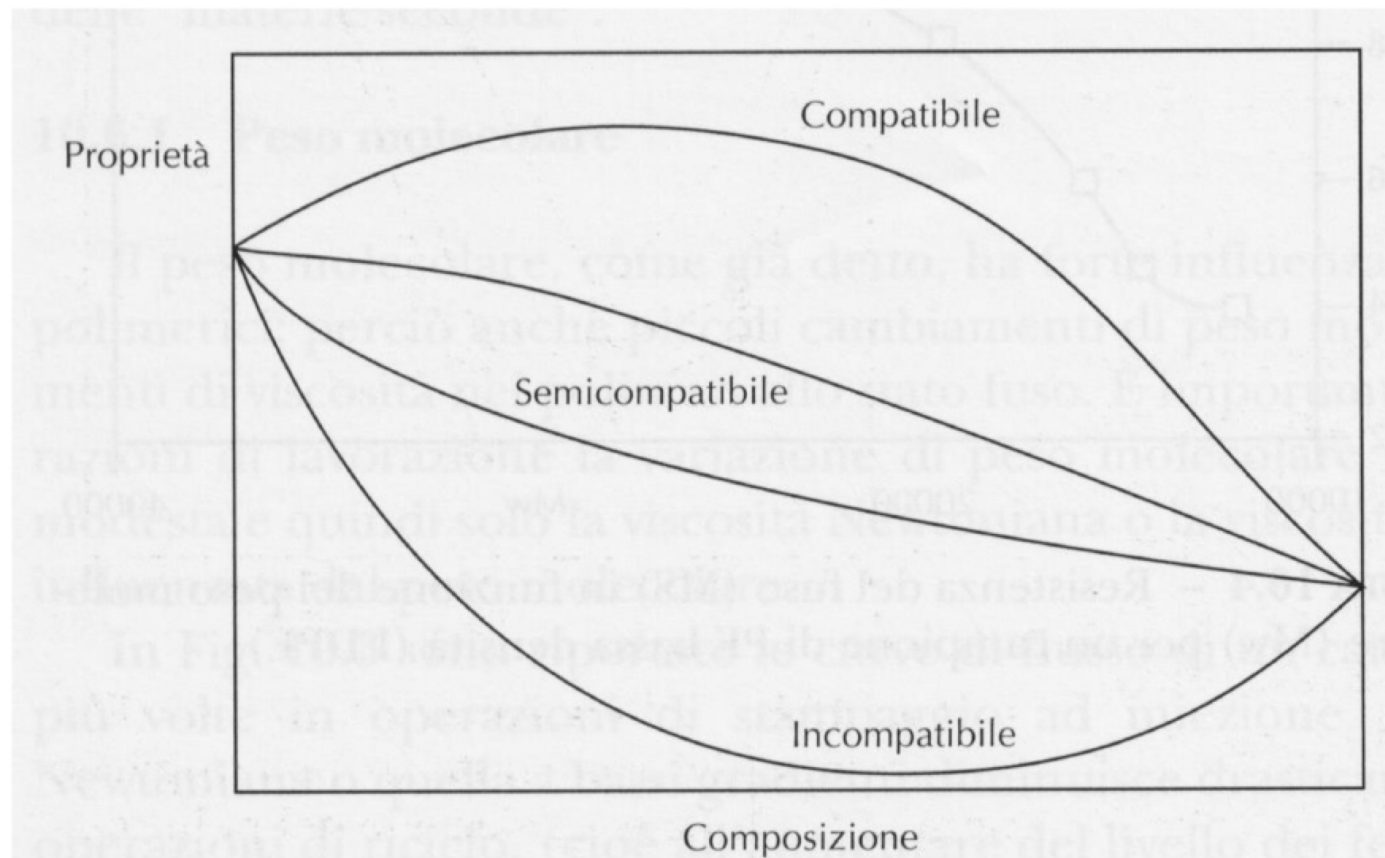


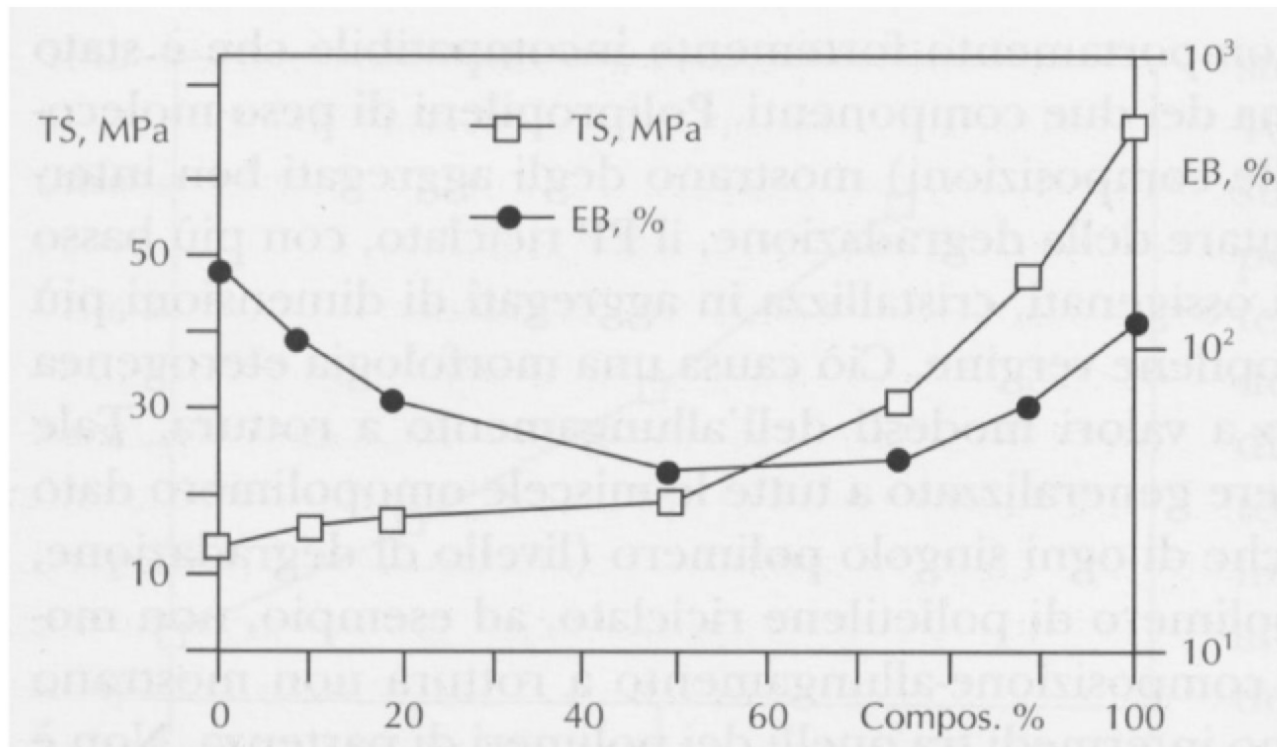
Se diminuisce la resistenza del fuso il polimero allo stato fuso non sopporta uno sforzo necessario per condurre la filatura (stiro) o la filmatura e lo stampaggio per soffiaggio.

I POLIMERI RICICLATI, IN GENERE NON POSSONO ESSERE RILAVORATI CON LE STESSE OPERAZIONI DEI POLIMERI VERGINIO RIUTILIZZATI PER LO STESSO IMPIEGO

Curve tipiche proprietà –composizione di polimeri

I polimeri sono in genere incompatibili tra loro





Miscela incompatibile

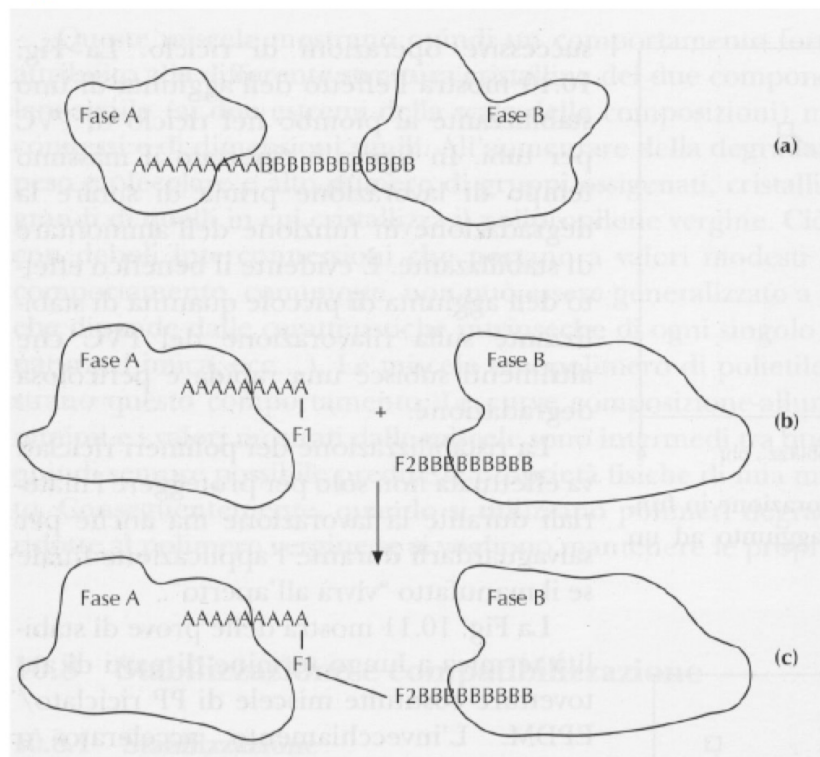
LDPE / Nylon

EB = allungamento alla rottura

TS = tensione alla rottura

Le miscele polimeriche mostrano in genere scadenti proprietà meccaniche a causa della mancanza di adesione tra le due fasi dovute alla incompatibilità tra differenti polimeri. Per migliorare l'adesione, e cioè per compatibilizzare le miscele bisogna essenzialmente **abbassare la tensione interfacciale** fra le due fasi, e si possono utilizzare due metodi:

- legami fisici tra le fasi
- legami chimici tra le fasi



Entrambi possono essere raggiunti per aggiunta di piccole quantità di un terzo componente alla miscela che agisce da agente legante fra le due fasi incompatibili. A seconda della struttura dei compatibilizzanti e dei componenti della miscela, il meccanismo di compatibilizzazione è diverso.

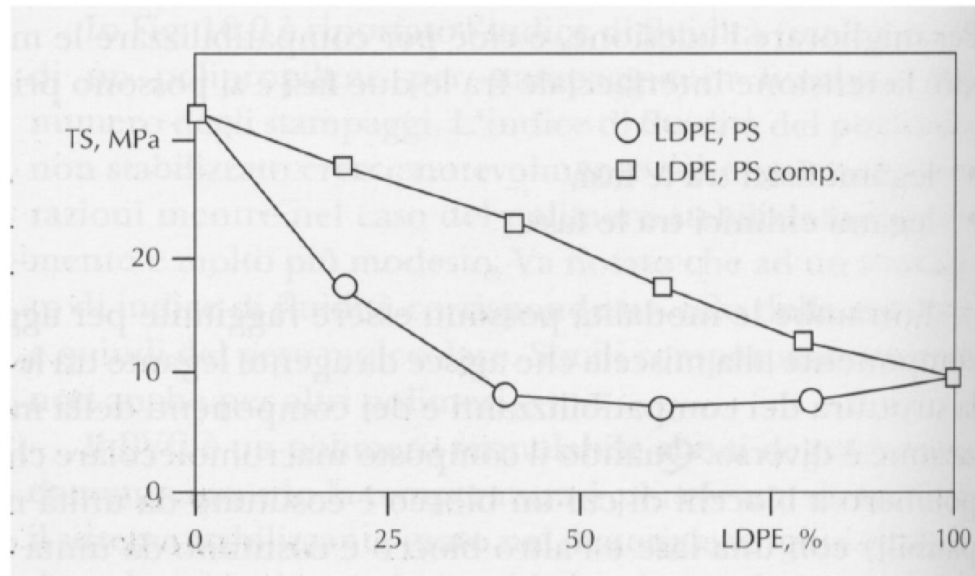
a) Compatibilizzazione fisica con *copolimeri a blocchi*, abbassano la tensione superficiale creando legami fisici;

b,c) **Compatibilizzazione chimica** reazione tra gruppi funzionali con legame chimico tra le fasi. Tali legami tra le fasi possono essere indotti durante la lavorazione e quindi il riciclo: processo di **miscelazione reattiva**

Compatibilizzazione Fisica

Tipici copolimeri per questo tipo di compatibilizzazione sono sintetizzati dai monomeri degli stessi polimeri da compatibilizzare

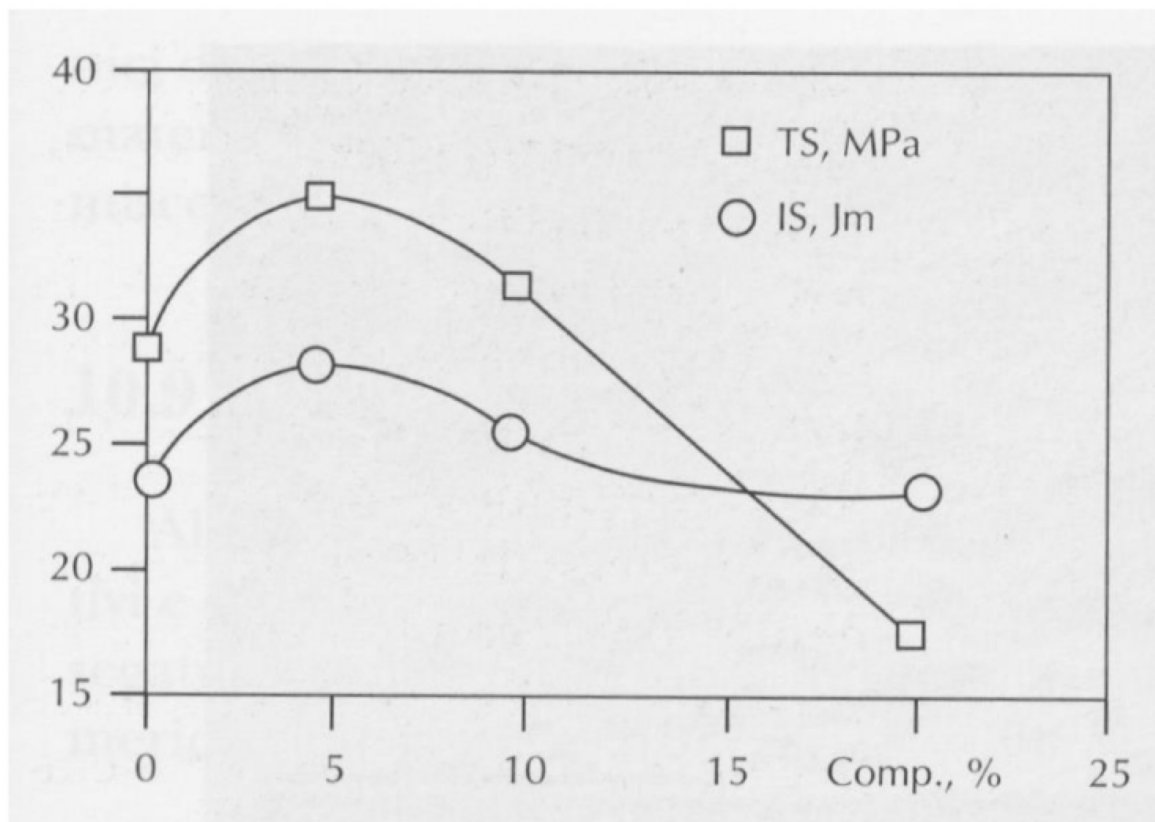
Es. PS + LDPE incompatibili: aggiunta di un copolimero a blocchi LDPE / PS



Tensione a rottura (TS) di miscele riciclate LDPE/PS

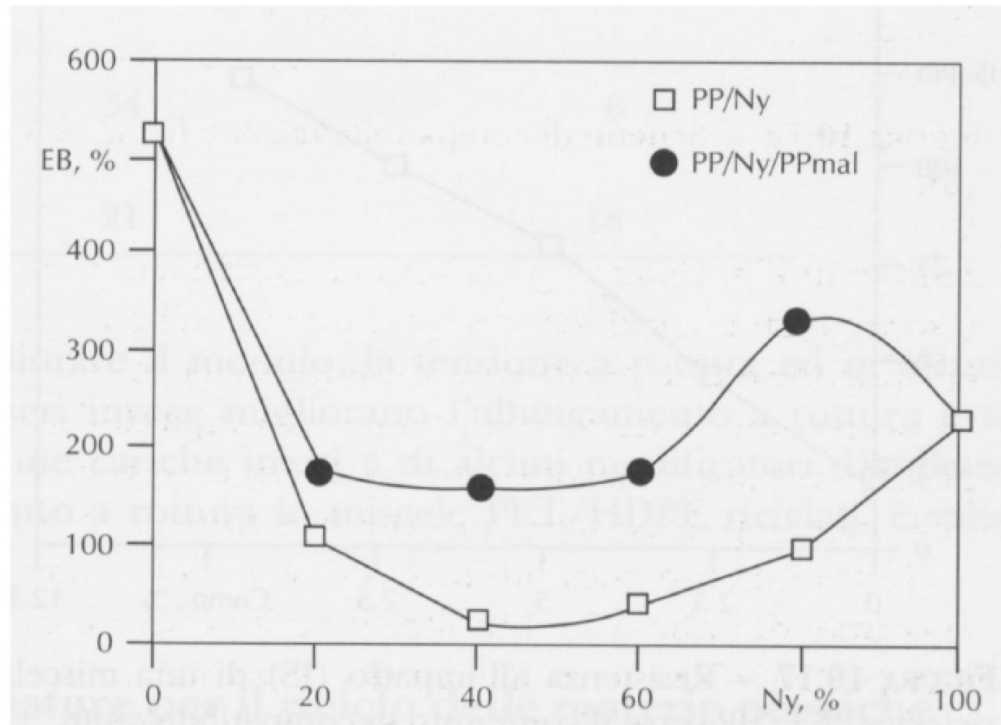
L'aggiunta consente di ottenere un notevole aumento della tensione a rottura ed i valori della miscela diventano intermedi a quelli di LDPE e PS

La quantità di compatibilizzante è bassa (< 5 %), quantità maggiori non portano a miglioramenti nella compatibilizzazione.

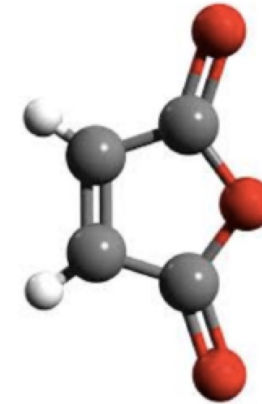


Tensione di rottura (TS) e resistenza all' impatto (IS) di miscele riciclate PET HDPE in funzione della quantità di copolimero compatibilizzante.
Notare che a concentrazione di compatibilizzante > 5 % le proprietà iniziano a peggiorare

COMPATIBILIZZAZIONE CHIMICA

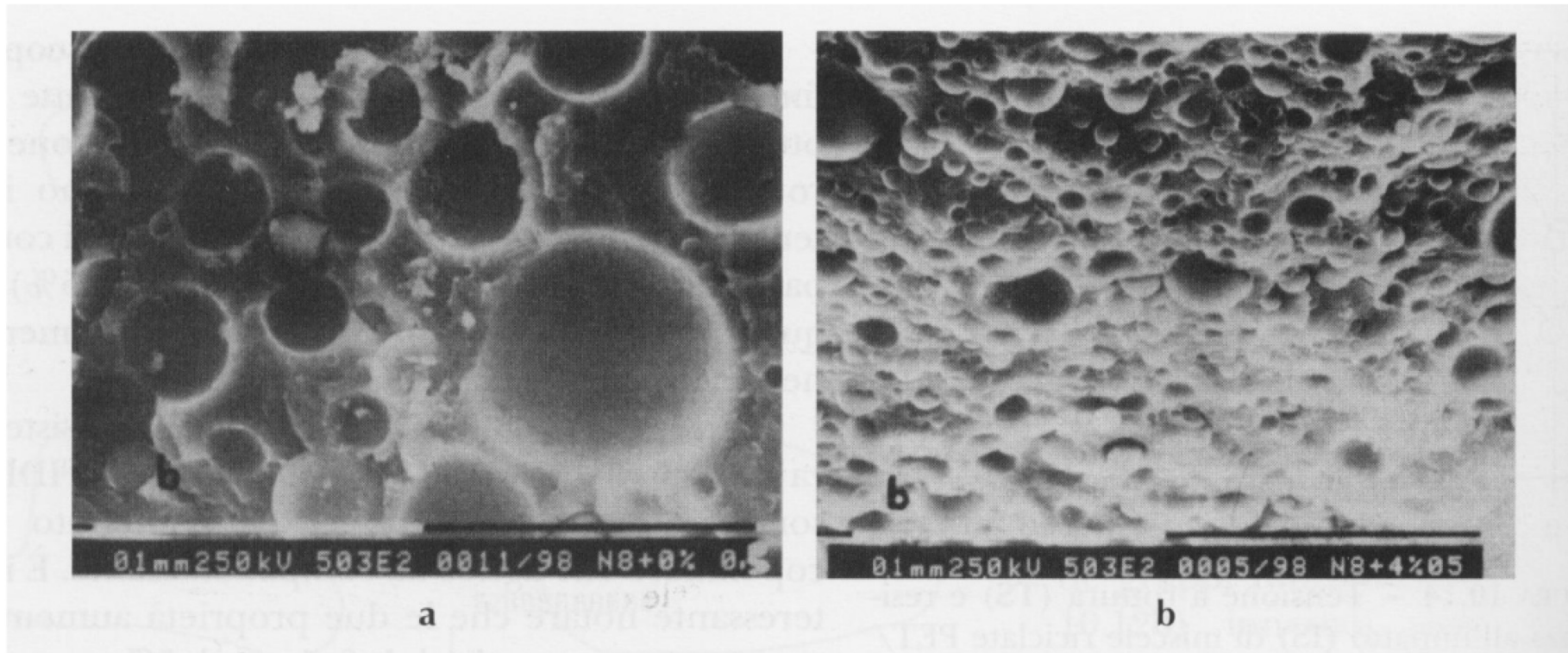


ANIDIRIDE MALEICA



Allungamento a rottura (EB) di miscele PP / nylon 6 compatibilizzate e non

Si utilizza PP funzionalizzato con *anidride maleica*, (poli(PP-g-MA)) che oltre a dare legami fisici permette di avere legami chimici tra il gruppo carbossilico del compatibilizzante e i gruppi amminici del nylon.



Micrografie SEM di una miscela PP / Nylon 6 compatibilizzata (b) e non compatibilizzata (a)

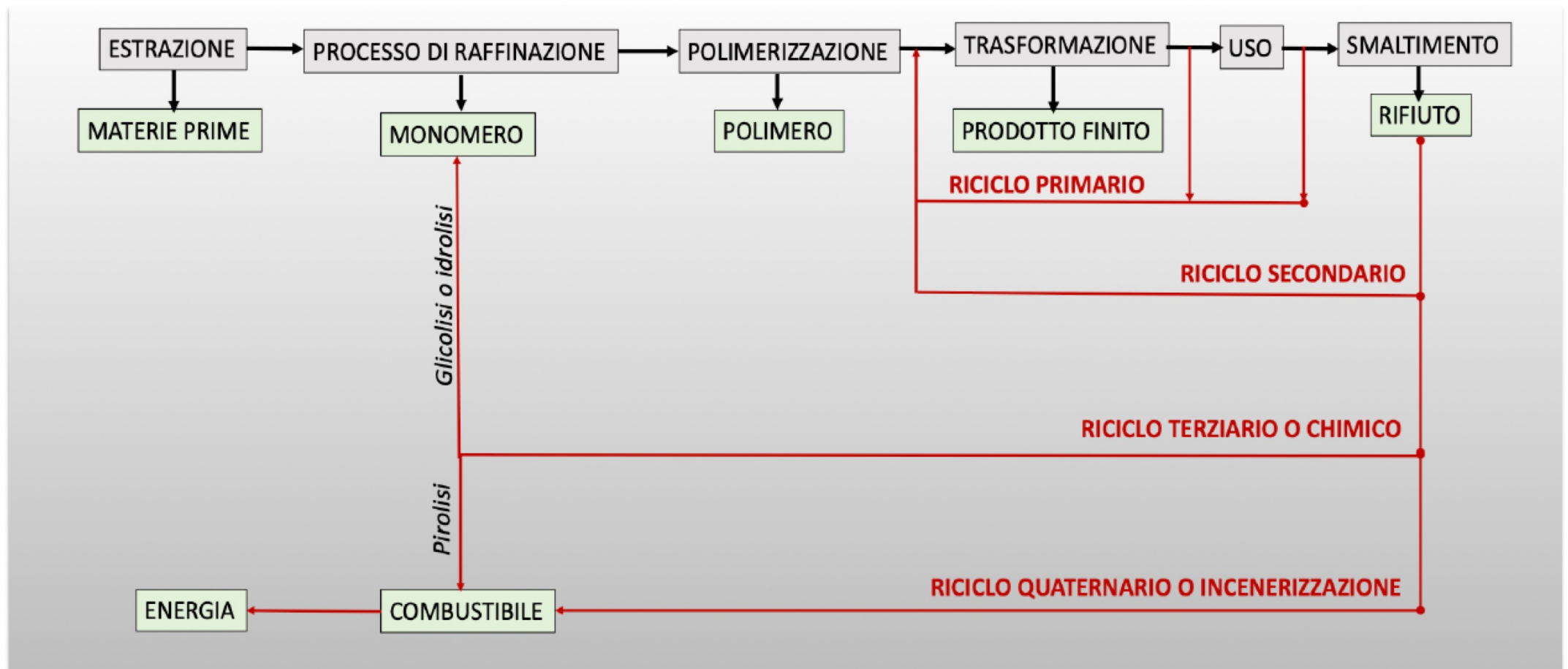
Anche il migliore agente compatibilizzante non permette di ottenere un miglioramento di tutte le proprietà rispetto a quelle dei due polimeri di partenza, ed in alcuni casi è impossibile evitare il minimo nelle curve proprietà-composizione.

Classificazione delle tecnologie di riciclo

Esistono cinque principali tecnologie di riciclo:

1. Riciclo meccanico primario
2. Riciclo meccanico secondario
3. Riciclo chimico terziario
4. Riciclo quaternario o incinerazione
5. Degradazione biologica

Classificazione delle tecnologie di riciclo



Riciclo Meccanico Secondario

1. RACCOLTA

Tutte le attività di recupero dei materiali prendono inizio con la fase di raccolta. Questa avviene secondo una differenziazione del sistema in atto: -raccolta differenziata per tipologia di prodotto; -raccolta multimateriale per due o più tipologie di prodotto; -raccolta indifferenziata di tutte le frazioni di rifiuti.

Sulla base del tipo di raccolta perseguita è già possibile ottenere una buona qualità del prodotto recuperato da avviare al riciclo.

2. SELEZIONE

La selezione degli imballaggi in plastica provenienti dalla raccolta urbana (bottiglie, flaconi e altri imballaggi in plastica) può essere eseguita **meccanicamente o manualmente** in base alla tipologia dell'impianto. L'attività di selezione permette di eliminare eventuali **frazioni estranee**, ovvero vetro, carta, alluminio, dagli imballaggi in plastica e di suddividere quest'ultimi secondo la tipologia del polimero.

IL RICICLO ETEROGENEO

Il riciclo eterogeneo viene effettuato attraverso la lavorazione di un materiale misto contenente **PE , PP, PS, PVC**(film in PE alta e bassa densità, film in PP, taniche, vaschette, big bags, barattoli, reggette e retine). Nel materiale eterogeneo possono essere presenti, anche se in quantità minime, inerti, altri imballaggi, metalli. In questo processo vi è una **prima separazione morfologica e dimensionale** seguita da una **magnetica** per separare eventuali **frazioni estranee** che potrebbero creare problemi in fase di lavorazione. Queste separazioni vengono eseguite in base alla lavorazione e al prodotto che si vuole realizzare.

Successivamente il riciclo procede secondo tre fasi:

- triturazione, frantumazione grossolana del materiale
- densificazione
- estrusione.

In base alla lavorazione e al prodotto che si vuole ottenere, si potranno eseguire tutte le fasi o solamente in parte: ad esempio si potrà tritare il materiale e successivamente densificarlo oppure, una volta tritato il materiale può essere direttamente estruso.

Le difficoltà presenti nel riciclo eterogeneo sono legate alle **differenti temperature di lavorazione dei polimeri miscelati**. Questo problema esclude la possibilità d'impiego di plastiche eterogenee per la realizzazione di prodotti di forma complessa e che presentano spessori minimi. Il nuovo materiale ottenuto presenta però discrete proprietà meccaniche ed estetiche risultando quindi particolarmente idoneo ad applicazioni nell' **arredo urbano, pavimentazioni da esterni e manufatti per l'edilizia**.

Durante l' operazione di riciclo si **producono direttamente gli oggetti finiti**, non sarebbe economico pellettizzare e successivamente lavorare nuovamente. Date le **limitate proprietà meccaniche**, in genere si producono **oggetti di grandi dimensioni** che non sono soggetti a sforzi particolarmente intensi durante l'utilizzo (es. vasi, aiuole, steccati...)

Le macchine devono lavorare in modo tale da fondere tutti i polimeri (alta temperatura) con tempi di permanenza breve per minimizzare la degradazione termica (estrusori con basso rapporto L/D) e devono essere in grado di miscelare efficacemente i polimeri (elevato sforzo di taglio)

IL RICICLO OMOGENEO

Nel riciclo omogeneo di polimeri termoplastici il riciclatore dovrà accertarsi che nel polimero da trattare non siano presenti altri polimeri, materiali inerti, cariche o additivi in quantità tale da pregiudicare la processabilità.

Successivamente alla fase di raccolta, e separazione da altri materiali, la plastica viene accuratamente selezionata per tipologia di polimero.

Le metodologie **di separazione** che si possono effettuare sono diverse:

- Separazione magnetica
- Separazione per densità
- Separazione per proprietà aerodinamiche
- Separazione elettrostatica
- Separazione per flottazione
- Galleggiamento
- Setaccio tramite soffio d'aria

Va sottolineato che l'importanza delle varie operazioni cambia notevolmente al cambiare dei manufatti da riciclare. Non tutti i processi di riciclo sono composti dalle stesse unità fondamentali, così come non tutte le operazioni di riciclo richiedono la presenza di tutte le apparecchiature.