

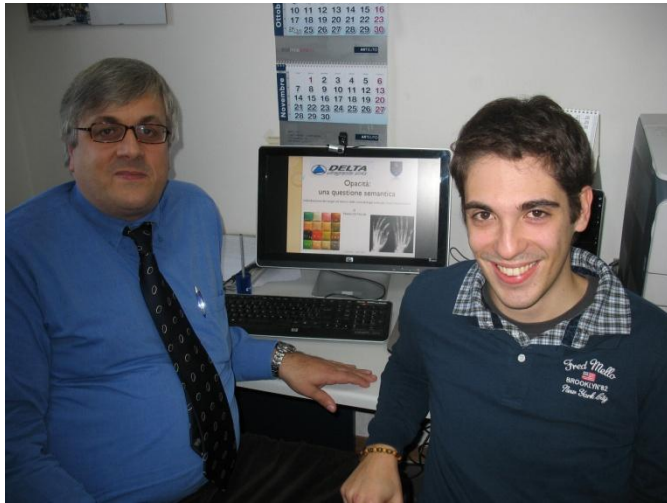
Storia vincente di Delta ed Unicam che lavorano insieme

GREEN LIFE SINKS LIFE 12/ IT/ENV/000736



Prof. Enrico Marcantoni
Università degli Studi di Camerino
Scuola di Scienze e Tecnologie
Sezione Chimica

Perché una storia vincente



Università

Scoperta di nuove conoscenze e trasferimento di conoscenza



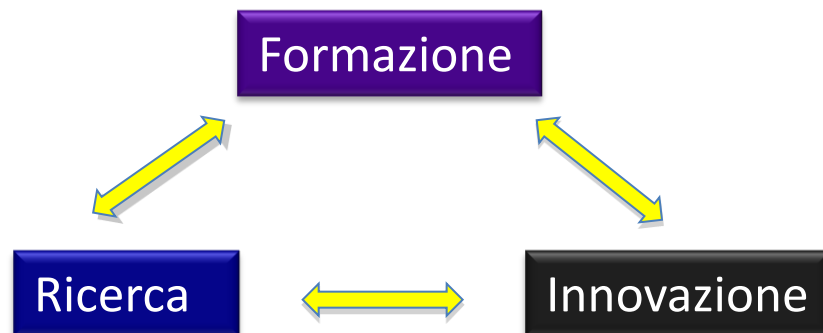
Delta

Nuovi metodi di lavoro e capacità di risolvere problemi complessi

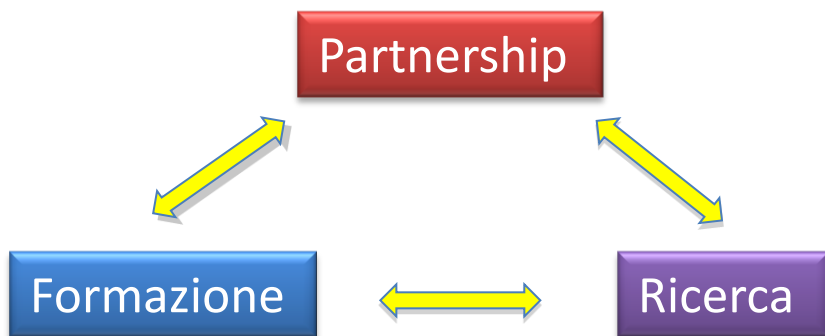


solo insieme si costruisce il futuro

Triangolo della Conoscenza



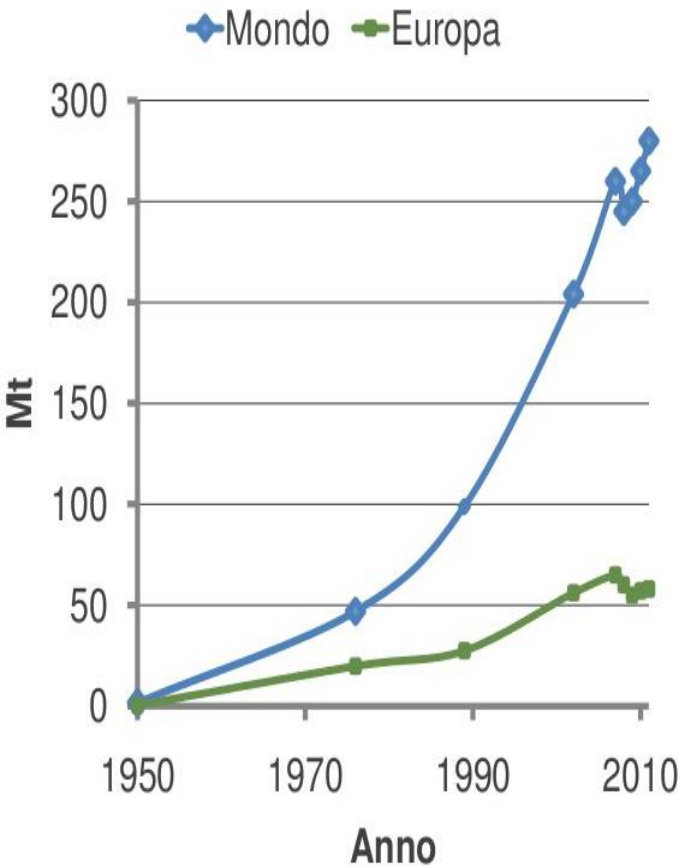
Costruzione di un successo



Solo attraverso le nuove conoscenze scientifiche si possono far girare le ruote di imprese pubbliche e private. Necessità di avere uomini e donne di scienze e tecnologia per pensare di avere una crescita economica

Vannevar Bush - 1945

La produzione mondiale di materie plastiche



- in media +8% l'anno dal 1950 ad oggi
- 4-5% dei consumi annui di petrolio

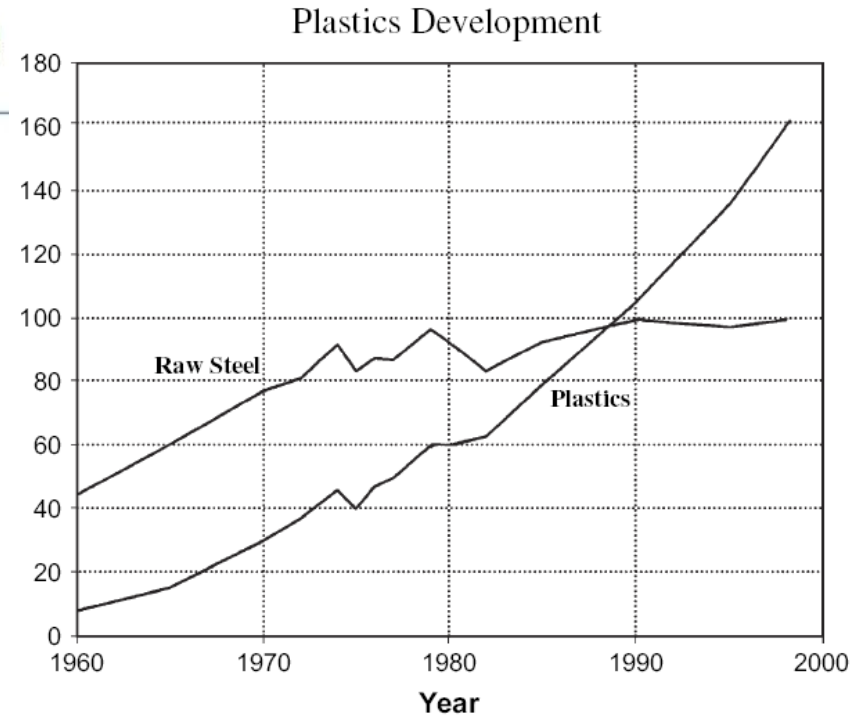


Fig. 1. Plastics production compared to steel production.

Energy consumption for production of materials and processing to articles in relation to the volume

Material	Energy consumption (kJg/cm ³)
Polyethylene (PE)	54
Polypropylene (PP)	65
Poly(vinyl chloride) (PVC)	70
Polystyrene (PS)	82
Glass	104
Steel	316
Copper	438
Aluminium	617

Plastic or Glass?

Making containers out of plastic instead of glass leads to reductions in fuel costs and emissions as well.

Glass



Plastic



	Weight		Weight	
	(oz.)	%	(oz.)	%
Mustard	9.0	64	8.0	86
Package	5.0	36	1.3	14
	14.0	100	9.3	100

71% less packaging per ounce of product

Plastic or Glass?

Peanut Butter anyone?



Glass



Plastic

Weight of the jar: 10.2 oz.

1.7 oz.

% of total weight

that's product: 64%

91%

Shipping and energy comparison: you can ship the same amount of peanut butter in 2 tractor trailers that you would need to ship in 3 tractor trailers if you use plastic packaging instead of glass

THE INTERNATIONAL PLASTICS SHOWCASE

March 23-27, 2015 –Orlando, Florida (USA)

Per i produttori di materie plastiche, i problemi che si hanno oggi possono essere superati attraverso l'uso di ancora più polimeri



Plastica e sostenibilità ambientale

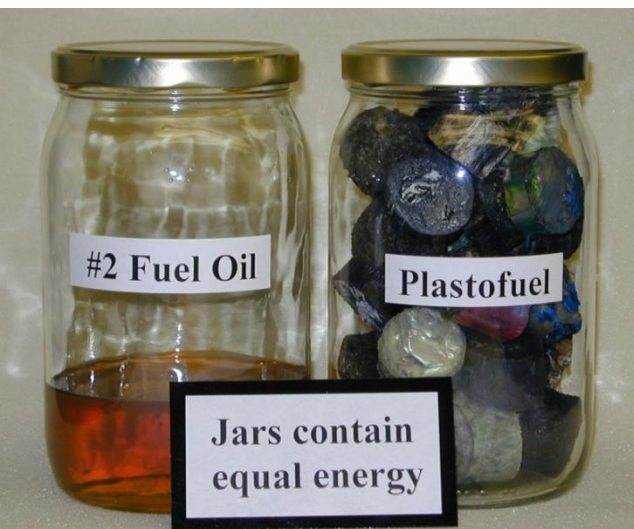


- Essere in grado di definire il concetto di sostenibilità e spiegare il suo impatto sul settore delle materie plastiche.
- Bisogna confrontare le principali iniziative del settore per cercare di raggiungere la sostenibilità.
- Necessità di essere in grado di spiegare il motivo per cui i materiali di plastica sono la scelta migliore per l'ambiente.



Plastica ed Energia

C'è un sacco di energia rinchiusa in una catena polimerica e molti considerano alcuni polimeri essere come “benzina congelata”. Invece di produrre benzina e gasolio per riscaldamento da combustibili fossili, perché non produrre polimeri, utilizzarli come tali ed infine riottenere “energia” che contengono.



Processi di recupero energia

Pirolisi: scomposizione delle molecole mediante riscaldamento sotto vuoto ottenendo una miscela di idrocarburi liquidi e gassosi simili al petrolio. La pirolisi può avvenire a bassa temperatura (450-550° C), o ad alta temperatura (650-850° C), ed il prodotto di essa può essere miscelato al petrolio grezzo e quindi tornare in ciclo.

Idrogenazione: trattamento di degradazione a base di idrogeno e calore, in cui i polimeri si trasformano in idrocarburi liquidi e vari gas olefinici (etilene, propilene, butadiene, ecc.) dai quali si può ricavare nuovamente polietilene, polipropilene, PVC, gomma sintetica.

Gassificazione: procedimento ad alta temperatura (800-1600° C) basato sul riscaldamento in mancanza di aria con cui si produce una miscela di idrogeno e ossido di carbonio che può essere utilizzata come combustibile nelle centrali, o per sintesi di prodotti chimici come il metanolo oppure può essere utile nella lavorazione di altre materie.

Chemiolisi: che lavora le singole materie dismesse con processi che le trasformano nelle materie prime di origine.

Glicolisi (o Alcolisi), Metanolisi, Ammonolisi: processi di depolimerizzazione tramite l'utilizzo rispettivamente di glicol tereftalico, di metanolo e di ammoniaca come reagenti che innescano la depolimerizzazione dei polimeri di policondensazione (PET, PA, PUR).

Applicazione industriale della termovalorizzazione

- I termovalorizzatori sono inceneritori dotati di una sezione di combustione, una di recupero di energia e una di trattamento fumi.
- Nei moderni impianti le emissioni nette di inquinamenti atmosferici sono così basse che il loro effetto sulla qualità dell'aria nelle zone circostanti è praticamente trascurabile rispetto a quello causato da molte altre comunissime sorgenti di emissione alle quali la collettività non riserva la dovuta attenzione.



Diossine emesse

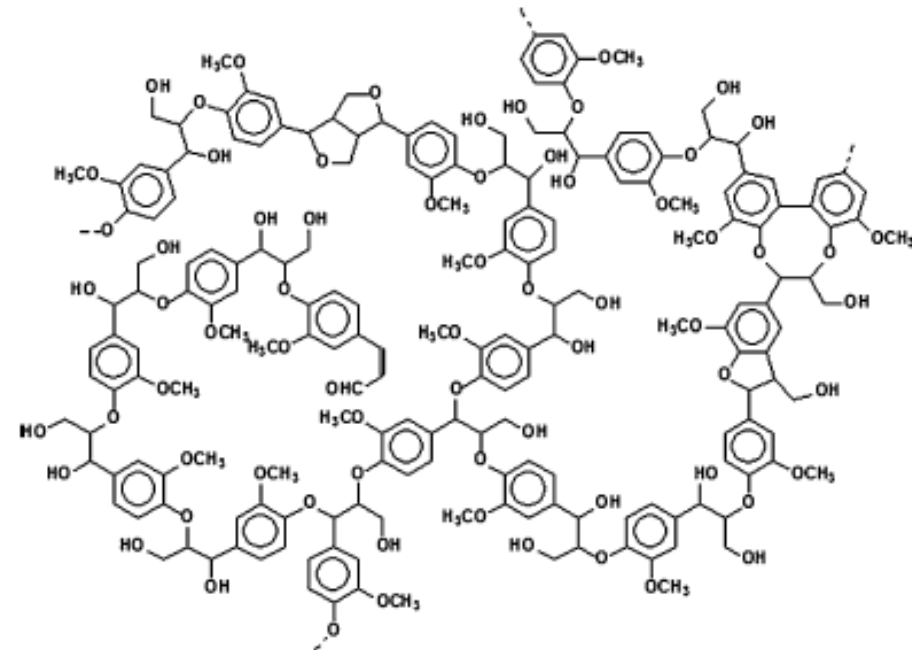
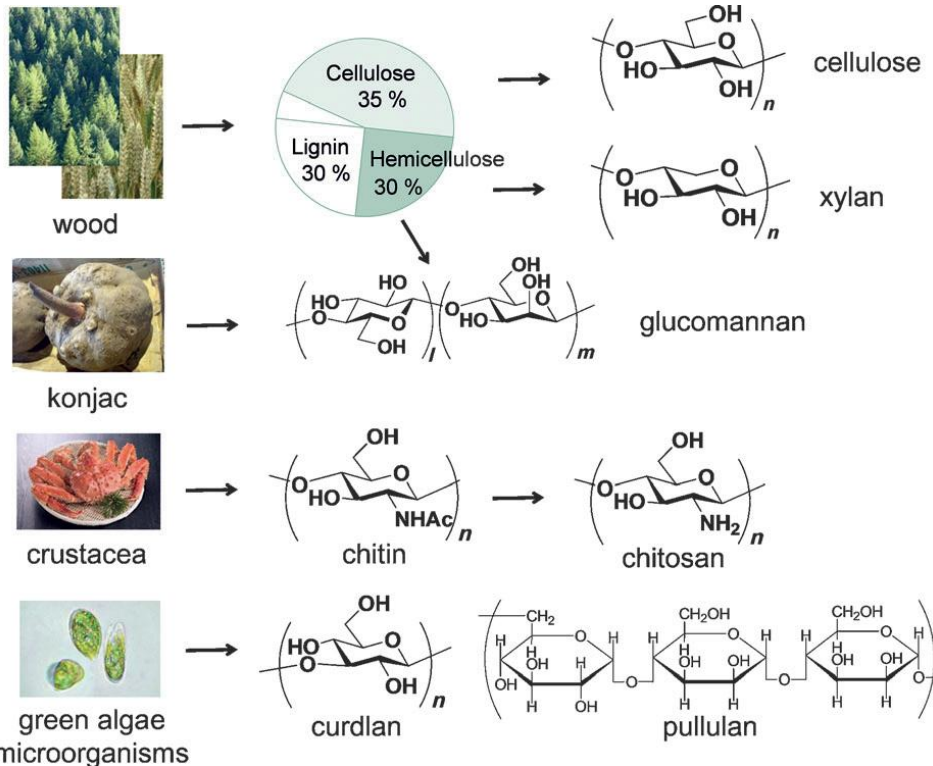
- La dose giornaliera incrementale di diossine che sarebbe assunta da un individuo ubicato nel punto di massima ricaduta delle emissioni di un termovalorizzatore è pari:
 - Al **134%** della dose assunta attraverso la **dieta alimentare**
 - A circa **8.2%** della dose assunta bevendo **un bicchiere di latte**
 - Alla dose assunta mangiando **2 g di burro**
 - Alla dose se esposto per meno di **un minuto ai fumi di barbecue**
 - Alla dose assunta fumando **una sigaretta**

Esempi di polimeri naturali



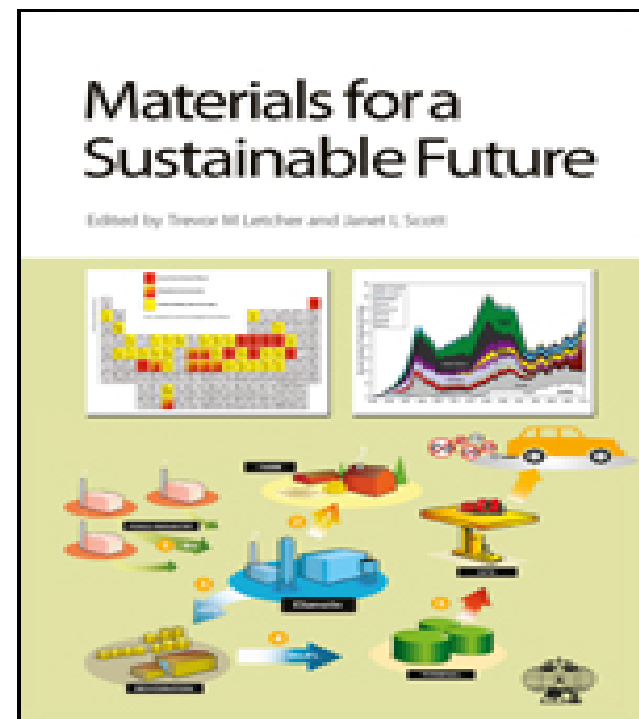
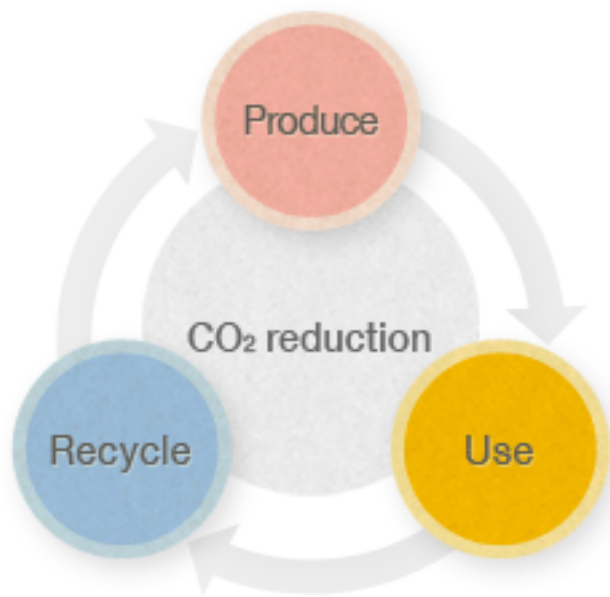
Utilizzare i biomateriali non come materia prima da trasformare, ma come nuovi materiali. Approccio up-top

Plastiche a base biologica sono definiti come materiali che sono prodotti da fonti rinnovabili di carbonio



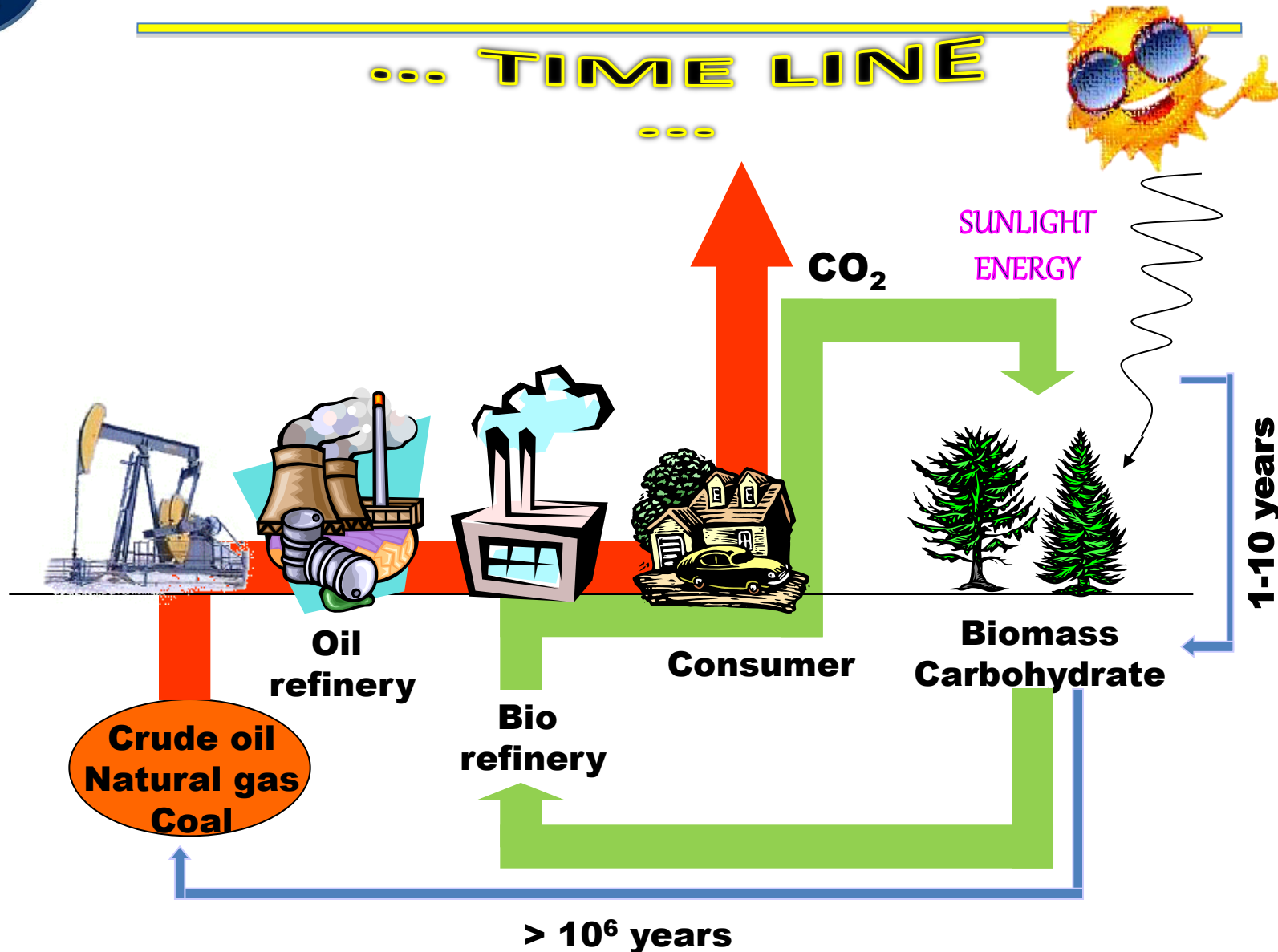
GRANDE SFIDA

Plastiche biodegradabili sintetiche a base biologica



... TIME LINE

...

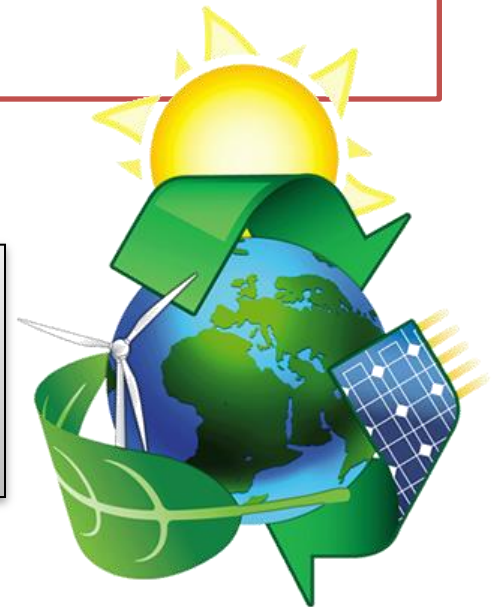


Il metodo del Carbonio-14 (C14) è un metodo di datazione radiometrica, basato sulla misura delle abbondanze relative degli isotopi di carbonio



Determinazione della
FRAZIONE BIOGENICA

«pMC» (percent modern carbon)



RISORSE FOSSILI
 $\% ^{14}\text{C} = 0$



RISORSE RINNOVABILI
 $\% ^{14}\text{C} = X$



Il **pMC** sarà dovuto alla
frazione organica proveniente
da **FONTI RINNOVABILI**

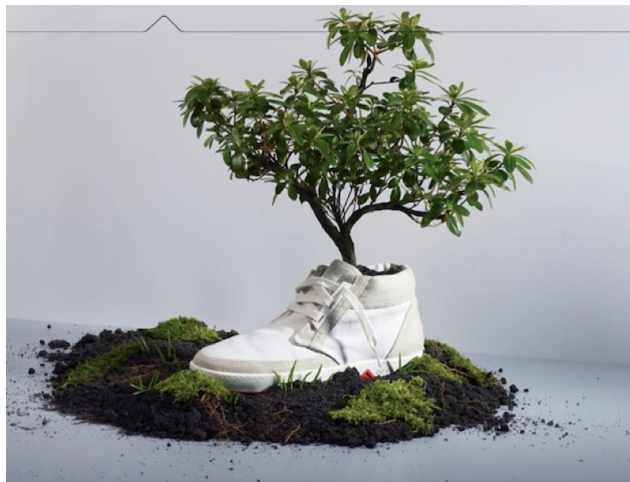
Plastica biodegradabile

Un materiale viene definito biodegradabile quando esprime la capacità di decomporsi in sali minerali, anidride carbonica e acqua grazie all'azione enzimatica dei microorganismi.

Biodegradazione di un polimero è causata dall'attività biologica, in particolare dall'azione di funghi e batteri in grado di modificare in modo irreversibile la struttura chimica del materiale.

La distinzione tra “riciclabile” e “biodegradabile” sta nel tempo di degradabilità di un materiale. Una plastica derivata dal petrolio impiega migliaia di anni a degradarsi. Un materiale “biodegradabile” viene riciclato direttamente dalla natura in un tempo molto più breve

Il termine “riciclare” significa sottoporre un oggetto ad un determinato trattamento che permette di riutilizzarlo sotto altra forma e per altri scopi. Potenzialmente tutto si può riciclare o riutilizzare se il metodo che lo rende possibile è economicamente interessante



Sono delle scarpe a basso impatto ambientale in plastica biodegradabile. La particolarità che caratterizza queste scarpe è la presenza di piccoli semi. I semi sono alloggiati nella linguetta superiore della scarpa e, una volta che le calzature hanno concluso il loro ciclo di vita, saranno pronti a germogliare. Il processo di germogliazione avverrà solo quando le scarpe avranno iniziato il processo di compostaggio e saranno immesse nel terreno.

Plastica biodegradabile

Recentemente molti prodotti vengono pubblicizzati come “plastica biodegradabile”, ma ancora è troppo bello per essere vero. Gli scienziati hanno ora scoperto che, almeno per ora, i consumatori hanno buone ragioni per dubitare di queste affermazioni.



ENVIRONMENTAL
Science & Technology

Published: February 27, 2015

Plastica con additivi destinati a promuovere la biodegradazione non si decompongono più velocemente rispetto a quelli senza di loro

Riciclaggio o biodegradabilità

Il riciclaggio e la biodegradabilità sono le due iniziative che alcuni fa hanno iniziato ad essere studiate per ottimizzare il destino della plastica.

Le due iniziative conducono a soluzioni opposte come può essere il fatto che un prodotto ottenuto con materiaile riciclato spesso è chiamato a durare molto tempo.

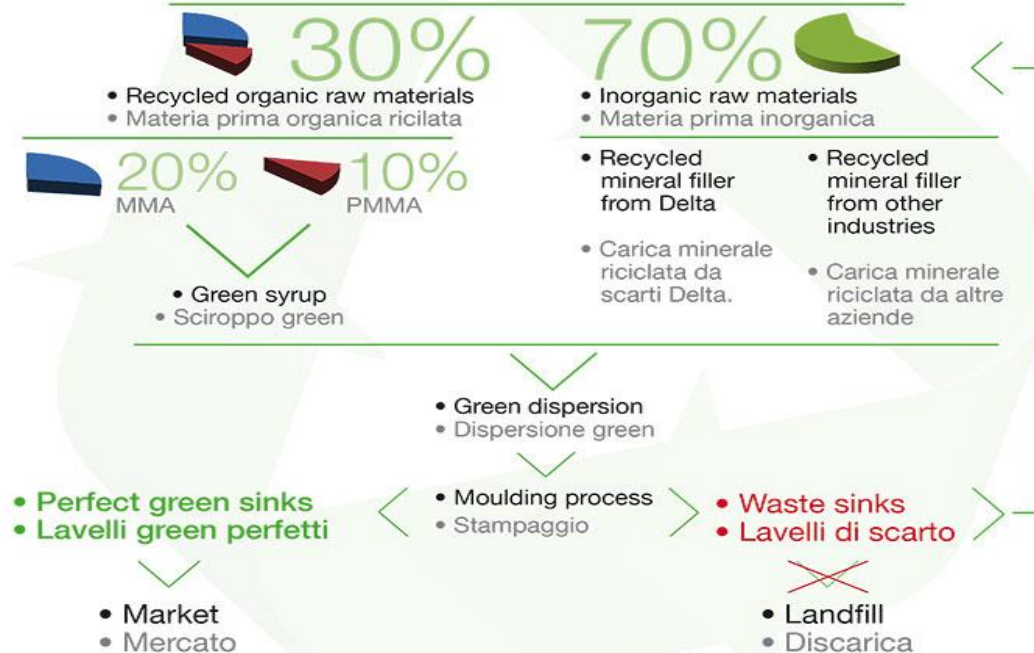
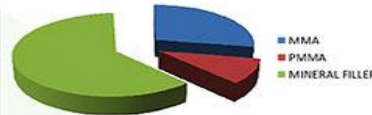


Se dei materiali biodegradabili vengono mescolati con materiali riciclati, generalmente si ha una prematura rottura del prodotto finale.

Lead Market Initiative



GREEN SINKS PRODUCTION PRODUZIONE DI LAVELLI GREEN



Scientific Collaborations:
Collaborazioni scientifiche:

Università di Camerino
Università di Brescia
Università politecnica delle Marche

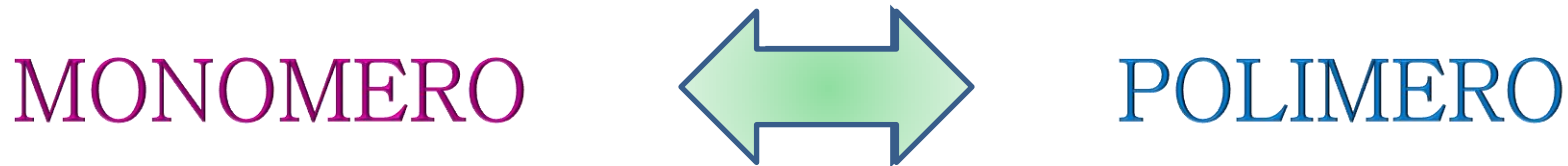
Other Collaborations/ Altre Collaborazioni:
Sasil S.p.A.

DELTA

Productive plants and
Laboratories:
Via Tambroni Armaroli, 2
62010 Montelupone (MC), Italy

Main Productive plant:
Via Grazia Deledda, 3
62010 Montecassiano (MC), Italy

Tel. +39 0733 290561
Fax +39 0733 290593



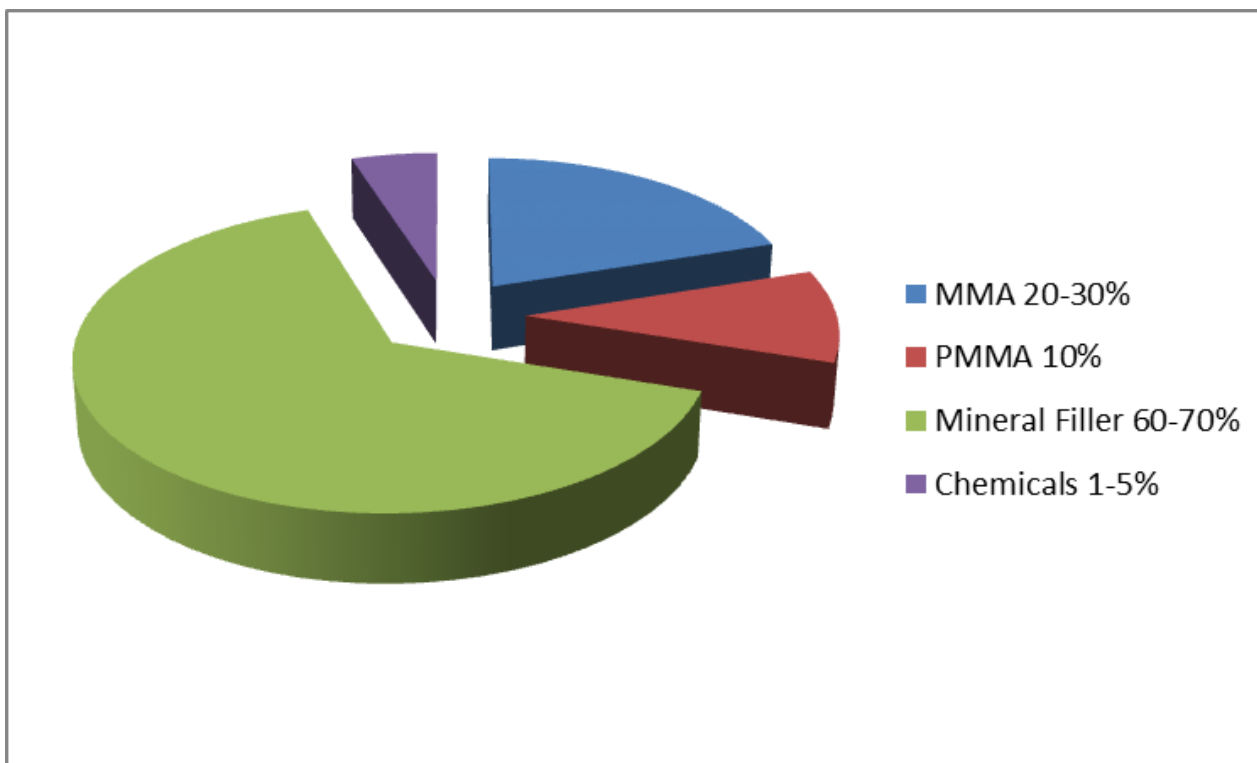
MATERIALE COMPOSITO

- ✓ **MATRICE POLIMERICA ORGANICA**
- ✓ **CARICHE RINFORZANTI**
- ✓ **PLASTIFICANTI E DILUENTI**
- ✓ **ANTIOSSIDANTI E ANTIOZONO**
- ✓ **AGENTI VULCANIZZANTI**

Materiali Compositi

che derivano dalla combinazione di almeno due componenti chimicamente diversi, la cui coesistenza genera proprietà e caratteristiche non riscontrabili nei singoli componenti.

FRAZIONE ORGANICA  **FRAZIONE INORGANICA**



MMA e PMMA riciclati sono già ben noti e stati utilizzati.

L'introduzione di filler riciclato nella formulazione implica la necessità di un approccio più efficiente per renderlo compatibile con la matrice organica ed avere manufatti con proprietà analoghi se non migliori

La dispersione di nanoparticelle di TiO_2 in matrici polimeriche permette di ottenere superfici con proprietà self-cleaning

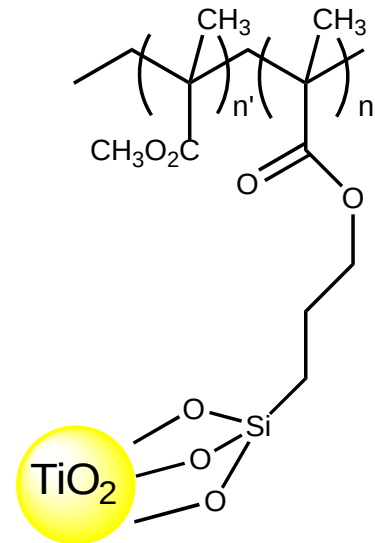
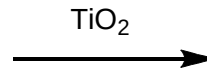
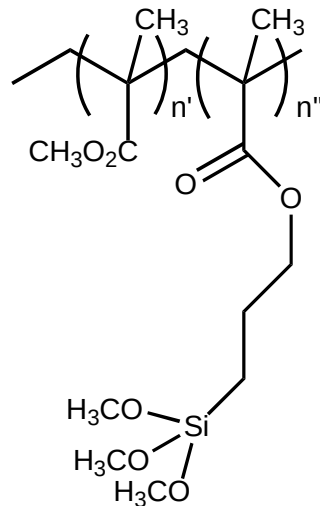
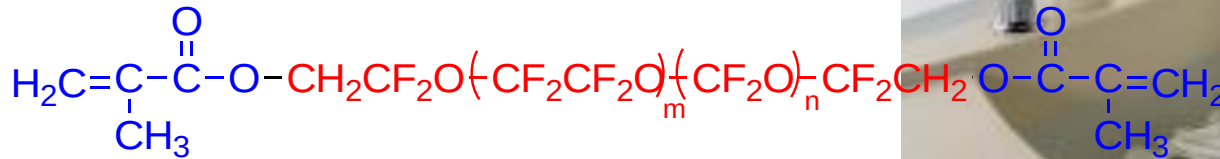


Eccellenti risultati sono stati ottenuti dalla combinazione di compositi a base di polimetilmetacrilato e nanoparticelle di TiO_2 fotocatalitico

L'acqua scivola facilmente senza formare la goccia portandosi via i contaminanti organici. La rimozione di quest'ultimi è facilitata dal fatto che a contatto con la superficie si degradano fotocataliticamente

Una delle maggiori limitazioni del TiO_2 come fotocatalizzatore è la scarsa risposta alla luce del visibile. Studi sono indirizzati a modificare la superficie per avere materiali attivi alla luce solare

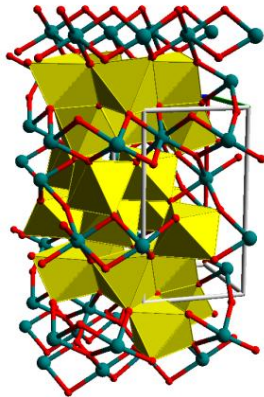
Easy to Clean



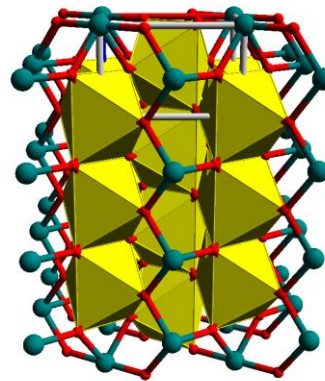
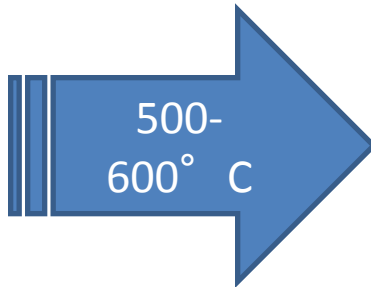
POR MARCHE 2007-2013 – Intervento 1.1.1.04.02 – Bando 2012 - Graduatoria dei progetti esecutivi approvata con DDPF 41/IRE del 15.05.2013

TiO₂: EFFETTO FOTOCATALITICO

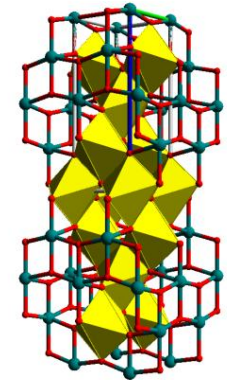
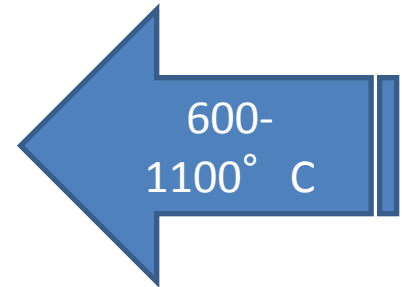
Solido cristallino ionico



Brookite



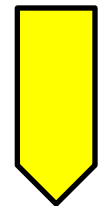
Rutilo



Anatasio

- Alta Densità di Potenza
- Basso Costo
- Non-tossicità

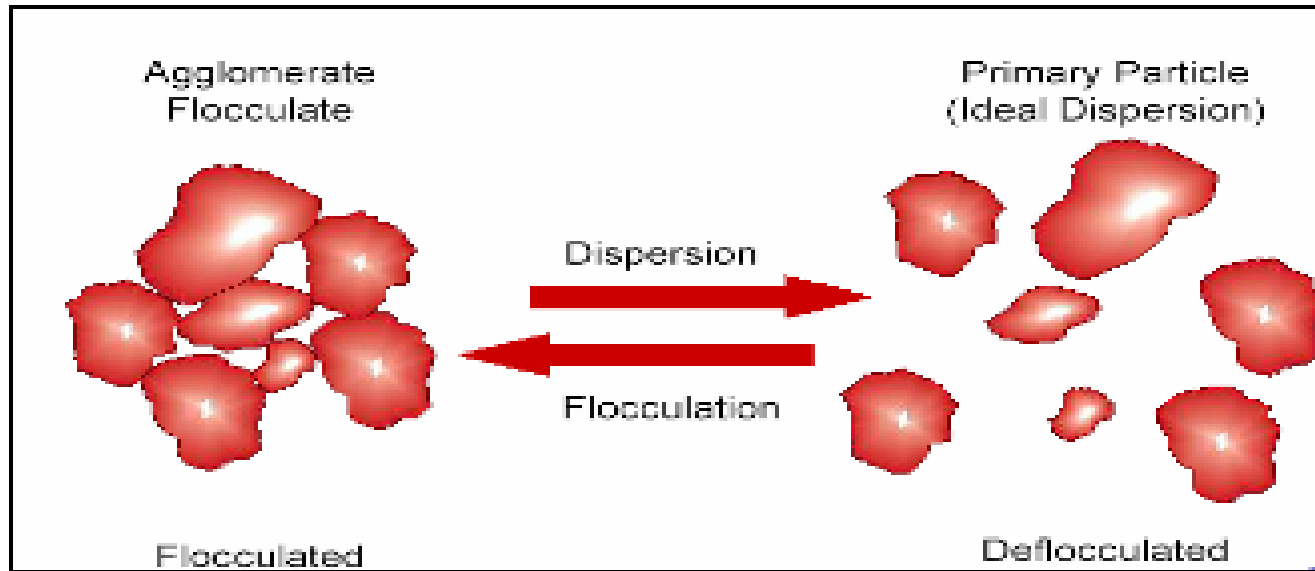
Semiconduttori di tipo *n*



Fra le strutture polimorfiche del TiO₂, anatasio e rutilo vengono considerate le più efficienti.

Le prestazioni elettrochimiche del TiO₂ dipendono fortemente dalla morfologia e dalle dimensioni delle particelle.

**Elevato effetto
fotocatalitico**



From *Polymer Journal* [2014, 46, 342-348](#): “Born repulsion occurs, an energy minimum V_{pmin} is obtained, and dense aggregation results. Because this aggregation is irreversible, redispersion is difficult to achieve. To stabilize particle dispersions, therefore, the ability to achieve an energy barrier (maximum value V_{pmax}) of approximately 15 kT (where k is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature) at room temperature for a distance between particles of 0.5 nm or larger becomes important...

...Considerable effort has been made to uniformly disperse nanoparticles of oxide in a matrix such as PMMA because they are prone to agglomeration.

MATERIALE COMPOSITO



**FRAZIONE
ORGANICA**



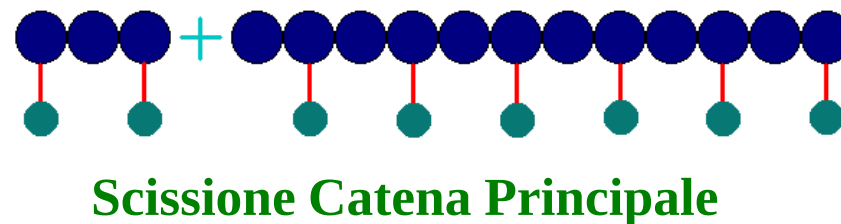
**FRAZIONE
INORGANICA**

MATRICE ORGANICA
DI VARIA NATURA

NANOPARTICELLE

Diverse tecnologie sono state sviluppate come il riciclaggio meccanico, riciclaggio termico e riciclaggio chimico. La ricerca continua per lo sviluppo di nuovi compositi meglio riciclabili e di tecnologie che contribuiranno allo sviluppo sostenibile del settore dei materiali compositi

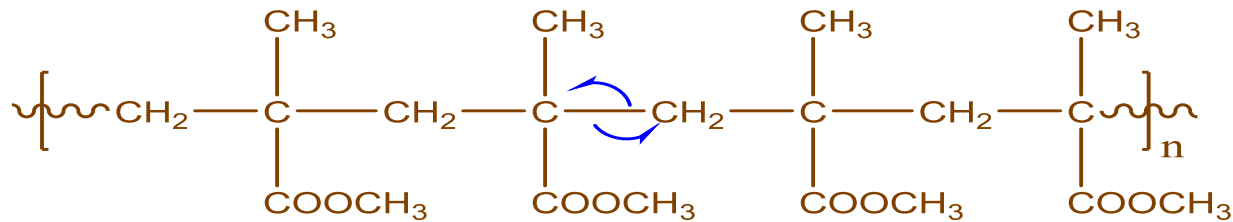
- Riciclaggio Meccanico
- Riciclaggio Chimico
- Riciclaggio Termico



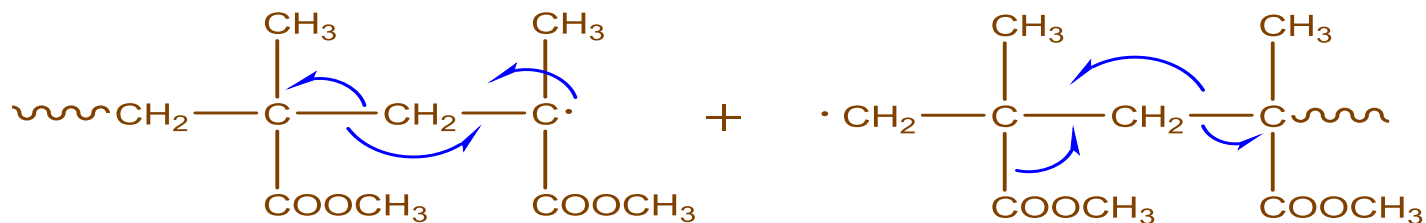
Degradazione termica del PMMA mediante pirolisi

- ✓ Nel range di temperatura 350-400° C, la degradazione casuale di PMMA è avviata da una scissione omolitica di un gruppo laterale metossicarbonil e successivamente ha luogo la scissione della catena principale.
- ✓ A temperature superiori ai 400° C inizia un processo di scissione omolitica di primo ordine nella parte terminale della catena con conseguente propagazione della reazione di depolimerizzazione.

Macromolecules 1991, 24, 3304-3309

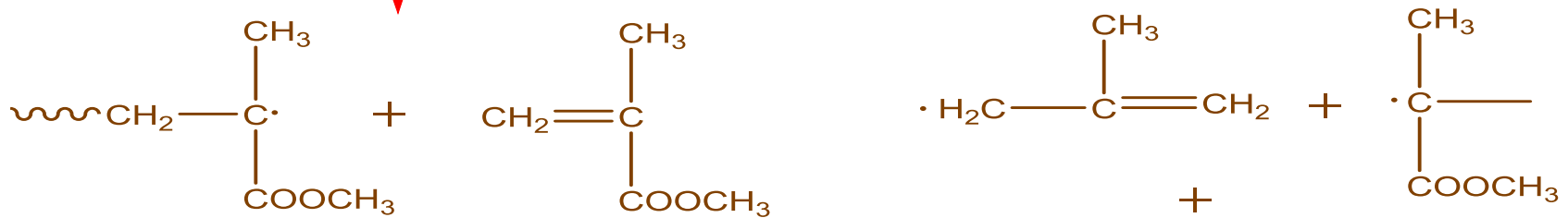


Homolytic Bond Dissociation



Tertiary Alkyl Radical

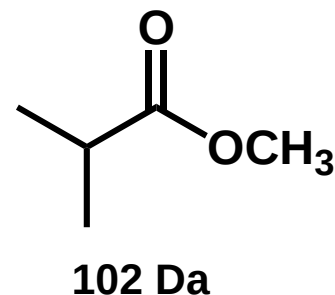
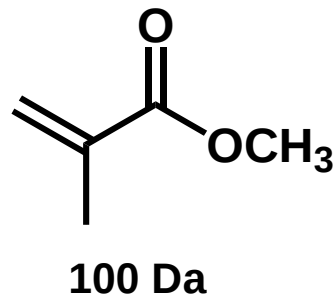
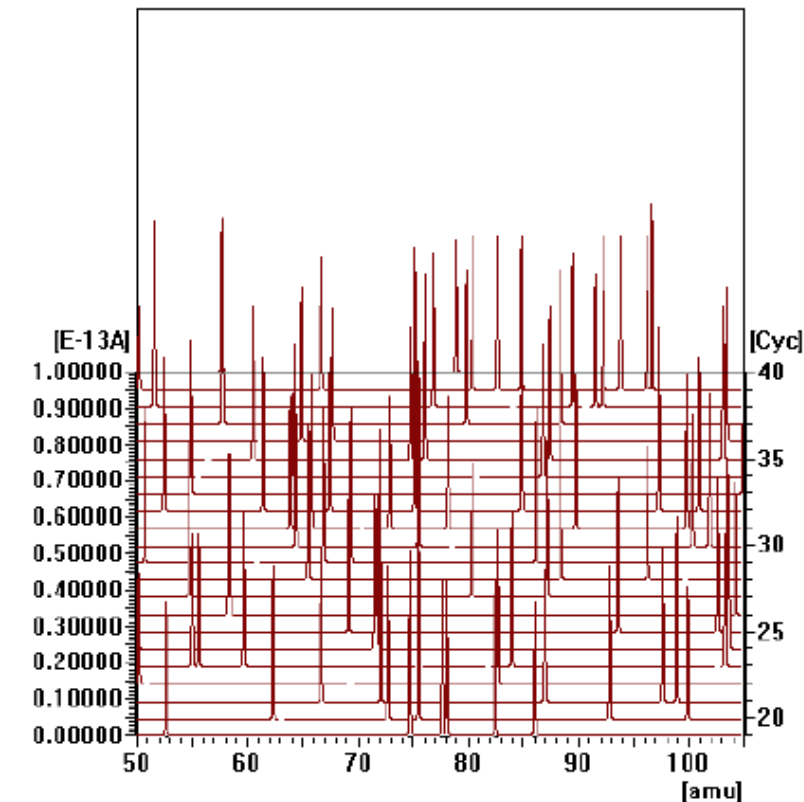
Fragmentation



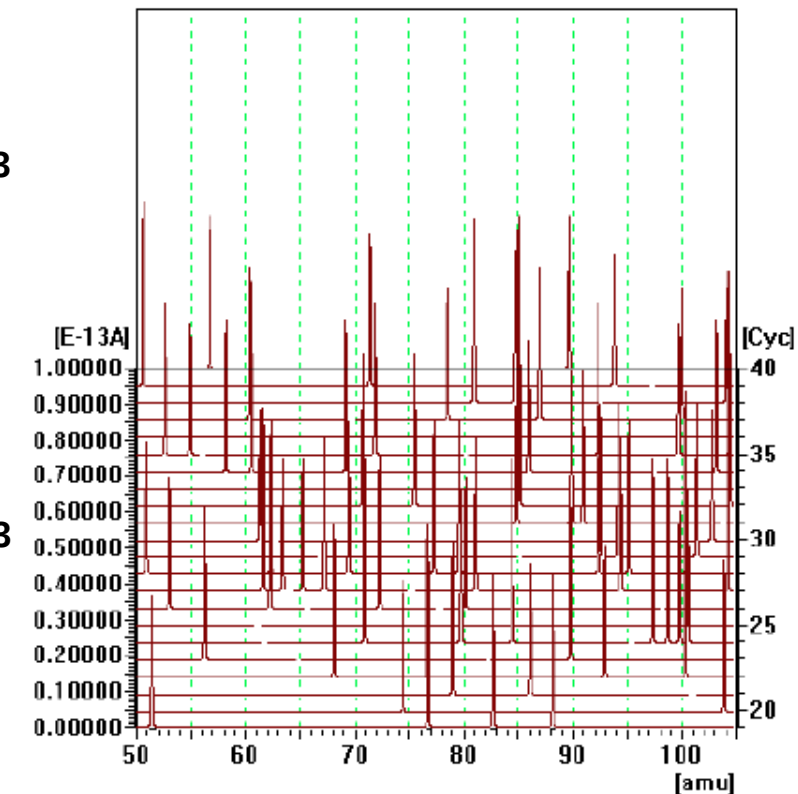
CO, CO₂, CH₃·, CH₃O·

Pyrolyzer coupled to GC-MS

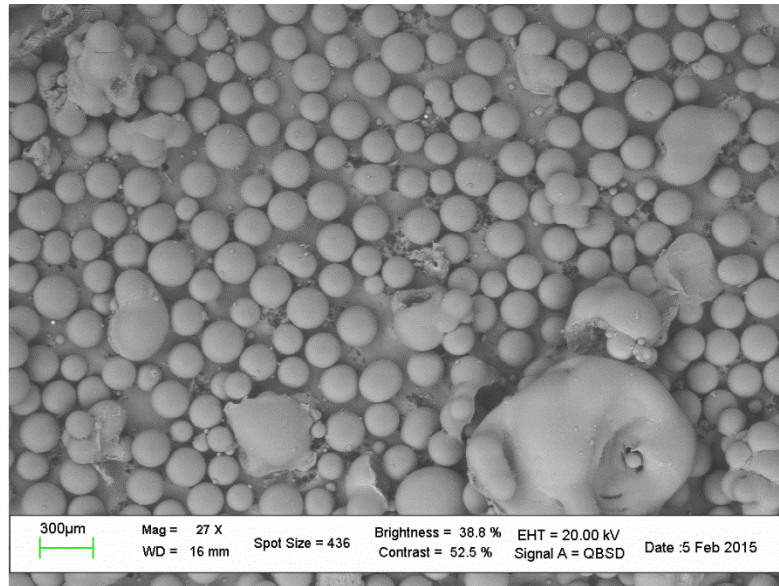
[D3] Display Saved Values < Ig920.sac >
File Display Select Setup Function Special Info
Scan #2



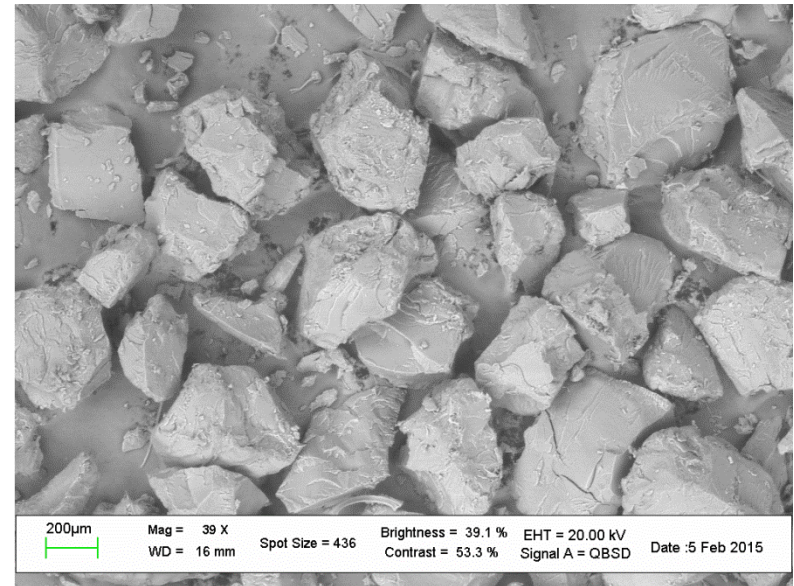
[D2] Display Saved Values < xp125.sac >
File Display Select Setup Function Special Info
Scan #2



Risultati SEM



Pure Mol. W. 130000



Recycled Mol. W. 125000

Spectrum	In stats.	Mg	Al	S	Ca	Cu	Br	Total
xp 125 ric	Yes		56.5	0.9		12.8	29.7	100.0
Ig920 verg	Yes	1.5	0.7	0.1	95.3	0.7	1.6	100.0

Ringraziamenti



Prof. Roberto Ballini
Prof. Marino Petrini
Prof. Alessandro Palmieri
Dr.ssa Cristina Cimorelli
Dr.ssa Serena Gabrielli
Dr.ssa Margherita Mari
Dr. Matteo Di Nicola
Dr. Chirag B. Godiya



Ing. Sandro Bertini
Ing. Bugiolacchio Antonio
Dr.ssa Maria Savina Pianesi
Dr. Daniele Latino
Dr.ssa Elena Patrignani
Dr.ssa Cristiana Zepponi
Sig. Samuele Rossini



Prof. Michele Germani

Storia vincente di Delta ed Unicam che lavorano insieme



I risultati di successo
presentati sono il frutto di
un programma di
collaborazione basato sulla
fiducia e comprensione
reciproca

Logic will get you from A to B
Imagination will take you anywhere

Craziness is doing the same thing,
and to expect different results

Storia vincente di Delta ed Unicam che lavorano insieme



I risultati di successo
presentati sono il frutto di
un programma di
collaborazione basato sulla
fiducia e comprensione
reciproca

Grazie per
l'attenzione

Logic will get you from A to B
Imagination will take you anywhere

Craziness is doing the same thing,
and to expect different results