

**PLS 2015-2016**  
**Scienza dei Materiali, sede di**  
**Torino**

**FORMAZIONE PROFESSIONALE**  
**INSEGNANTI**

**I materiali polimerici: dalla struttura  
e proprietà al riciclo delle materie  
plastiche**  
**Parte I**

**M.P. Luda**      **8 febbraio - ore 15, aula Diagonale – Dip. Chimica via Giuria 7.**

# Traccia

- I materiali polimerici
  - Cenni su struttura e proprietà
  - Ciclo di vita dei materiali polimerici
  - Invecchiamento e degradazione dei materiali polimerici
  - Alcuni dati statistici
- Lo sviluppo sostenibile
- Il riciclo dei materiali polimerici
  - Il riuso
  - Il riciclo meccanico
  - Il riciclo termico
  - L'incenerimento
  - Il riciclo dei materiali derivanti da diverse filiere (imballaggi, veicoli, apparecchiature elettriche ed elettroniche, pneumatici)

# Materiali polimerici

## Struttura-proprietà

# Materiali polimerici

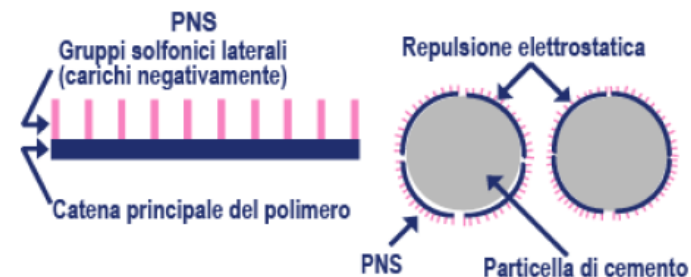
## Strutturali

- solidi fabbricati dall'uomo per costituire gli "oggetti" della vita quotidiana
- Materia con un certo grado di ordine
- Rappresentano la **maggior parte** nel totale dei materiali polimerici



## Funzionali

- Hanno il compito di impartire particolari proprietà (ottiche, adesione, conduzione...) ad un oggetto o ad una sua parte
- In genere sistemi polimerici complessi



Es: Deflocculanti per cemento

# Tipologie di materiali polimerici



Plastici  
(veramente detti)



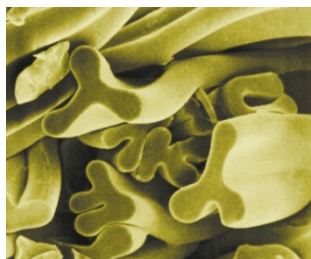
Schiume



Pitture e adesivi



Elastomeri



Fibre sintetiche

# Principali caratteristiche

**Leggerezza:**

densità bassa

Polimeri 0.9-2 g/cm<sup>3</sup>...  
Metalli 2.7(Al)- 19(Pt).....

**Deformabilità**

*\*Nei materiali strutturali la deformabilità é bassa*

modulo elastico basso

Polimeri 0.007-8 GPa...  
Metalli 15(Pb)- 500 (Os) GPa...

elongazioni elevate

Polimeri 4 - 800 %...  
Metalli 5 - 50%.....

**Isolamento termico**

conducibilità termica bassa

Polimeri  $k = 0.15-0.71 \text{ W/m}^{-1}\text{K}^{-1}$   
rame  $k = 398 \text{ W/m}^{-1}\text{K}^{-1}$

**Isolamento elettrico**

resistività elettrica alta

Polimeri  $r = 10^{13}-10^{17} \Omega\text{m}$   
Metalli  $r = 10^{-8} \Omega\text{m}$

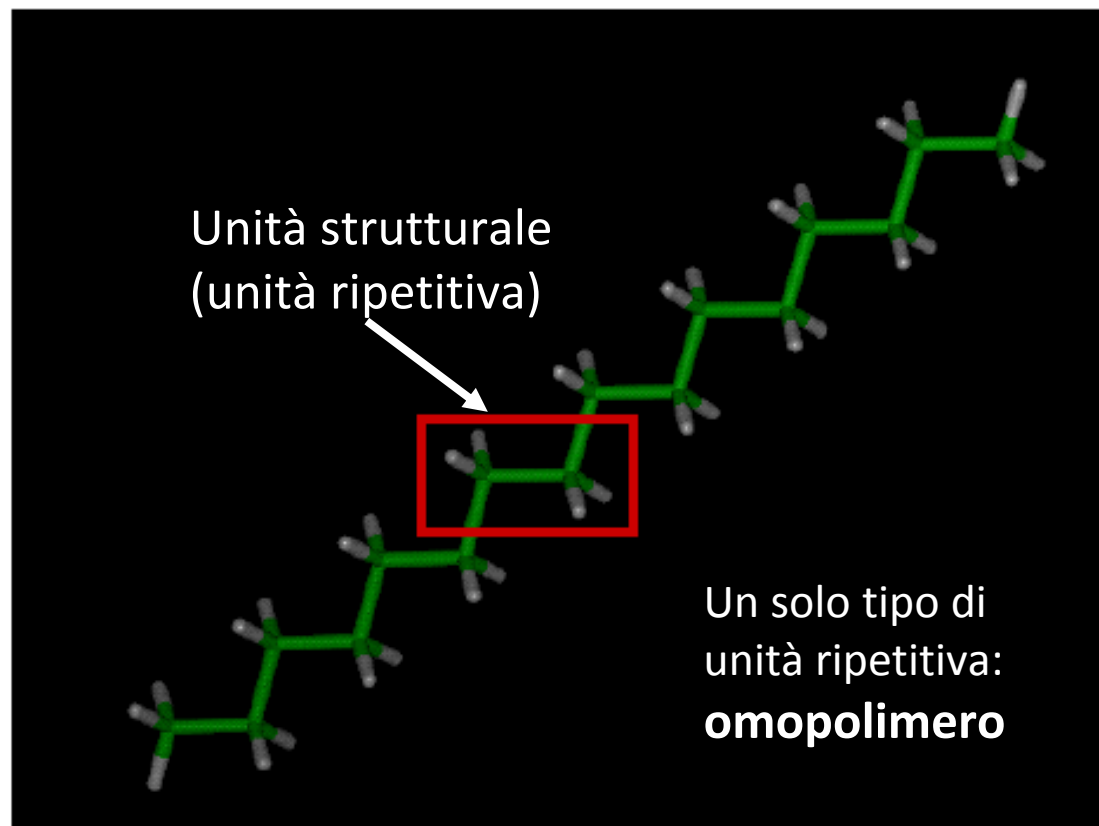
*Elevata massa molecolare*



**Materiali macromolecolari**

# Catene polimeriche: (omo)polimeri

I Polimeri sono costituiti da molecole che presentano una struttura periodica  
“Poly” + “mers” = “Many units”



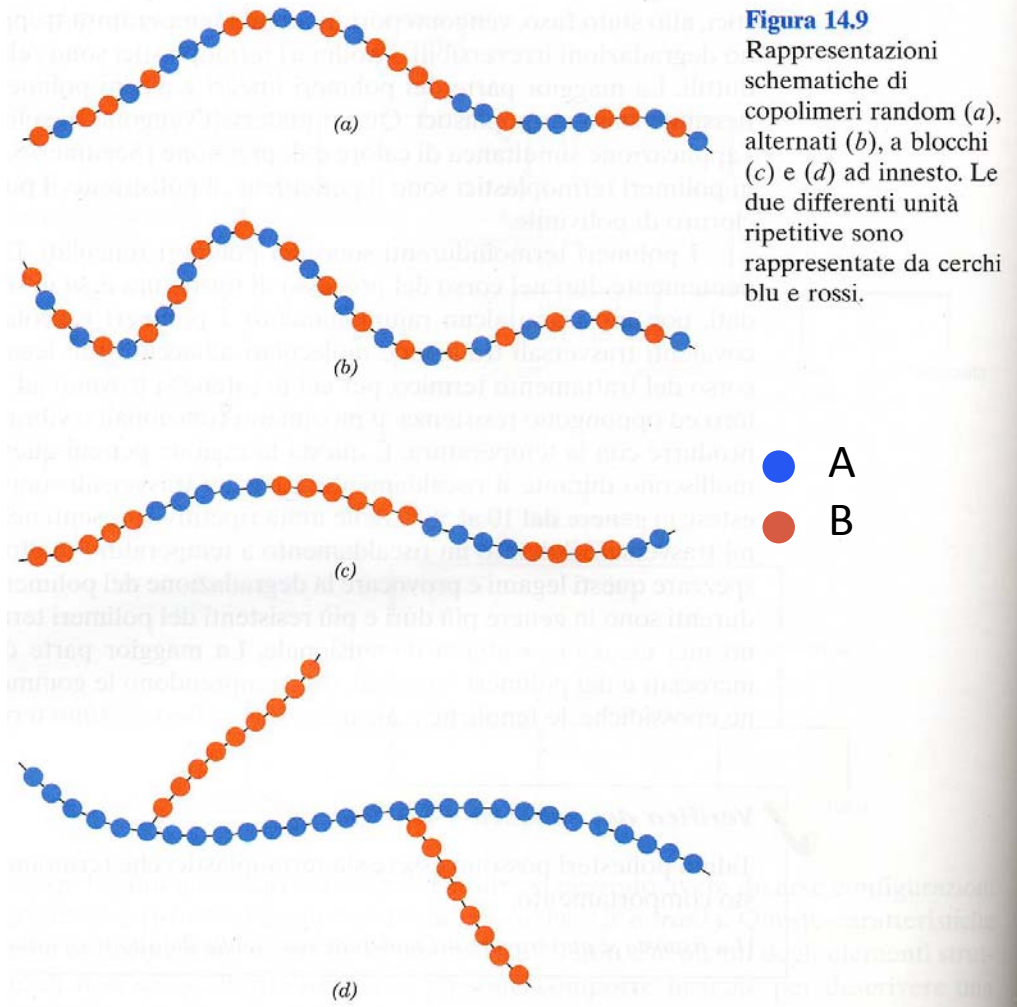
Le catene polimeriche, grazie alla libertà di rotazione attorno al legame singolo C-C della catena principale, si ritrovano prevalentemente in **conformazioni raggomitolate**

# Catene polimeriche: copolimeri

Due o più tipologie  
di unità ripetitiva:  
**copolimero**

Gradi di libertà:

- comonomeri
- composizione (% di A, % di B)
- organizzazione delle  
unità strutturali nella catena

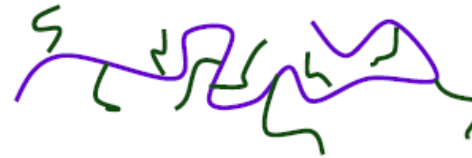




# Architetture macromolecolari



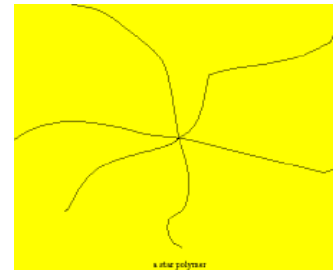
catene lineari



Sistemi “a pettine”



Catene ramificate  
(Ramificazioni lunghe e corte)

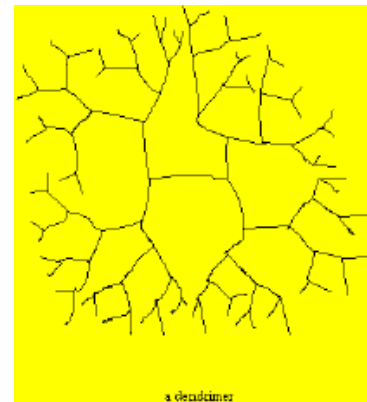


Sistemi “a stella”



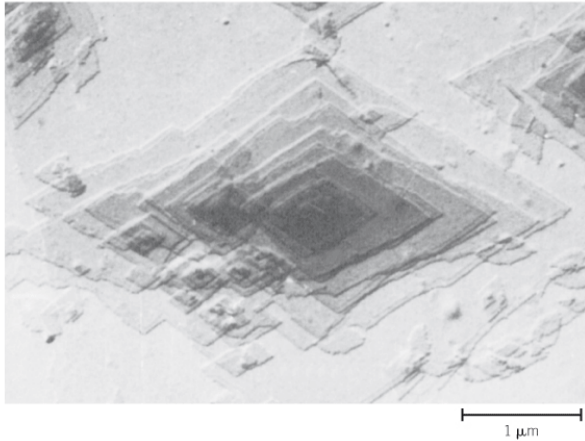
Sistemi reticolati tridimensionali: **densità di reticolazione più o meno alta.**

- gomme vulcanizzate
- polimeri termoindurenti



Dendriti

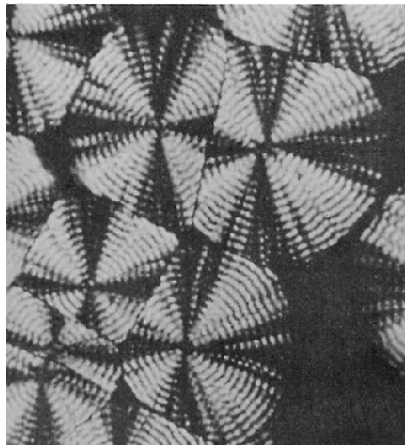
# *Morfologie: cristallinità*



Cristallo singolo di polietilene.

Cristallizzazione da soluzione

Microfotografia **SEM** di un  
cristallo (singolo)

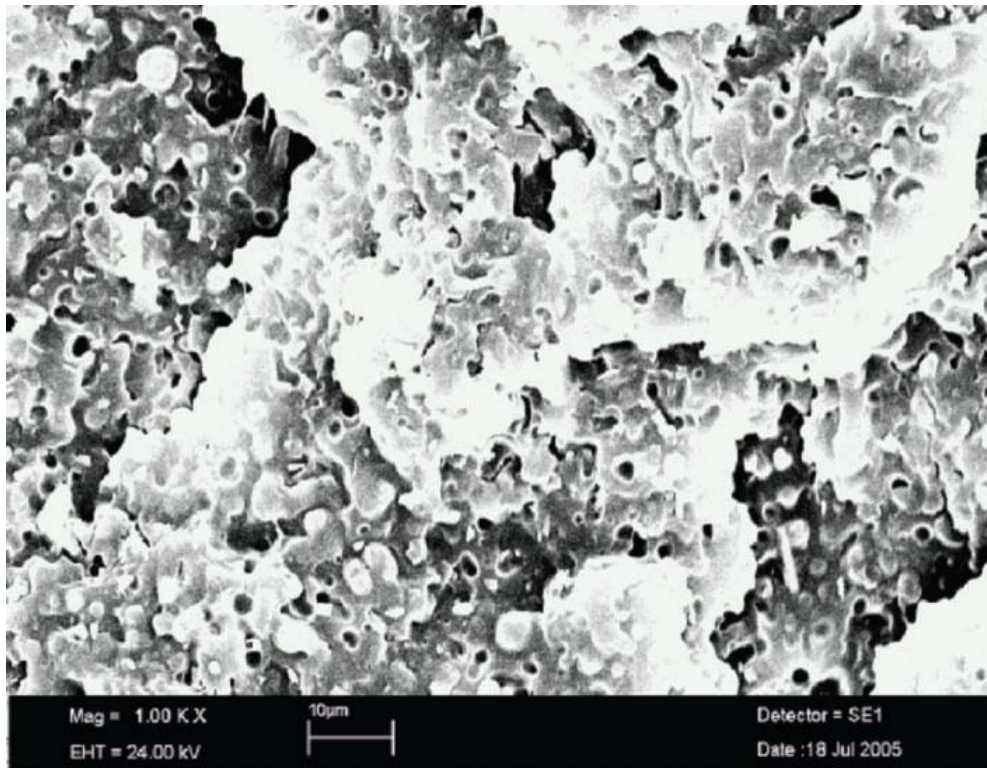


Sferuliti

Cristallizzazione dal fuso

Foto al **microscopio  
ottico con polarizzatori**

# *Morfologie: sistemi plurifasici*

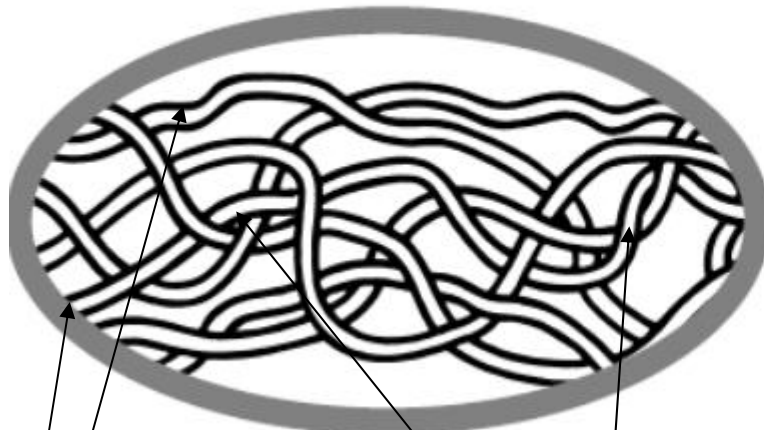


## **Paraurti**

Le buone proprietà di impatto sono dovute alla distribuzione omogenea di isole gommose all'interno di una matrice polipropilenica. E' necessaria una buona compatibilità tra la gomme e la matrice

# Categorie di materiali polimerici

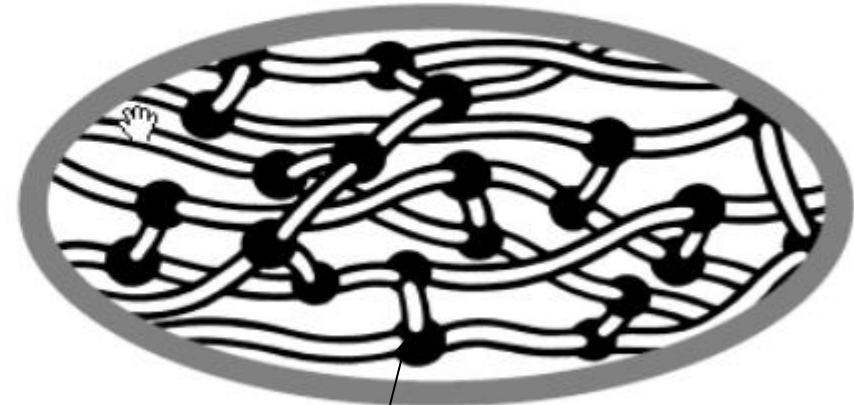
Those which soften on heating and then harden again on cooling



**termoplastici**

Catene polimeriche

Those which never soften once they have been moulded



**termoindurenti**

Legami chimici tra catene differenti (permanenti, sistema reticolato)

Attorcigliamenti tra catene differenti (non permanenti, risolvibili con applicazione di (piccoli) sforzi)

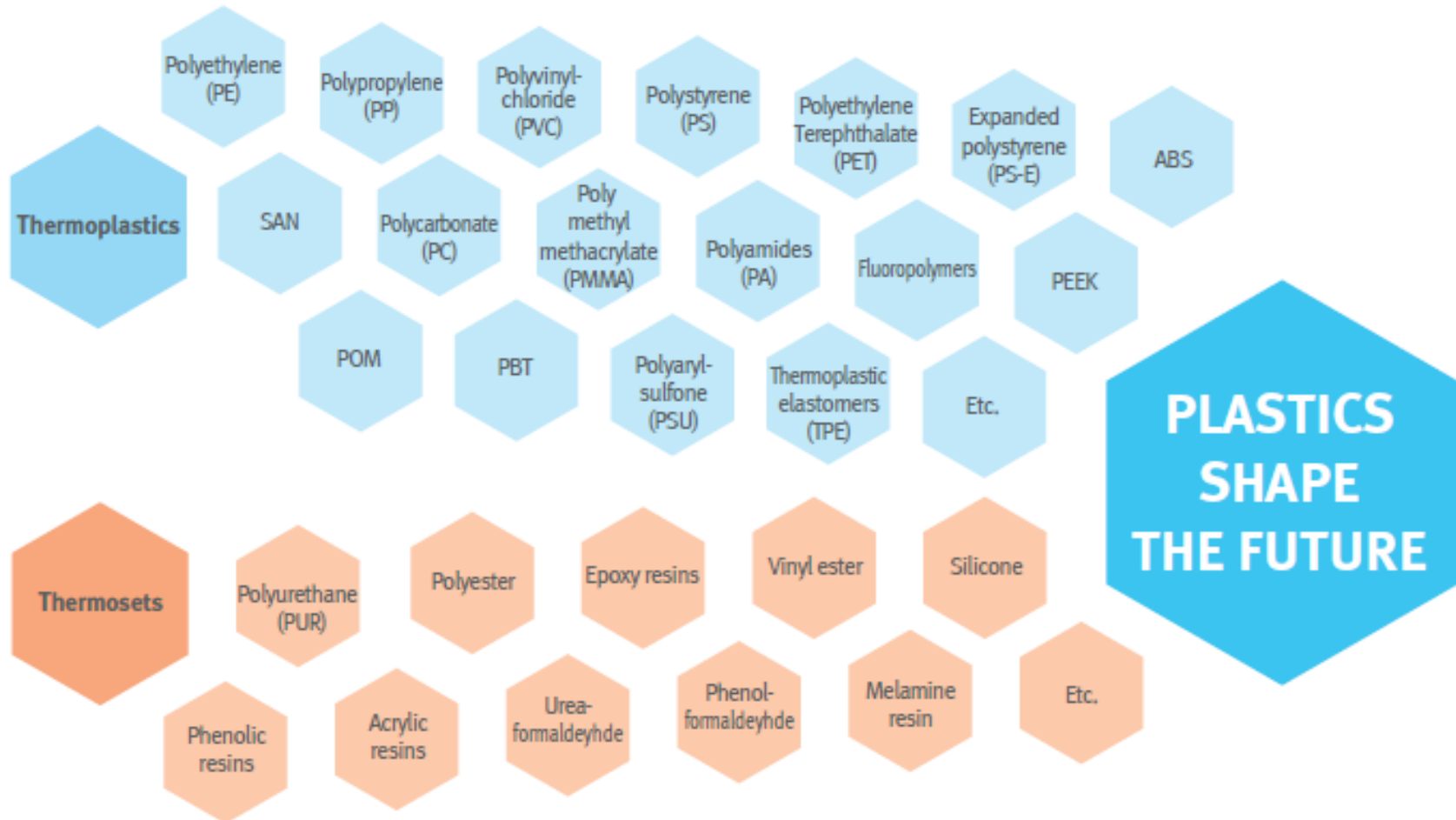
## Termoplastici

- Rappresentano circa l'80% della produzione di materiali plastici,
- Rammolliscono e fondono per effetto del calore e riprendono la loro rigidità per raffreddamento. La loro lavorazione è **reversibile**, possono essere riciclati per lavorazioni successive
- Principali termoplastici, prodotti in maggior quantità: polietilene alta densità (HDPE), polietilene bassa densità (LDPE), poli(etilene tereftalato) (PET), polipropilene (PP), poli(cloruro di vinile) (PVC) et polistirene (PS).

## Termoindurenti

- Sistemi rigidi, non fondono né rammolliscono per effetto del calore. La loro lavorazione è **irreversibile**,
- Difficili da riciclare in quanto dopo la prima lavorazione non è più possibile rilavorarli
- Principali termoindurenti: poliuretani, poliesteri insaturi, resine epossidiche e fenoliche.

## Most common materials



# *Relazioni struttura-proprietà*

- Le **proprietà meccaniche** dipendono principalmente
  - Dall'alto peso molecolare delle catene polimeriche
  - Dall'interazione tra le catene polimeriche che dipendono dalla struttura chimica delle stesse ( legami secondari: legami idrogeno, dipolo-dipolo , Van der Waals)
  - Dalla presenza di aggrovigliamenti tra le catene o dalla presenza di reticolazioni e di cristalliti
- Le **proprietà chimiche** dipendono principalmente
  - Dall'unità strutturale: alcuni polimeri sono sostanzialmente inerti (PE, PP) altri danno reazioni (PET e Nylon idrolizzano facilmente, con diminuzione del peso molecolare)
  - i polimeri subiscono processi di **invecchiamento** legato a fenomeni di ossidazione delle catene a causa dell'ossigeno atmosferico. Le proprietà (meccaniche, chimiche) cambiano in seguito a questo processo (in genere peggiorano)

# Proprietà meccaniche di polimeri amorfi e semicristallini

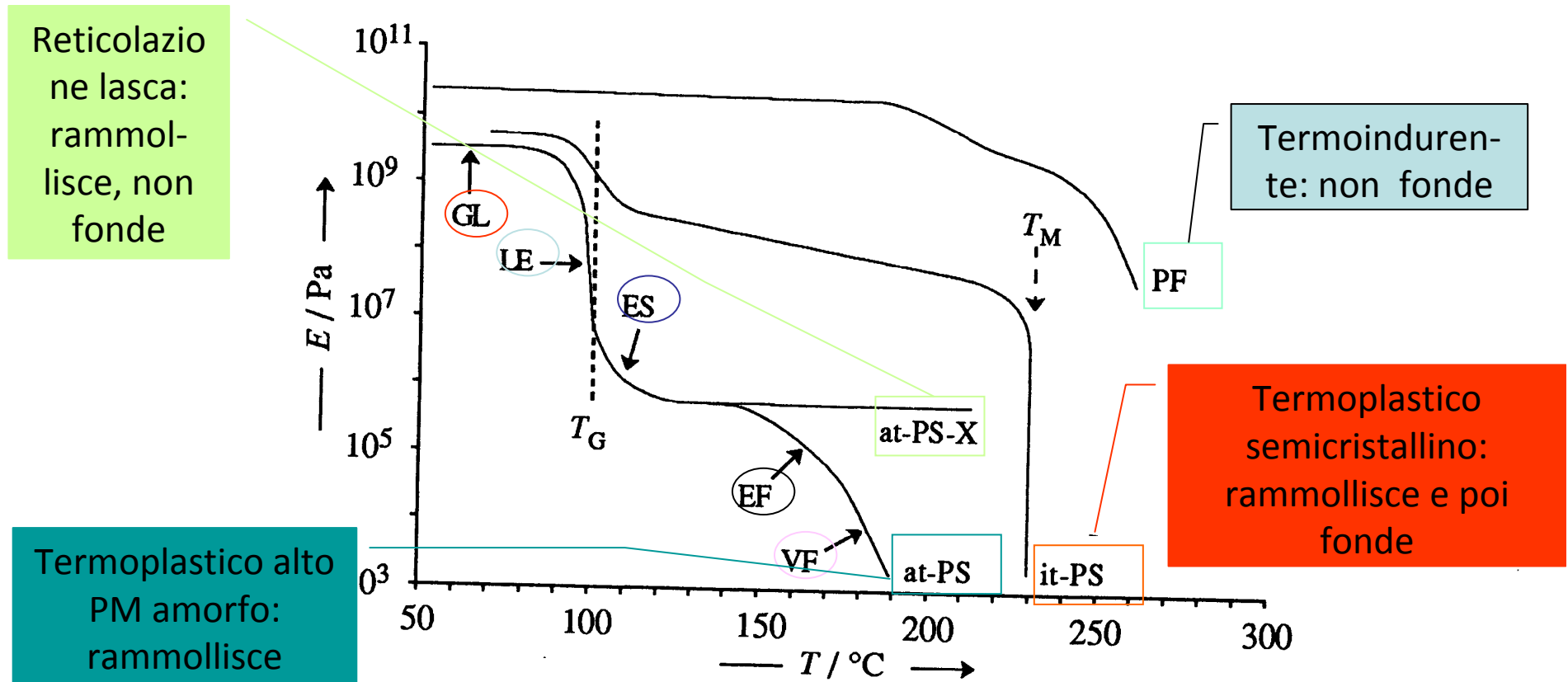


Fig. 9-7 Temperature dependence of tensile moduli,  $E$ , of an amorphous, atactic, linear, high molar mass poly(styrene) (at-PS), its slightly crosslinked product (at-PS-X), a high molar mass, semicrystalline, isotactic poly(styrene) (it-PS), and a strongly crosslinked phenol-formaldehyde thermoset (PF).  
 EF = elastomeric flow, ES = elastomeric behavior, GL = glass state, LE = leather-like behavior, VF = viscous flow.  $T_G$  = glass temperature,  $T_M$  = melting temperature.

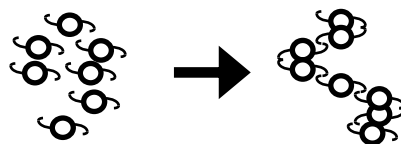


# Materiali polimerici

## Ciclo di vita

# L'origine dei sistemi polimerici

- Polimeri d'origine industriale
  - L'industria (petrolchimica) produce i monomeri che si legano l'un l'altro a formare le macromolecole. Tale processo costituisce la polimerizzazione



- Polimeri d'origine naturale
  - Gli animali e le piante producono esse stesse delle strutture macromolecolari attraverso processi biologici (cellulosa, amido, cheratina, fibroina....)
- Polimeri in cui il monomero è d'origine naturale e la polimerizzazione avviene attraverso un processo industriale
  - Poli (acido lattico), poliamide 11, (bio)polietilene

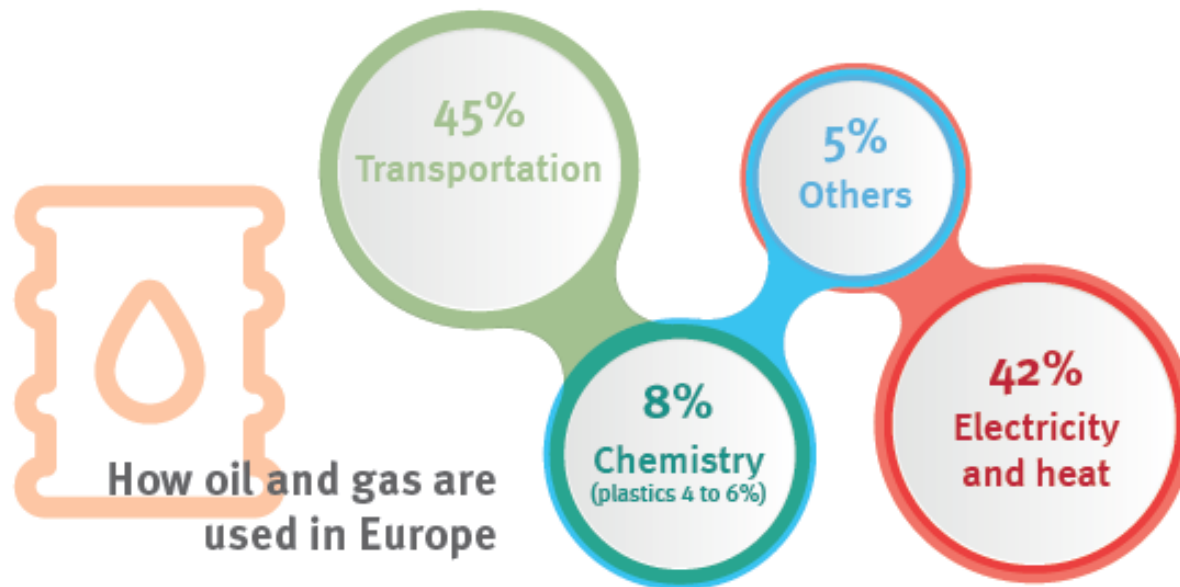
## Plastics: an efficient use of resources

Plastics are a wide family of resource efficient materials derived from organic products such as cellulose, coal, natural gas, salt and, of course, crude oil.

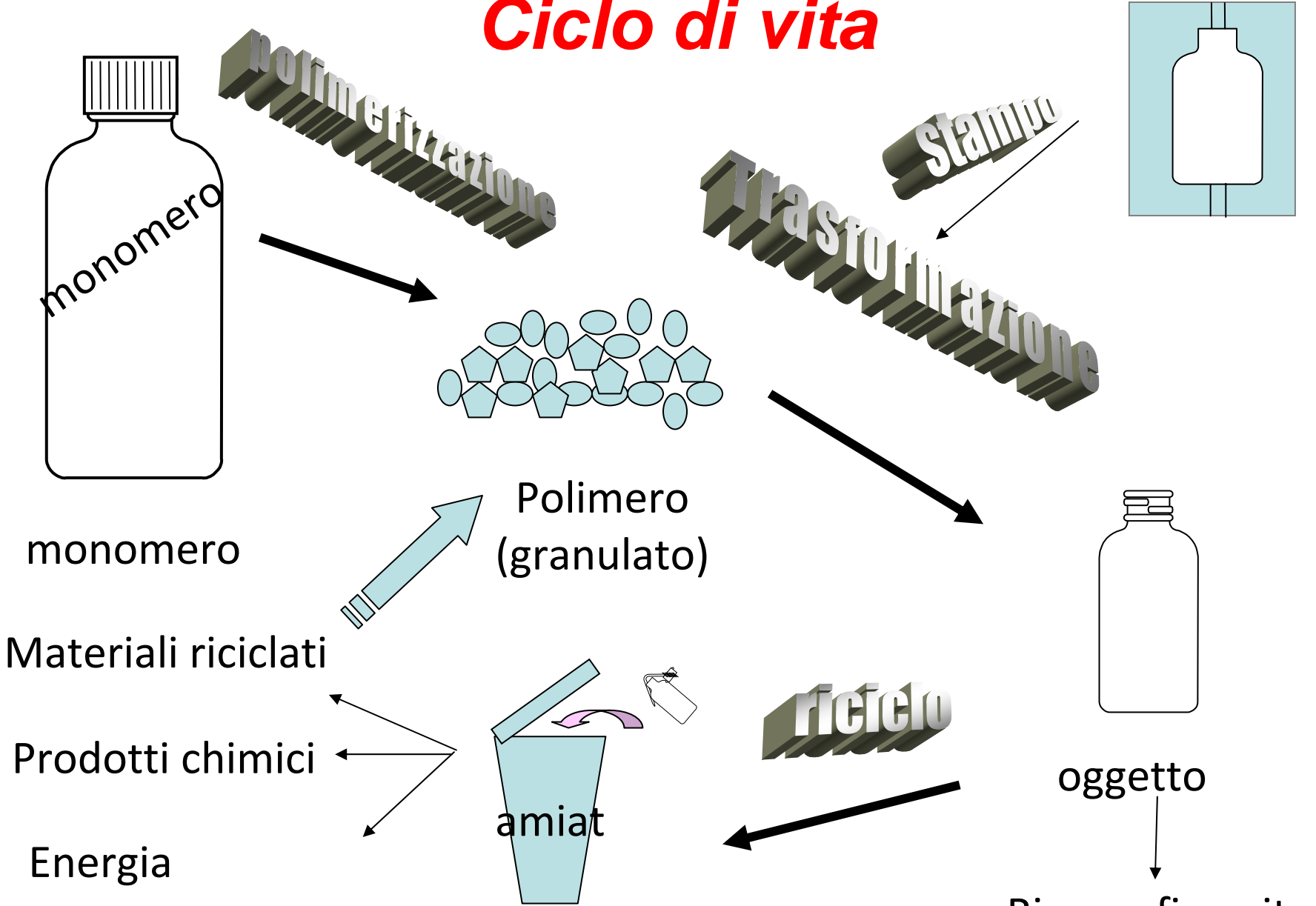
The new members of this wide family are “bio-plastics” – this term actually describes two different concepts:

- Biodegradable plastics: which are materials that are degraded by microorganisms into water, carbon dioxide (or methane) and biomass under specified conditions, and can be made from organic and/or fossil resources.
- Bio-based plastics: which are materials made from biological and renewable resources such as grains, corn, potatoes, beet sugar, sugar cane or vegetable oils.

It is important to stress that at European level only 4 to 6% of the oil and gas is used to produce plastic materials.



# Ciclo di vita



# ***I segmenti dell'industria dei materiali polimerici***

## **Fornitori di materie prime**

(forniscono le materie prime petrolchimiche e chimiche e gli additivi)

## **Produttori dei polimeri**

(polimerizzano i diversi tipi di materiali polimerici)

## **Preparatori di compound plastici**

(preparano le formulazioni delle materie plastiche mescolando polimeri e additivi in pastiglie pronte per essere processate)

## **Costruttori di macchinari per la lavorazione dei materiali polimerici**

(costruiscono i macchinari usati nell'industria)

## **Aziende di trasformazione**

(modellano le resine e i composti polimerici in prodotti finiti)

## **Distributori/utenti di prodotti polimerici**

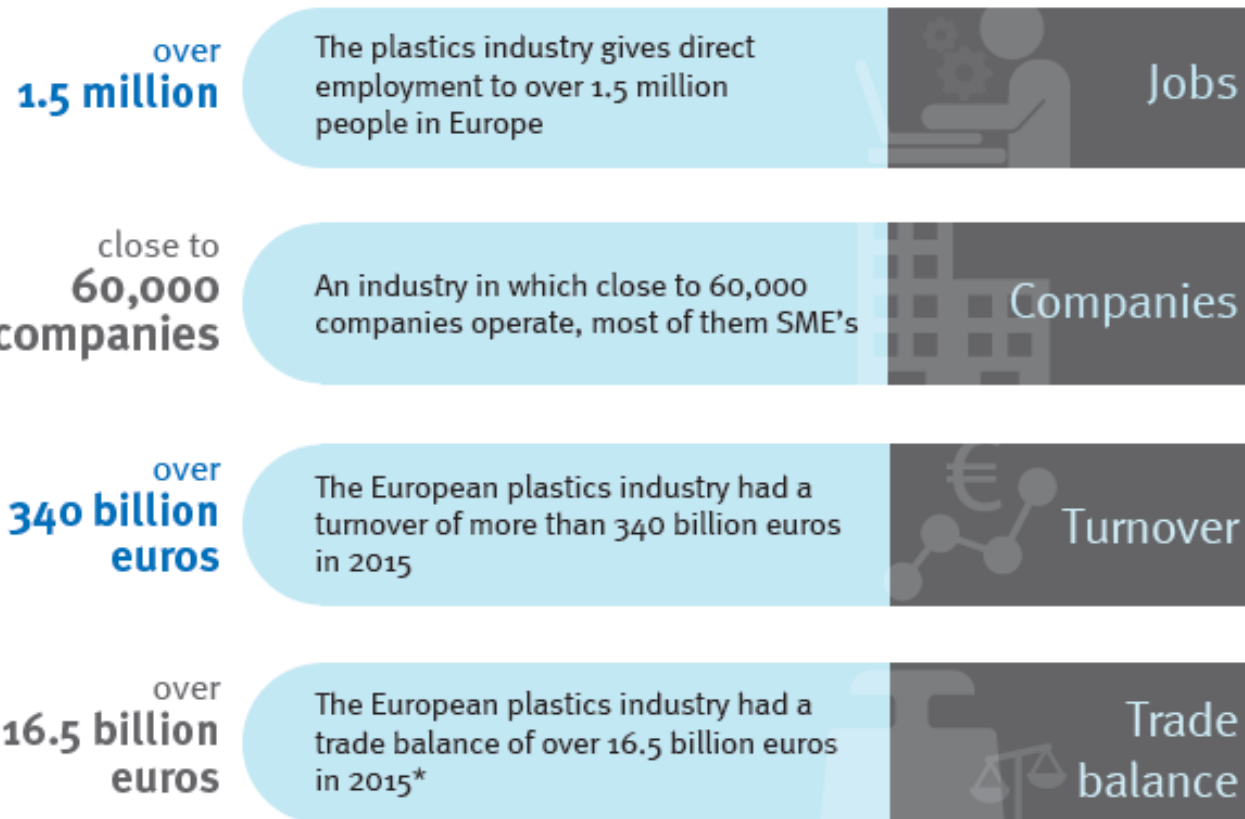
Costruttori OEM, rivenditori, ecc. che immettono i prodotti sul mercato

## **Attività dedicate ai materiali polimerici giunti a fine utilizzo**

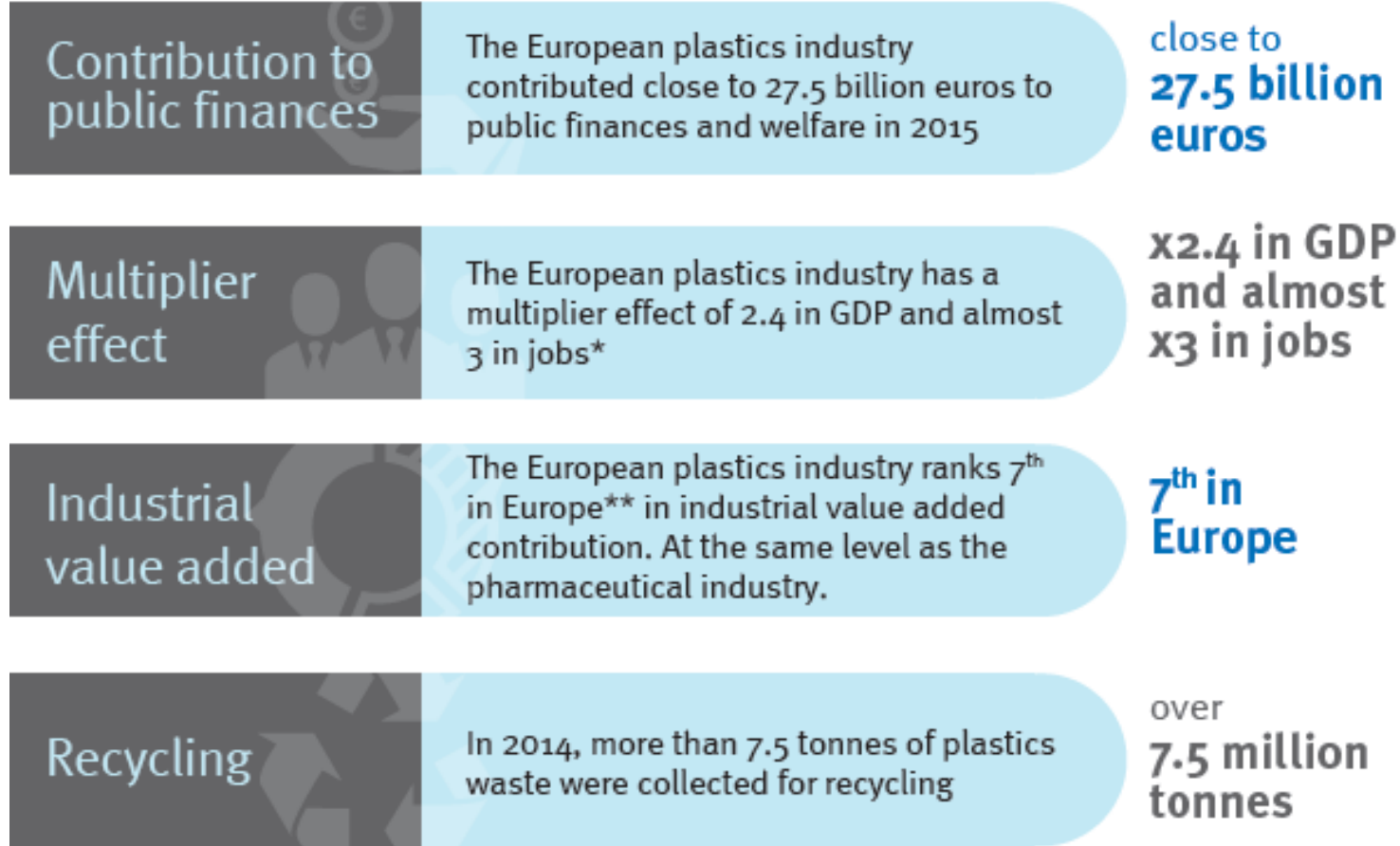
Aziende che si occupano della gestione dei rifiuti, del riciclaggio e operatori addetti al recupero dell'energia dai rifiuti

## Key figures of the European plastics industry

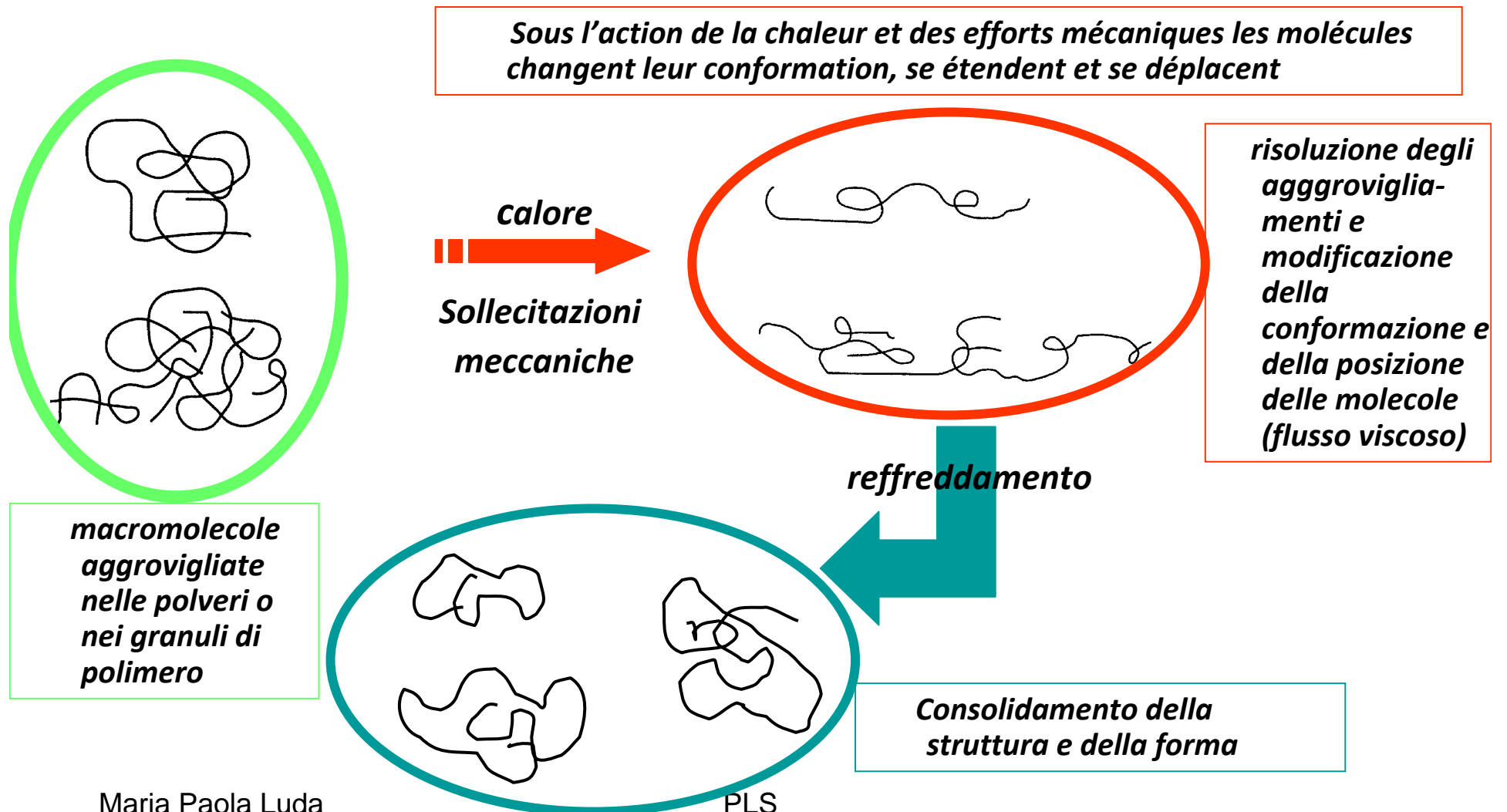
The European plastics industry includes plastics raw materials producers, plastics converters and plastics machinery manufacturers in the EU28 Member States.



\* Data including only plastics raw materials producers and plastics converters

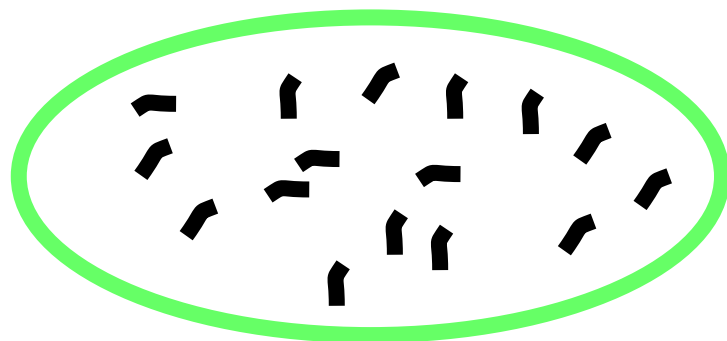


# La trasformazione dei termoplastici




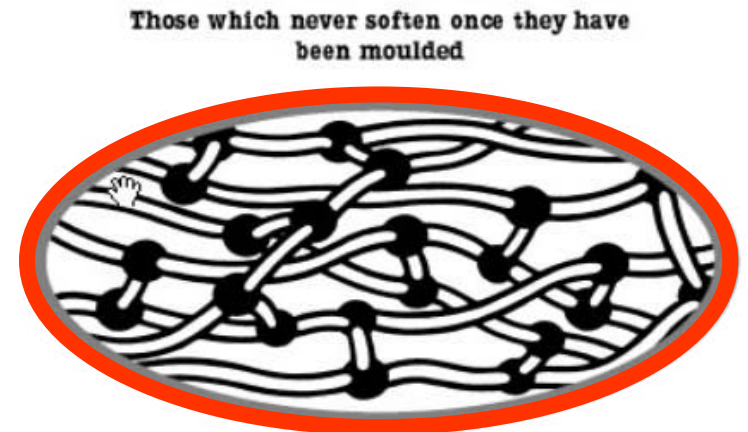


# La trasformazione dei termoindurenti



*monomeri o  
prepolimeri di  
massa  
molecolare bassa  
Liquidi o paste*

*calore*  
  
*Agenti di  
reticolazione*

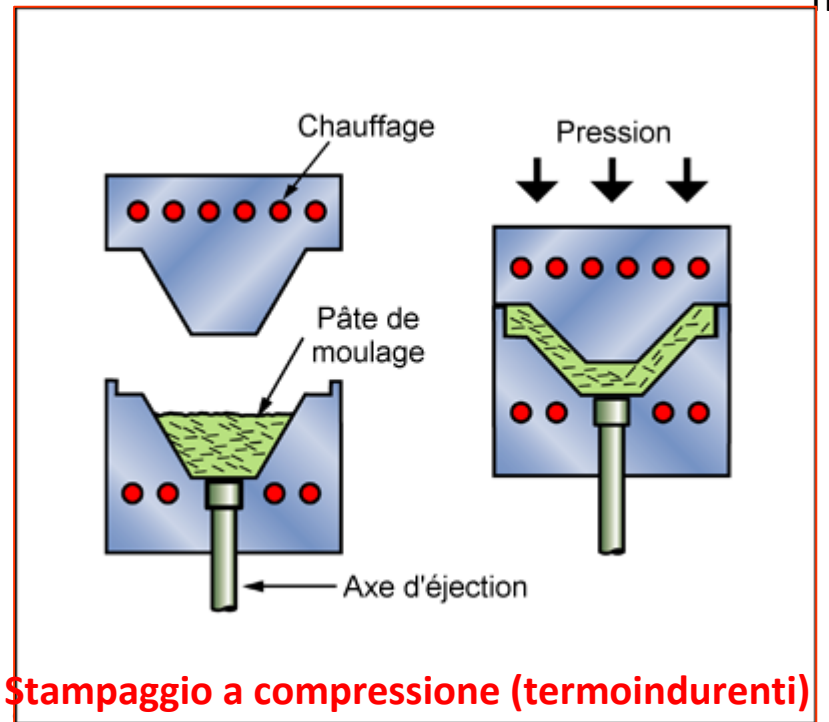
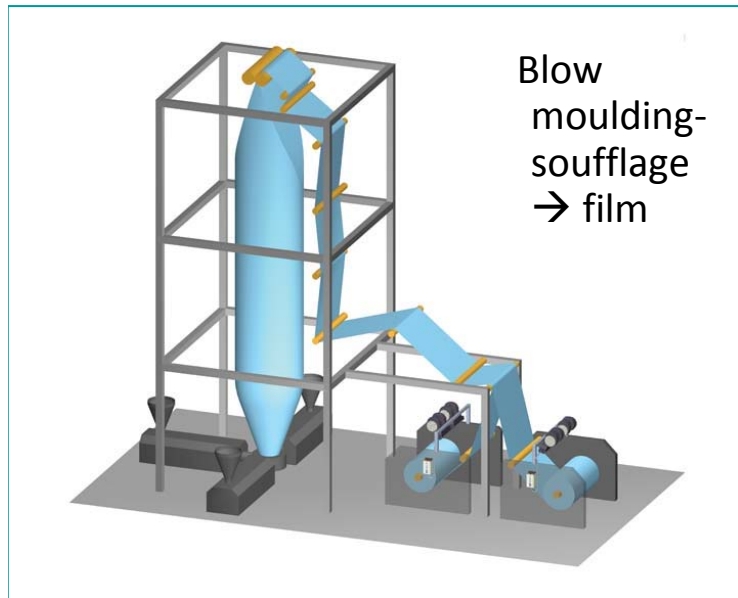
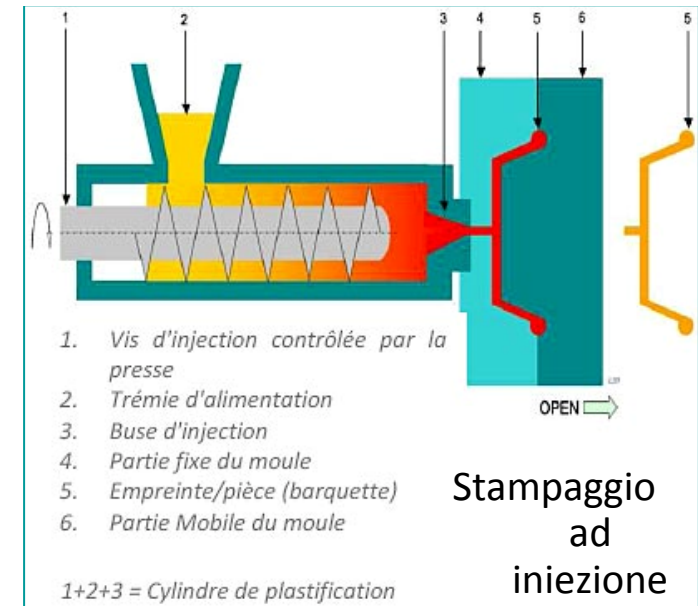
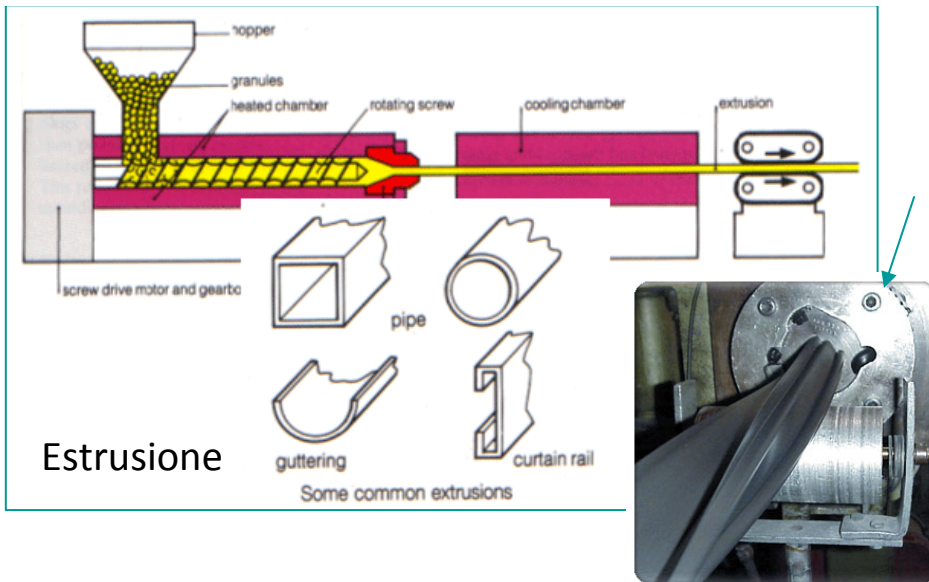


THERMOSETTING

*le molecole si uniscono in un  
sistema reticolato che stabilizza  
e consolida la struttura*

# *Conseguenze della lavorazione*

- **la trasformazione dei termoplastici** richiede calore e sollecitazioni meccaniche. Sono presenti (nello stampo) piccole quantità di ossigeno dell'aria
  - Alta viscosità del fuso polimerico
  - Lo stress meccanico può provocare rottura o ossidazione di qualche catena polimerica
  - Possibile deterioramento delle proprietà potenziali
- **la trasformazione dei termoindurenti** è meno critica
  - relativa bassa viscosità del sistema di partenza che riduce gli effetti dannosi delle sollecitazioni meccaniche.
  - Bisogna evitare che il sistema resti a temperature elevate per troppo tempo (disegno accurato dello stampo) ma consentire la reticolazione completa del sistema.
- **Il prodotto finito nuovo, se non ha subito un processo di trasformazione ottimale, può presentare strutture deboli che ne riducono le proprietà e la durabilità.**



# Materiali polimerici

## Invecchiamento e degradazione

# *Degradazione dei materiali polimerici*

- Nel processo di lavorazione, dovuta
  - a temperature (relativamente) elevate,
  - A sforzi meccanici
  - All'ossigeno dell'aria (poco)
- Nella vita utile, (**invecchiamento**) dovuta a
  - Temperature (più basse rispetto alle T di lavorazione)
  - Luce solare
  - Agenti aggressivi (ossigeno dell'aria, in grandi quantità)
  - Invecchiamento fisico
- La degradazione si può limitare tramite l'aggiunta di opportuni additivi

# *Invecchiamento*

Effetti macroscopici



*ingiallimento*



*infragilimento*

Questi effetti macroscopici si accompagnano a modificazioni chimiche e fisiche delle catene macromolecolari

# *invecchiamento*

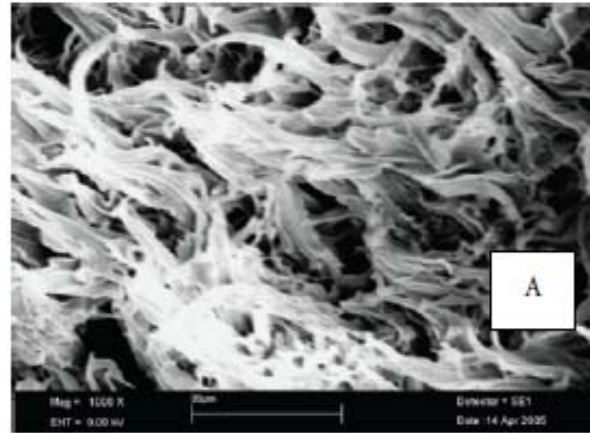
- Dovuto a
  - luce,
  - temperatura,
  - ossigeno
  - Altri agenti aggressivi

*Deterioramento progressivo di un tubo in plastica esposto al sole*

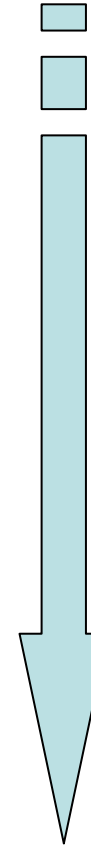
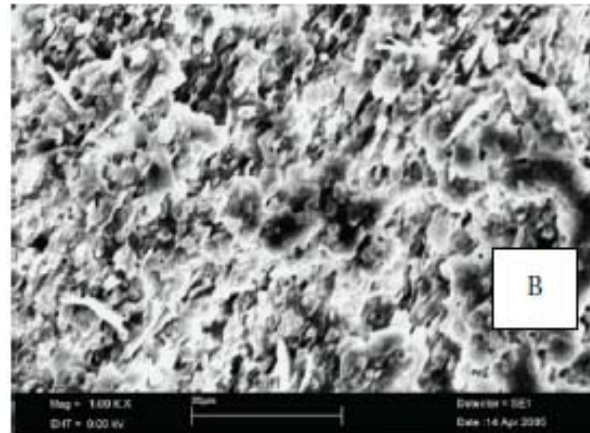




duttile



fragile



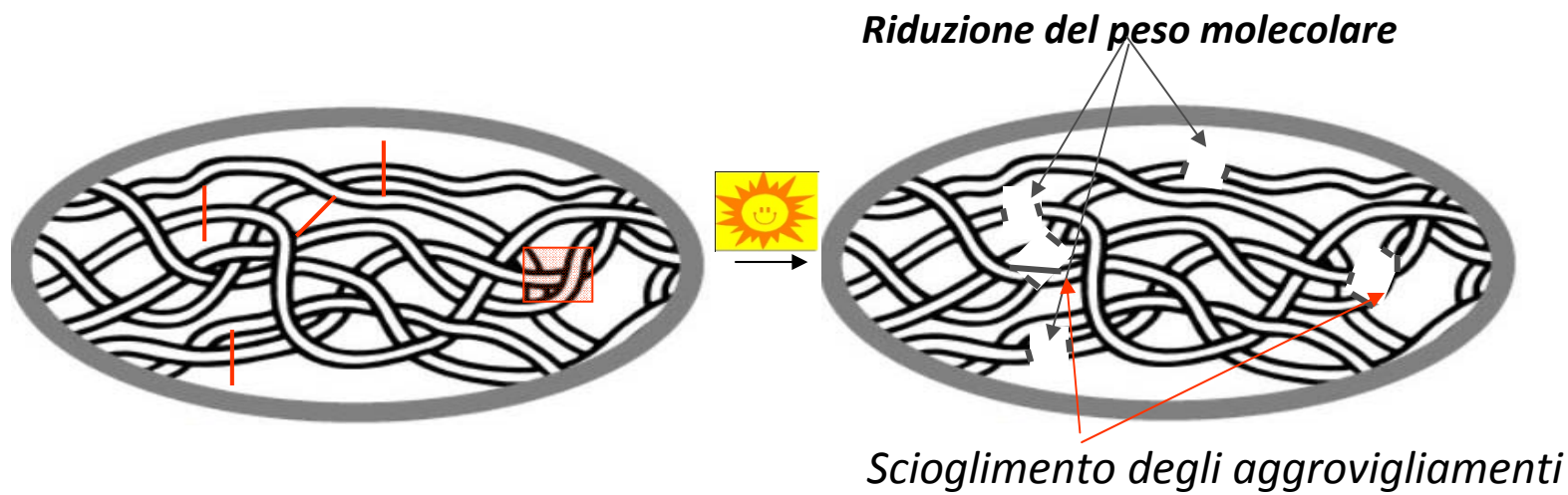
Tempo di vita utile  
crescente

Microfotografia SEM di superfici di frattura dopo rottura in deformazione tensile per paraurti a base PP a diverso tempo di vita utile

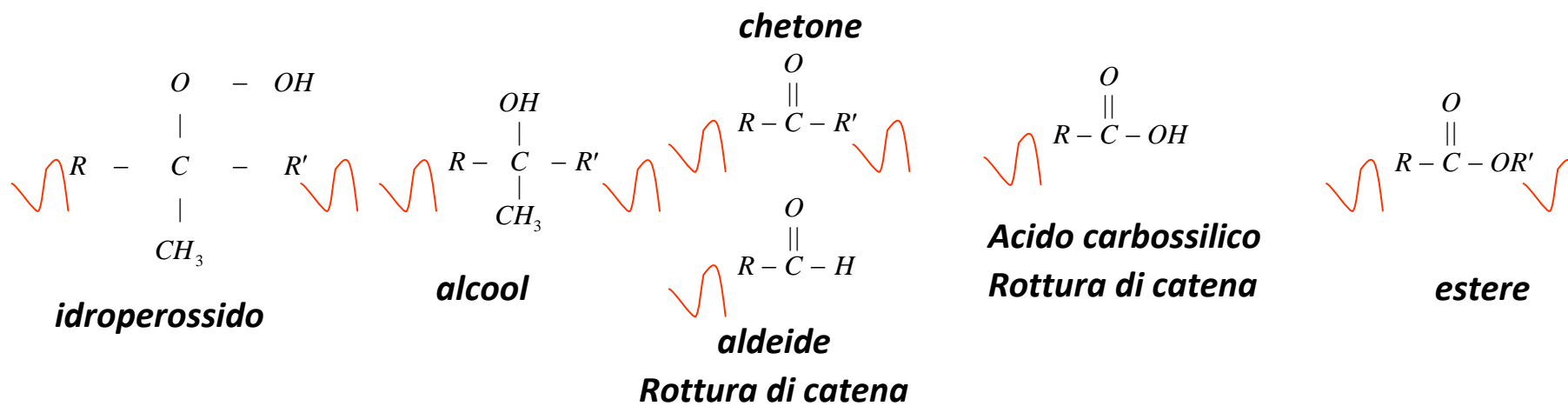


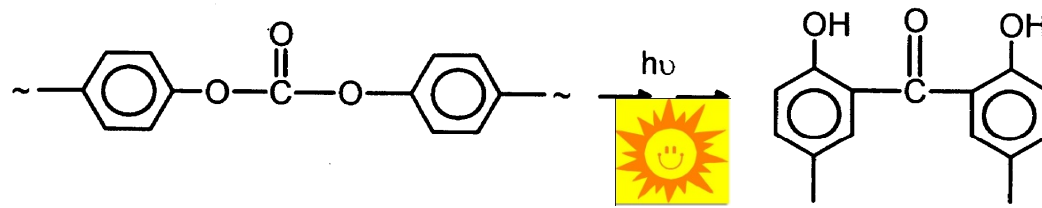
# *Invecchiamento, cause molecolari*

- Rottura delle catene
  - → diminuzione del peso molecolare → riduzione del numero di aggrovigliamenti → diminuzione delle proprietà meccaniche
- Ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico
  - Introduzione di gruppi polari → aumento di idrofilicità → cambio delle interazioni con i componenti limitrofi → cambio di morfologia
- Reazioni fotochimiche
  - Formazione di doppi legami coniugati → ingiallimento
- Reticolazione
  - Aumento di fragilità, maggiori difficoltà di riciclo
- Perdita di compatibilità
  - Separazione tra le fasi di un sistema plurifase e perdita delle proprietà (antiurto)



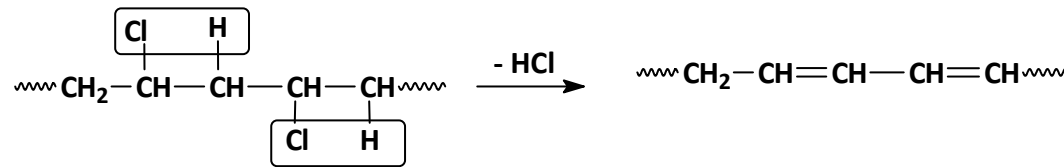
**Formazione di nuovi gruppi chimici per ossidazione ( PE, PP )**





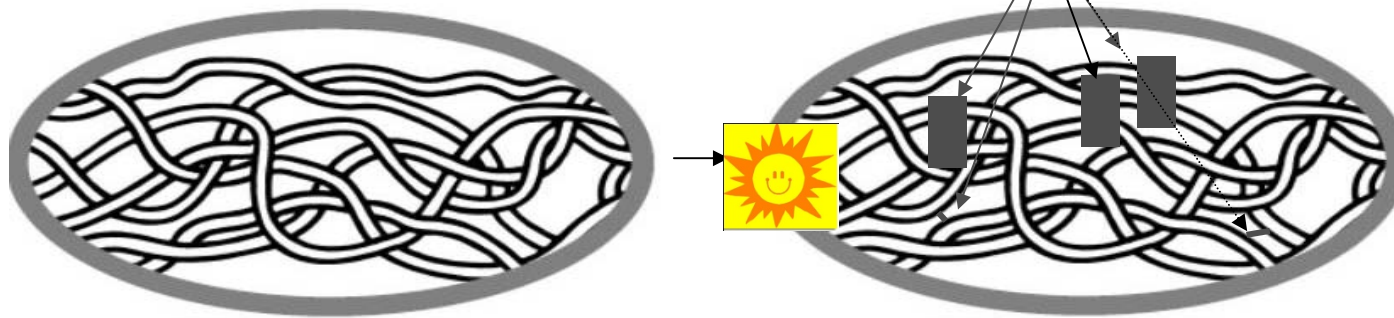
**Riarrangiamento Photo-Fries du PC**

**Doppi legami coniugati**



**Deidroclorurazione termica di PVC**

**Nuovi legami tra le catene**



**Impedimento allo scivolamento delle catene polimeriche**

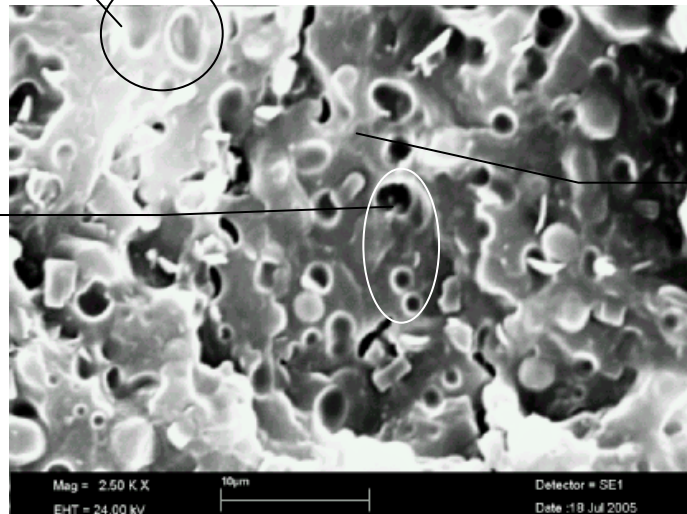
PLS

8 febbraio 2017

# Perdita di compatibilità

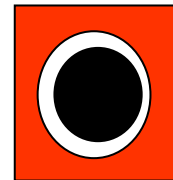
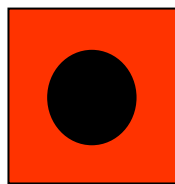
*Domini di gomme dove vi è buona compatibilità con la matrice PP*

*Domini di gomma dove si è verificata perdita di compatibilità. Espulsione del dominio gommoso dalla matrice*



*SEM du paraurti in Gomma/PP/*

*Antiurto: la gomma assorbe l'urto*



*Perdita di compatibilità e di proprietà antiurto. La gomma non assorbe più l'energia dell'urto, il crack si propaga nella matrice*

# *I polimeri durante la vita utile*

- Formano catene con struttura diversa da quella iniziale
  - Diverso peso molecolare
  - Nuovi gruppi chimici
- Possono perdere additivi
  - Stabilizzanti → diminuisce la durabilità
  - Compatibilizzanti → diminuisce la compatibilità tra fasi diverse
  - Modificanti → cambio di proprietà (tg, infragilimento)
- Mostrano in genere un deterioramento delle proprietà
- L'utilizzo di un polimero a fine vita per lo stesso uso dopo rilavorazione è difficile
  - → è necessaria una ristabilizzazione ed una riadditivazione prima della nuova lavorazione

# ***Additivazione e stabilizzazione***

## **Additivi stabilizzanti**

**Antiossidanti, stabilizzanti alla luce...**

mantengono le proprietà del polimero durante la sua vita utile

## **Additivi modificanti**

**Plastificanti, cariche, ritardanti di fiamma...**

modificano le proprietà del polimero impartendogli proprietà che il polimero da solo non avrebbe

## **Additivi di processo**

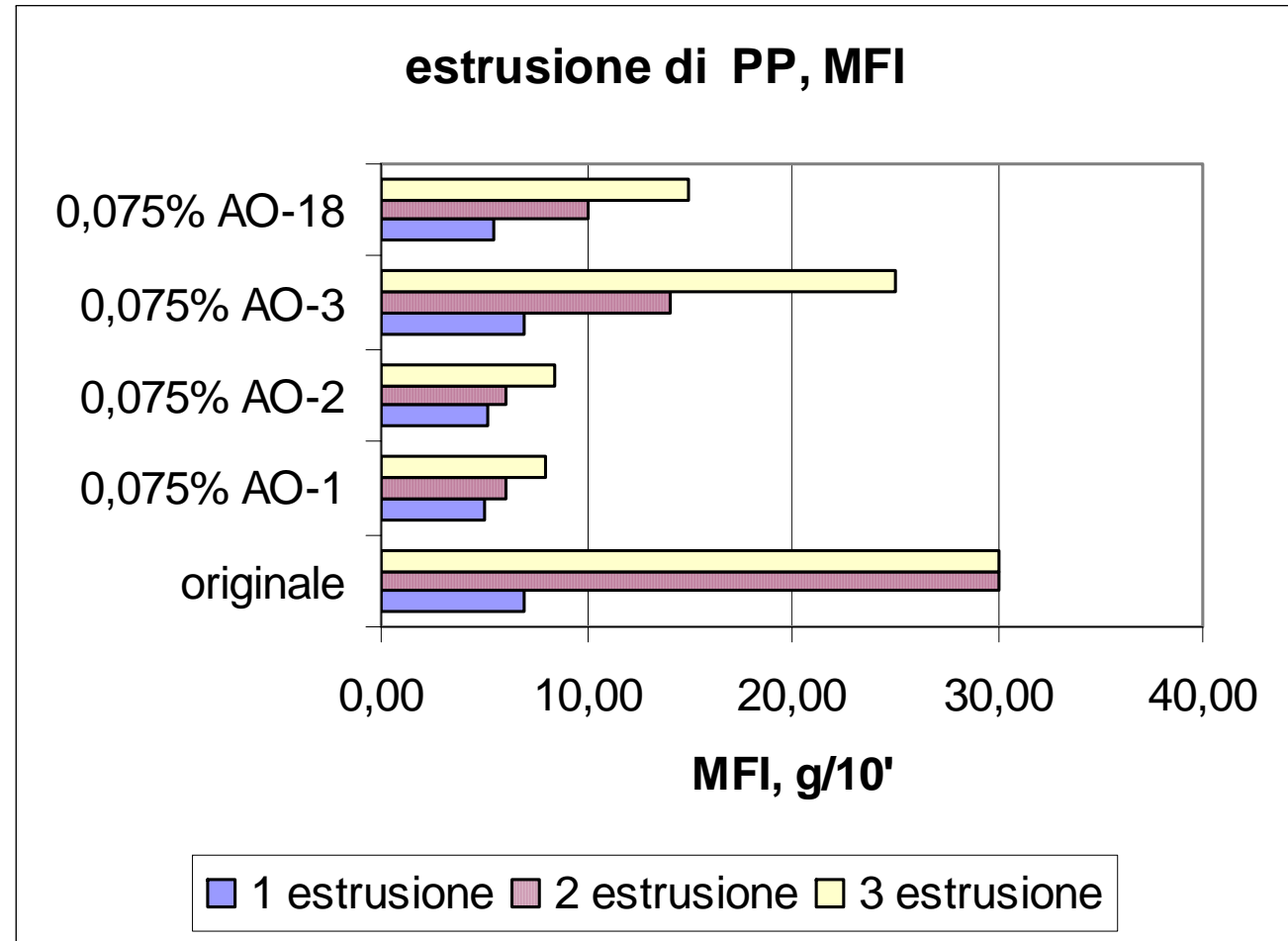
**Lubrificanti, espandenti...**

facilitano e rendono possibile la lavorazione del polimero

Utilizzati in varie forme fisiche: polveri, scaglie, paste, liquidi...

# DEGRADAZIONE MECCANICA

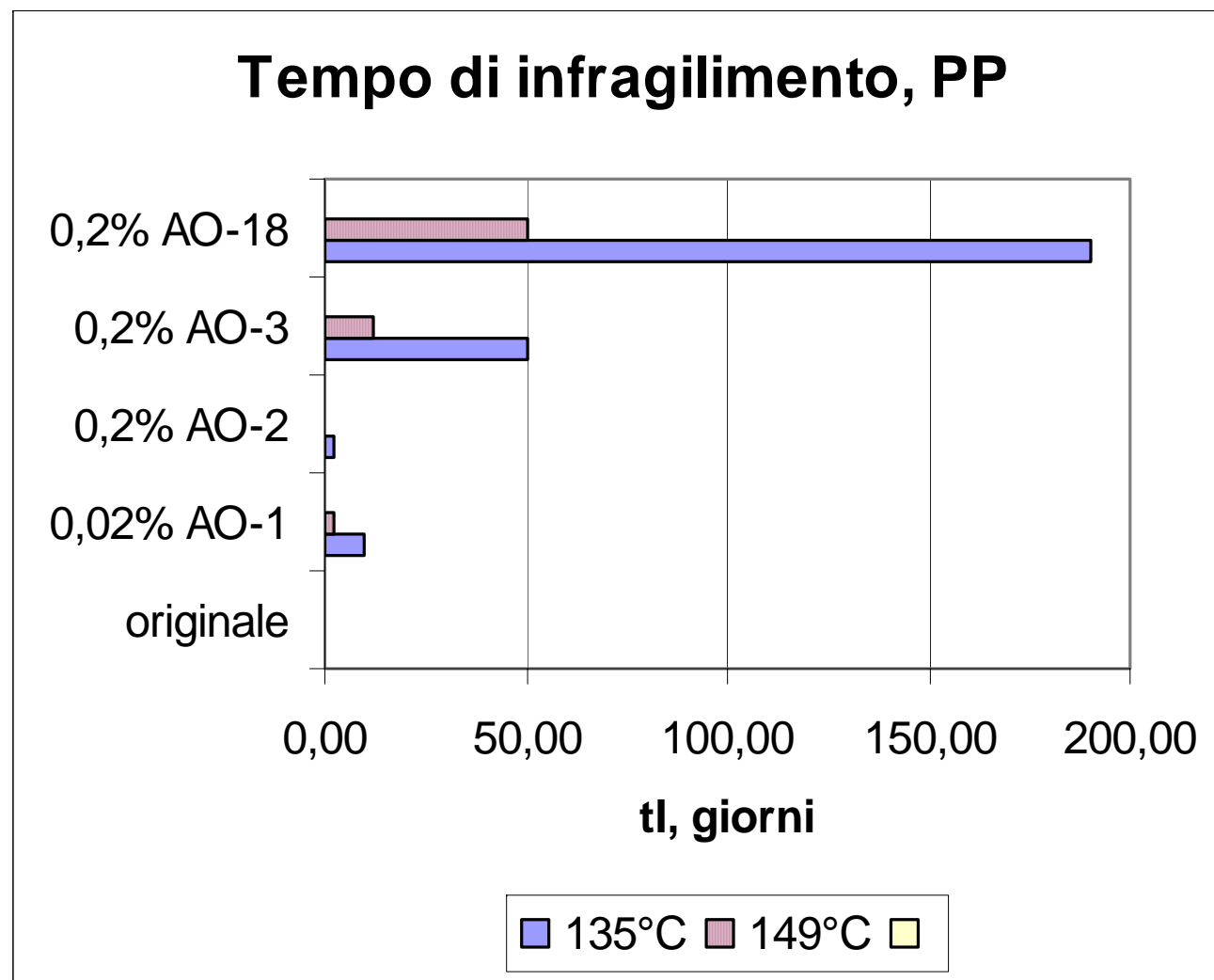
(lavorazione)



MFI= Grammi di polimero estruso in 10 minuti

MFI ↑ stabilizzazione ↓

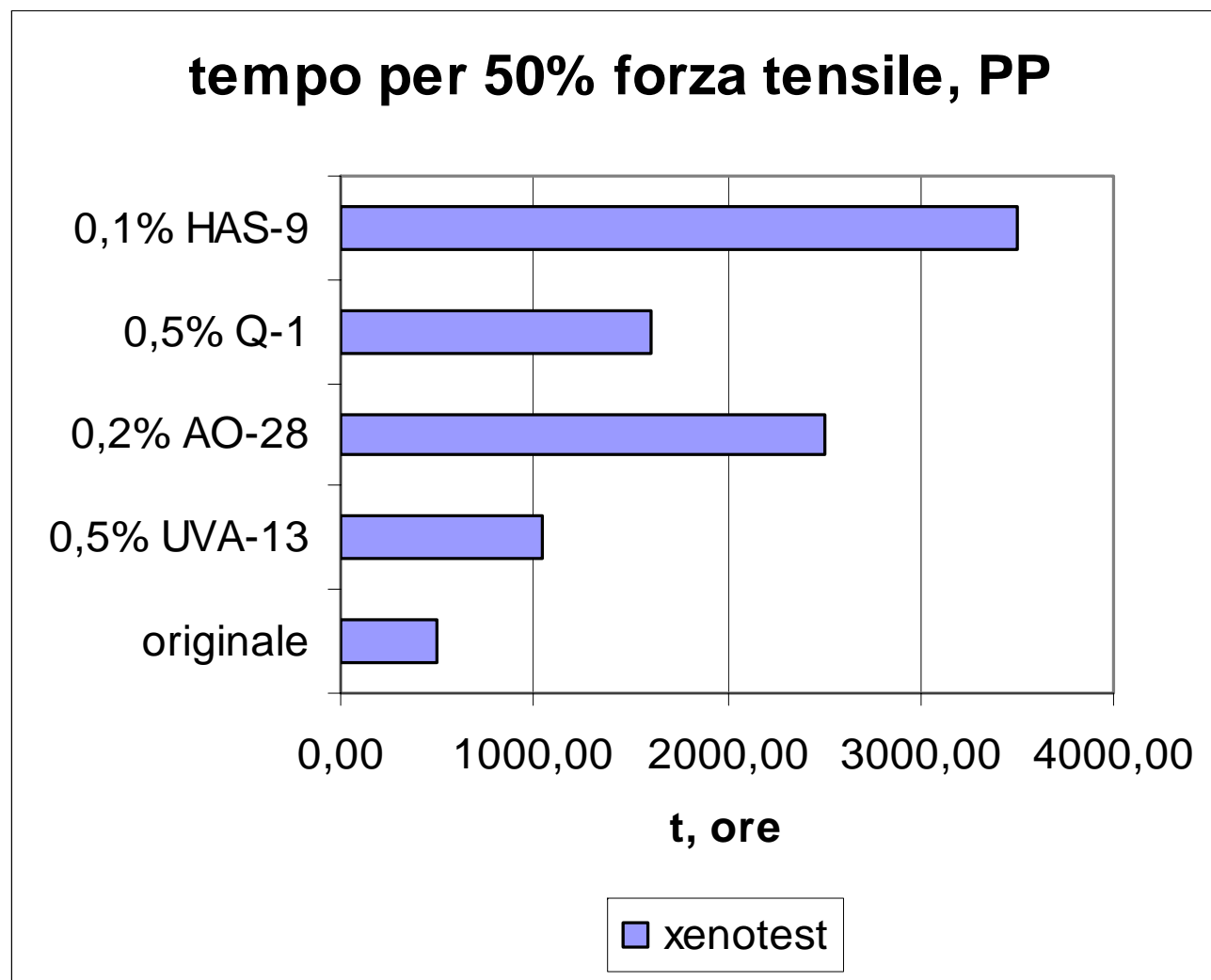
TERMO-  
OSSIDAZIONE  
(vita utile)



tl ↑ stabilizzazione ↑



FOTO-  
OSSIDAZIONE  
(vita utile)

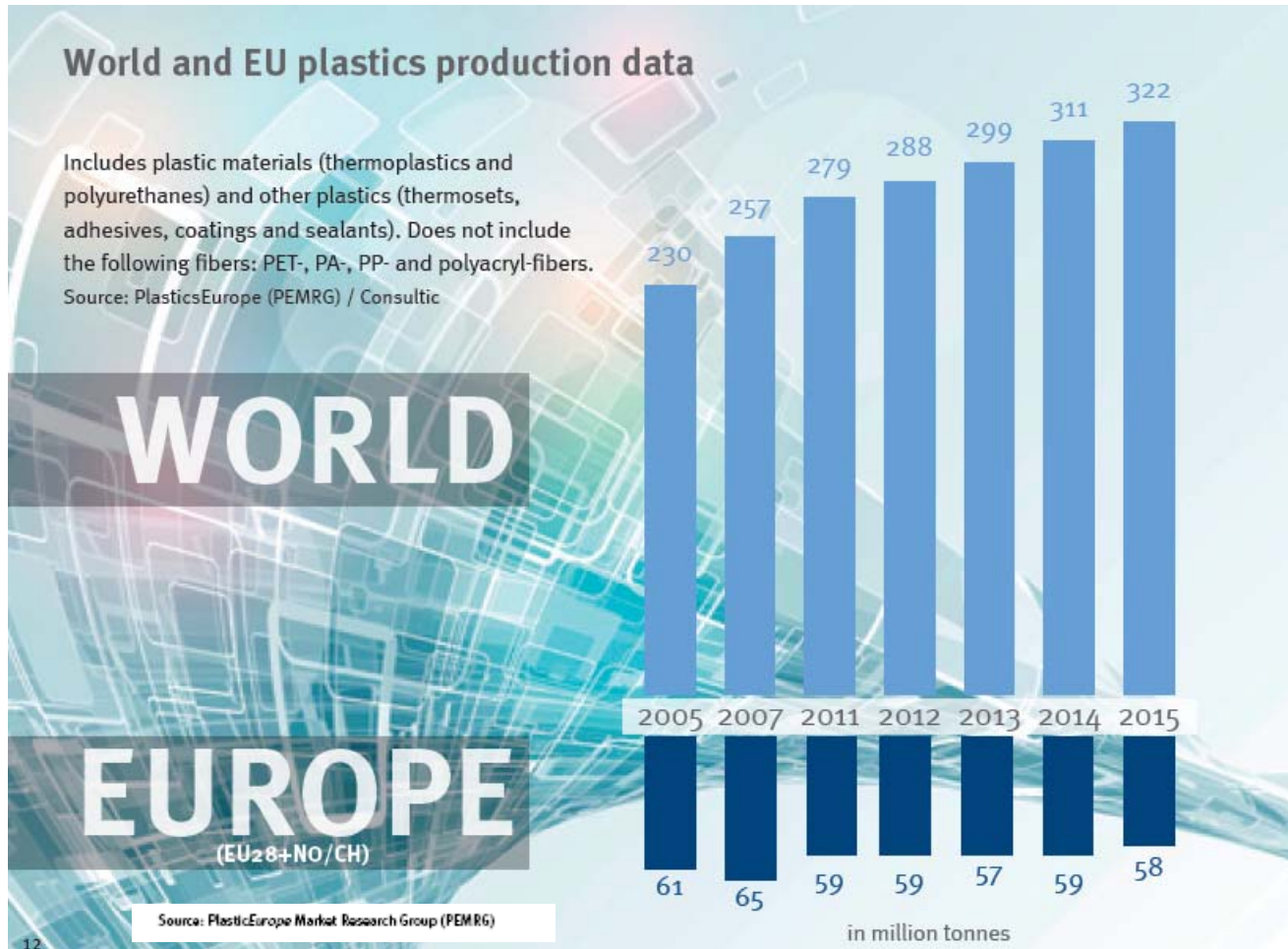


t ↑ stabilizzazione ↑

# Materiali polimerici

## Dati statistici

# Produzione

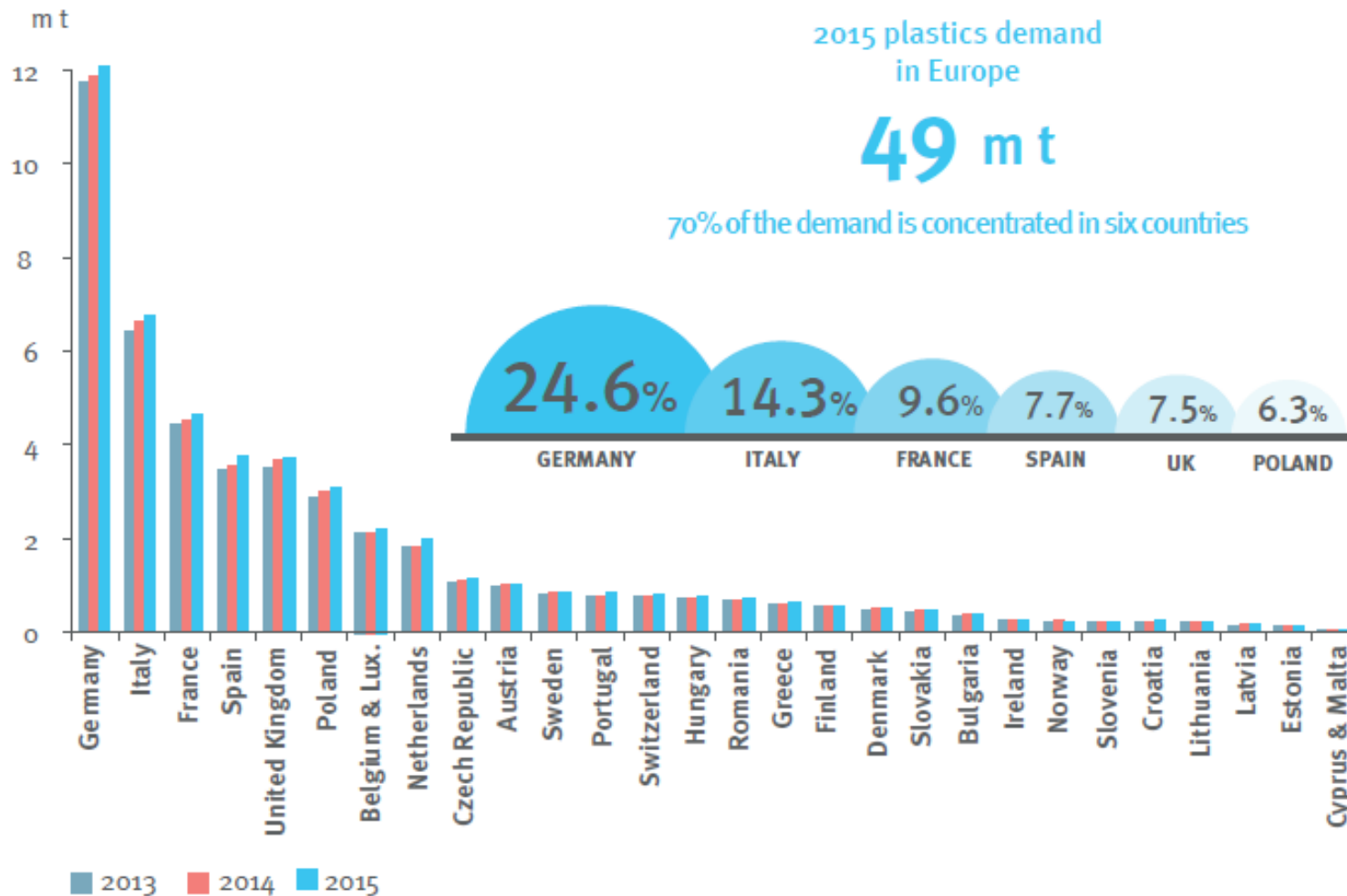


L'Europa rappresenta il 20% della produzione mondiale di materie plastiche. In Europa la Germania è il maggior produttore con il 7.5% della produzione globale, seguita da Benelux (4.5%), Francia (3%), Italia (2%), Regno Unito e Spagna (1.5%)

# Plastic materials EU demand per country

European plastic demand includes plastic materials (thermoplastics and polyurethanes) and other plastics (thermosets, adhesives, coatings and sealants). Does not include the following fibers: PET-, PA-, PP- and polyacryl-fibers.

Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / myCeppi



5

## A variety of plastics for different needs



Bottles, etc.



Spectacle frames and plastic cups (PS), packaging (PS-E), etc.



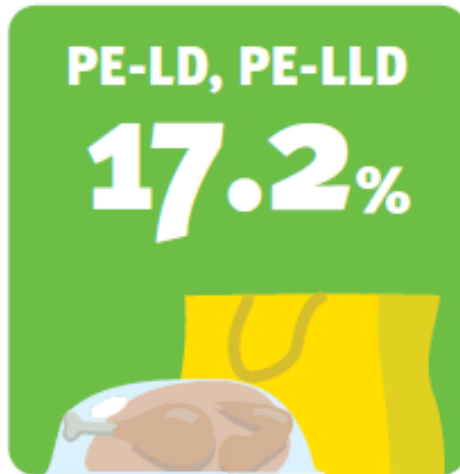
Mattresses and insulation panels, etc.



Window frames, flooring and pipes, etc.



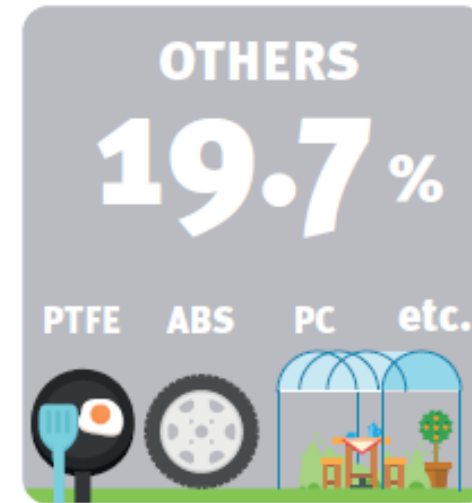
Toys (PE-HD, PE-MD), milk bottles and pipes (PE-HD), etc.



Films for food packaging (PE-LLD), reusable bags (PE-LD), etc.



Folders, food packaging hinged caps, car bumper, etc.



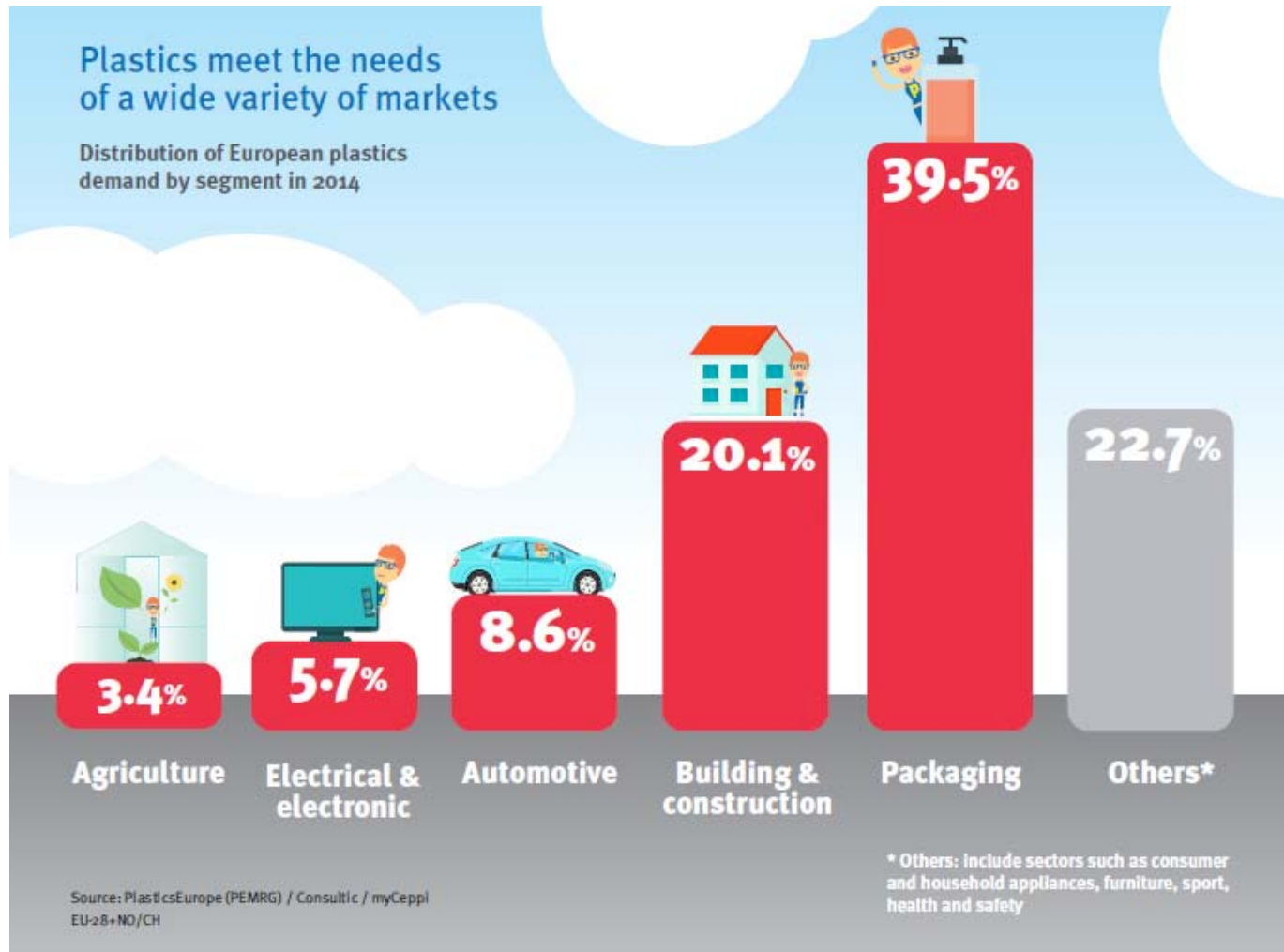
Teflon coated pans (PTFE), hub caps (ABS), roofing sheets (PC), etc.

### European plastics demand\* by polymer type 2014

Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / myGeppi

\* EU-28+NO/CH

# Consumi (per settore di applicazione)



Imballaggi: vita utile molto breve e quindi elevata produzione di rifiuti

## Plastics demand by market

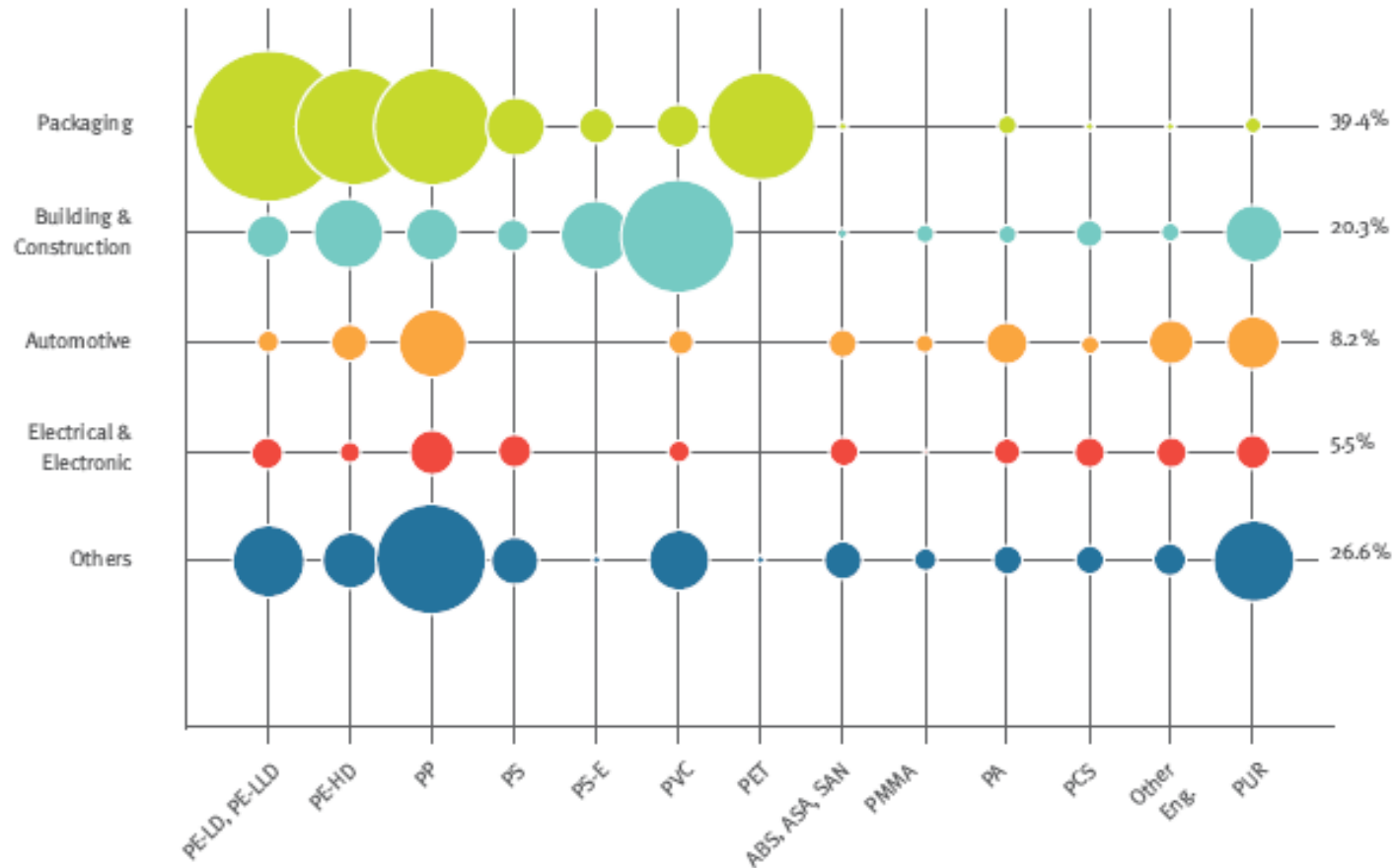


Figure 8: European plastics demand\* by segment and resin type 2012

Source: Plastics Europe (PEMRG) / Consultic / ECEBD

\*EU-27+N/CH

17

# *Prodotti polimerici e applicazioni*

- Commodities
  - Alti volumi di produzione
  - bassi costi

**1 – 2 US\$/Kg**
- Semi-commodities
  - Medi volumi di produzione
  - Costi moderati

**5 – 50 US\$/kg**
- Tecnopolimeri – Specialties
  - Bassi volumi di produzione
  - alti costi

**50 – 500 US\$/kg**



# Lo sviluppo sostenibile

# I materiali polimerici e lo sviluppo sostenibile



Circa l'80% del consumo di energia di vari prodotti avviene nella fase di vita utile

ma...

- I materiali polimerici consentono un efficiente uso dell'energia durante le applicazioni
  - I processi di lavorazione dei materiali polimerici consumano relativamente poca energia
- Tuttavia... **producono rifiuti**

Maria Paola Luda  
Università di Torino

PLS  
8 febbraio 2017

- Nei trasposti l'impiego di parti in materiali polimerici (bassa densità) permette di **ridurre il peso dei veicoli** ed il consumo di carburante
- Nella coibentazione termica (bassa conducibilità termica) permettono il risparmio di 140 volte l'energia necessaria per la loro produzione
- Sono usati per l'isolamento

# *Sviluppo sostenibile*

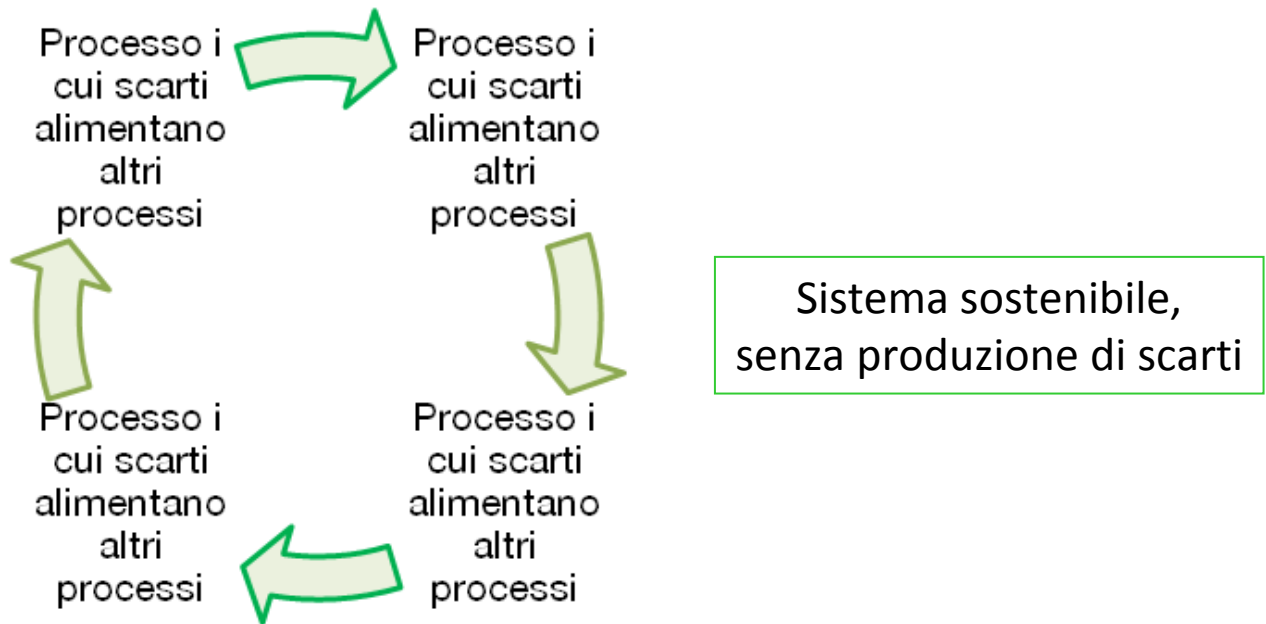
## *Agenda 2030- Rio Ottobre 2015*

**Le tre dimensioni dello sviluppo sostenibile:  
economico, sociale, ambientale**

Assicurare la salvaguardia duratura del pianeta e delle sue risorse naturali  
Promuovere un mondo dove i consumi, i processi di produzione e l'uso delle risorse naturali siano sostenibili, impegnandosi a cambiare il modo in cui le nostre società producono e consumano beni e servizi

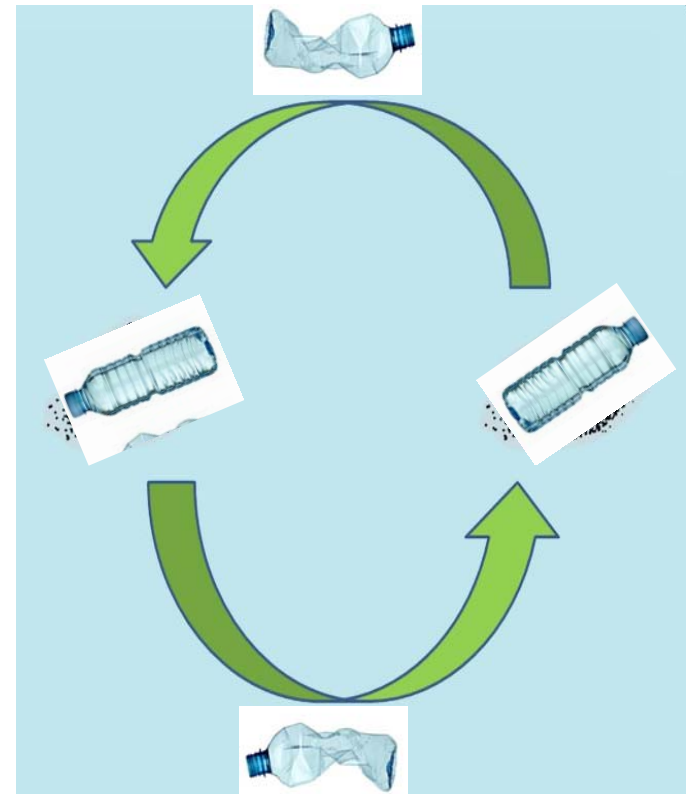
Obiettivo 12

*“Ogni cosa prodotta e consumata ha impatto, positivo o negativo, sull'economia, sull'ambiente, e sullo sviluppo sociale. Realizzare **modelli di consumo e produzione sostenibili** garantisce efficienza e incrementi di produttività, assicurando che le attività intraprese rimangano entro i limiti del nostro pianeta, rispettando quindi i diritti delle generazioni future”*



# *Il riciclo closed loop*

- prevede la produzione dello stesso prodotto a partire dal suo rifiuto e consente una vita virtualmente infinita agli oggetti in materia plastica
- richiede accurate selezioni dei materiali e dei processi di riciclo
- Difficile da realizzare a causa della degradazione dei materiali polimerici e dalla contaminazione degli oggetti durante la vita utile (in particolare **per materiali a contatto con alimenti es bottle to bottle**)



# *Quali sono i rifiuti di materiali polimerici*

- **Circa 6% del petrolio viene utilizzato per la produzione di materiali polimerici**
- **Derivano principalmente da :**
  - rifiuti domestici (bottiglie, flaconi, film)
  - Rifiuti elettrici ed elettronici (RAEE)
  - Settori industriali (imballaggi, sfridi, frantumazione di automobili)
  - Settori agricoli (film)
- Si distinguono usualmente, per le loro diverse caratteristiche
  - **I rifiuti post-consumo (PC)**
  - **I rifiuti post- industriali (PI)**

# *Rifiuti polimerici post Post-Consumo*

- Vita utile variabile
- Spesso molto degradati
- Flussi tipici
  - Dalle raccolte municipali indifferenziate
    - Materiali diluiti con altre tipologie di rifiuti (carta, metallo..)
    - Grandi varietà di materiali polimerici
    - Materiali sporchi
  - Dalla raccolta differenziata
    - Ancora mix di materiali diversi, ma meno disomogenea rispetto al caso precedente
    - Più facili da separare
  - Da raccolte specifiche (es. ricupero bottiglie nei supermercati)
- Obiettivo: ottenere frazioni di rifiuti il più possibile omogenee in quanto a tipologia di materiali polimerici

# *Rifiuti polimerici Post Industriali*

## *(PI)*

- Spesso imballaggi
- Vita utile breve, scarsa degradazione
- Flussi più controllati che nel caso del PC, spesso costituiti da singoli materiali o parti singole
- Più puliti dei rifiuti PC
- Più costosi da acquistare
- Meno costosi da riciclare



**PLS 2015-2016**  
**Scienza dei Materiali, sede di**  
**Torino**

**FORMAZIONE PROFESSIONALE**  
**INSEGNANTI**

**I materiali polimerici: dalla struttura  
e proprietà al riciclo delle materie  
plastiche**  
**Parte II**

**M.P. Luda**      **8 febbraio - ore 15, aula Diagonale – Dip. Chimica via Giuria 7.**

# Traccia

- I materiali polimerici
  - Cenni su struttura e proprietà
  - Ciclo di vita dei materiali polimerici
  - Invecchiamento e degradazione dei materiali polimerici
  - Alcuni dati statistici
- Lo sviluppo sostenibile
- Il riciclo dei materiali polimerici
  - Il riuso
  - Il riciclo meccanico
  - Il riciclo termico
  - L'incenerimento
  - Il riciclo dei materiali derivanti da diverse filiere (imballaggi, veicoli, apparecchiature elettriche ed elettroniche, pneumatici)

# Materiali polimerici

## riciclo

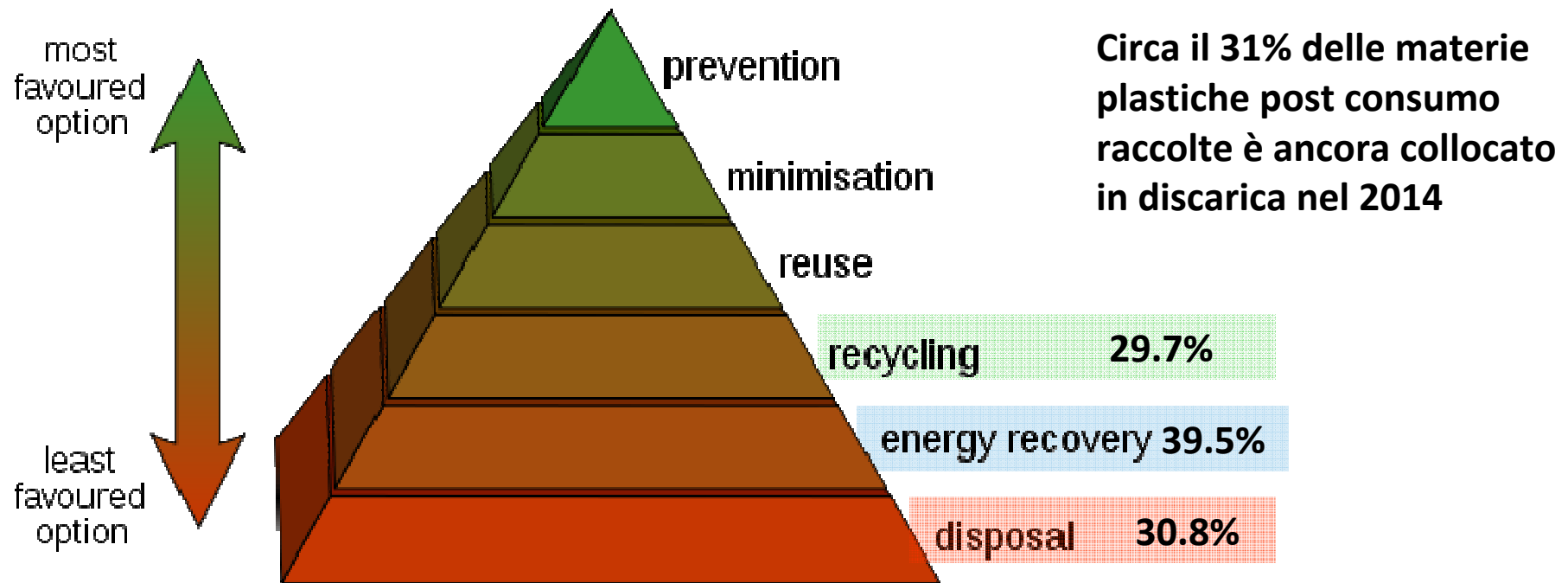
# *Trattamento delle materie plastiche a fine vita*

- Occorre conservare il valore della materia prima →  
materie prime seconde

**ma**

- Difficoltà di raccolta
- Molteplicità di materie plastiche tra loro incompatibili
- Difficoltà di separazione tra materie plastiche diverse negli stessi oggetti
- Degradazione chimica delle catene polimeriche durante la vita utile
- Presenza di contaminanti, additivi

# Trattamento dei materiali polimerici a fine vita



# Trattamento dei materiali polimerici a fine vita

**Opzione  
preferita**

Riduzione dei rifiuti plastici: scelta politica che dipende anche dall'attitudine della popolazione

Riuso (**Riciclo primario**)

- Sfridi di stampaggio (poco degradati ed inquinati) riimmessi nell'equipaggiamento di stampaggio
- Riutilizzo dell'oggetto per le stesse funzioni dopo ripristino delle funzionalità (problema: obsolescenza)

• **Riciclo (→ si ottengono materiali: polimeri o prodotti chimici *feedstock recycling*)**

- Rilavorazione con aggiunta di polimero vergine per ottenere oggetti con le stesse prestazioni di quello di partenza (**riciclo secondario**)
- Rilavorazione per ottenere oggetti con proprietà inferiori rispetto a quello di partenza (es paraurti → tappetini autovetture) (**riciclo secondario**)
- Trattamento termico a temperatura alta per ottenere prodotti chimici (monomeri o gas di sintesi) (**Riciclo terziario**)

• **Produzione di energia (**Riciclo quaternario**)**

- Quando non c'è la possibilità di ottenere prodotti con riciclo terziario o secondario.

• **Deposito in discarica** (perdita di materiali ed energia)

**Opzione  
peggiore**

# Trattamento dei materiali polimerici a fine vita

## Plastics waste treatment in EU28+2

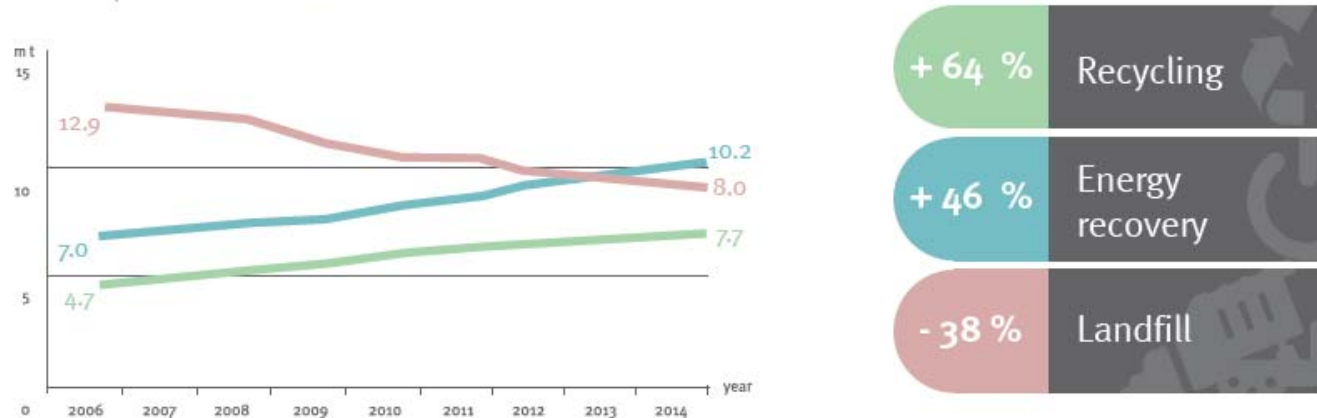
In 2014, 25.8 million tonnes of post-consumer plastics waste ended up in the official waste streams. 69.2% was recovered through recycling and energy recovery processes while 30.8% still went to landfill.

Within the different plastic applications, plastic packaging reached the highest recycling rate with 39.5%\* and represented more than 80% of the total recycled quantities.

Source: Consultic



2006-2014 waste treatment evolution:

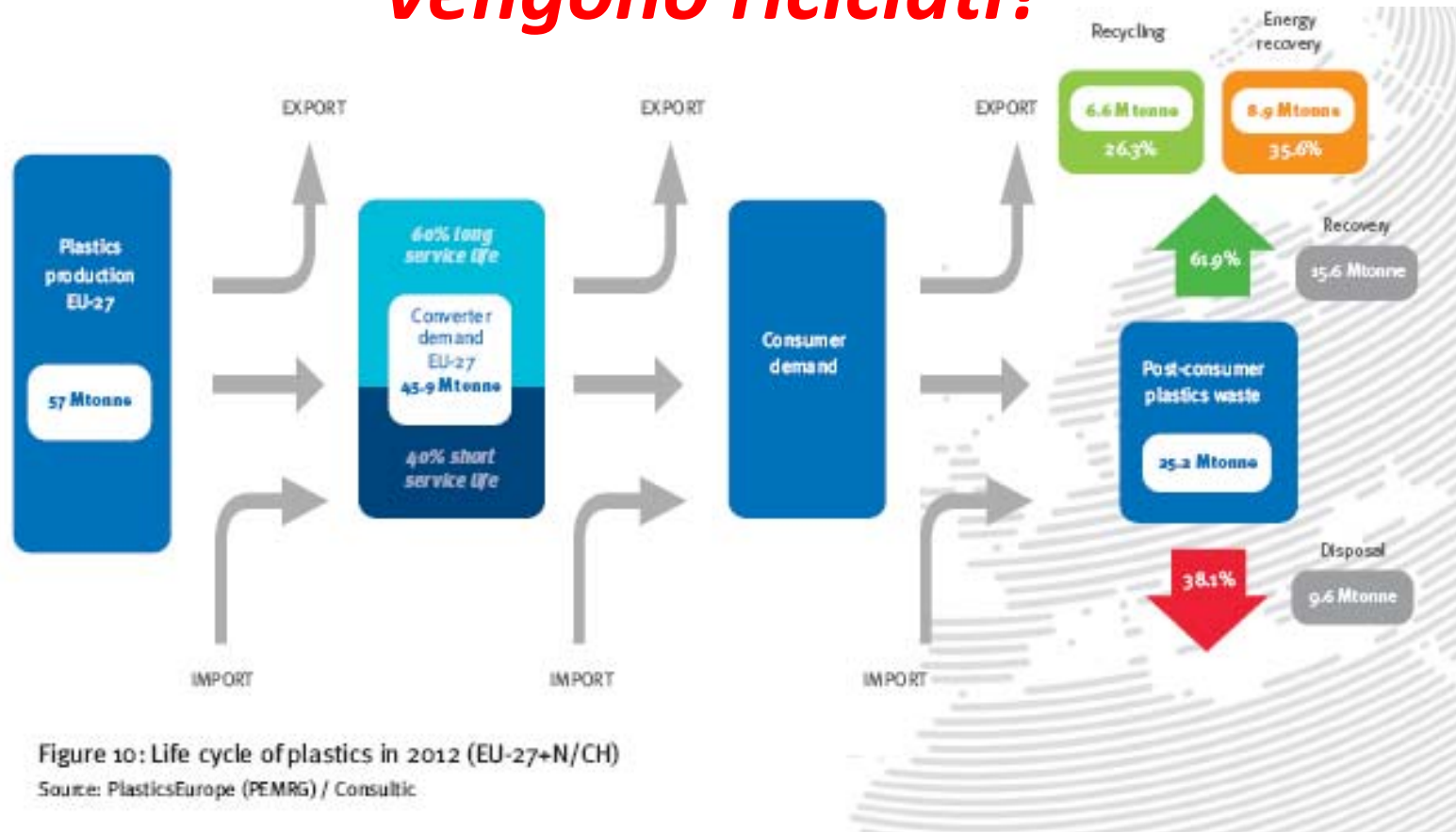


The annual average of post-consumer plastics waste generation from 2006 to 2014 is 25 million tonnes

\*Based on in-put quantities into recycling facilities.

24

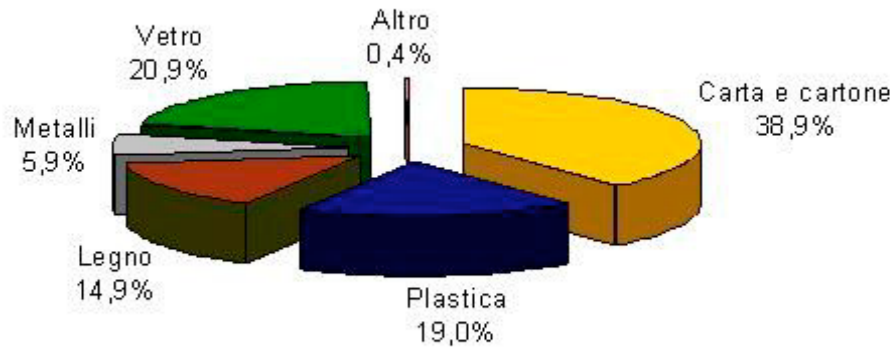
# Quanti rifiuti di materiali polimerici vengono riciclati?



La domanda di materiali plastici da parte dei convertitori ha raggiunto **45.9** Mton nel 2012. nel 2012 sono stati raccolti (= 2011) **25.2** Mton of materiali plastici a fine vita

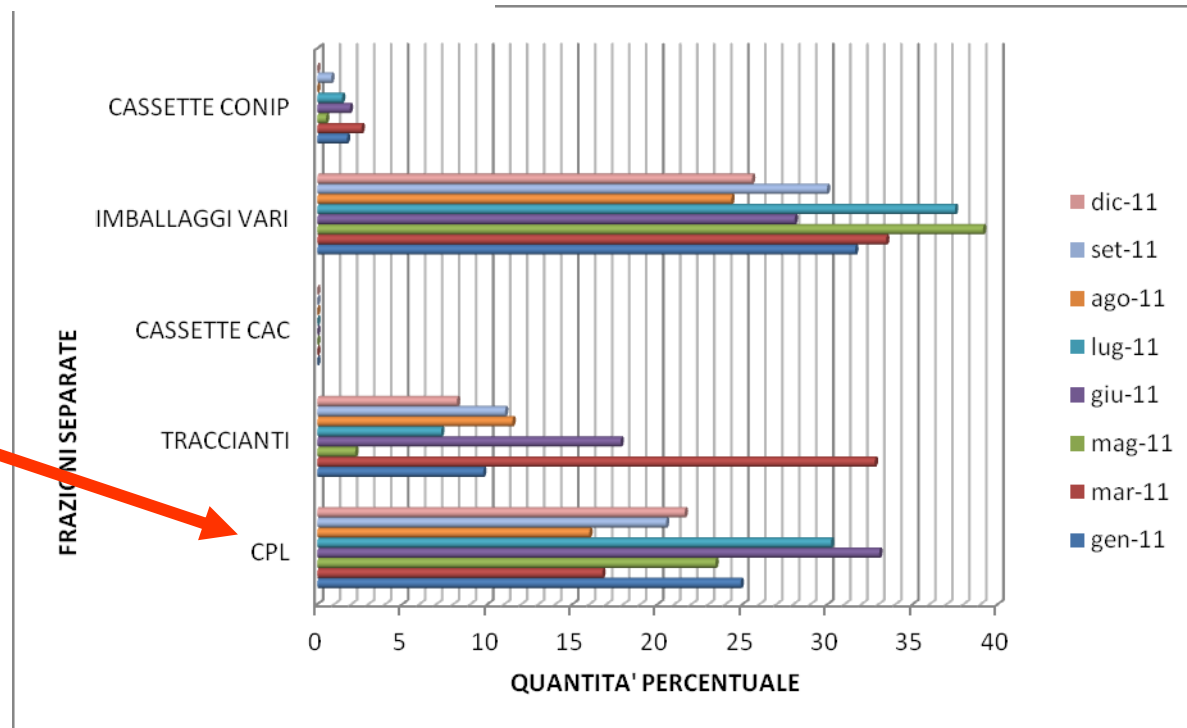


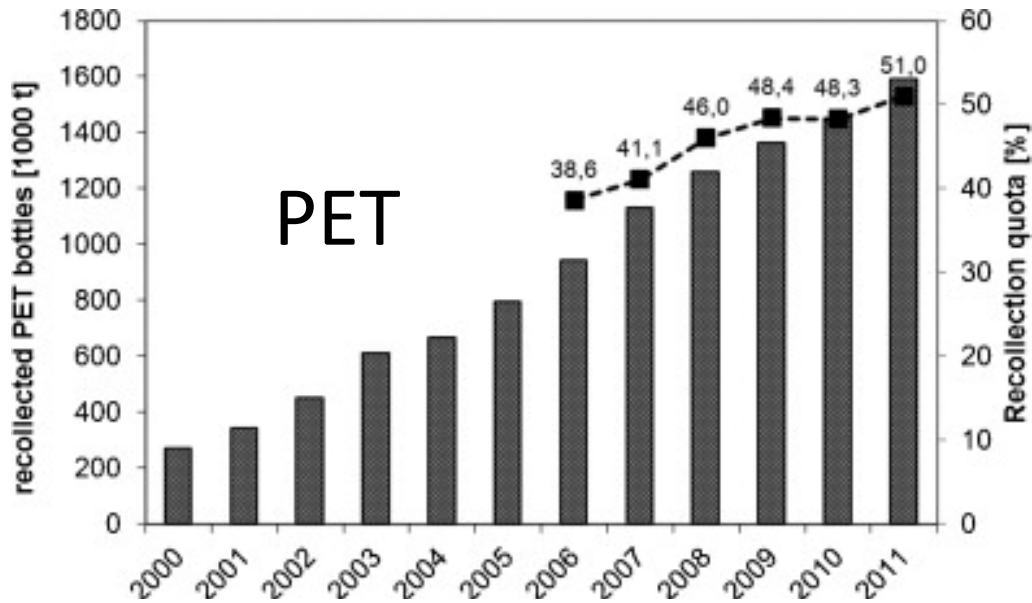
Produzione dei rifiuti di imballaggio nell'UE 27 per frazione merceologica anno 2009



**Rifiuti da imballaggi in  
plastica circa 14,6  
milioni di tonnellate  
(19%)**

**Circa il 20% dei  
rifiuti plastici è  
costituita da  
bottiglie e  
contenitori, per  
la maggior parte  
utilizzati per  
alimenti e  
bevande**





## Percentuali di raccolta rifiuti plastici

Categories of electrical and electronic equipment covered by WEEE Directive

1. Large household appliances
2. Small household appliances
3. IT and telecommunications equipment
4. Consumer equipment
5. Lighting equipment
6. Electrical and electronic tools (with the exception of large-scale stationary industrial tools)
7. Toys, leisure and sports equipment
8. Medical devices (with the exception of all implanted and infected products)
9. Monitoring and control instruments
10. Automatic dispensers

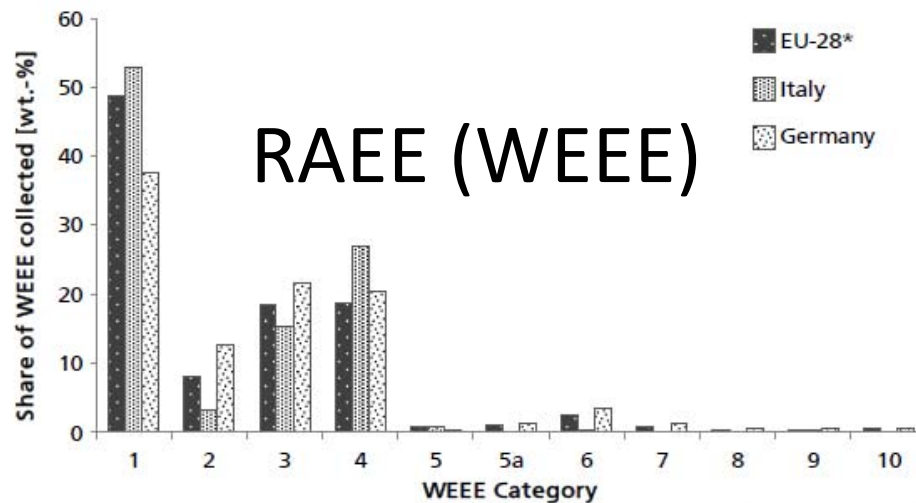


Figure 7: Share of WEEE collected in the different WEEE categories in EU-28\*, Italy, and Germany for 2013 (own diagram based on [Eurostat 2016; CDC RAE 2008; 2009; 2010; 2011; 2013; 2014]).

# Normative comunitarie

Principali obiettivi :

- Comunicare una visione della gestione dei rifiuti largamente adottata
- Contribuire a fornire un « saper fare » per condividere le pratiche migliori nella gestione dei rifiuti
- Fare prendere coscienza alle persone che un programma di gestione dei rifiuti permette una gestione più efficace delle risorse.

direttive UE sulla gestione dei rifiuti di **differenti filere**:

- Direttiva 94/62/EC (imballaggi, modificata nel 2005)
  - Direttiva 2000/53/EC - "ELV Directive" (vetture a fine vita).
  - Direttiva 2012/19/EU (rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche RAEE, WEEE)
- Fissano degli obiettivi minimi di riciclo da raggiungere entro un determinato tempo.  
Costantemente monitorate ed aggiornate

# Riciclo primario

Rifiuto di un oggetto → stesso oggetto

# *Riciclo primario*

- In linea di principio rappresenta la miglior gestione dei rifiuti ma è raramente realizzabile, in particolare se il rifiuto appare molto degradato
- Utilizzabile per gli sfridi di stampaggio dei materiali termoplastici
  - Poco degradati,
  - Frazione omogenea raccolta direttamente nello stabilimento di produzione
- La riutilizzazione di un oggetto dopo « riparazione » può essere una buona soluzione ma
  - Per oggetti tecnologici è molto probabile una **obsolescenza**
  - Cambiamento di canoni estetici.
- Il riciclo **close loop** rappresenta una particolare tipologia di riciclo primario. Realizzato per alcuni materiali a contatto con alimenti
  - I rifiuti plastici possono essere contaminati attraverso il contatto con sostanze provenienti dall'utilizzo precedente delle materie plastiche o con plastica non alimentare. È pertanto necessario un adeguato processo di rimozione dei possibili contaminanti per garantire la sicurezza del prodotto finito.
  - Realizzabile per bottiglie in PET (e HDPE, più difficile da decontaminare del PET in quanto assorbe più volatili ed è processabile a temperature inferiori )

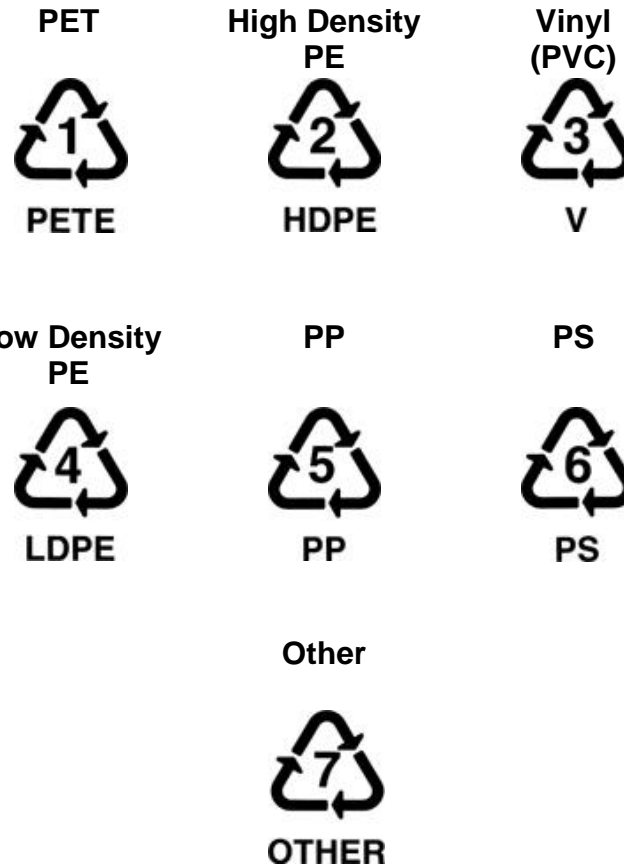
- **Materie plastiche a contatto con gli alimenti:**

- **PET**
- BOTTIGLIE IN PLASTICA PER ACQUA E BIBITE: monouso e per sostanze fredde..
- **HDPE o PE**
- TAPPI DELLE BOTTIGLIE ed alcuni CONTENITORI OPACHI per prodotti per la casa o talvolta latte.
- **PVC**
- alcune pellicole per avvolgere il cibo. il PVC contiene gli **FTALATI** che ne favoriscono l'elasticità e resistenza ma allo stesso tempo sono estremamente nocivi.
- **LDPE**
- SACCHETTI DA FREEZER, SAC A POCHE da pasticceria, GUANTI monouso.
- **PP**
- VASCHETTE CON COPERCHIO per alimenti , VASCHETTE DI GELATO dei supermercati, le BOTTIGLIE DI KETCHUP. :
- **PS**
- CASSE PER IL TRASPORTO DI ALIMENTI, TAZZE DA ASPORTO, VASSOI PER CARNI E PESCI, VASCHETTE PER IL GELATO POSATE DA ASPORTO STOVIGLIE.
- **ALTRI (OTHERS)**
- Con il codice 7 sono identificate tutte le altre materie plastiche tra cui contenitori in policarbonato, resine epossidiche, e resine melminiche. BICCHIERI e STOVIGLIE e CONTENITORI ( insalatiere, spremiagrumi) i PIATTI infrangibili. In resina epossidica sono i rivestimenti interni delle SCATOLETTE , LATTINE, BARATTOLI
- **TEFLON**
- Il rivestimento antiaderente per rivestire padelle e tegami in alluminio
- **GOMMA**
- TETTARELLE, GUARNIZIONI (per caffettiere, barattoli o bottiglie), parte interna delle CAPSULE ERMETICHE , STAMPI DI SILICONE.
- **Solo il PET delle bottiglie di acqua/bibite minerale e in parte l'HDPE dei flaconi del latte consentono un riciclo close loop al momento**

- 
- Tutte le plastiche ad uso alimentare devono riportare il simbolo



- 
- 
- 
- per alimenti • adatto al microonde
- adatto al congelamento • sicuro in lavastoviglie, tenendo presente che difficilmente possono sopportare temperature sopra i 120° nel microonde o i -30° nel freezer.



# ***Riciclo bottle-to-bottle***

## ***Legislazione italiana***

### ***G. U. N. 168 del 21 Luglio 2010***

- Regolamento recante aggiornamento del decreto ministeriale 21 marzo 1973, concernente la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire a contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale, **limitatamente alle bottiglie in polietilentereftalato riciclato.**
- 1. In deroga a quanto stabilito all'articolo 13 e' consentita la produzione di bottiglie in polietilentereftalato a condizione che:
  - a) le bottiglie di recupero siano costituite da polietilentereftalato originariamente idoneo e destinato al contatto con gli alimenti ai sensi di quanto stabilito dal presente decreto;
  - b) i produttori di bottiglie impieghino polietilentereftalato riciclato accompagnato da una documentazione atta a dimostrare mediante un challenge test che il processo di riciclo utilizzato sia in grado di garantire la conformita' dell'oggetto finito all'articolo 3 del regolamento (CE) n. 1935/2004.
- 2. Le bottiglie di cui al comma 1 devono contenere almeno il 50% di polietilentereftalato vergine e possono venire a contatto soltanto con acqua minerale naturale.
- 3. I produttori di bottiglie che impieghino materia prima plastica riciclata devono notificare all'Autorita' sanitaria territorialmente competente l'impiego di polietilentereftalato riciclato.



# *Legislazione europea*

- Regolamento (CE) n. [1935/2004](#), riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari
- Regolamento (UE) n. [2023/2006](#) sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari
- Regolamento (CE) n. [282/2008](#) relativo ai materiali e agli oggetti di plastica riciclata destinati al contatto con gli alimenti
- Regolamento (UE) n. [10/2011](#), riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari

## PUNTI CHIAVE

- si riferisce all'utilizzo di materiali e oggetti di plastica riciclata che vengono a contatto diretto con gli alimenti, non si applica ai ritagli
- I materiali e gli oggetti contemplati sono soggetti al [regolamento \(UE\) n. 10/2011](#) sulle materie plastiche destinate all'imballaggio degli alimenti.
- La plastica riciclata impiegata per la produzione dei materiali e degli oggetti coperti da questo regolamento deve provenire da un processo di riciclo autorizzato e deve essere stata trattata conformemente alle norme indicate nell'allegato del [regolamento \(CE\) n. 2023/2006](#) sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con gli alimenti.
- L'autorizzazione verrà concessa laddove il processo di riciclo rispetti i seguenti requisiti:
- —la qualità della materia prima deve essere controllata e deve derivare da materie plastiche realizzate in conformità con la legislazione dell'Unione europea (UE) relativa ai materiali e agli oggetti di plastica destinati a venire a contatto con gli alimenti;
- —il processo deve garantire l'assenza di rischi di contaminazione o la presenza di livelli tali da non rappresentare un pericolo per la salute;
- —l'articolo finito non deve rilasciare componenti negli alimenti in quantità tali da mettere a repentaglio la salute umana o da causare alterazioni inaccettabili nella composizione dell'alimento o un deterioramento del suo aspetto, del suo odore o della sua consistenza.

# Processi di superpulizia

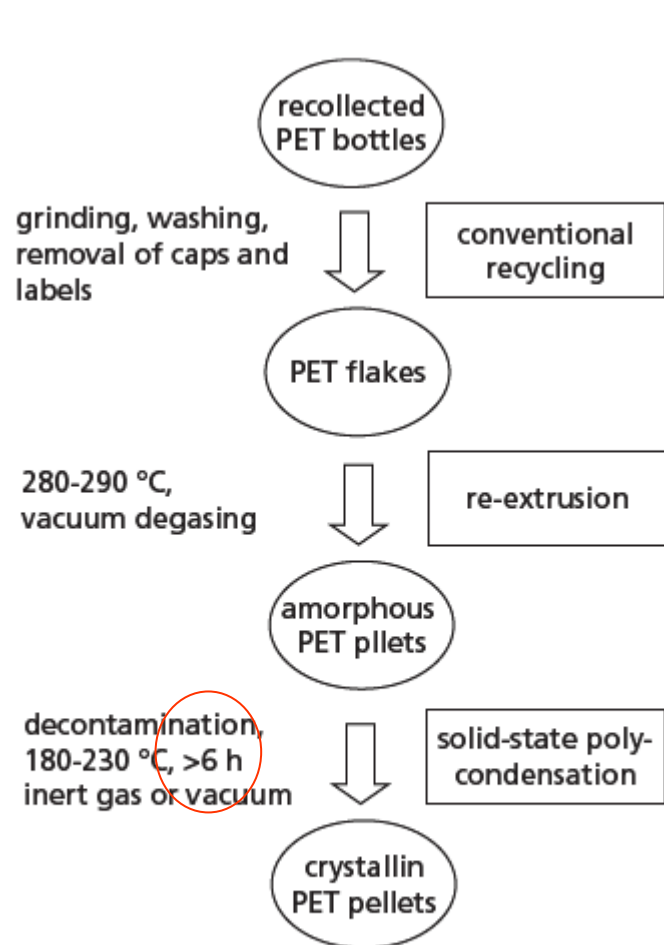


Fig. 5. Scheme of PET super-clean recycling processes based on pellets.

Maria Paola Luda  
Università di Torino

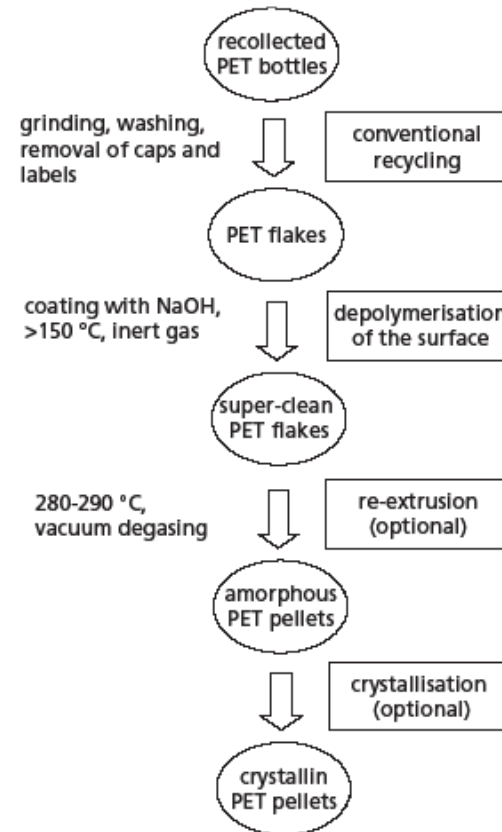


Fig. 8. Scheme of super-clean recycling processes based on depolymerisation of the PET flake surface.

Rimozione dello strato superficiale, dove si ritrovano i contaminanti derivati dalla diffusione del liquido precedentemente contenuto

8 febbraio 2017

# Riciclo Secondario

Rifiuto → rilavorazione → polimero  
riciclato

# *Caratteristiche del riciclo secondario di materiali polimerici*

## **Termoplastici**

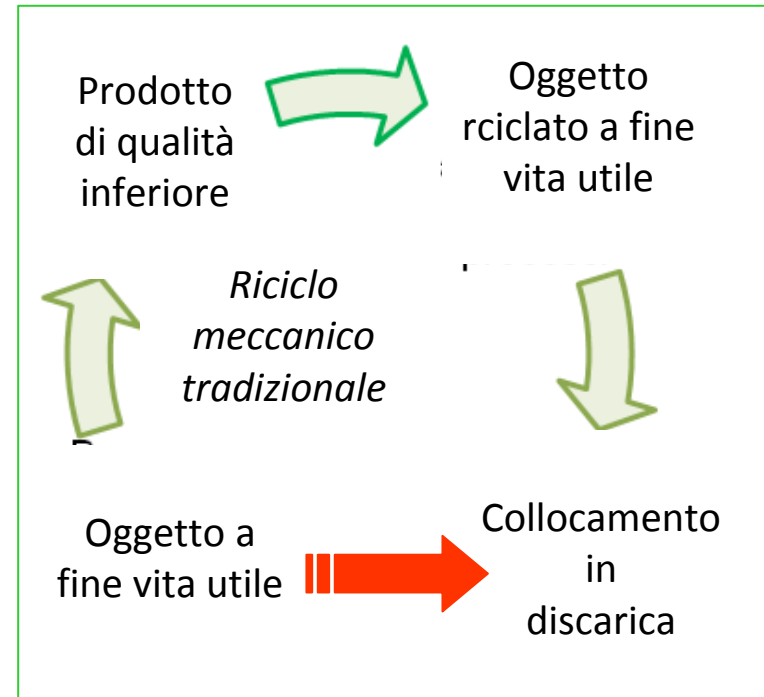
- In linea di principio possono essere ri-fusi o rilavorati facilmente ma
  - È necessaria una ristabilizzazione con opportuni additivi
  - possono avere subito reticolazione nella vita utile o aver subito drastiche diminuzioni di peso molecolare o **cambi di struttura** chimica dovuti a processi di ossidazione
  - Per la maggior parte i materiali polimerici **non sono compatibile** tra di loro, è necessaria la raccolta e la separazione tra le specie (→ riciclo omogeneo)
  - Le miscele di materiali plastici differenti che non possono essere separate nei componenti è sottoposta ad un riciclo eterogeneo ( o utilizzata come materiale di riempimento) o sottoposta a altri processi di riciclo terziari o quaternari

## **Termoindurenti**

- Non possono essere rilavorati, li si utilizza dopo frantumazione e polverizzazione come riempitivi in altri oggetti. Possibile anche il riciclo terziario o quaternario

# Valorizzazione dei rifiuti plastici

- Le materie plastiche post-consumo
  - contengono **contaminanti** di vario genere.
  - Spesso sono **miscele** difficilmente separabili dall'utente o dalle stazioni di prima separazione
- Le operazioni di riciclo
  - **degradano** il materiale plastico che peggiorando le sue proprietà non può più essere utilizzato per l'uso iniziale
  - Particolarmente critico quando l'uso del materiale richiede proprietà controllate e specifiche, (es: [materie plastiche a contatto con alimenti](#) )



Questo riciclo allunga la vita del materiale ma dopo un tempo più o meno lungo ne costringe il deposito in discarica

# *Riciclo omogeneo o eterogeneo*

- Esiste un numero molto grande di tipologie di materiali polimerici diversi per “grado” e struttura. I materiali riciclati con migliori proprietà migliori sono quelli ottenuto da un solo materiale di partenza Se i loro rifiuti vengono rilavorati insieme le miscele mostrano proprietà peggiori rispetto ai componenti individuali (incompatibilità, colorazione etc..).
  - Riciclo omogeneo
    - Richiede di separare le varie componenti polimeriche. Dopo la separazione è necessario lavare i rifiuti per rimuovere le parti estranee (etichette, sporcizia, contenuti residui...) frantumarli e spesso rigranularli (estrusione).
    - Anche se richiede tempo e lavorazioni il riciclo omogeneo può essere anche economicamente attrattivo per il valore economico del prodotto riciclato
  - Riciclo eterogeneo
    - Parte da scarti di materiali polimerici indifferenziati.
    - I prodotti finali mostrano scarse proprietà, utilizzabili per funzioni che non richiedano
    - Il prodotto finale viene ottenuto direttamente durante l’operazione di riciclo

# *La raccolta*

- In genere da raccolte differenziate di filiera
  - Imballaggi
    - A seconda del trattamento a valle posso essere ammesse altre tipologie di rifiuti (piatti e stoviglie monouso, vasi, attaccapanni etc.)
  - Post industriale
  - Rifiuti elettrici ed elettronici, dopo la raccolta occorre smontare le strutture nelle loro diverse componenti



# *separazione*

- Separazione per famiglie e per cariche contenute. E' importante separare polimeri che hanno temperature di lavorazione differenti
  - PET :
  - PVC : rigido, plastificato
  - PP : con fibre di vetro (GF), cariche minerali (talco...)
  - PE : distinzione alta e bassa densità
  - PS : antiurto, oggetti stampati, schiume
- Separazione per colore, per poter ottenere il colore desiderato dell'oggetto riciclato
- Eliminazione di corpi estranei inseriti etichette....
- Una buona separazione richiede
  - abilità e formazione dell'operatore (separazione manuale, richiede tempi lunghi)
  - tecnologie adeguate (separazione automatica)

# Separazione manuale

- Codici di riciclo



- Comportamento visibile, segni tipici dovuti alla lavorazione

- PVC marche orizzontali dovuti alla chiusura del parison
- PET punti di iniezione

- Colore

- PVC trasparente
- PET debolmente blu

- Colore dopo piegatura après pliage

- PVC diventa bianco sul punto di piegatura
- PET non diventa bianco

# Codici di identificazione

Codici stampati sugli  
oggetti per riconoscere le  
diverse materie plastiche  
e separarle manualmente

PET



PETE

High Density  
PE



HDPE

Vinyl  
(PVC)



V

Low Density  
PE



LDPE

PP



PP

PS



PS

Other

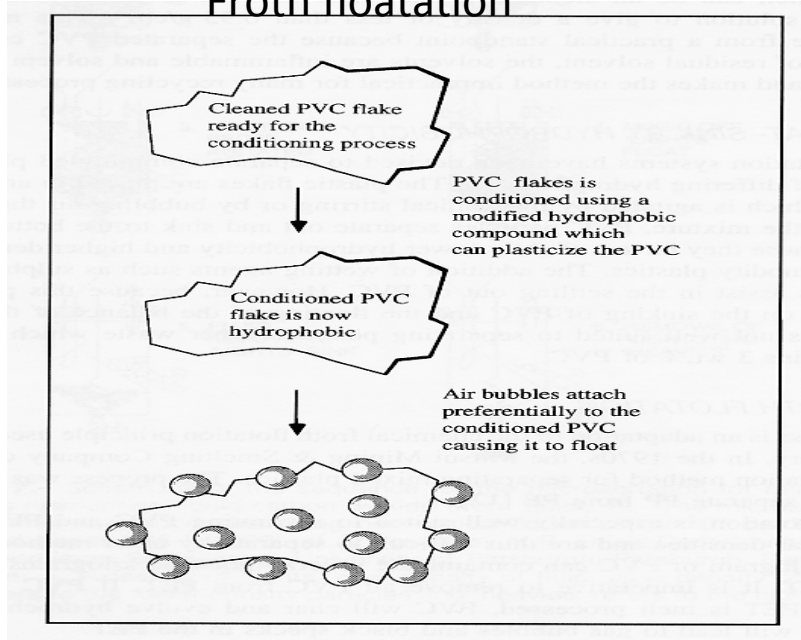


OTHER

# *Separazione automatica*

- Effettuabile sul rifiuto tal quale o sul rifiuto dopo frantumazione in pezzi di piccola dimensione.
- E' basa sulle diverse proprietà dei diversi materiali polimerici
  - Densità
    - galleggiamento,
    - schiumatura (froth floatation) Es dopo aggiunta di un tensioattivo le bolle d'arie si attaccano al PVC che galleggia e non al PET che affonda
  - Comportamento in un campo elettrostatico
  - Misurare la risposta del materiale ad una sorgente di energia che lo colpisce
    - Comportamento ai raggi X (fluorescenza)
    - Comportamento spettroscopico NIR
  - Separazione ballistica (vibrazione), basato su diverse distanze di volo di materiali a diversa densità

## Froth floatation



## elettrostatica

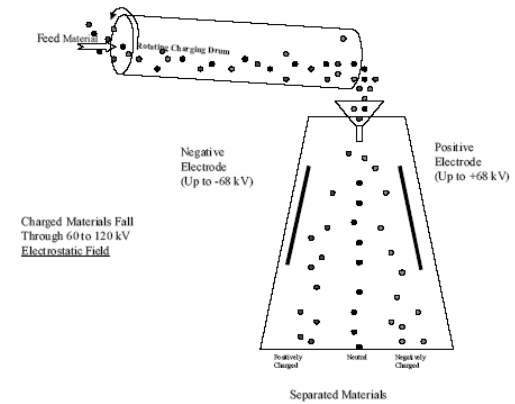
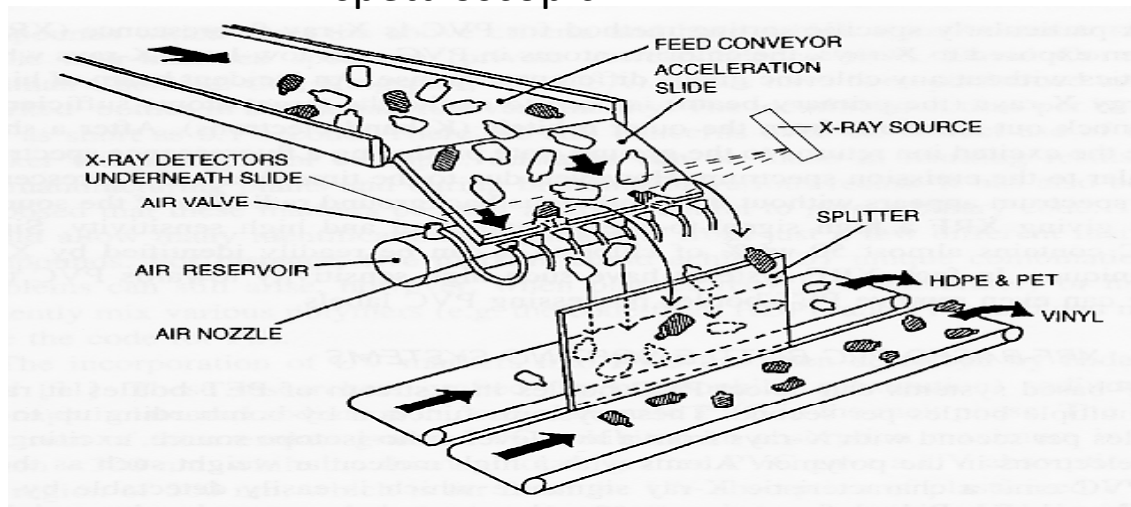


Figure 1. Schematic of Plas-Sep Triboelectric Separator

## spettroscopici



## ***Prodotti di riciclo secondario***

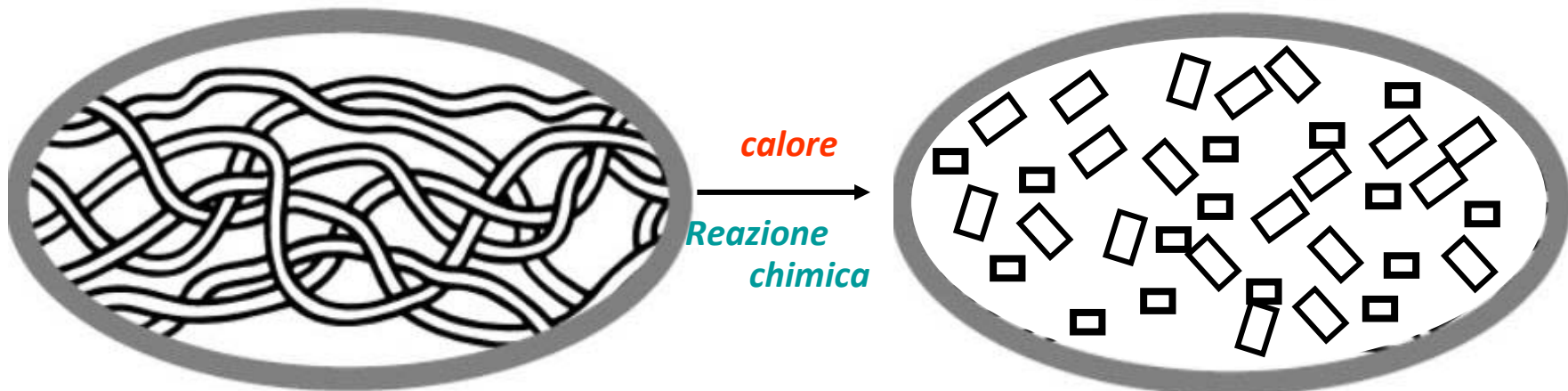
HDPE	PET	PVC
<ul style="list-style-type: none"><li>-tubi per il passaggio dei cavi elettrici</li><li>-mandrini per avvolger film polimerici</li><li>-nuovi flaconi per detersivi e bidoni per olio motore</li><li>-recipienti per la raccolta dei rifiuti domestici e delle municipalità</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- per l'imbottitura di capi di abbigliamento, di mobili, di giocattoli...</li><li>-film, o placche per piccoli contenitori</li><li>-Scatole per le uova,</li><li>- Cestini dei carrelli dei supermercati...</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Tubature di scarico delle acque reflue e della pioggia</li><li>-rinforzi per calzature</li><li>-rivestimenti per suolo e tetti</li><li>.</li></ul>

# Riciclo terziario

Rifiuto → olio combustibile,  
monomeri, prodotti chimici

# Riciclo terziario, riciclo chimico

- Nel riciclo terziario viene ridotto il peso molecolare le catene macromolecolari formando molecole più piccole per effetto termico (**Pirolisi**) o di reazioni chimiche (**Chemiolisi**), o per effetto combinato del calore e dell'ossigeno (in difetto) (**Pirogassificazione**).
- Questi prodotti vengono utilizzati come monomeri (produzione di polimero vergine) come oli combustibili o per altre applicazioni
- Non ci sono problemi di compatibilità tra materiali differenti (vengono distrutti)
- I prodotti spesso non rispondono alle specifiche commerciali



*Catene macromolecolari nel rifiuto*

*Prodotto chimico*



# Pirolisi

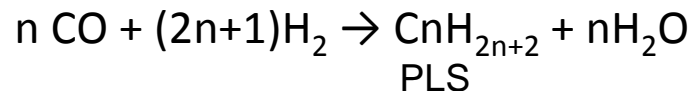
- Riscaldamento in ambiente inerte (assenza d'aria) a  $T > 400\text{ °C}$
- Sistemi chiusi, non ci sono effluenti all'esterno
- Possono avvenire molte reazioni (disidratazione cracking isomerizzazione, idrogenazione, aromatizzazione , condensazione...).
- I prodotti di pirolisi son delle miscele pincipalmente di idrocarburi con un intervallo di composizione a partire da alcani leggeri fino a residui carboniosi.
- In uscita dalla pirolisi si ottengono 3 frazioni
  - Gas (HBr, HCl)
  - Oli (combustibili, monomeri)
  - coke
- Se il rifiuto conteneva metalli (pesanti o preziosi), questi si ritrovano nel residuo dove possono essere ricoperati.
- A seconda dei prodotti desiderati bisogna ottimizzare le condizioni di pirolisi (tempo di residenza, temperatura, additivi)
- In genere impianti di dimensioni ridotte, difficile lo scale-up

# *Idrolisi, glicolisi*

- **Reazioni con acqua**
- Per PET
- I prodotti sono i monomeri (etilene terftalato) o degli oligomeri riutilizzabili per una nuova sintesi di polimero vergine.
- **Reazioni con glicole etilenico**
- Per i poliuretani
- I prodotti sono i monomeri o degli oligomeri riutilizzabili per una nuova sintesi di polimero vergine

# Pirogassificazione

- Converte i rifiuti in una miscela di CO e idrogeno (gas di sintesi) (Syngas) utilizzato in diverse sintesi industriali. Prevede uno stadio di pirolisi in ambiente inerte ed uno di gassificazione in difetto di ossigeno ed in presenza vapore
- Il reattore lavora a temperature molto alte (>700 °C), controllando la quantità di ossigeno
- $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$   $\Delta H = -408.8 \text{ kJ/mol}$
- $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$   $\Delta H = -246.4 \text{ kJ/mol}$
- $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$   $\Delta H = +131 \text{ kJ/mol}$
- $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$   $\Delta H = +172 \text{ kJ/mol}$
- Syngas può:
  - Essere bruciato direttamente nei motori a gas
  - Produrre metanolo
  - Essere convertito in combustibile sintetico attraverso il processo Fischer-Tropsch

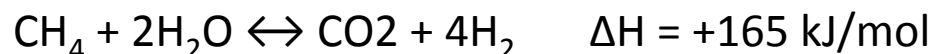
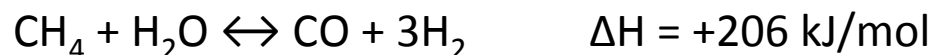


# Valorizzazione del syn-gas

Il syn-gas può essere impiegato in vari processi di sintesi tra i quali quello di Fischer Tropsch per la produzione di “syn-crude” da affiancarsi a quello analogo ricavabile da idrocarburi mediante processi tradizionali.

I prodotti di sintesi Fischer-Tropsch sono i combustibili liquidi e chimici compreso il metanolo, combustibile diesel, etanolo sintetico,... La convenienza di ricorrere al syngas come materia prima per le reazioni di sintesi è funzione del prezzo del petrolio e dei costi di depurazione dalle sostanze inquinanti. Al crescere del prezzo del petrolio, si prevede che il syngas da rifiuti possa rappresentare un'alternativa economica.

**Ottimizzazione syngas mediante reazioni di water gas shift e/o reforming** un syngas con concentrazioni di CO ed H<sub>2</sub> tali da rendere possibile l'alimentazione della sezione di sintesi FT



# Riciclo quaternario

Rifiuto → energia

# ***Riciclo quaternario: Incenerimento***

- Combustione dei rifiuti plastici. Viene sfruttato il potere calorifico dei rifiuti, generando temperature molto alte. I polimeri hanno potere calorifico confrontabile con quello dei combustibili comuni. Le fasi operative sono:
  - **Arrivo dei rifiuti**
  - **Combustione in presenza di una corrente d'aria forzata. (T di circa 1000°C )**
  - **Produzione di vapore a partire dall'acqua contenuta nella caldaia**
  - **Produzione di energia elettrica attraverso una turbina Production d'énergie électrique par une turbine couplé à un alternateur**
  - **Estrazione delle ceneri**
  - **Trattamento dei fumi per abbattere i contaminanti .**
- L'incenerimento è utilizzato per rifiuti plastici molto contaminati o composti di molte tipologie di polimeri ben amalgamati tra di loro e non separabili.

Potere  
calorifico dei  
principali  
polimeri

	kJ/mol	kJ/g
monossido di carbonio	283	10,10
metano	800	50,00
etano	1423	47,45
etilene	1411	50,53
acetilene	1253	48,20
propano	2044	46,45
n-butano	2650	45,69
n-pentano	3259	45,27
n-ottano	5104	44,77
cicloesano	3680	43,81
benzene	3120	40,00
metanolo	635	19,83
etanolo	1232	26,78
acetone	1786	30,79
polietilene	-	43,28
polipropilene	-	43,31
polistirene	-	39,85
polivinilcloruro	-	16,43
polimetilmetacrilato	-	24,89
poliacrilonitrile	-	30,80
poliossimetilene	-	15,46
polietilentereftalato	-	22,00
policarbonato	-	29,72
nylon 6,6	-	29,58

# *Alcuni aspetti del riciclo quaternario*

- È il meno favorito nelle direttive UE perchè causa la perdita di materia prima
- Più favorito in Giappone ed in Europa dell'est. In USA e West EU prevale la preoccupazione per l'inquinamento dell'aria.
- Adatto ai rifiuti di termoindurenti che non possono essere rilavorati o per miscele indivisibili di materiali plastici diversi
- In presenza di particolari additivi (es ritardanti di fiamma) o di polimeri alogenati (PVC) che possono sviluppare molecole tossiche nella combustione (diossine e bifenilipoliclorirati, PBC) occorre utilizzare tecnologie appropriate di precombustione, e di trattamento dei fumi (trattamenti costosi)
- Possibile opposizione delle realtà politiche e sociali
- Costi di installazione e di gestione elevati
- Circa il 30% in peso dei rifiuti non brucia (clinker); utilizzabili come materiali di costruzione o di terrazzamento



# La messa in discarica

# *Certi aspetti della messa in discarica*

- Non è una soluzione auspicabile
  - Perdita di materia prima
  - Degradazioni dei rifiuti (soprattutto le bioplastiche) con conseguenze negative sull'ambiente bioplastiques)
    - svolgimento di  $\text{CH}_4$  (effetto serra)
    - Lisciviazione dei metalli pesanti
  - Occupazione di grandi
  - Si devono pagare dei diritti

# Le soluzioni alternative al riciclaggio

- Riduzione della quantità di rifiuti
- frammentazione

# *Riduzione della quantità di rifiuti*

- Utilizzare beni ed oggetti con vita utile il più lunga possibile
  - Es. Borse in tela al posto di borse da shopping in materiale plastico monouso
- Estendere la vita utile dei manufatti
  - Utilizzare lo stesso oggetto per più usi successivi che richiedano proprietà sempre minori
- Ridurre la quantità di plastica per lo stesso uso
- Diminuire la grandezza degli imballaggi

# Il riciclo di materiali polimerici

## Gli imballaggi

# *Raccolta e separazione*

- Conferimento degli imballaggi in plastica in appositi contenitori
- Costituisce una frazione di rifiuti relativamente omogenea (principalmente costituita da materiali plastici)
- Tale frazione deve essere separata in diverse tipologie di materiali plastici in centri di separazione primaria (Material recovery facilities MFR)
- **Prodotti in uscita dai MFR**
  - **PET based items** (auction sale)
    - Bottles made of colored PET, Bottles made of clear PET , Bottles made of blue PET
    - Storage boxes PET
  - **HDPE based items** (auction sale)
    - rigid flacons of HDPE
  - **FILM** (auction sale)
    - packaging film
  - **MIXED POLYOLEFINS base items**
    - Rigid boxes of mixed polyolefins, polyolefins from selection of packaging waste
  - **FRUIT BOXES**
  - **SMALL FILM**
  - **PP PACKAGING**



**Centri di selezione (CCS=MFR) Separazione manuale**

- **Acquistabili dalle imprese che effettuano il riciclo delle varie frazioni**



**Balle di materiali selezionati**

# *Packaging Waste EU legislation*

- Directive 94/62/EC aimed to harmonize national measures to prevent or reduce the impact of packaging and packaging waste on the environment and to ensure the functioning of the Internal Market.
- no later than 31 December 2008 the following targets for materials contained in packaging waste must be attained:
  - 60 % for glass, paper and board;
  - 50 % for metals;
  - 22.5 % for plastics and;
  - 15 % for wood.
- The latest revision of the Packaging and Packaging Waste Directive occurred on 29 April 2015 with the adoption of Directive (EU) 2015/720. It sets out ways and targets to reduce the consumption of lightweight plastic carrier bags .
- a maximum annual consumption level of:
  - 90 lightweight plastic carrier bags per person by the end of 2019 (a 50 % reduction compared to 2010) and
  - 40 lightweight plastic carrier bags per person by the end of 2025 (an 80 % reduction compared to 2010) .



# *Packaging data*

- in terms of household waste alone, each person in Europe is currently producing, on average, **half of tonne of such waste**. Only 60 % about of it is reused or recycled and in some countries more than 80% still goes to landfill .
- Packaging recovery data

In 2012	
•Belgium	80.3%
•Italy	66.6%
•Poland	41.4%

# *Packaging management in Italy The CONAI model*

- A private system, created and designed by companies:,( > 1,000,000 members, one of the largest consortium in Europe) between packaging producers and users
- The CONAI System is based on the activities of six consortia that represent materials that are used in the production of packaging:
  - steel,
  - aluminium,
  - paper,
  - wood,
  - Plastic → COREPLA (financing; From CONAI, selling products)
  - glass.
- Each consortium must, for each material, coordinate, organize and increase: the take back of packaging waste (mainly from separated waste collection), the recycling and recovery processes..

# *Packaging management in Italy: Facts & Figures*

- Population: 59 Million (2013)      No. of local authorities: 8,093 (2013)

Packaging placed on the market: 11,191 Million tonnes (2012)

Tonnage recovered: 8,424 Million tonnes (2012)

Actual situation: 75.3% recovery overall (2012)      65.6% recycled (2012)

Members/Turnover: 1,200,000 members / 365 Million € (2012)

Types of packaging managed: all packaging (primary, secondary and tertiary)

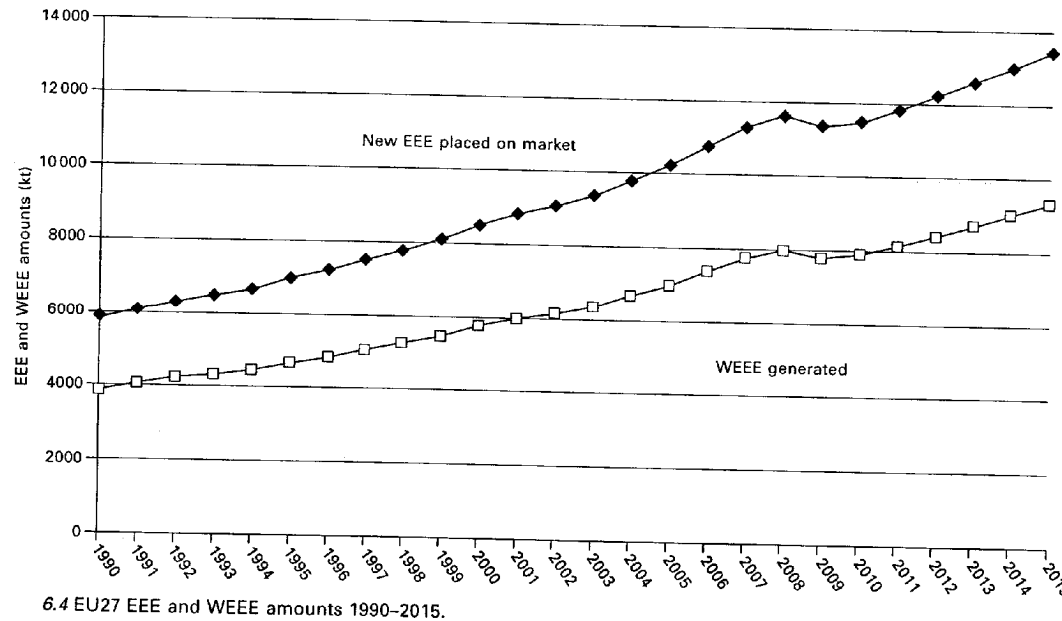
- **Financing**

- self-financing through the application of the “CONAI Environmental Contribution”, The subjects required to pay the Contribution are those who first place the finished packaging on the national market..
- CONAI pays the contributions received to the Material Consortia which mainly use these funds to pay Municipalities the “compensation fee”, as stipulated by the ANCI-CONAI Agreement, for the take back of packaging waste from separated waste collection.

# Il riciclo di materiali polimerici

I rifiuti delle apparecchiature  
elettriche ed elettroniche, RAEE  
(WEEE)

# EEE & WEEE



Large volume EEE  
produced  
↓  
Large WEEE  
generated  
↓  
Waste collection?

WEEE is one of the priority waste streams of EU policy due to its complex and often hazardous composition and the steadily increasing quantities to be disposed of in the forthcoming years

# WEEE collection

Waste electric & electronic equipments **WEEE** must be disposed and recycled **separately** from other solid waste because:

- They are value waste
- They can contain toxics and hazardous components

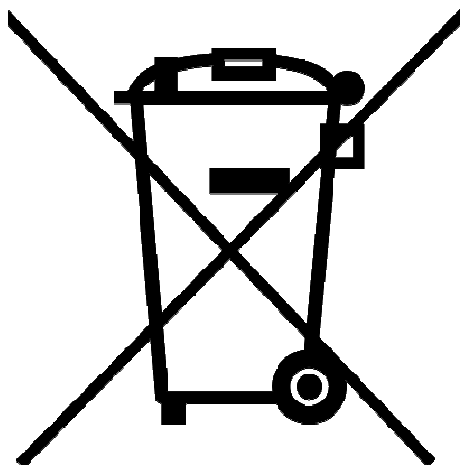
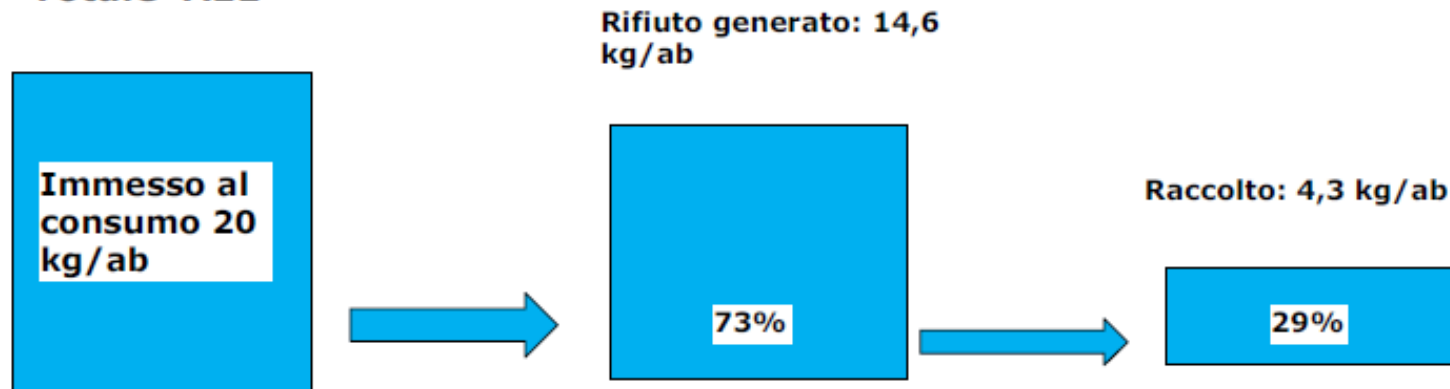


Table 6.1 2005 collections amount as percentage of WEEE generated

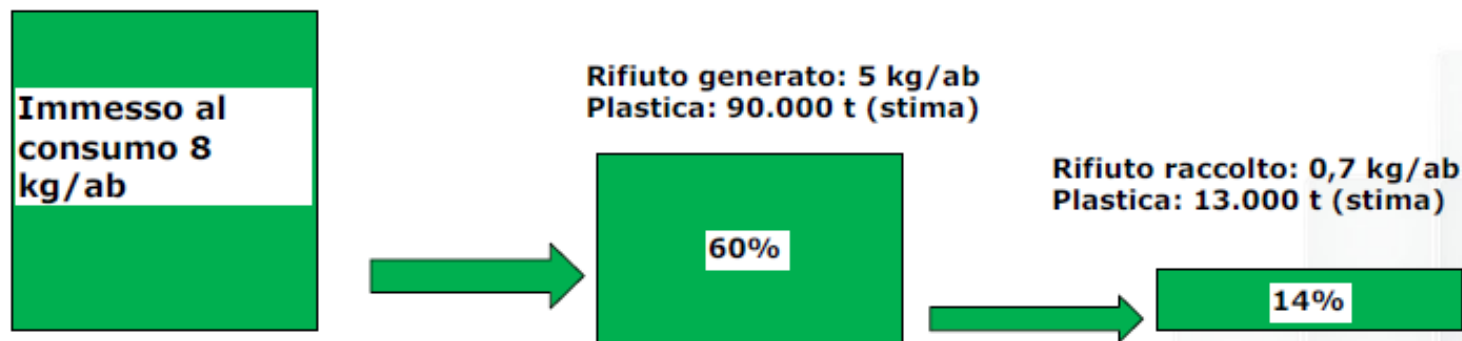
No.	Treatment category	2005 WEEE collection rates (%)
1A	Large household appliances	16
1B	Cooling and freezing	27
1C	Large household appliances (smaller items)	40
2,5A,8	Small household appliances, luminaires and household medical devices	27
3A	IT and Telecom excluding cathod ray tubes (CRT)	28
3B	CRT monitors	35
3C	Liquid crystal display (LCD) monitors	41
4A	Consumer electronics excluding CRTs	40
4B	CRT TVs	30
4C	Flat panel TVs	41
5B	Lighting equipment – lamps	28
6	Electrical and electronic tools	21
7	Toys, leisure and sports equipment	24
8	Medical devices	50
9	Monitoring and control instruments	65
10	Automatic dispensers	59

# WEEE collection in Italy 2011

## Totale AEE



## Sola categoria R4 (piccoli elettrodomestici)



Fonte: Rapporto RAEE 2012 e Studio Remedia 2011

# EU legislation

- Directive 2012/19/EU (“the Directive”) on waste electrical and electronic equipment (WEEE) recasts Directive 2002/96/EC (repealed on February 2014)
- The new Directive introduces a **collection target of 45% of electronic equipment sold** that will apply from 2016 and, as a second step from 2019, a target of 65% of equipment sold, or 85% of WEEE generated.
- Recovery/ recycling targets
  - By dec 2015
    - 1 and 10 85% recovery 80% recycling
    - 3-4 80% recovery 70% recycling
    - 2-5-6-7-9 45% recovery 65% recycling
    - 8 80%
  - By dec 2018
    - 1 and 10 85% recovery 80% recycling
    - 3-4 80% recovery 70% recycling
    - 2-5-6-7-9 55% recovery 75% recycling
    - 8 80%



# WEEE composition

Table 7.1 Materials composition (% by weight) of the four products covered by HARL in 2005

Material	Television	Washing Machine	Air conditioner	Refrigerator
Glass	57	–	–	–
Plastic	23	36	11	40
Iron	10	53	55	50
Copper	3	4	17	4
Aluminium	2	3	7	3
Other	5	4	10	3

## Fonte di inquinamento

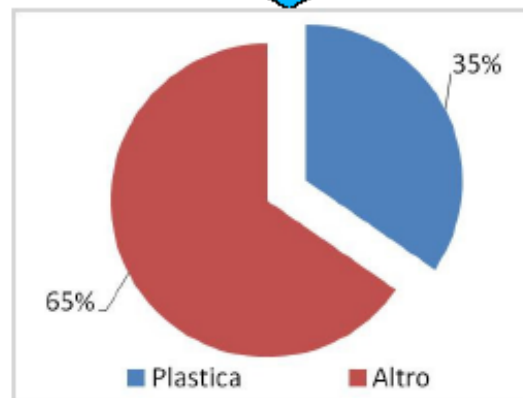


Ritardanti di fiamma: Composti organo-bromurati:

Poli-difenil-eteri bromurati (PBDEs);  
 Poli bifenili bromurati (PBB)  
 (non più prodotti ma ancora presenti nei vecchi apparecchi)

Esabromociclododecano (HBBA);  
 Tetrabromobisfenolo A (TBBA)

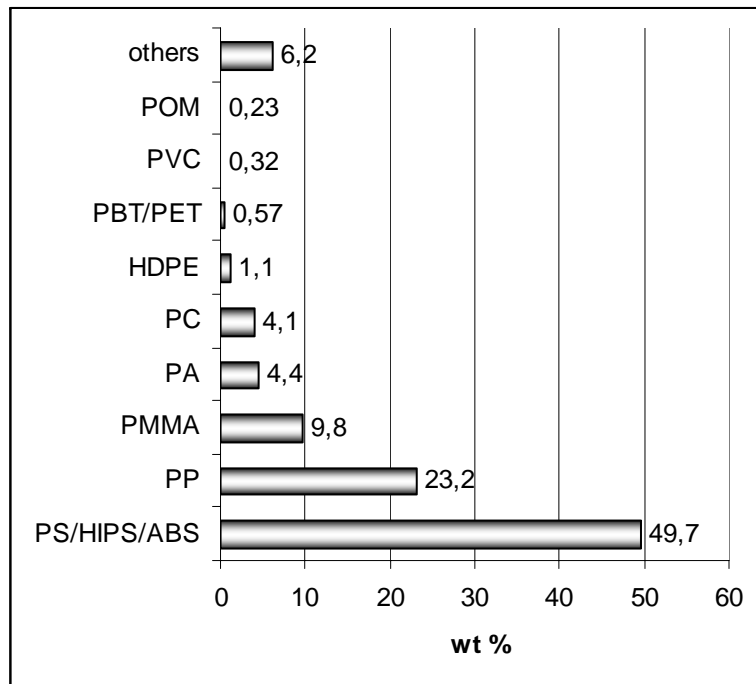
## Risorsa di materia



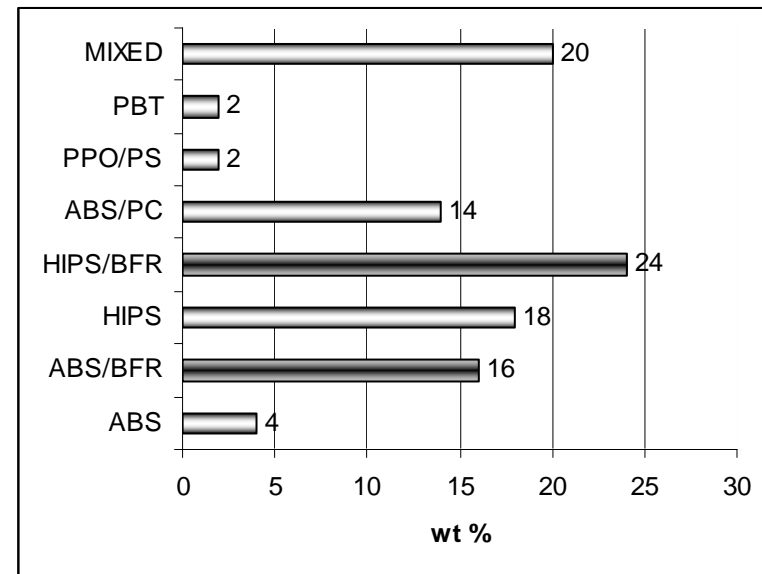
Limite per PBB e PBDEs: 0,1% (Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC, RoHS)

# WEEE composition (plastics)

Plastic typologies in small appliance WEEE  
Nearly 50% are styrenics



40% of polymers from shredded screen housings contains  
**brominated flame retardants**



# *WEEE recycling scheme*

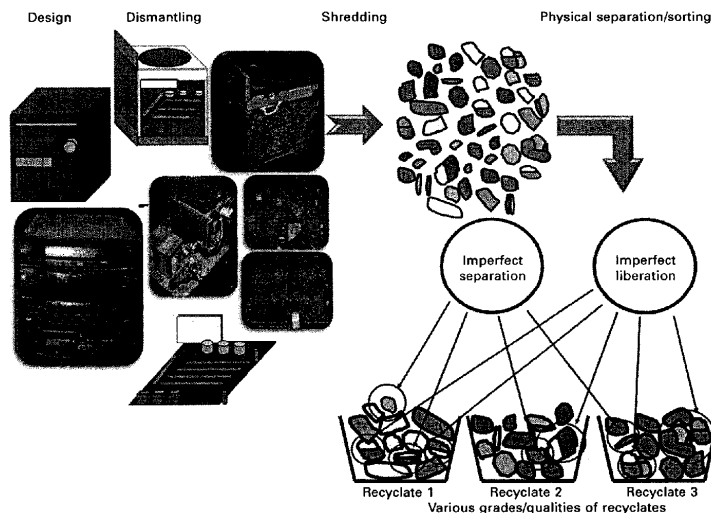
- Separate waste stream for valuable WEEE components:
  - Printed circuit boards
  - Liquid crystal displays
  - Printed electronics
  - Batteries
- recycling options:
  1. WEEE refurbishment and reuse
  2. Shredding, sorting and recovery of metals from WEEE
  3. Mechanical recycling
  4. Pyrolysis of WEEE plastics (feedstock recycling)
  5. pyrogassification of WEEE (feedstock recycling)

# *Option 1: WEEE refurbishment and reuse*

- Mainly for ITC products (computers and printing machines)
- Keeps the product as whole as possible thus retaining the energy and resource input in to them at the first manufacture
- Can be counterproductive to sustainable development by assisting inefficient product to stay in circulation longer that it may be desirable
- Consumers buy recovered product if they are considerably cheaper than new alternatives
- Different levels of refurbishing involving different work content
  - Remanufacturing
  - Reconditioning
  - Repair
  - (Upgrading)

# Option 2: Shredding, sorting and recovery of metals

- Nearly all of the current recycling technologies available for WEEE recycling include a sorting/disassembly stage



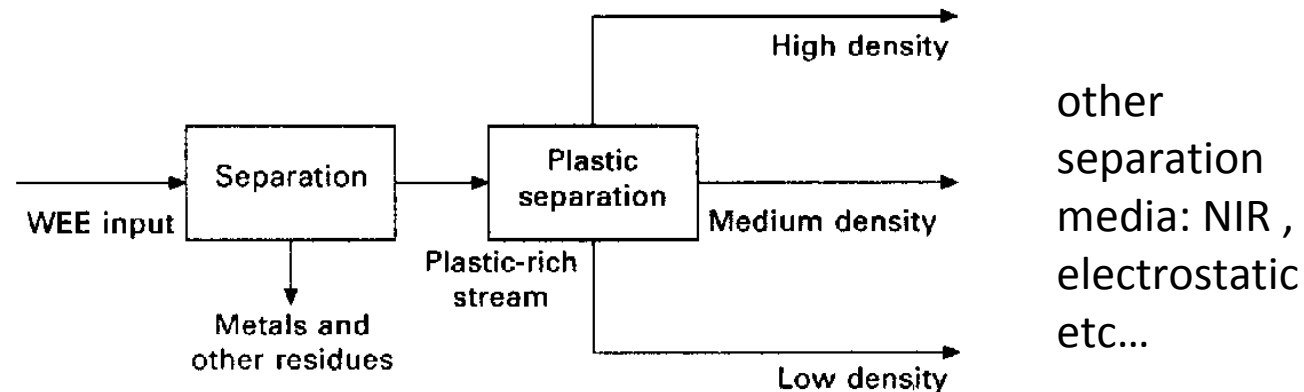
9.11 Schematic overview of fundamental principles of product design and liberation in relation to physical separation (efficiency is a function of particle composition after shredding determined by product design and material liberation during shredding).

Recovering of metals by **Pyrometallurgy** crushed scraps are burned in a furnace or in a molten bath to remove plastics, and the refractory oxides form a slag phase together with some metal oxides.

**Hydrometallurgy** Leaching and extraction a soluble constituent from a solid by means of acid and/or halide treatment. acid leaching is a feasible approach for removing of base metals so as to free the surface of precious metals.

**Biotechnology** Microbes have the ability to bind metal ions present in the external environment at the cell surface or to transport them into the cell for various intracellular functions

# Option 3: Shredding, sorting and plastics mechanical recycling



12.7 Typical separation steps for WEEE plastics (WEEP; adapted from Mark, 2006).

- Conversion of WEEE plastics to usable material often include reforming to give it consistent and aesthetical pleasing appearance, it adds costs but can be an opportunity to blend with virgin polymer
- Remanufacturing using WEEE polymer present two problems to be solved:
  - improving in separation
  - Improvement of the processing of mixed plastics

## *Option 4: Pyrolysis*

- Pyrolysis is a process during which materials are heated to high temperatures in the absence of oxygen and decompose into smaller molecules. Compared with combustion, pyrolysis has been proved to be a more appropriate technology because:
  - The generation of gas would reduce to 5–10% compared with combustion.
  - the contaminants would be generated in the residue while large amount of toxic gas would leak to the environment during the combustion process.
  - the contaminants would not leak out since the whole pyrolysis system is sealed.
- The pyrolysis products of the waste plastics can potentially be used as fuels, raw materials for the petrochemical industry.
- However, pyrolysis is not so perfect since the containing of BFRs make the recycling process problematic.
- Some research has been done and developed to recycle WEEE plastics using the pyrolysis method.

# *Pyrolysis fractions and their valorisation*

- For most plastics pyrolysis begins at around 300 °C.
- Fractions: Gases and pyrolysis oil comes from thermal degradation of the organic part of the WEEE. As a rule, the pyrolysis of plastics follows intricate routes described by a complex set of chemical reactions .
  - Value product in **gases** are HBr from fire retardants, other gases are used as fuel for pyrolysis plant
  - **Pyrolysis oil** can be used as a fuel but contains water and it can be contaminated (Br). Catalytic pyrolysis tends to avoid such problems
  - The **residue** contain precious metal and carbon. A requisite is that metal and carbon in the **residue** be easily separable and do not stick each other. Carbon is too low purity for use in blast furnaces
- The detailed mechanisms are of scientific interest, an industrial approach is limited to more general considerations, such as the heat effect and the product distribution resulting under particular reaction conditions.



# Controllo inquinanti

Tra i maggiori ostacoli di natura ambientale al trattamento termico di plastiche di RAEE è l'elevata concentrazione di alogeni (1 -5% di Cl; 1- 3% Br) che si convertono in composti policiclici aromatici alogenati che si accumulano nei prodotti di pirolisi e pirogassificazione.

- **Pre-Pirolisi a temperature moderate:** un pretrattamento di pirolisi a T moderate (200 – 350 °C) contribuisce a dealogenare le materie plastiche miste, particolarmente efficace con il PVC. In un secondo stadio a T più elevata (500°C), si ha produzione di un olio con ridotto contenuto di inquinanti.

- **Impiego di donatori di idrogeno:** Molti polimeri (PP, LDPE, HDPE, PBD, PS, PA-6, PA-6,6, PAN), possono agire sulla debromurazione dei fenoli bromurati prodotti nel corso di pirolisi a basse temperature (200 – 400 °C). Trattando l'olio di pirolisi con questi polimeri (di scarto) si ha formazione di fenoli semplici e HBr.

- **Impiego di additivi alcalini:** Assorbenti compositi al calcio-, ferro- e potassio-carbonio si sono rivelati molto efficaci nella neutralizzazione di gas alogenidrici (HCl e HBr) nei trattamenti termici

# Il riciclo di materiali polimerici

## I veicoli a fine vita (ELV)

# *the "ELV Directive"*

- Every year, end of life vehicles generate between 8 and 9 million tonnes of waste in the EU Community which should be managed correctly.
- In 1997, the European Commission adopted a Proposal for a Directive which aims at making vehicle dismantling and recycling more environmentally friendly. This legislation was officially adopted by the EP and Council in September 2000 and was published in Official Journal L269 on 21st October (Directive\_2000/53/EC - the "ELV Directive").
- Effective January 1, 2006, 80% of ELV by weight must be reused or recycled, with a total recovery of 85%
- Effective January 1, 2015, 85% of ELV by weight must be reused or recycled, with a total recovery of 95%.

# *Car composition*

	FIAT BRAVO	FIAT 500
MATERIALS	(% w)	(% w)
Steel	62.0	60.0
cast iron	5.7	10.0
light Alloys	6.8	6.0
Non ferrous metals	2.8	2.0
Polymers	12.4	12.0
Elastomers	5.4	5.0
glass	2.7	3.0
Other	2.2	2.0
TOTAE	100	100
weight	1124 kg	915 kg

# *Car recycling scheme*

- Removal of
  - 25%: Engine, gear system transmitting mechanical power (transmission), alternator sent to the remanufactured spare parts market;
  - 10% : glass, tires, bumpers and tanks sent to mechanically recycling (separate recycling chain)
- 65% sent to the crush plant
  - 25% Fluff or Automotive Shredder Residue, ASR, a mixture of metallic and organic waste
  - 40% steel and not ferrous metals → recycled

# *automotive shredded residue (ASR)*

- ASR is the remaining shredded waste after ELV dismantling (draining of fluids and wheels removal) and shredding (iron and non ferrous metals extraction). typically around 20 – 25 % of the weight of ELV
- Pyrolysis offers an environmentally nice-looking method for the treatment of ASR as they possess a high calorific value (20-30MJ/kg) however there are only few pyrolysis processes semi or fully commercial which clearly specify that they can handle ASR as a feed

COMPONENT	% w	COMPONENT	% w
Plastics (PP,PE,PA,ABS,PVC)	35	Polyurethanes (PU)	16
Textiles	13	Tires	7
wood	3	paper	2
iron	8	glass	7
Non ferrous metals	4	wiring	5

# ASR valorization technologies

Technology	applied technique	Fraction recovered and recycled (%)	Fraction recycled (%)
SiCon (Germany)	<p>Mechanical (sink-float technology)</p> <p>30% granular (plastics and rubber) → reducing agent for blast furnaces or to be recycled</p> <p>30% fibrous (textiles, foam, Cu wires) → for combustion or gasification;</p> <p>27% sandy → building.</p> <p>8% metals → recycled; 5% →landfilled</p>	95	85
Galloo (France/Belgium)	<p>Mechanical process (density and gravity separation processes to separate the different plastics fractions)</p> <p>PP and PE as well as some PS and ABS are recovered</p>	90	88
Citron (France)	Thermal/redox	98	88
Twin-Rec (Japan)	Thermal/Gasification+ combustion	97	87

# Il riciclo di materiali polimerici

## I pneumatici



# *end-of-life-tires (ELTs) recycling and recovery.*

- the recovery of material: requires specific treatments with the resulting material having worse features than the starting one.
  - Retreading of the whole tire
  - reusing in civil engineering applications and for composite material, requiring a strong size-reduction
  - Devulcanizing by breaking the three-dimensional crosslink network In order it to be reprocessed with the raw rubber
  - Pyrolyzed to recover fuel, oil, chemicals (limonene), low grade carbon black
- the recovery of energy:
  - Tires can be used as fuel either in shredded form - known as tire-derived fuel (TDF) — or whole, depending on the type of combustion device. the calorific value of ELTs is close to that of coal, allows their use as a source of energy in
    - paper mills,
    - cement works
    - thermoelectric power plants.

# *Civil Engineering Applications*

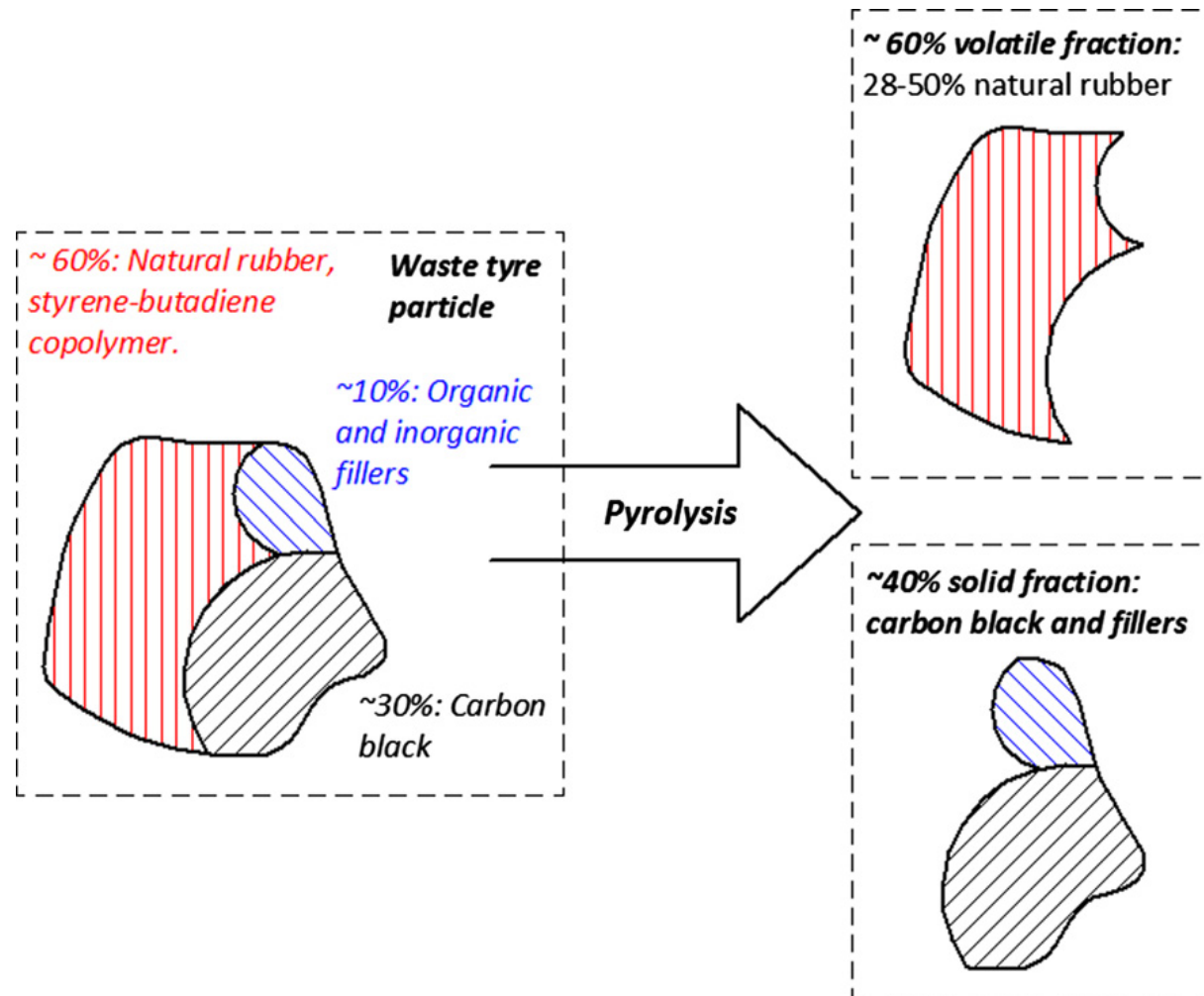


- In almost all applications, scrap tire material replaces some other material currently used in construction (lightweight fill materials like expanded shale or polystyrene insulation blocks, drainage aggregate, soil ...
  - Subgrade Fill and Embankments
  - Backfill for Wall and Bridge Abutments
  - Subgrade Insulation for Roads
  - Landfills
  - Playground surface material
  - Gravel substitute
  - Drainage around building foundations and building foundation insulation
  - Crash barriers around race tracks (whole tires)
  - Boat bumpers at marinas (whole tires)

# *ELT Devulcanization*

- Devulcanization means returning rubber from its thermoset, elastic state back into a plastic, moldable state, and is accomplished by selectively severing the sulphur bonds in the molecular structure.
- This processing step enables rubber manufacturers to use a much larger percentage of recycled material without compromising quality, appearance or performance characteristics.
  - Thermal reclaim process
  - Mechanical devulcanization
  - Devulcanization with ultrasound (masticazione)
  - Bacterial devulcanization
  - In supercritical CO<sub>2</sub> (180 °C, 15 Mpa) with diphenyldisulphide

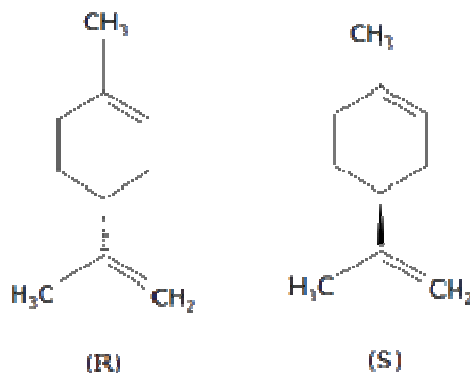
# ELT pyrolysis



# *Pyrolysis: liquid fraction*

- **Composition**
  - Consists of processing liquids as a part of tire formulation, organic additives, tire pyrolysis products
  - Mixture of C5-C20 aliphatic and aromatic compounds (boiling points 70-400°C)
  - Sulphur compounds are due to degradation of vulcanization additive, they concentrate in the lighter fraction in under vacuum pyrolysis (difference with petroleum)
  - Small amount of oxygen
- **Use**
  - Added to petroleum refinery feedstock
  - Source of refined chemicals used in turn as feedstock for plastic, pharmaceutical, surfactants
  - Raw material for good quality coke production (low sulphur and other impurities)
  - Raw material for Combustible gases

# limonene



- cyclic terpene made of two isoprene units
- Value added products in liquid fraction (about 11%, depending on temperature pyrolysis favorite at lower temperatures)
- Used in cosmetics solvent adhesives
- Raw material for fragrances and flavouring

# *Pyrolysis: charred fraction*

- Composition
  - 30-40% of feed
  - Carbon rich solid, also named pyrolytic CB
  - Beside original CB contains ashes
  - Additional char from repolymerization during pyrolysis → coarse particle size (if not from sis under vacuum)
- Uses
  - Reinforcing filler for low value rubber goods, not suitable for CB for new tires
  - Activated Carbon
  - Solid fuel, if pyrolysis occurred at elevated temperatures and long residence time