

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 509)

**IL PET RICICLATO:  
LA PRODUZIONE DI BOTTIGLIE PER ACQUA  
MINERALE NATURALE**

*Relatore: Dott.ssa Giovanna Brusatin*

*Laureanda: ELISABETTA CAGNIN*

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012



# Riassunto

In questa tesi viene affrontato il tema del riciclo del PET nell'ambito della produzione di bottiglie per acqua minerale naturale.

L'obiettivo è quello di dare una visione globale su questo nuovo materiale per stabilire la sua comparabilità ed eventuale sostituzione con il PET vergine. Lo studio si basa su una verifica delle proprietà meccaniche delle bottiglie prodotte con diverse percentuali di PET riciclato rispetto a quelle prodotte utilizzando soltanto PET vergine. L'R-PET, così viene chiamato il PET riciclato, si è dimostrato competitivo con il PET vergine per quanto riguarda le proprietà meccaniche mentre è svantaggioso il suo utilizzo da un punto di vista economico in quanto è alto lo scarto per bottiglie bucate.

# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	5
<b>CAPITOLO 1: Il riciclo del PET</b> .....	7
1.1 Il riciclo.....	7
1.1.1 Il mercato internazionale.....	9
1.1.2. Tipi di Riciclo della Plastica .....	10
1.2 Proprietà e caratteristiche del PET .....	11
1.3 Il riciclo meccanico del PET.....	15
1.3.1 La decontaminazione del PET .....	16
<b>CAPITOLO 2: Le Normative</b> .....	21
2.1. Le Normative Europee.....	21
2.1.1. Challenge test.....	23
2.2. Le Normative Italiane .....	25
2.3. Le Normative Regionali .....	27
<b>CAPITOLO 3: La produzione di bottiglie con R-PET</b> .....	29
3.1 Il processo di produzione delle bottiglie.....	29
3.2 Prove meccaniche .....	33
3.2.1 Principali test meccanici .....	33
3.2.2 Confronto di alcuni test.....	35
3.3 Processabilità dell'RPET .....	38
3.3.1 Prova nuovo materiale .....	38
3.3.2 Inizio produzione con PET riciclato .....	40
3.3.3 Prove effettuate in altri siti.....	42
3.4 Problemi legati all'estetica .....	43
<b>Conclusioni</b> .....	45
<b>Riferimenti Bibliografici</b> .....	47



# Introduzione

Le motivazioni che hanno portato allo studio dell'R-PET per la produzione di bottiglie, sono state l'interesse personale per l'innovazione nel campo dei polimeri e verso la tutela dell'ambiente, e l'attualità di questo tema a livello mondiale. Non è nuova l'attenzione per il recupero e il riciclaggio degli imballaggi plastici promosso a livello europeo, né le operazioni che le aziende adottano per limitare l'inquinamento prodotto. La novità introdotta nel 2008 da una Normativa Europea è la possibilità di utilizzare materiali riciclati per gli imballaggi a contatto con alimenti. Molte aziende hanno subito sfruttato la Normativa, ed hanno iniziato ad investire e produrre bottiglie in R-PET.

L'obiettivo della tesi è quello di studiare l'R-PET da più ambiti per dare un'idea globale su questo nuovo materiale.

La tesi si compone di tre capitoli: il primo fornisce una panoramica della situazione del riciclo in Italia accennando a qualche modello di riciclaggio internazionale. Vengono poi spiegati i metodi per il recupero e il riciclaggio della plastica e in dettaglio il processo di riciclo del PET facendo riferimento alle caratteristiche che questo deve avere per essere utilizzato per la produzione di bottiglie per acqua naturale.

Il secondo capitolo si occupa degli aspetti normativi che regolano l'immissione sul mercato di questo materiale. Viene fatto un breve elenco dell'evoluzione delle Norme sia Europee che Italiane che ha portato all'uso di materiali riciclati a contatto con alimenti.

Il terzo capitolo entra nello specifico della produzione di bottiglie descrivendo i principali problemi che si incontrano in linea di produzione. Vengono confrontati alcuni test meccanici su bottiglie in R-PET, dati sugli scarti dovuti a bottiglie bucate, e i cambiamenti estetici delle bottiglie.



# Capitolo 1

## Il riciclo del PET

In questo capitolo viene introdotto il tema del riciclo, in particolare quello della plastica. Vengono descritte le proprietà e le caratteristiche del PET e il processo di riciclaggio che porta all'ottenimento di R-PET adatto al contatto alimentare.

### 1.1 Il riciclo

Il riciclaggio è *il ritrattamento in un processo di produzione dei materiali di rifiuti per la loro funzione originaria o per altri fini*. In questa definizione è compreso il *riciclaggio organico (compostaggio)*, ma sono esclusi *l'interramento in discarica e il recupero di energia (cioè l'utilizzazione di rifiuti di imballaggio combustibili per produrre energia mediante incenerimento)*.

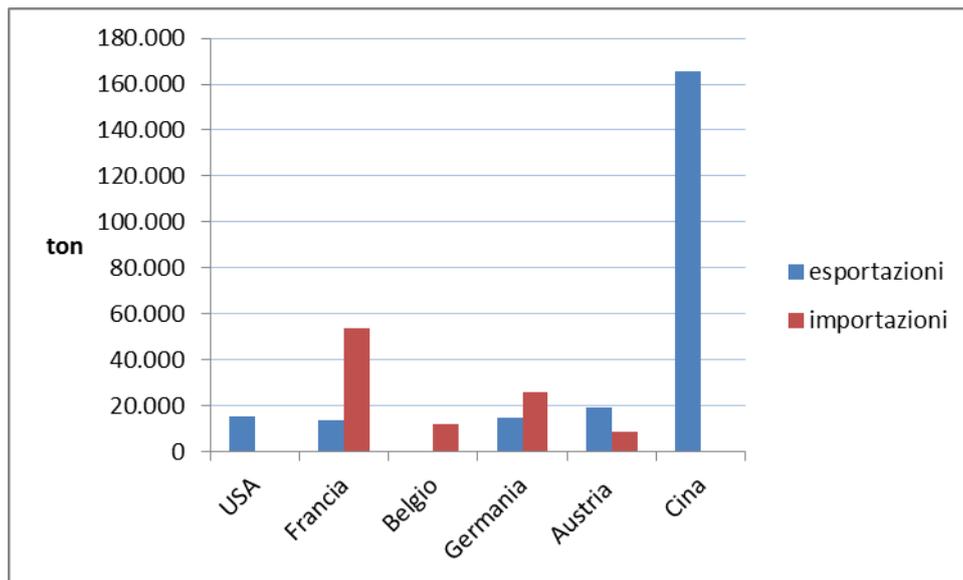
È una pratica alla quale si presta sempre più attenzione infatti riciclando materiali come ad esempio carta, vetro, alluminio, plastica, è possibile ridurre il volume dei rifiuti da conferire in discarica. Un altro tema importante che ha reso il riciclo una questione mondiale è la tutela dell'ambiente, e delle risorse naturali. Le aziende puntano alla sostenibilità dei loro processi riducendo o compensando le emissioni di CO<sub>2</sub> finanziando progetti ecocompatibili, e utilizzando materiali riciclati.

Il rapporto “*L'Italia del Riciclo 2011*” realizzato dalla Fondazione per lo Sviluppo Sostenibile, e da FISE UNIRE (Unione Nazionale Imprese Recupero) descrive chiaramente la situazione italiana relativa alla gestione dei rifiuti e al loro recupero.

In Italia, la raccolta differenziata degli imballaggi in plastica nel 2010 è aumentata del 4% rispetto al 2009, valore modesto dovuto alla crisi economica e al basso valore di raccolta di alcune Regioni.

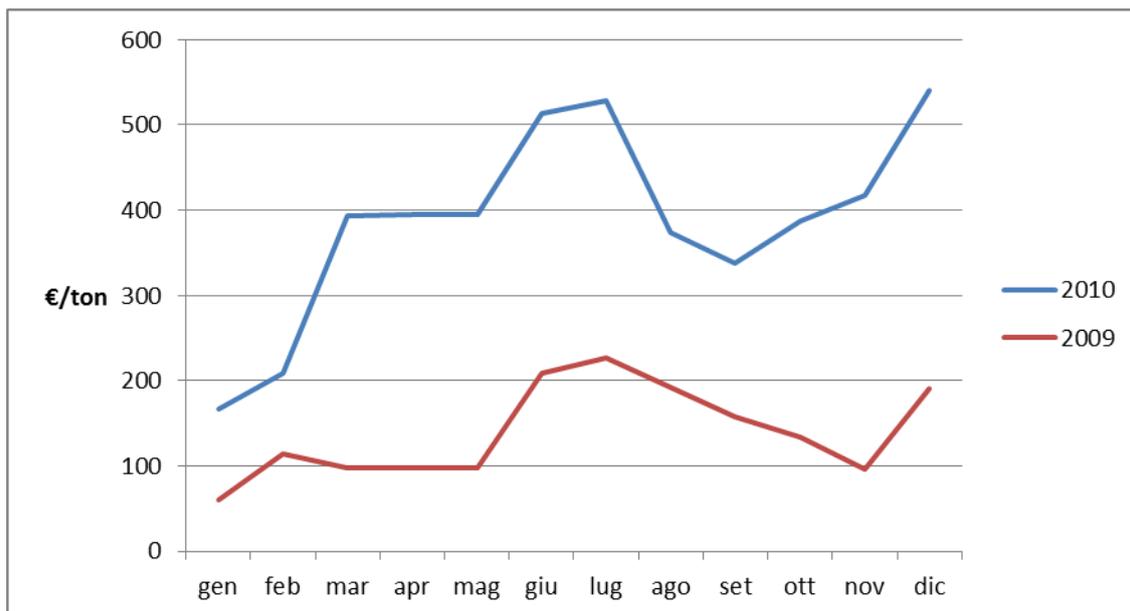
Tra gli imballaggi recuperati, ne sono state inviate al riciclo 711.000 tonnellate, il 34.3% dell'immesso sul mercato, dato in aumento del 1.3% rispetto al 2009.

La maggior parte della plastica raccolta in Italia viene esportata, in quanto la capacità di riciclo interna è scarsa. Il Paese a cui l'Italia esporta maggiormente è la Cina, mentre importa gran parte della plastica da Francia e Germania.



*Figura 1.1. Flussi commerciali da e per l'Italia, dei rottami in plastica nel 2010*

Nel caso specifico del PET le quotazioni hanno mostrato un andamento crescente nel corso dell'anno per la scarsità di materiale, escluso un calo nel terzo trimestre.



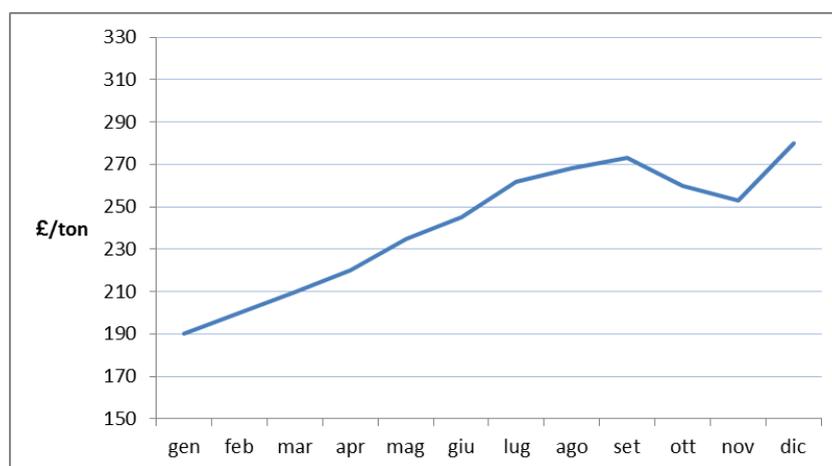
*Figura 1.2. Prezzi medi di vendita in euro/tonnellata del PET nel 2009 e 2010.*

### 1.1.1 Il mercato internazionale:

In Europa gli imballaggi rappresentano il 40.1% della plastica immessa in consumo, di questi il 30.5% sono stati avviati al riciclo nel 2009.

Le quotazioni della plastica da riciclo seguono l'andamento delle materie prime. Nei primi mesi del 2011, il PET conserva un costo elevato; viene scambiato a 150-160 euro/tonnellata in più rispetto a Marzo del 2010.

Nel Regno Unito il prezzo del PET da bottiglie usate ha avuto un andamento crescente per la carenza dell'offerta, fatta eccezione per il periodo tra Settembre e Novembre. L'andamento dei prezzi è stato crescente anche a causa di una forte richiesta estera, infatti il 78% della plastica raccolta viene esportata e riciclata all'estero.



*Figura 1.3. Quotazione del PET da riciclo nel Regno Unito nel 2010*

In Germania la raccolta della plastica è molto elevata grazie anche alla cauzione obbligatoria di 0,25 euro, che riguarda tutti gli imballaggi monouso per bevande il cui contenuto sia superiore a 0,1 litro e inferiore a 3 litri, in quanto non esistono in commercio contenitori riciclabili oltre queste misure. La cauzione viene restituita al momento della riconsegna dell'imballaggio in qualsiasi esercizio commerciale.

In Svizzera le bottiglie di PET riciclate sono più dell'80% di quelle immesse nel mercato, ciò equivale a 36.637 tonnellate di PET riciclato su 1,5 miliardi di bottiglie messe in circolazione. Per legge è obbligatorio il riciclo delle bottiglie di PET con una quota minima del 75%, contro la media del 22,5% dell'Unione Europea. Tutti i punti vendita ritirano le bottiglie di PET vuote; ci sono 10.000 punti di raccolta obbligatori e oltre 20.000 punti di raccolta volontari.

Riciclando le bottiglie in PET, in Svizzera si evita l'emissione di 139.000 tonnellate di gas ad effetto serra prodotti dagli inceneritori e si risparmia il 50% di energia e 36 milioni di litri di petrolio ogni anno. Ogni chilo di PET riciclato evita ben tre chili di gas a effetto serra, CO<sub>2</sub> e metano, e altri gas dannosi per il clima.

In Canada, la *PepsiCo Beverages* ha introdotto nel mercato la bottiglia "7UP EcoGreen" prodotta interamente con PET riciclato. In questo modo verranno ridotti ogni anno di quasi 2.800 tonnellate i consumi di PET vergine ed abbattute del 30% le emissioni di gas a effetto serra in atmosfera e del 55% i consumi energetici.

### 1.1.2. Tipi di Riciclo della Plastica

Le materie plastiche possono essere riciclate con diverse tecnologie, le più comuni sono:

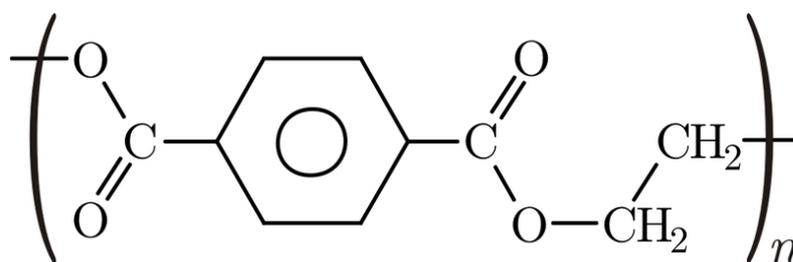
- Riciclo meccanico: prevede operazioni esclusivamente di tipo meccanico. Solo i polimeri termoplastici possono essere sottoposti a riciclo meccanico, in quanto possono essere rifusi e riprocessati. Si distingue tra riciclo primario, e secondario. Nel riciclo primario si reimpiega il materiale che riguarda quasi sempre scarti della lavorazione, in un'applicazione uguale a quella da cui è derivato. Nel riciclo secondario il materiale post-consumo viene riutilizzato in impieghi diversi da quello di partenza. Dato che i vari tipi di polimeri hanno proprietà e caratteristiche diverse, si cerca di ottenere un gruppo di plastiche da riciclare quanto più omogenee in quanto la presenza di plastiche eterogenee causa uno scadimento delle proprietà.
- Riciclo chimico: la plastica viene sottoposta a trattamenti chimici per essere ridotta a monomeri o in miscele da utilizzare nella polimerizzazione per ottenere lo stesso polimero di partenza, per produrre sostanze chimiche, o come combustibile alternativo. Si applica ai polimeri termoindurenti, a quelli non riciclabili con riciclo meccanico e a poliaccoppiati difficilmente riciclabili. Per quanto riguarda il PET, esso può essere fatto reagire con glicole etilenico (EG) ottenendo una miscela di oligomeri che può essere utilizzata per produrre di nuovo PET vergine; oppure può essere fatto reagire con eccesso d'acqua ottenendo acido tereftalico ed EG che dopo essere stati purificati possono essere utilizzati per produrre il PET.
- Combustione: i rifiuti plastici possono anche venire eliminati mediante un processo di combustione in cui viene recuperata l'energia liberata. Durante la combustione dal carbonio e dall'idrogeno, di cui sono costituite prevalentemente le materie plastiche, si

ottengono biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e acqua mediante liberazione di un'elevata quantità di calore. L'elevato potere calorifico della plastica la rende un ottimo combustibile alternativo.

Lo smaltimento, cioè l'eliminazione dei rifiuti in discarica o l'incenerimento senza recupero di energia non è considerato un processo di riciclo.

## 1.2 Proprietà e caratteristiche del PET

Il PET, polietilentereftalato, è il più importante tra i poliesteri termoplastici. La sua struttura è caratterizzata da gruppi di etilene (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) e gruppi di tereftalato (due gruppi estere -O-C=O e un anello benzenico). Viene ottenuto per policondensazione dell'acido tereftalico con il glicole etilenico.



*Figura 1.4. struttura del polietilentereftalato*

Il PET viene utilizzato come fibra per la produzione di tessuti invernali, rinforzi di pneumatici, canne, nastri trasportatori, come film per imballaggi, o per la produzione di prodotti stampati. Il suo vasto impiego nella produzione di bottiglie è dovuto alla sua resistenza meccanica, trasparenza, bassa permeabilità alla CO<sub>2</sub> e agli odori, alla sua stabilità chimica e alla sua completa riciclabilità.

Il PET può avere struttura amorfa, ma può anche raggiungere un grado di cristallinità del 50%; nella produzione di bottiglie si dovrebbe avere cristallinità intorno al 20-25%. La cristallinità favorisce l'effetto barriera ai gas e la resistenza agli agenti chimici e rallenta l'assorbimento di acqua, fa aumentare la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione, ma diminuisce la trasparenza. Le condizioni che favoriscono la cristallizzazione sono tra 85°C e 250°C, con un massimo in corrispondenza di 165°C.

Il PET cristallino non ha transizione vetrosa, passa direttamente dallo stato solido allo stato fuso oltre i 250°C e questo ne permette l'essiccamento prima della lavorazione.

Il PET riciclato ha una temperatura di inizio della cristallizzazione minore rispetto al PET vergine, questo probabilmente è dovuto alla presenza di impurità come residui di PVC e adesivi, che fungono da agenti nucleanti facilitando la cristallizzazione. La cristallizzazione è inoltre indotta dall'abbassamento della viscosità intrinseca del peso molecolare medio, e dall'umidità residua. La maggior cristallinità del materiale rende il suo comportamento più fragile.

Il peso molecolare medio del PET è 25.000, mentre l'Indice di Viscosità che in genere viene utilizzato per la produzione di bottiglie è di circa 0,76-0,80 dl/g, 0.84 dl/g per bottiglie per bevande gassate.

Le proprietà meccaniche come modulo e allungamento a rottura dipendono dal PM. A basso PM le catene scivolano le une sulle altre, aumentando il PM aumentano le interazioni quindi le proprietà e la viscosità.

Se il materiale non è stato essiccato correttamente si può avere un calo dell'I.V. che se superiore a 0,03 dl/g influisce negativamente sul Top-load (resistenza al carico verticale), sulla rigidità radiale e sull'urto e sull'effetto barriera.

Un grado di polimerizzazione basso fa aumentare la velocità di cristallizzazione con conseguente diminuzione della trasparenza.

Il PET è un polimero igroscopico, esso cioè ha tendenza ad assorbire umidità molto rapidamente, inoltre le molecole d'acqua si distribuiscono non solo sulla superficie, ma anche all'interno del granulo.

I fattori che influenzano l'assorbimento di umidità sono:

- la temperatura e il dew point dell'aria: un granulo di PET assorbe umidità finché la sua umidità è in equilibrio con quella dell'ambiente cioè con il dew point dell'aria. Il dew point (o punto di rugiada) è uno stato termodinamico rappresentato da temperatura e pressione, sotto il quale, cioè a temperatura minore o pressione maggiore, si ha l'inizio della condensazione dell'acqua contenuta nell'aria.
- il tempo di esposizione del materiale all'umidità, e le condizioni di stoccaggio;
- il grado di suddivisione del materiale cioè il rapporto superficie/volume dei granuli;
- il grado di cristallinità del materiale: Il PET amorfo assorbe l'umidità più rapidamente di quello cristallino, un alto livello di cristallinità infatti (> 50%) permette di assorbire umidità più lentamente.

L'umidità incide negativamente su molte proprietà:

- la viscosità intrinseca diminuisce di 0,01 dl/g per ogni 16 ppm di acqua assorbita dal polimero fuso. Nel processo di sintesi del polimero rimangono intrappolate alcune molecole d'acqua, queste a causa della pressione e della temperatura, nel processo di trasformazione, si combinano con il PET allo stato fuso portando all'idrolisi del polimero, rompendo le catene, con conseguente diminuzione del suo PM. Il granulo

partendo da una percentuale iniziale massima di 0,3 % di umidità relativa, riscaldato a 182°C ne possiede 0,14 %, sono quindi necessarie 4 ore perché si arrivi a una percentuale di umidità relativa minore dello 0,004 %, valore al quale si ottengono le massime performance.

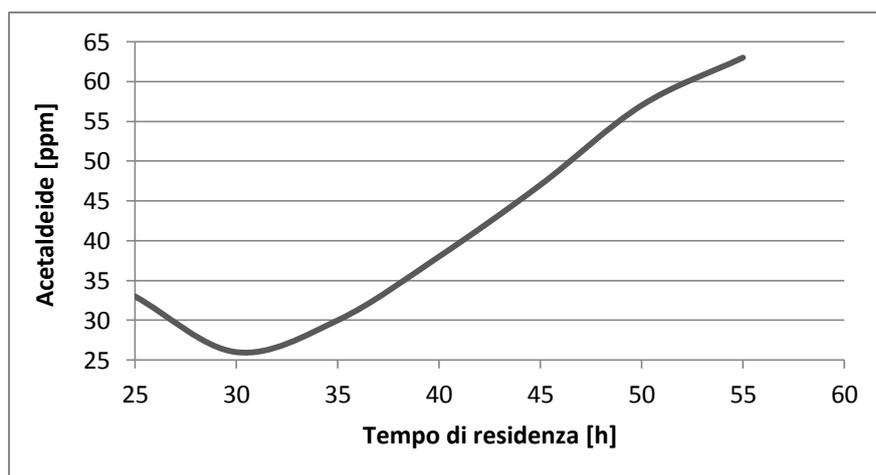
- la cristallinità viene ridotta;
- la struttura molecolare viene resa più rilassata provocando un aumento dell'espansione delle bottiglie e stress cracking sul fondo in quanto l'umidità agisce come un lubrificante;
- il rapporto di stiro si abbassa sotto le condizioni ottimali;
- il pezzo finale presenta difetti come striature superficiali e zone opache.

È quindi necessario che il materiale sia sottoposto ad una corretta essiccazione prima di essere processato.

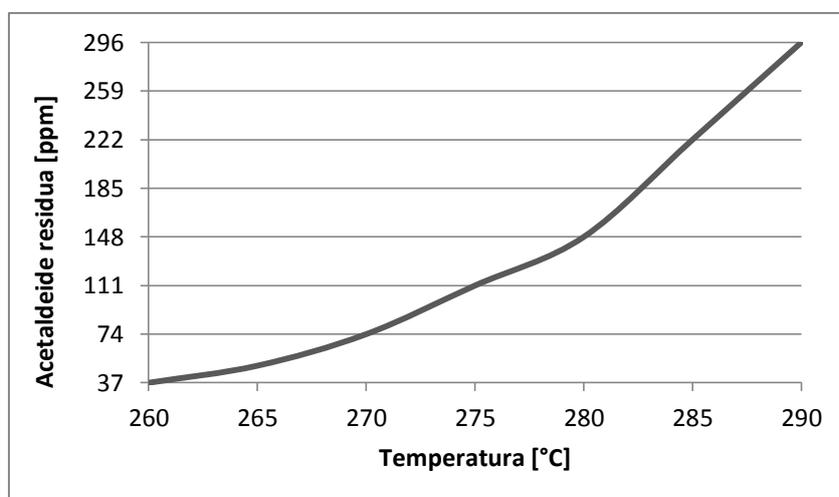
Il PET è chimicamente inerte e per questo adatto ad applicazioni a contatto con alimenti. Il sapore delle bevande può però venire influenzato dall'Acetaldeide ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), un liquido incolore, volatile a temperature superiori ai 21°C (punto di ebollizione  $T = 20,8^\circ\text{C}$ ), con caratteristico odore di frutta. È un prodotto della degradazione del PET che si genera durante la produzione del PET e durante il processo di stampaggio a iniezione. Dopo il raffreddamento rimane intrappolata all'interno della bottiglia, e migra nel contenuto dopo il riempimento e lo stoccaggio. Presente anche in piccole quantità è in grado di alterare il gusto dell'acqua e delle bevande, spesso infatti viene usata come aromatizzante alimentare.

Il limite di acetaldeide nell'acqua è di 10-20 ppb.

Per ridurre al minimo la generazione di Acetaldeide durante la fusione del PET, si può ottimizzare il processo riducendo la temperatura di fusione, e il tempo di residenza. L'Acetaldeide però non può essere eliminata del tutto, in quanto resta intrappolata all'interno della matrice polimerica ed a temperatura ambiente migra nella bevanda in funzione del tempo e della temperatura di conservazione. A basse temperature l'acetaldeide è maggiormente solubile nell'acqua, ad alte temperature invece è volatile.



*Figura 1.5. quantità di acetaldeide in parti per milione in funzione del tempo di permanenza nell'estrusore*



*Figura 1.6. quantità di acetaldeide residua in parti per milione in funzione della temperatura alla quale avviene la plastificazione e la fusione del PET.*

L'analisi avviene mediante HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), cromatografia liquida ad alta pressione.

L'apparecchiatura è composta da una colonna che contiene una fase stazionaria, all'interno della quale scorre la fase mobile. La forza che permette a questa fase mobile di scorrere, è una pressione applicata da una pompa in testa alla colonna.

Le separazioni tra componenti avvengono grazie alle interazioni con la fase mobile o stazionaria; infatti una sostanza più affine alla fase stazionaria impiegherà più tempo a percorrere la colonna cromatografica rispetto a una sostanza affine alla fase mobile.

Il campione viene iniettato nella colonna cromatografica e spinto dalla fase mobile attraverso la fase stazionaria applicando centinaia di atmosfere.

Alla fine della colonna è applicato un rilevatore (IR, UV-VIS, spettro-fluorimetrico, spettrometro di massa) e un calcolatore che permette un'analisi all'uscita della colonna.

Preparazione del campione: si riempiono le bottiglie fino al livello nominale con acqua distillata e si tappano. Alcuni campioni vengono conservati ad una temperatura di 40°C per 10 giorni, altri si raffreddano a 4°C per almeno 12 ore. Si fissa un setto di gomma sulla parete della bottiglia, si buca la bottiglia e si iniettano 10 cl di acqua naturale, si muove la bottiglia in modo da bagnare tutto il contenitore, si aspettano cinque minuti e poi si preleva l'acqua e la si mette in una fialetta che verrà poi analizzata dalla macchina.

Il PET riciclato ha un contenuto minore di acetaldeide, si pensa ciò sia dovuto alle operazioni che avvengono durante il riciclaggio, come il lavaggio con soda ed additivi.

### **1.3 Il riciclo meccanico del PET**

In Italia il PET riciclato che può essere utilizzato per la produzione di bottiglie, è solamente quello ottenuto mediante riciclo meccanico, anche detto riciclo chiuso, o riciclo "bottle-to-bottle" in quanto il materiale riciclato viene usato per produrre oggetti adatti allo stesso scopo per il quale era stato utilizzato inizialmente.

Un buon processo di riciclo inizia a partire da alcune buone regole che il consumatore dovrebbe seguire come: sciacquare il contenitore al termine della sua funzione, non utilizzarlo per scopi differenti, schiacciarlo appiattendolo prima di inserirlo nell'apposita campana dei rifiuti multi-materiale.

I consorzi, come ad esempio COREPLA (Consorzio Nazionale per la Raccolta, il Riciclaggio e il Recupero dei Rifiuti di Imballaggi in Plastica) si occupano di raccogliere i rifiuti urbani. La plastica viene separata dagli altri materiali. Poi le plastiche dello stesso tipo vengono unite e pressate in una sorta di balle che vengono vendute alle aziende produttrici di R-PET.

Ogni azienda personalizza il proprio processo di riciclo, che in tutti i casi è composto dai seguenti passaggi:

- operazioni preliminari: le balle vengono slegate, e fatte passare attraverso un tamburo rotativo con dei piccoli fori che scarta i materiali estranei come piccoli pezzi di rifiuti, pietre e tappi, gli oggetti in acciaio e alluminio.

Si ha una fase di prelavaggio a caldo in una vasca rotante con soda e additivi per lo sgrassamento e l'eliminazione delle impurità, e delle colle, e il passaggio delle bottiglie attraverso una macchina che elimina le etichette.

- Selezione: le bottiglie vengono inviate ai selettori ottici che tramite spettroscopia NIR (near-infrared) le separano in funzione del loro colore e scartano con dei getti d'aria i contenitori in materiale diverso dal PET. In questa operazione vengono scartate, erroneamente, anche alcune bottiglie in PET che vengono fatte passare attraverso un secondo selettore ottico, recuperate e rimesse in linea.  
A conclusione di questa fase si ha un ulteriore controllo manuale delle bottiglie, e il passaggio attraverso un metal detector che scarta il metallo rimasto.
- Macinazione: le bottiglie vengono macinate e ridotte in scaglie mediante dei mulini.
- Lavaggio: le scaglie vengono convogliate in una vasca con acqua corrente oppure messe su un nastro trasportatore e investite da un getto d'acqua additivata con detergenti e soda caustica per rimuovere i contaminanti. Migliori risultati si ottengono aumentando la temperatura e il tempo del processo e procedendo al taglio delle scaglie contemporaneamente al lavaggio.
- Separazione: si ha il passaggio attraverso delle vasche di separazione nelle quali il PET viene separato dagli eventuali materiali estranei residui. Il PET avendo peso specifico maggiore dell'acqua si deposita sul fondo delle vasche mentre le altre plastiche galleggiando vengono portate via dalla corrente d'acqua.
- Centrifugazione: le scaglie vengono centrifugate per eliminare l'acqua del lavaggio.
- Decontaminazione: comprende la cristallizzazione, l'essiccazione e l'SSP (solid state polycondensation).
- Granulazione: le scaglie vengono immesse in un estrusore sotto vuoto e all'uscita tagliate in granuli.

### *1.3.1 La decontaminazione del PET*

La fase più importante del processo è la decontaminazione che deve essere elevata per consentire il contatto con gli alimenti.

I contaminanti sono sostanze estranee derivanti da usi impropri delle bottiglie, che migrano all'interno del PET seguendo la legge della diffusione di Fick:

$$J_x = -D \frac{dc}{dx}$$

Dove  $J_x$  è il flusso diffusivo,  $D$  è il coefficiente di diffusione e  $dc/dx$  il gradiente di concentrazione lungo  $x$ . Questa legge vale sia per la contaminazione che per la decontaminazione.

I tipi di contaminanti più frequenti sono:

- idrocarburi insolubili in acqua come olio motore, diesel
- solventi solubili in acqua come acetone, metanolo, etanolo, glicole, glicerina
- solidi solubili in acqua come zucchero, cloruro di sodio, fertilizzanti
- solidi insolubili in acqua come pesticidi, metalli pesanti.

Durante la decontaminazione le scaglie di PET vengono purificate con fluidi supercritici ad esempio con  $\text{CO}_2$  supercritica. Successivamente vengono cristallizzate mediante un processo a temperatura di 150-180°C per 30 minuti e pre-asciugate con un trattamento a 140-160 °C. Segue poi l'SSP (solid state polycondensation) un trattamento sotto vuoto di circa 1 mbar a una temperatura di 170-200 °C per la durata di 6-12 ore il cui scopo è quello di aumentare l'indice di viscosità ed eliminare molti dei contaminanti. L'SSP può essere effettuato in due modi: processo continuo e processo batch. Entrambi sfruttano la temperatura e il tempo di permanenza, non sono quindi necessari additivi chimici. Durante il processo vengono eliminati molti dei contaminanti volatili presenti. Si ha poi il raffreddamento in aria che depolverizza le scaglie. La policondensazione avviene sotto azoto per evitare possibili effetti di degradazione dell'ossigeno. L'azoto viene costantemente purificato per rimuoverne i contaminanti.

Le scaglie dopo essere state centrifugate, sono sottoposte ad essiccazione a temperature comprese tra 150 e 180°C per 4-8 ore in presenza di aria secca; sono poi depolverizzate, eliminando i residui di etichetta eventualmente ancora presenti.

I rischi associati all'utilizzo di materiali riciclati a diretto contatto con gli alimenti derivano dalla possibilità di migrazione di:

- contaminanti derivanti da precedenti utilizzi o da usi impropri
- contaminanti derivanti da prodotti chimici usati nel processo di riciclaggio
- prodotti di degradazione del polimero che può degradare alle alte temperature durante i processi di riciclo, o additivi che possono reagire dando origine a nuovi composti.

Queste sostanze chimiche sono fonte di preoccupazione nel caso migrino nell'alimento in quantità tale da mettere in pericolo la salute umana.

Oltre ai contaminanti, un grosso problema che pregiudica l'efficienza del processo di riciclaggio, è la presenza, nelle balle di plastica, di materiali diversi dal PET. Alcuni di questi

avendo proprietà molto diverse dal PET, se per errore superano i controlli dei selettori ottici, causano scadimento delle proprietà e dell'estetica dell'R-PET. Alcuni di questi materiali incompatibili con il PET sono:

- PLA: è un nuovo polimero, introdotto da poco nel mercato, derivato dall'amido di mais o dalla canna da zucchero, può causare problemi all'R-PET anche se presente con una percentuale minore a 0,1%. Il PLA infatti ha una bassa temperatura di fusione, inizia a rammollire a 60°C e fonde a temperature superiori a 170°C formando un liquido coloso a bassa viscosità. Durante l'essiccazione del PET a 160°C il PLA si scioglie incollando le scaglie tra loro formando dei gruppi che bloccano il flusso d'aria. Durante il processo il PLA incompatibile con il PET forma una fase separata causando zone opache dovute a cristallinità.



*Figura 1.7. R-PET a sinistra e R-PET con 0,1% di PLA contaminante a destra*

Il PLA, molto simile al PET, viene difficilmente separato nella vasca di separazione, e causa significative diminuzioni di proprietà nell'R-PET.

- PVC e PS: affondano insieme al PET nella vasca di separazione quindi sono difficili da eliminare. Il PVC degrada alla temperatura di processo del PET, rilasciando HCl gassoso, che causa scissione delle catene del PET e corrosione delle apparecchiature. Il PVC senza il Cloro diventa fragile e causa punti scuri nel PET, inoltre, anche in piccole quantità causa forte diminuzione della viscosità del PET e una colorazione gialla o marrone scuro.
- Silicone: presente nelle valvole delle bottiglie di bevande per sportivi, causa gel e difetti nel R-PET
- Adesivi: causano ingiallimento del PET e in alcuni casi possono formare gel o opacità nell'R-PET

- Alluminio: derivante dalle lattine, viene solitamente eliminato con successo; se supera il passaggio attraverso il filtro, l'R-PET ottenuto viene tenuto in sospenso e ricontrollato in quanto è ritenuto un dannoso contaminante.



# Capitolo 2

## Le normative

Questo capitolo spiega qual è stata l'evoluzione delle norme che hanno portato alla possibilità di usare i materiali riciclati come contenitori per alimenti. Si fa riferimento alle Normative europee, a quelle italiane, e in conclusione è citato un esempio di autorizzazione Regionale.

### 2.1. Le Normative Europee

In Europa si inizia a parlare di gestione dei rifiuti di imballaggio e di riciclo il 20 dicembre 1994 con la **Direttiva 94/62/CE** del Parlamento europeo e del Consiglio. L'obiettivo è quello di prevenire e ridurre l'impatto sull'ambiente degli Stati membri per assicurare un elevato livello di tutela dell'ambiente. La direttiva ha come principi fondamentali il reimpiego degli imballaggi, il riciclaggio e le altre forme di recupero dei rifiuti di imballaggio per ridurre lo smaltimento finale di tali rifiuti.

Per conformarsi alla direttiva, gli stati membri devono adottare le misure necessarie per recuperare *almeno il 50 % e fino al 65 % in peso dei rifiuti di imballaggio, riciclando almeno il 25 % e fino al 45 % in peso di tutti i materiali di imballaggio che rientrano nei rifiuti di imballaggio, con un minimo del 15 % in peso per ciascun materiale di imballaggio.*

*Inoltre per la fabbricazione di imballaggi e altri prodotti gli Stati membri incoraggiano, ove opportuno, l'utilizzazione di materiali provenienti da rifiuti di imballaggio riciclati.*

Il **Regolamento CE n° 1935/2004** si applica a tutti “*materiali e oggetti attivi e intelligenti*” destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari con i quali *s'intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare e controllare le condizioni del prodotto alimentare imballato o del suo ambiente.*

L'articolo 3 afferma che questi materiali *devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione, per non trasferire ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da costituire un pericolo per la salute umana o da portare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari.* Un altro punto importante del Regolamento è la *rintracciabilità, cioè la possibilità di ricostruire e seguire il percorso dei materiali od oggetti attraverso tutte le fasi della lavorazione, della trasformazione e della distribuzione.*

Il **Regolamento CE n°2023/2006** pubblicato il 22 dicembre 2006 ed entrato in vigore il 1° agosto 2008 definisce le buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con alimenti. I materiali e gli oggetti prodotti devono essere costantemente controllati e devono risultare conformi alle norme e per assicurarne la qualità. Si riferisce a tutti i tipi di materiali inclusi i materiali riciclati.

La **Normativa CE 282/2008** del 27 marzo 2008 nasce dalla necessità di uniformare le varie legislazioni nazionali europee per quanto riguarda l'uso di materiale riciclato a contatto con alimenti che in alcuni stati era consentito, in altri vietato.

Entrata in vigore il 17 aprile 2008, la normativa ha modificato il preesistente regolamento 2023/2006/CE introducendo le regole per l'uso di materiale riciclato a contatto con alimenti, in accordo con le normative CE n° 1935/2004 e n° 2023/2006 e la direttiva n° 2002/72/CE (relativa ai limiti di migrazione dei costituenti degli imballaggi ai prodotti alimentari). Definisce inoltre la procedura per ottenere l'approvazione del processo di riciclo.

*I materiali e gli oggetti di plastica riciclata possono essere immessi sul mercato unicamente se contengono plastica riciclata ottenuta esclusivamente da un processo di riciclo autorizzato.*

*Per essere autorizzato un processo di riciclo deve rispettare le condizioni seguenti:*

*a) la qualità dell'input di materia plastica deve essere caratterizzata e controllata in base a criteri prestabiliti che garantiscono la conformità dei materiali e degli oggetti finali di plastica riciclata all'articolo 3 del regolamento (CE) n. 1935/2004;*

*b) l'input di materia plastica deve provenire da materiali e oggetti di plastica che sono stati fabbricati a norma della legislazione comunitaria sui materiali e gli oggetti di plastica destinati al contatto con gli alimenti...]*

*c) i) la materia prima plastica deve provenire da un ciclo di prodotto in una catena chiusa e controllata che garantisca l'impiego di materiali e oggetti destinati esclusivamente al contatto con gli alimenti e l'assenza di contaminazione;*

*oppure*

*ii) deve essere dimostrato con un challenge test, o mediante altri dati scientifici appropriati, che il processo è in grado di ridurre qualsiasi contaminazione dell'input di materia plastica ad una concentrazione che non rappresenti un rischio per la salute umana.*

La Normativa si applica a materiali riciclati mediante un processo di riciclo meccanico o chimico, e che inizialmente erano idonei al contatto alimentare.

Il processo di riciclo deve essere approvato dall'EFSA (European Food Safety Authority) e i prodotti ottenuti devono essere conformi alla direttiva 2002/72/CE, ai suoi successivi aggiornamenti ed al regolamento 1935/2004/CE.

Per ottenere l'approvazione del processo di riciclo è necessario presentare la domanda contenente informazioni riguardo le linee guida del processo di riciclo, le caratteristiche della plastica riciclata, le applicazioni previste a contatto con alimenti, il rispetto delle disposizioni vigenti per il contatto con alimenti. Nel fascicolo è necessario dimostrare l'efficienza della decontaminazione del materiale riciclato, mediante un "challenge test".

Il 14 gennaio 2011 è stato emanato dalla Commissione Europea il **Regolamento UE n. 10/2011** riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.

Il regolamento definisce i *limiti di migrazione specifica (LMS) dei costituenti dei materiali e degli oggetti di materia plastica nei prodotti alimentari*. Inoltre, il limite di migrazione globale è di *10 mg di costituenti totali ceduti per dm<sup>2</sup> di superficie a contatto con i prodotti alimentari (mg/dm<sup>2</sup>)*.

### **2.1.1. Challenge test**

*Con "challenge test" si intende la dimostrazione dell'efficacia di un processo di riciclo nell'eliminazione della contaminazione chimica dai materiali o dagli oggetti in plastica.*

Le scaglie provenienti dal processo di macinazione delle bottiglie in ingresso vengono contaminate con alcuni contaminanti indicati nel documento francese "Afssa-Saisine n. 2001-SA-0315".

I composti usati per la contaminazione sono toluene, fenolo, clorobenzene, limonene, benzofenone. Le scaglie contaminate iniziano il processo di decontaminazione al termine del quale vengono analizzate mediante gascromatografia/spettrometria di massa. Poi viene effettuata una valutazione del rischio di danno tossicologico (o rischio "chimico") mediante screening in gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MS), e sensoriale in base alla norma UNI 10192: 2000 parte F - trasmissione di gusto all'acqua.

In Francia, l'AFSSA (Agence Francaise de Sécurité Sanitaire des Aliments) ha pubblicato una "valutazione tecnica" sull'impiego di R-PET a contatto con alimenti e bevande, che pone le

basi tecnico-scientifiche per mettere a punto sistemi di riciclaggio di R-PET e controlli della qualità efficaci e sicuri.

È stata fatta una valutazione dei possibili rischi dovuti a cessione di sostanze potenzialmente cancerogene: l'esposizione ad un contaminante migrato dal PET nella quantità di 1,5 µg/persona/giorno rappresenta un rischio sanitariamente tollerabile anche se non se ne conosce la struttura chimica. La migrazione di un contaminante dal PET nell'alimento in quantità uguale o inferiore a 1,5 µg/kg di alimento o bevanda è considerato senza alcun rischio per la salute del consumatore.

La migrazione di qualsiasi sostanza quindi non dovrà essere maggiore di 1,5µg/kg di alimento.

L'efficienza del processo di decontaminazione è valutata con una prova sperimentale che prevede la contaminazione del PET con contaminanti noti fino a una concentrazione di 500-1000 mg/kg di PET per ogni composto. Il processo dovrà garantire una decontaminazione ≥ al 99% (per il benzo-fenone il limite è del 90%).

I contaminanti scelti sono:

- Toluene
- Fenolo
- Clorobenzene
- Limonene
- Benzofenone

L'IRCPACK (Istituto di Ricerca e Consulenza sul Packaging) ha condotto un'indagine per verificare l'efficacia di alcuni processi di riciclo.

Le scaglie di PET sono state contaminate con dei contaminanti noti, poi sono state sottoposte a un processo di lavaggio utilizzando tensioattivi non ionici e idrossido di potassio in concentrazioni diverse, con temperature e tempi diversi.

*Tabella 2.1. caratteristiche dei processi di decontaminazione testati*

<b>Tipo di processo</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Durata del trattamento [minuti]</b>	45	50	80
<b>Concentrazione del detergente [g/l]</b>	25	28	28
<b>Temperatura di lavaggio [°C]</b>	85	85/90	90/95

Dopo il processo di lavaggio sono state misurate le quantità di contaminanti ancora presenti:

*Tabella 2.2. percentuale di abbattimento dei vari contaminanti per i diversi processi di decontaminazione testati*

<b>Composto</b>	<b>Concentrazione prima del lavaggio</b>	<b>% di abbattimento processo 1</b>	<b>% di abbattimento processo 2</b>	<b>% di abbattimento processo 3</b>
<b>Toluene</b>	211 ( $\pm$ 21)	79.1	92.4	84.4
<b>Fenolo</b>	360 ( $\pm$ 36)	72.2	91.6	82.6
<b>Clorobenzene</b>	368 ( $\pm$ 37)	47.7	50.5	40.8
<b>Limonene</b>	480 ( $\pm$ 48)	87.3	93.5	90.0
<b>Benzofenone</b>	320 ( $\pm$ 32)	15.3	10.9	2.0

Dopo aver effettuato anche l'essiccamento e la rigradazione, i contaminanti sono tutti scesi a livelli inferiori a 0,05 mg/kg:

*Tabella 2.3. percentuale di abbattimento dei vari contaminanti dopo i processi di essiccamento e rigradazione*

<b>Composto</b>	<b>mg/Kg</b>	<b>Abbattimento %</b>
<b>Toluene</b>	< 0.05	> 99
<b>Fenolo</b>	< 0.05	> 99
<b>Clorobenzene</b>	< 0.05	> 99
<b>Limonene</b>	< 0.05	> 99
<b>Benzofenone</b>	< 0.05	> 99

Il processo di disinquinamento testato ha quindi avuto un'efficacia di abbattimento dei contaminanti superiore al 99%.

## **2.2. Le Normative Italiane**

In Italia, il *Decreto Ministeriale* del 21 marzo 1973 vieta l'uso di materiali riciclati a contatto diretto con alimenti.

L'articolo 5 fissa come *limite globale di migrazione nei prodotti alimentari dei costituenti dei materiali e degli oggetti, 8 mg per decimetro quadrato (mg/dm<sup>2</sup>)*.

*Tuttavia, tale limite è pari a 50 mg di sostanza ceduta per chilogrammo di prodotto alimentare (mg/kg) nel caso ad esempio di oggetti che siano recipienti o che possano essere riempiti, di capacità non inferiore a 500 ml e non superiore a 10 l.*

*L'articolo 13 inoltre vieta di impiegare per la preparazione di oggetti in materia plastica destinati a venire in contatto con alimenti, materie plastiche di scarto ed oggetti di materiale plastico già utilizzati.*

Il 27 marzo 2001 una **Circolare del Ministero della Salute** consente l'uso di materiali riciclati solamente nel caso in cui tra questi e l'alimento ci sia un materiale che funge da barriera.

La circolare conferma quanto previsto dall'articolo 13 del decreto ministeriale del 21 marzo 1973, ma precisa che *i contenitori in questione possono essere utilizzati a condizione che non vengano a contatto diretto con gli alimenti ma fra gli stessi e questi ultimi venga interposto un materiale che espliciti effetto barriera.*

Come conseguenza il 22 Dicembre 2005 con il **Decreto n. 229** viene aggiunto dopo l'articolo 13 del Decreto Ministeriale 21 Marzo 1973, l'articolo 13-bis che consente la produzione di cassette per la frutta con buccia o guscio, in materiale riciclato.

*È consentita la produzione di cassette in polipropilene e polietilene ad alta densità a condizione che il materiale o le cassette di recupero siano costituiti da materie plastiche originariamente idonee al contatto con gli alimenti. Le cassette possono venire a contatto, limitatamente al settore ortofrutticolo.*

Per uniformarsi alla normativa CE 282/2008 del 27 marzo 2008, è stato emanato il 18 maggio 2010 il **Decreto n. 113** che inserisce dopo l'articolo 13 e 13-bis, del decreto ministeriale 21 marzo 1973, l'articolo 13-ter. Viene comunque ristretto di molto il campo d'azione della Normativa Europea riferendosi soltanto all'R-PET, al riciclo meccanico, e imponendo la presenza di almeno il 50% di PET vergine.

*In deroga a quanto stabilito all'articolo 13, l'articolo 13-ter consente la produzione di bottiglie in polietilentereftalato a condizione che:*

- *le bottiglie di recupero siano costituite da polietilentereftalato originariamente idoneo e destinato al contatto con gli alimenti*
- *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 conformità dell'oggetto finito all'articolo 3 del regolamento (CE) n. 1935/2004.*

*Inoltre, le bottiglie devono contenere almeno il 50% di polietilentereftalato vergine e possono venire a contatto soltanto con acqua minerale naturale.*

*I produttori di bottiglie che impieghino materia prima plastica riciclata devono notificare all'Autorità sanitaria territorialmente competente l'impiego di polietilentereftalato riciclato.*

Non è obbligatorio indicare in etichetta la presenza di materiale riciclato, nel caso in cui si voglia farlo è necessario indicare anche la percentuale. Nell'asserzione di contenuto riciclato, non è obbligatorio l'utilizzo di un simbolo; nel caso si voglia utilizzarlo è necessario inserire il ciclo di Mobius accompagnato dalla percentuale di materiale riciclato. Se la percentuale di riciclato è variabile questo si può esprimere con dichiarazioni del tipo “almeno X%” o “maggiore di X%”.

### **2.3. Le Normative Regionali**

Lo stato italiano rimanda alle Regioni il compito di applicare o meno il decreto n. 113 del 18 maggio 2010. La produzione di bottiglie con PET riciclato è legata all'autorizzazione che la regione concede, a seguito dell'approvazione delle U.L.S.S. competenti, a ciascun imbottigliatore dopo che questi abbiano presentato la domanda e la relativa documentazione di supporto. L'autorizzazione contiene informazioni specifiche come il materiale riciclato e la sua percentuale. Nel caso di eventuali modifiche riguardanti gli elementi essenziali dell'autorizzazione è necessario richiederne un'altra.



# Capitolo 3

## La produzione di bottiglie con R-PET

In questo capitolo si discuterà riguardo alla produzione di bottiglie in PET riciclato a partire dalle fasi del processo produttivo. Con particolare attenzione si valuteranno le variazioni da effettuare in relazione all'uso di materiale riciclato; verranno confrontati poi alcuni dati di test sulle proprietà meccaniche, e relativi a problemi e difetti riscontrati in linea di produzione.

### 3.1 Il processo di produzione delle bottiglie

La produzione delle bottiglie avviene mediante un processo di stampaggio ad iniezione con soffiaggio (*injection blow molding*). Il processo può avvenire in un unico stadio (monostadio) o in due fasi successive (bi-stadio). Nel processo monostadio avvengono le seguenti fasi in successione: la plastificazione del materiale in una pressa a vite, l'iniezione all'interno degli stampi delle preforme, l'immediato stiro- soffiaggio per ottenere le bottiglie. Nel processo bi-stadio invece le preforme dopo essere state stampate, vengono stoccate e successivamente inserite nella macchina soffiatrice, che le riscalda e le soffia. Oltre alle fasi principali vengono effettuati dei passaggi che sono indispensabili per la buona riuscita del processo:

- dosaggio: i dosatori gravimetrici sono necessari quando si lavora con l'R-PET per controllare la percentuale di materiale riciclato immessa, il cui valore deve essere il più vicino possibile a quello dichiarato nell'etichetta. Questi strumenti consentono di dosare: il materiale vergine, il PET riciclato, e i vari additivi. I materiali vengono pesati singolarmente fino al raggiungimento del valore impostato, poi vengono scaricati nel mixer che li omogenizza.
- Essiccazione: dopo essere stati miscelati, i diversi materiali vengono immessi nella tramoggia dove avrà luogo l'essiccazione. Questo è un processo fondamentale che consente di rimuovere l'umidità dal granulo per garantire l'estetica, le proprietà meccaniche e le prestazioni del prodotto finito. Durante questo processo l'umidità presente all'interno dei granuli migra verso la superficie dove viene continuamente eliminata da un flusso d'aria che investe i granuli. Tuttavia dopo cinque ore nel nucleo è presente ancora una certa quantità di umidità che rappresenta la minima quantità residua possibile. Il tempo di migrazione dell'umidità infatti non varia in base delle tecnologie impiegate, ma è vincolato al processo fisico di trasmissione del calore.

L'umidità che rimane intrappolata causa una diminuzione dell'Indice di Viscosità (§ 1.2), per questo è necessaria una maggior attenzione al processo di essiccazione quando si lavora con R-PET in quanto questo possiede già un basso I.V.

La temperatura di essiccazione ideale è tra 150 e 180°C; una temperatura eccessiva può portare alla degradazione termica e ossidativa.

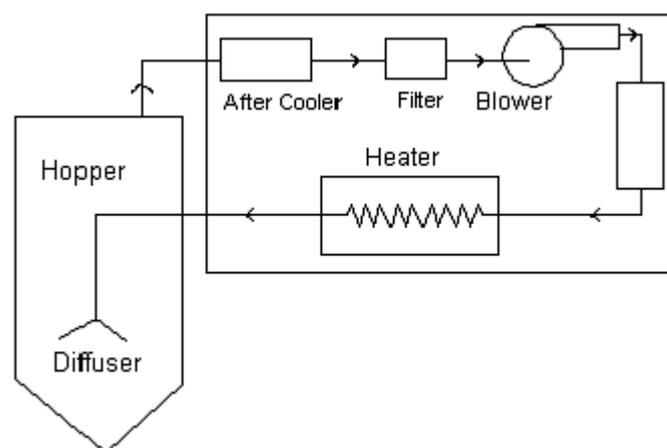
Il PET amorfo ha una Tg intorno agli 80°C mentre quella del PET cristallino è più elevata, prossima alla temperatura di fusione. Per questo motivo il PET cristallino può resistere alle temperature di essiccazione raccomandate mentre il PET amorfo tende a rammollire. Uno dei requisiti che il PET deve avere è quello di presentare un grado di cristallinità maggiore al 50 % per evitare i problemi relativi all'essiccazione.

Il PET essiccato riassorbe umidità molto velocemente è quindi necessario farlo entrare subito nella tramoggia per evitare il contatto con l'atmosfera.

L'essiccazione avviene all'interno del deumidificatore; questo si compone di due parti: dalla tramoggia che è posta direttamente sopra l'unità di iniezione, e da un'unità di essiccamento.

L'aria calda e secca entra dalla parte bassa della tramoggia, arriva a contatto con i granuli quindi sale verso l'alto. L'aria entra nell'unità di asciugatura dove viene raffreddata in uno scambiatore di calore, e fatta passare attraverso un filtro per rimuovere le polveri sottili eventualmente trasportate; successivamente viene fatta passare su un letto essiccante per rimuovere l'umidità in essa contenuta.

Quando i pellet che compongono il letto essiccante raggiungono il livello di saturazione, non possono più assorbire umidità, è necessario un processo di rigenerazione. Questo processo prevede di far passare l'aria riscaldata (ad una temperatura di 290°C) attraverso il letto essiccante, in questo modo l'essiccante cede l'umidità assorbita all'aria che viene poi riscaldata.



*Figura 3.1. schema del processo di essiccazione*

Alcuni dei parametri che devono essere controllati per avere una corretta essiccazione del materiale sono:

- il dew point dell'aria, che dovrebbe essere preferibilmente sotto i 40°C; questo parametro infatti influenza la frazione di umidità finale ottenibile: con dew point pari a -35°C, l'umidità finale residua è di 55 ppm mentre con un dew point minore, ad esempio di -65°C, l'umidità finale residua è di 25 ppm;
  - la temperatura dell'aria all'ingresso dell'essiccatore che non dovrebbe andare oltre i 190-200°C;
  - la temperatura dei granuli nel punto d'uscita dell'essiccatore che dovrebbe essere intorno ai 175°C;
  - la geometria dell'interno della tramoggia deve essere tale da permettere la discesa del materiale in modo che il tempo di residenza sia il più possibile vicino alle sei ore, il tempo di mantenimento ideale per far avvenire l'essiccazione. A volte accade che all'interno della tramoggia ci sia presenza di materiale stagnante che esce anche dopo 8-12 ore, nel peggiore sei casi, caratterizzato da fenomeni di stress termico. Si cerca quindi di avere una distribuzione del tempo di residenza quanto più stretta possibile per tutti i granuli;
  - l'airflow, cioè il flusso d'aria all'interno della tramoggia, che deve essere omogeneo e con portata minima di  $3,8\text{m}^3/\text{kg}/\text{h}$ ;
  - il gradiente termico all'interno della tramoggia che deve essere omogeneo e crescente dall'alto al basso della tramoggia, i granuli molto umidi infatti non devono essere scaldati a temperature elevate.
- 
- **Plastificazione:** dopo che il materiale è stato essiccato viene convogliato attraverso una vite nella camera di iniezione. Durante la plastificazione viene riscaldato ad una temperatura di circa 285° C e passa dallo stato solido, sotto forma di granuli, allo stato liquido. La plastificazione avviene nell'estrusore monovite costituito da una vite che ruota all'interno di un cilindro; il materiale tra la vite e il cilindro viene spinto avanti dalla vite scivolando su di essa e aderendo al cilindro. L'estrusore è diviso in più zone: alimentazione, transizione o compressione, e dosaggio. La prima è la zona di alimentazione nella quale avviene il pre-riscaldamento del materiale. La lunghezza di questo tratto varia in base al polimero che deve essere estruso: più elevato è il punto di fusione del polimero, maggiore deve essere la lunghezza. Nella zona di compressione il polimero viene omogenizzato, comprimendolo per eliminare le cavità e l'aria contenuta; nella zona di dosaggio il materiale è completamente fuso e pronto per la successiva iniezione. La plastificazione deve essere completa e rapida per tutti i granuli per non innescare cristallizzazioni sulle preforme.

- **Iniezione:** il PET allo stato fuso viene convogliato dalla rotazione della vite in una camera di iniezione. Lo stampo si chiude e il materiale viene iniettato all'interno delle cavità dove entra a contatto con la matrice dalla quale prenderà la forma solidificando. Le cavità e i punzoni dello stampo hanno una temperatura notevolmente inferiore grazie a un sistema di raffreddamento che permette al PET di solidificare prima di essere espulso dallo stampo. Lo stampo della preforma è costituito da due parti, la cavità e il core che dà la forma alla parte interna. Dopo l'iniezione si ha una fase di mantenimento della durata di qualche secondo. Successivamente la preforma viene raffreddata con acqua a una temperatura di 8-14°C circolante attorno alle cavità dello stampo. Oltre al raffreddamento nello stampo, la preforma subisce un certo raffreddamento anche durante l'estrazione e il trasferimento.
  
- **Riscaldamento:** prima del soffiaggio è necessario il riscaldamento delle preforme che può essere effettuato mediante irraggiamento I.R., conduzione, o convezione. L'obiettivo è quello di raggiungere un profilo termico crescente dall'esterno verso l'interno della preforma superando il problema della bassa conducibilità del PET. Durante il riscaldamento è necessaria una ventilazione per evitare un eccessivo riscaldamento della parete esterna della preforma e per raffreddare l'anello di protezione per evitare che il filetto delle preforme si deformi durante il processo di riscaldamento. Per ottenere bottiglie dalla forma particolare, si opera una differenziazione delle temperature lungo l'asse. L'R-PET rispetto al PET vergine, tende a sbiancare maggiormente e più velocemente, perché la sua velocità di cristallizzazione è più elevata. Per ridurre lo sbiancamento è necessario aumentare la temperatura di riscaldamento in modo da fondere i cristalli che tenderebbero altrimenti a formarsi. Aumentando il riscaldamento però c'è il rischio che durante il soffiaggio si abbia un maggior stiramento della zona del collo della bottiglia con precipitazione di materiale sul fondo e come conseguenza una bottiglia instabile. La soluzione è quindi quella di diminuire le zone di transizione tra una fase e l'altra del processo in modo da non dare il tempo alla cristallizzazione di avvenire. In questo modo è possibile mantenere un riscaldamento minore e ovviare ai problemi relativi al sovra-riscaldamento.
  
- **Stiro-Soffiaggio:** preventivamente avvengono uno stiro e un pre-soffiaggio mediante la discesa dell'asta di stiro e l'immissione di aria compressa a bassa pressione. Successivamente viene effettuato il soffiaggio finale con aria compressa ad alta pressione, in modo che i contenitori assumano la loro forma definitiva. Una contropressione ad aria assicura la perfetta tenuta degli stampi. Negli stampi è presente

un sistema di raffreddamento a liquido che consente di mantenere costante la loro temperatura.

Lo stiro-soffiaggio permette al PET di acquistare una struttura fortemente orientata e parzialmente cristallizzata, anche se ancora trasparente, in modo da assicurare stabilità dimensionale, resistenza meccanica, e barriera ai gas.

La preforma viene stiro-soffiata con un rapporto di stiro che varia in base alle condizioni di lavoro come la temperatura e la velocità stiro. Il rapporto di stiro naturale inoltre diminuisce all'aumentare dell'IV del materiale ed aumenta all'aumentare dell'umidità presente.

Il rapporto di stiro che viene normalmente utilizzato è:

stiro assiale = 2.5

stiro radiale = 4

stiro planare =  $2,5 \times 4 = 10$ .

Il soffiaggio deve avvenire velocemente in quanto le catene stirate tendono a riassumere la forma raggomitolata (rilassamento) con velocità crescente con la temperatura, successivamente si porta la parete della bottiglia sotto la Tg mentre è ancora attiva la forza di stiro.

## **3.2 Prove meccaniche**

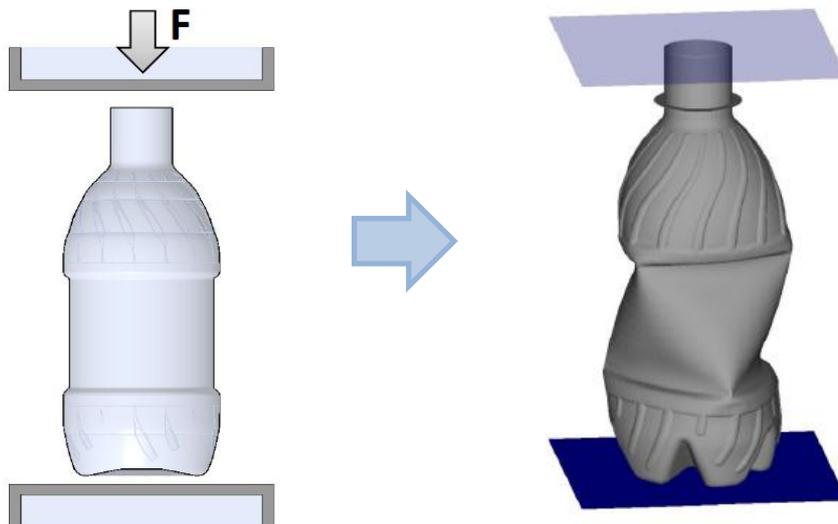
### *3.2.1 Principali test meccanici*

Quando si prova un nuovo materiale o un nuovo stampo bottiglia, si eseguono delle prove meccaniche in laboratorio, secondo le normative che stabiliscono i requisiti che devono avere gli imballaggi primari di PET destinati a contenere le bevande.

Alcune delle prove previste dalla norma sono:

- **Capacità:** la capacità è definita come il volume interno a un contenitore, riferito al livello di riempimento nominale o “raso bocca”. Si procede riempiendo la bottiglia facendo attenzione a non far sì che si formino delle bollicine d'aria alle pareti del contenitore, si posiziona la bottiglia sulla bilancia e si va a leggere la massa del liquido. Il volume o la capacità della bottiglia al fill-point (livello di riempimento) sono fortemente dipendenti dalle condizioni di processo e dal materiale. Variazioni nel raffreddamento dello stampo o nella distribuzione del materiale per esempio portano a variazioni di volume della bottiglia dovute ad elevata contrazione. La variazione di volume o fill-point al di fuori delle specifiche prestabilite sono inaccettabili in fase di riempimento in quanto causano differenze nell'altezza del livello di riempimento o di volume di liquido contenuto.

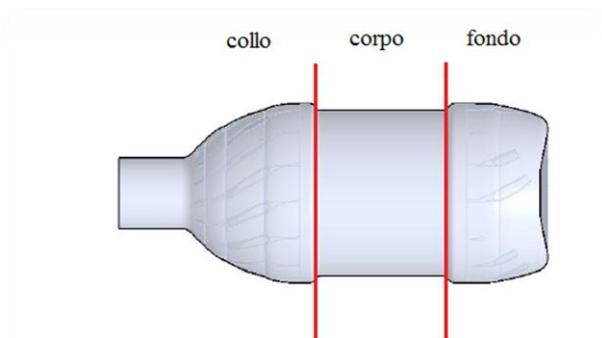
- Resistenza all'impatto (drop impact): viene simulata una caduta libera accidentale come quella da uno scaffale di un supermercato. Si riempiono le bottiglie fino al livello nominale e si tappano. Si condizionano metà delle bottiglie a una temperatura compresa tra 20 e 25°C e metà a 4-8°C. Si fanno cadere le bottiglie all'interno di un tubo inclinato rispetto alla verticale, da un'altezza di circa 2 metri su un piano liscio e rigido. Si registra l'eventuale rottura delle bottiglie.
- Resistenza allo scoppio: si verifica la resistenza delle bottiglie ad un rapido aumento della pressione interna. Si riempie la bottiglia fino all'orlo e si aggancia nella camera di prova, si pressurizza la bottiglia con acqua fino allo scoppio registrando la pressione alla quale questo è avvenuto.
- Resistenza alla compressione (top-load): questa prova serve per verificare la resistenza delle bottiglie ad un carico verticale, si esegue sia su bottiglie vuote, sia su bottiglie piene, sia su bottiglie piene e in pressione, con diversi valori della pressione. Si inserisce la bottiglia nella macchina di prova, tra i due piatti paralleli, si aziona la discesa del piatto mobile superiore a una velocità prefissata; si arresta lo strumento al raggiungimento di una determinata deformazione (in mm) o di un determinato carico (in Newton).



*Figura 3.2: schema del test di Top-load su una bottiglia*

Vengono eseguite poi altre prove, non citate nella Norma, relative alle dimensioni, agli spessori e al peso:

- Dimensionale: vengono misurate le dimensioni delle varie parti della bottiglia. Le sezioni interessate generalmente sono: l'altezza totale della bottiglia, l'altezza della "sottobaga" (= zona che sta tra il filetto del tappo e la bottiglia), l'altezza dello spazio riservato all'etichetta. Le dimensioni delle bottiglie dopo lo stampaggio subiscono un ritiro che è elevato nelle prime 24 ore, mentre a 72 ore il ritiro si può ritenere il massimo possibile.
- Taglio Pesi: la bottiglia viene tagliata in tre sezioni, collo, corpo e fondo che vengono pesati singolarmente. Questa prova indica la distribuzione del materiale nello stampo bottiglia.



**Figura 3.3.** sezioni collo, corpo e fondo della bottiglia

- Spessori: si misurano gli spessori del "collo", della "spalla", dello spazio riservato all'etichetta, del fondo e dei "petali". Anche questa prova indica la distribuzione del materiale.

### 3.2.2 Confronto di alcuni test

Sono state confrontate le prove meccaniche effettuate su bottiglie da 1 litro per acqua naturale ottenute con due formulazioni differenti. Le prime presentano peso della preforma di 15,5 grammi, e sono state prodotte utilizzando PET riciclato CL 80 M con processo bi-stadio. Le seconde con peso di 22,73 grammi sono state prodotte con macchina monostadio, utilizzando PET riciclato CL 80 GP.

I due materiali provengono dalla stessa azienda PET Recycling Team e possiedono le stesse identiche caratteristiche tecniche, varia solamente il colore, che è trasparente per il CL 80 M e azzurro chiaro per il CL 80 GP.

**Tabella 3.1.** caratteristiche dei materiali riciclati CL 80 GP e CL 80 M

<b>Caratteristiche</b>	<b>CL 80 GP</b>	<b>CL 80 M</b>
Colore	Light blue	clear
I.V. [dl/g]	0,8 ( $\pm 0,03$ )	0,8 ( $\pm 0,03$ )
Contenuto di acetaldeide [ppm]	< 1,5	< 1,5
Densità [Kg/m <sup>3</sup> ]	880-920	880-920
Umidità [%]	< 0,2	< 0,2
Peso specifico [g / cm <sup>3</sup> ]	> 1,35	> 1,35
Punto di fusione [°C]	250	250
Contaminanti totali [ppm]	< 20	< 20
<b>Valori di colore</b>		
l brillantezza (l = 0 = nero, l = 100 = bianco)	65 < l < 71	68 < l < 73
a = grado di verde o rosso (a < 0 = verde, a > 0 = rosso)	-10 < a < -5	-5 < a < 0
b = grado di giallo o blu ( b < 0 = blu, b > 0 giallo)	-10 < b < -5	-3 < b < 2

Per quanto riguarda la prova dimensionale e la verifica degli spessori, non si notano differenze rilevanti tra l'R-PET e il PET vergine e variando la percentuale di R-PET.

Il test di drop impact è stato superato da tutte le bottiglie testate ad esclusione di due campioni con percentuale 30% e 40% di R-PET ottenuti con processo monostadio.

Peso delle sezioni:

nelle bottiglie prodotte con processo bi-stadio si nota che la distribuzione del materiale nelle tre sezioni migliora aumentando la percentuale di R-PET, infatti sia per il collo che per il corpo e il fondo, il peso si avvicina al valore della specifica per valori più elevati di PET riciclato.

**Tabella 3.2.** peso delle parti della bottiglia in relazione alla percentuale di PET riciclato.  
peso preforma 15,5g. materiale riciclato CL 80 M

<b>Peso sezioni</b>	<b>specifico</b>	<b>PET vergine</b>	<b>R-PET 30 %</b>	<b>R-PET 40 %</b>	<b>R-PET 50 %</b>
Collo	6,30	4,01	5,81	5,53	5,59
Corpo	6,70	6,09	6,03	6,30	6,51
Fondo	3,00	5,55	3,84	3,86	3,57
Totale	16,00	15,64	15,69	15,69	15,68

Questo può essere dovuto alla diversa viscosità tra i due materiali.

Nelle bottiglie prodotte con monostadio invece sembra avvenire il contrario, cioè un maggior deposito di materiale sul fondo all'aumentare del R-PET:

*Tabella 3.3. peso delle parti della bottiglia in relazione alla percentuale di PET riciclato. peso preforma 22,73 g. materiale riciclato CL 80 GP*

<b>Peso sezioni</b>	<b>specificata</b>	<b>R-PET 30 %</b>	<b>R-PET 40 %</b>	<b>R-PET 50 %</b>
Collo		7,21	7,41	6,90
Corpo		8,88	8,42	8,56
Fondo		6,58	6,88	7,07
Totale	22,73	22,67	22,72	22,53

Top-load:

nel caso del processo bi-stadio i valori dei Top-load, per tutte le percentuali di materiale riciclato, sono superiori al valore riportato dal PET vergine in tutti i casi:

*Tabella 3.4. test di Top-load con PET riciclato CL 80 M; bottiglie di peso 15,5 g. ottenute con procedimento bi-stadio.*

<b>Verifica</b>	<b>Tolleranza</b>	<b>PET vergine</b>	<b>R-PET 30%</b>	<b>R-PET 40%</b>	<b>R-PET 50%</b>
Topload a vuoto [Kg]	min 2,50	1,70	1,90	2,20	2,10
Topload a pieno [Kg]	min 15,00	17,60	18,50	18,10	18,40
Topload in pressione 0,4 bar [Kg]	min 20,00	21,10	21,30	21,40	21,60

Ad un'attenta analisi inoltre si riscontra un lieve aumento del valore del carico sopportato dalla bottiglia aumentando la percentuale di materiale riciclato. Questo si può notare soprattutto nel caso di Top-load in pressione.

Nel caso monostadio invece, i valori vanno in senso opposto, cioè si ha un peggioramento della resistenza meccanica con percentuali più elevate di R-PET. La diminuzione dei valori è comunque modesta e sempre superiore al minimo fissato.

*Tabella 3.5. test di Top-load effettuati alla con PET riciclato CL 80 GP; bottiglie di peso 22,73 g. ottenute con procedimento monostadio.*

<b>Verifica</b>	<b>R-PET 30%</b>	<b>R-PET 40%</b>	<b>R-PET 50%</b>
Topload a vuoto [Kg]	4,4	3,8	4,1
Topload a pieno [Kg]	28,9	27,3	24,7
Topload a pieno + 0,4 bar [Kg]	27,2	26,7	25,8
Topload a pieno + 0,6 bar [Kg]	34,6	32,9	28,9
Topload a pieno + 0,8 bar [Kg]	30,3	33,9	29,1

La diminuzione che si ha aumentando la percentuale di materiale riciclato si ha per Top Load con pressione di 0.4 e 0.6 bar, ma non per 0.8 bar in quanto il valore relativo al 30% di R-PET è più basso degli altri due. Questo dato sembra anomalo, un'altra conferma deriva dal fatto che aumentando la pressione interna, aumenta il carico sopportato in tutti i casi, tranne nel caso del 30 % di R-PET.

Non si ha quindi ancora ben chiaro come sia l'andamento del Top-load in funzione della percentuale di materiale riciclato. Si può ipotizzare che sia legato al processo monostadio o bi-stadio, in quanto dalle prove risulta che quest'ultimo consente una migliore distribuzione del materiale.

Sarebbe interessante studiare l'effettivo miglioramento sulle diverse proprietà dovuto al processo bi-stadio con ulteriori prove specifiche.

### **3.3 Processabilità dell'RPET**

In questo paragrafo vengono descritte alcune delle prove effettuate con R-PET nella sede del tirocinio, inoltre vengono esaminati anche alcuni dati relativi alla produzione nell'altra filiale italiana dell'azienda.

#### **3.3.1 Prova nuovo materiale**

In data 15 Marzo 2011 è stata condotta una prova di produzione con un nuovo materiale in vista di un possibile acquisto. Il materiale in questione è il Mopet dell'Azienda Morssinkhof Rymoplast, e le bottiglie sono state prodotte con una macchina monostadio miscelando una percentuale di materiale riciclato del 30%. Il formato utilizzato è di 1,5 litri per acqua naturale, con peso della preforma di 22,8 grammi.

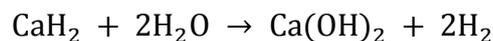
Il materiale sotto forma di pellet, viene miscelato insieme al PET vergine nella percentuale desiderata e quindi caricato nella tramoggia; qui inizia il processo di essiccazione che dura circa sei ore.

Inizialmente, per testare il materiale sono state prodotte solamente le preforme, senza soffiare; è necessario produrre una grande quantità di preforme prima che il materiale caricato in cima alla tramoggia arrivi all'iniettore, e prima che la macchina raggiunga le proprie condizioni di regime.

Le prime preforme prodotte presentavano evidente sbiancamento, segno di una massiccia presenza di umidità, è stato necessario quindi attendere dell'altro tempo per permettere all'essiccazione di terminare.

Per misurare l'umidità dei granuli si preleva una certa quantità di materiale dal basso della tramoggia (zona in cui l'essiccazione è minore).

Lo strumento utilizzato è composto da un contenitore nel quale si inserisce sia il materiale da testare sia un reagente, l'Idruro di Calcio ( $\text{CaH}_2$ ); questo viene posto sotto vuoto, poi la temperatura viene fatta salire fino a circa  $200^\circ\text{C}$ . L'acqua estratta dal materiale reagisce con l'Idruro di Calcio producendo Idrogeno secondo la reazione:



La pressione dell'Idrogeno, proporzionale al contenuto d'acqua del campione, viene misurata in funzione del peso del campione e sul display si ottiene il risultato dell'umidità presente in termini percentuali o di parti per milione.

Le misure effettuate davano valori molto maggiori dell'intervallo massimo consentito per un buon stampaggio, e cioè 40-60 ppm.

Quando si riavvia la macchina le preforme non presentano sbiancamento in quanto hanno stazionato per molto tempo in tramoggia e l'essiccazione è stata completata. È necessario però produrre più di mille preforme per vedere quale sarà il comportamento della macchina quando sarà in funzione a ciclo continuo.

Dopo aver prodotto una certa quantità di preforme, le successive preforme sono state anche soffiate per produrre le bottiglie.

Le bottiglie prodotte presentavano i seguenti tipi di difetti:

- distribuzione disomogenea del materiale: il materiale si accumula sulla parte alta della bottiglia, dando luogo a sbiancamento nelle zone del fondo, dovuto al "sovrastrito" (= eccessivo stiramento del materiale, rapporto di strito maggiore di quello consentito) del materiale con conseguente rischio di foratura; oppure il materiale si accumula sul fondo dando luogo a sbiancamenti nella parte alta.
- presenza di zone opache, dovute a presenza di umidità nel materiale

- superficie non perfettamente trasparente in alcune zone, dovuta al fatto che il PET riciclato non riesce a raggiungere valori di trasparenza pari al PET vergine
- punto di iniezione fuori dal centro del fondo della bottiglia, problema che prescinde dall'uso di R-PET.

### 3.3.2 Inizio produzione con PET riciclato

Il 24 Maggio 2011, dopo aver avuto l'autorizzazione da parte della Regione e dalla Asl competente, si è dato inizio alla produzione con R-PET. Il materiale scelto, quello che ha presentato minor problemi nelle prove eseguite precedentemente, è il CL 80 GP dell'azienda Austriaca Pet-recycling team. La prima macchina su cui è stato inserito il materiale è la numero 1, che stampa bottiglie con formato 2 litri per acqua naturale con peso della preforma di 28 grammi.

I materiali che vengono miscelati sono:

- 85 % PET CLEAR TUF TURBO 076 (con IV = 0,76)
- 5 % rimacinato: scarti di bottiglie in PET che vengono macinate in un mulino, sminuzzate, ridotte a scaglie e quindi miscelate insieme al PET vergine
- 10 % R-PET CL 80 GP (scheda tecnica tabella 3.1)

La produzione inizia in presenza degli addetti dell'ULSS che controllano che il processo rispetti le autorizzazioni ricevute.

Si inserisce il materiale nella tramoggia, si aspettano le ore necessarie affinché avvenga l'essiccazione.

Si iniziano a soffiare le prime bottiglie, da queste ne vengono prelevate dei campioni che verranno subito analizzati, dopo l'approvazione di questi controlli si inizia a produrre e quindi le successive bottiglie andranno a riempire i silos, destinate al successivo riempimento.

Un operatore controlla che le bottiglie soffiate in uscita dalla macchina non presentino fori o difetti evidenti e ne preleva alcune per procedere con ulteriori controlli.

I principali difetti presentati dalle bottiglie sono:

- impurità causate dalla qualità non ottimale del materiale, dovuta a processo di riciclo non efficiente. La qualità del materiale si attesta all'ingresso dove vengono fatti dei controlli sui granuli; le impurità si attestano anche visivamente notando la presenza di alcuni granuli imbruniti.
- zone opache evidenti nelle parti bombate della bottiglia. Questo difetto è dovuto principalmente alla forma della bottiglia, si nota però la differenza con le bottiglie senza R-PET.
- fori principalmente nel fondo della bottiglia; una delle cause è la bassa viscosità del R-PET che rende il materiale molto fluido, quindi dopo l'iniezione tende a creare dei

filamenti di materiale bruciato che partono dal punto di iniezione, che si depositano sulla preforma successiva causando fori in fase di soffiaggio.

- microfori, dovuti alle impurità.

Per quanto riguarda il colore non si notano particolari differenze, è lo stesso delle bottiglie senza RPET, in quanto la percentuale di riciclato è bassa (10%).

Le prove che vengono effettuate sulle bottiglie prelevate a campione sono:

- peso: le bottiglie vengono pesate, il peso deve corrispondere alla specifica del prodotto indicata sul progetto
- altezza: vengono misurate le dimensioni della bottiglia.
- volume: la bottiglia viene riempita fino all'orlo e si misura la sua capacità; questa prova viene ripetuta anche dopo 72 ore
- microfori: si mette la bottiglia all'interno di un contenitore cilindrico trasparente pieno d'acqua, la bottiglia viene riempita d'aria in pressione e si osserva l'uscita di bollicine dagli eventuali fori presenti
- taglio pesi : la bottiglia viene divisa in 3 parti: collo, corpo, fondo, con uno strumento dotato di fili incandescenti che tagliano perfettamente la bottiglia nelle tre parti che vengono pesate separatamente

È necessario inoltre effettuare frequenti controlli della percentuale di riciclato immessa: nel caso esaminato:

RPET: 1143,4 grammi in 60 secondi

PET: 1768,8 grammi in 10 secondi

Si effettua la proporzione per calcolare quanto PET in 60 secondi:

$$1768,8 : 10 = x : 60 \quad x = 10612,8 \quad (1.1)$$

Quindi per calcolare la % di RPET:

$$10612,8 : 1143,4 = 100 : x \quad x = 10,7 \% \text{ di RPET} \quad (1.2)$$

Si può notare come la percentuale non sia perfetta, e nel tempo oscilla tra 9,4- 10,7%, l'importante è che stia il più possibile intorno al 10 % così come è stato autorizzato, e come verrà indicato nell'etichetta.

Nel caso di produzione con il PET riciclato, è importantissima la tracciabilità, deve essere cioè possibile risalire al percorso compiuto da queste bottiglie che devono avere una linea di produzione e dei silos riservati per evitare possibili scambi.

### 3.3.3 Prove effettuate in altri siti

Nelle altre filiali italiane e straniere dell'azienda, la produzione con R-PET era già stata autorizzata precedentemente ed era iniziata già negli ultimi mesi del 2010.

Per quanto riguarda la filiale italiana, sono molti i dati in termini di bottiglie scartate a causa di fori, quindi è possibile trarne alcune considerazioni.

Dal punto di vista della processabilità l'R-PET influisce negativamente in proporzione alla sua percentuale di utilizzo. In termini di bottiglie bucate è evidente come aumentando la percentuale di PET riciclato aumenti di molto lo scarto delle bottiglie.

*Tabella 3.7. numero di bottiglie bucate all'ora in relazione a diverse percentuali di R-PET, con materiale riciclato CL 80 GP, con formato 2 litri acqua naturale e peso preforma 30 grammi*

<b>Percentuale di R-PET</b>	<b>Bottiglie bucate/ora</b>
10 %	2-5
15 %	4-14
30 %	12-17

In svariate prove si è verificato un esito migliore in termini di minori bottiglie bucate, usando il materiale CL 80 M rispetto al CL 80 GP che ha le stesse specifiche tecniche con la sola variante del colore. Un altro netto miglioramento si ha con il materiale CL 82 GP, che ha un indice di viscosità maggiore, 0,82 dl/g rispetto all'I.V. di 0,80 dl/g del CL 80 GP. Si può ipotizzare che l'aumento di viscosità dia evidenti miglioramenti, bisogna precisare però che le prove sono state effettuate con un solo "saccone" da 1100 Kg per il CL 80 M e il CL 82 GP e quindi i dati potrebbero essere differenti in caso di produzione su larga scala.

*Tabella 3.8. bottiglie bucate in relazione a diversi tipi di R-PET, con percentuale del 30%, con formato 2 litri naturale e peso preforma 30 grammi*

<b>Tipo di R-PET</b>	<b>Bottiglie bucate/ora</b>
CL 80 GP	50
CL 80 M	15
CL 82 GP	13

Dato che l'R-PET è ricco di impurità queste possono causare dei fori soprattutto se si diminuisce la quantità di materiale utilizzato. La differenza di peso della preforma per uno

stesso formato, come quella tra le bottiglie da 27 grammi e 24 grammi mostra come bottiglie a maggior peso abbiano meno fori per tutte le percentuali.

**Tabella 3.9.** *bottiglie bucate in relazione al peso della preforma, formato 1,5 litri, prodotte con R-PET CL 80 GP*

<b>Peso preforma</b>	<b>Percentuale R-PET</b>	<b>Bottiglie bucate/ora</b>
27 g	30 %	12-15
27 g	15 %	1
24 g	30 %	97-109
24 g	15 %	15-21

### 3.3.4 Problemi legati all'estetica

Le bottiglie prodotte con R-PET presentano alcune leggere differenze rispetto a quelle in PET vergine:

- **Colorazione:** il PET riciclato viene venduto nel mercato di norma in tre o quattro colorazioni in base a come le bottiglie vengono divise nel processo di riciclaggio. Il clear, R-PET chiaro, trasparente, si avvicina moltissimo al colore del PET vergine, questo è il più costoso in quanto è necessaria una più accurata selezione delle scaglie, infatti una sola scaglia di un colore scuro può influire sulla colorazione di una grande quantità di R-PET. Gli altri colori sono il R-PET light blue e green. Anche nel caso del R-PET clear si nota una differenza di colorazione che tende al giallino all'aumentare della percentuale di materiale riciclato dovuta ai residui di materiali differenti dal PET come ad esempio PVC, che degradano dando una colorazione tendente al giallo.



**Figura 3.4.** *colorazione delle preforme all'aumentare della percentuale di R-PET*

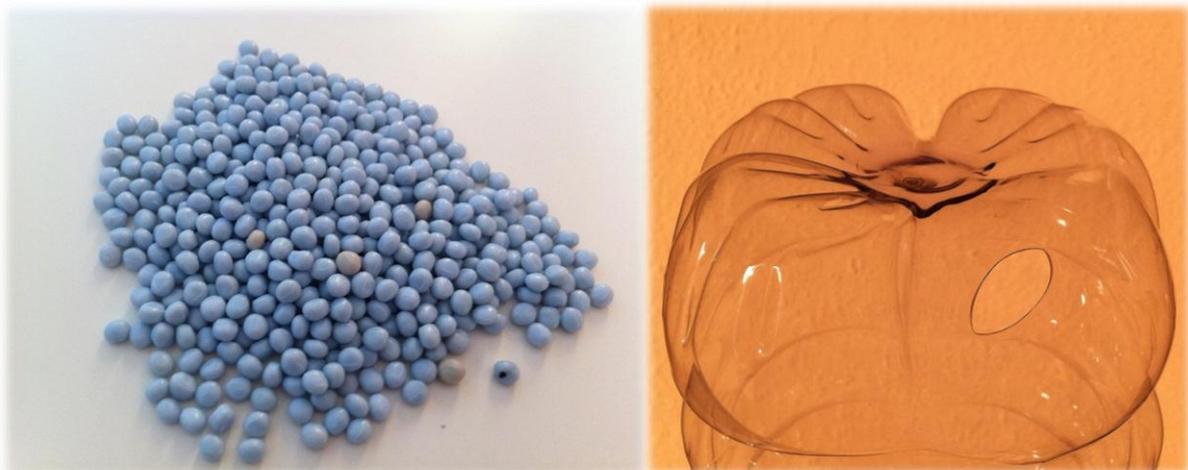
Il problema relativo alla colorazione è importante a livello di marketing in quanto una bottiglia in R-PET dalla colorazione non trasparente potrebbe fuorviare i consumatori riguardo l'efficacia del processo di riciclo.

- Zone opache: si notano in qualche caso anche nelle bottiglie in PET vergine nelle parti bombate della bottiglia, sono dovute a sovrastiro. Nelle bottiglie in R-PET sono più evidenti in quanto un'altra causa è la cristallizzazione che nell'R-PET è più veloce a causa delle impurità residue che fungono da nucleanti accelerando la cristallizzazione.



*Figura 3.5 zone opache della bottiglia*

- Impurità: che possono essere contenute nei granuli nonostante un efficiente processo di riciclo. Queste possono tradursi in piccole particelle visibili ad un'osservazione attenta della superficie della bottiglia, o se di grandi dimensioni possono provocare un foro. In questi casi è consigliabile introdurre un controllo qualità del materiale all'ingresso sottoforma di granuli.



*Figura 3.6 impurità nei granuli e foro sul fondo della bottiglia*

# Conclusioni

La tesi è incentrata sul tema del PET da riciclo come materiale da utilizzare per la produzione di bottiglie. Viene fornita una serie di dati relativi alle proprietà meccaniche che permette di trarre delle considerazioni sul comportamento del PET riciclato miscelato con il PET vergine. Uno dei limiti riscontrati durante lo studio è l'ampiezza delle variabili in gioco sia in relazione al processo di produzione delle bottiglie, sia al fatto che si tratta di un materiale post-consumo. Le prestazioni del materiale dipendono innanzitutto dall'efficienza del processo di riciclaggio nell'eliminazione dei contaminanti e delle impurità. Il processo di stampaggio ad iniezione è regolato da numerosi parametri come la temperatura e la pressione di processo, le zone di transizione tra una fase e l'altra, e soprattutto dalla modalità, monostadio o bi-stadio. Inoltre è forte l'influenza dell'essiccazione prima dell'immissione del materiale nell'estrusore. Altri parametri che influenzano il comportamento dell'R-PET sono il peso della bottiglia, e la sua forma.

Per avere una visione più chiara del comportamento dell'R-PET sarebbe necessario condurre ulteriori prove approfondite riguardo al processo produttivo, e con altri materiali.

In generale l'R-PET si è dimostrato un materiale competitivo con il PET per quanto riguarda proprietà meccaniche in quanto in alcuni casi si ha addirittura un miglioramento, in altri si ha un peggioramento ma comunque contenuto ed entro i limiti delle specifiche tecniche richieste. In campo economico invece non costituisce sicuramente un vantaggio, dato che il costo della materia prima riciclata è superiore a quella vergine ed anche perché si ha una minor efficienza produttiva dovuta ad un quantitativo più elevato in termini di scarto a causa delle maggiori bottiglie bucate.

Nonostante ciò è un materiale nel quale si continua ad investire per migliorarne le performance e renderle più simili possibili a quelle del PET vergine, e perché contribuisce alla sostenibilità e tutela dell'ambiente, temi che moltissime aziende adottano come proprio programma.



# Riferimenti Bibliografici

L'Italia del Riciclo 2011 FONDAZIONE PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE, FISE UNIRE, Unione Nazionale Imprese Recupero - anno 2011

Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding Original Research Article European Polymer Journal, Volume 36, Issue 10, 1 October 2000, Pages 2075-2080 N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin

Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici – Dispensa delle Lezioni Giovanna Brusatin anno 2009/2010

SIPA – Manuale 1 e 2 - Il processo di Produzione delle Bottiglie

Water Innovation – Issue 64 January-February 2011

Tipi di Riciclo – web-facoltà Campus One Materiale Didattico - Matdidattico6098 Lezione 9 riciclo

Linee di riciclaggio Bottiglie di PET - AMUT S.p.A.

Il nuovo sistema di qualificazione degli imballaggi e dei manufatti a contatto con sostanze alimentari - Materiali riciclati a contatto con alimenti Situazione tecnologica attuale Oreste Pasquarelli – Istituto Italiano dei Plastici – 2008

Design Guide for PET Bottle Recyclability- Cees van Dongen - Coca-Cola Europe Robert Dvorak / Ed Kosior - Nextek Ltd- UNESDA – EFBW

Normative Europee

Normative Italiane

## Siti web:

<http://www.conai.org/>

<http://www.corepla.it/>

<http://www.assorimap.it/>

<http://www.ippr.it/> (Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo)

<http://www.polimerica.it/>

<http://www.liquida.it/>

<http://www.epr-italia.com/> (Engineering Plastic Recycling)

<http://www.petrecyclingteam.at/> Azienda PET Recycling Team GmbH

<http://www.ircpack.com/>

<http://sipa.it/>

<http://www.buhlergroup.com/>

<http://www.aliplastspa.com/>

<http://www.krones.com/>

<http://www.petrecycling.ch/>