



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI
MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

Il PET e la sua igroscopicità

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Paolo Buonocore

Sig. Diego Mogno

Laureando: SIMONE LAMON

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Indice

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1 - II PET

1.1 CARATTERISTICHE GENERALI

1.2 USI ED APPLICAZIONI

CAPITOLO 2 - I contenitori in PET

2.1 PROPRIETA' FISICO-MECCANICHE

2.1.1 Struttura cristallina e struttura amorfa

2.1.2 Orientazione delle molecole polimeriche

2.1.3 Peso molecolare (PM) e indice di viscosità (IV)

2.2 IGROSCOPICITA'

2.3 DEGRADAZIONE DEL PET: L'ACETALDEIDE

2.4 TIPOLOGIE DI CONTENITORE

2.4.1 Contenitori per liquidi piatti

2.4.1 Contenitori per liquidi gassati

CAPITOLO 3 - Lavorazione del PET

3.1 DEUMIDIFICAZIONE

3.1.1 I setacci molecolari

3.2 ISBM

3.2.1 Processo Monostadio

3.2.1.1 Plasticizzazione

3.2.1.2 Iniezione

3.2.1.3 Movimentazione

3.2.1.4 Condizionamento

3.2.1.5 Stiro/Soffiaggio

3.2.1.6 Espulsione

3.2.2 Processo bistadio

CAPITOLO 4 - Qualità

4.1 TEST DI CONTROLLO

CAPITOLO 5 - PET e Ambiente

5.1 RICICLO E SMALTIMENTO

5.2 LA BOTTIGLIA "REFILLABLE"

CAPITOLO 6 – Parte Sperimentale

6.1 SOSTITUZIONE DEI SETACCI MOLECOLARI

6.2 CONTROLLI SULLA FASE DI ESTRUSIONE/DISTRIBUZIONE

6.3 CONTROLLI SULLA FASE DI CONDIZIONAMENTO

CONCLUSIONI

NOMENCLATURA

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Introduzione

Il Polietilentereftalato, meglio conosciuto come PET, fu brevettato in Inghilterra nel 1941 come polimero per fibre tessili sintetiche e solo parecchi anni più tardi sviluppato come resina per la fabbricazione di contenitori per alimenti. Negli anni, ha assunto importanza rilevante in vari settori ed applicazioni tecnologiche, tanto che oggi è da considerarsi una *commodity*. Nell'ultimo decennio, i volumi del mercato europeo di PET sono quintuplicati, passando da 300 a 1500 ton/anno, come risulta dal PET Container Recycling Europe. A livello globale, la domanda si concentra per la maggior parte in Cina con una percentuale del 55%.

Il PET è il packaging d'eccellenza per molti prodotti, proprio per le sue proprietà fisiche e meccaniche come la trasparenza, l'effetto barriera nei confronti dell'anidride carbonica e la leggerezza.



Figura 1: *A sinistra, granuli di PET vergine di diverse colorazioni; a destra, una bottiglia per acqua minerale.*

La lavorazione del PET per la produzione di contenitori per liquidi avviene mediante il processo di ISBM (Injection Stretch Blow Molding), tuttavia il PET è un materiale

altamente igroscopico che necessita di un trattamento specifico al fine di garantire la funzionalità. Infatti, i granuli subiscono una deumidificazione prima di poter passare alla plasticizzazione.

Altro aspetto importante riguarda lo smaltimento, che generalmente avviene tramite riciclo. Di recente formulazione è l'R-PET, materiale ottenuto dalla granulazione di contenitori riciclati o da scarti.

Nell'esperienza di tirocinio si è condotto uno studio preliminare sulle caratteristiche fisico-meccaniche del PET per contenitori e le varie fasi della sua lavorazione. L'attenzione si è quindi concentrata sui parametri processuali, correlandoli ad eventuali difettosità riscontrabili.

Capitolo 1

II PET

1.1 Caratteristiche Generali

Il PET è un omopolimero lineare termoplastico, cioè rammollisce con il calore fino a completa fusione e solidifica per successivo raffreddamento.



Figura 1.1: *Simbolo associato al PET secondo la classificazione SPI (Society of the Plastics Industry)*

La via più semplice per ottenerlo è l'esterificazione dell'acido tereftalico (PTA) con il glicoletilenico (EG) ed eliminazione di acqua. Industrialmente si può partire, anziché dall'acido tereftalico, dal dimetiltereftalato che è più facilmente purificabile. In questo caso si ha l'eliminazione di metanolo, anziché di acqua.

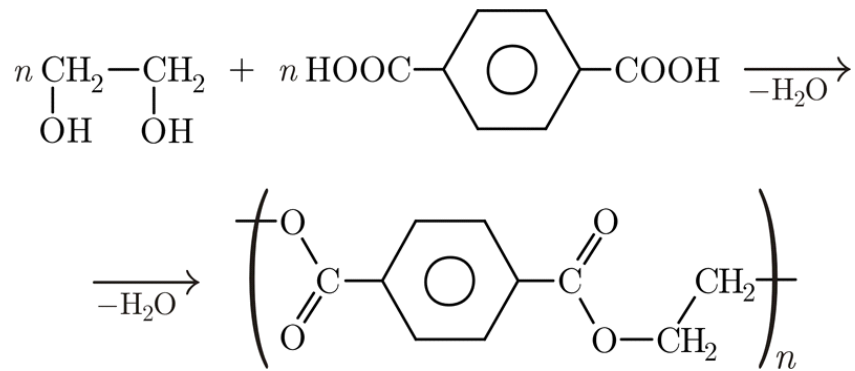


Figura 1.2: schematizzazione della reazione chimica che dall'acido tereftalico e dal glicole etilenico porta all'ottenimento del PET

Segue quindi la polimerizzazione tramite una reazione di policondensazione dei monomeri: a mano a mano che si allunga la catena, il peso molecolare e la viscosità del fuso aumentano. Raggiunta la lunghezza richiesta, il materiale viene raffreddato e ridotto in granuli con diversi sistemi. Si può estrarre il fuso in un bagno attraverso una filiera e quindi tagliare il materiale con lame rotanti, oppure ridurre il polimero ad un nastro semi-solido facendolo colare su un cilindro raffreddato ad acqua per poi tagliarlo in due direzioni perpendicolari. I prodotti o gli scarti di lavorazione possono essere rigenerati e lavorati nuovamente, a meno che non siano stati chimicamente degradati da una sollecitazione termica eccessiva.

1.2 Usi ed Applicazioni

Attualmente la resina di PET viene impiegata in diversi settori. L'utilizzo principale riguarda la produzione di contenitori per bevande (66%) e per cibi (8%). Per quanto concerne le norme di sicurezza, la compatibilità del PET al contatto con gli alimenti è sancita da una normativa a livello europeo. Nonostante questo, si continuano comunque ad effettuare indagini per la verifica di eventuali rischi per la salute.

Altri esempi riguardano la produzione di film polimerico, tubi, pelli per batterie musicali, etichette (*sleeves*), vele per imbarcazioni e corde. Nell'ambito sanitario, una delle più recenti applicazioni è la costruzione di vasi sanguigni artificiali.



Figura 1.3: *esempi applicativi del PET: film polimerico , spolette in Dacron, boccioni per acqua minerale.*

Capitolo 2

I contenitori in PET

Per essere impiegato nella produzione di contenitori a partire dal materiale vergine, il PET deve subire un trattamento preliminare detto “polimerizzazione in fase solida” o “rigradazione”. Questo consiste nel riscaldamento dei granuli a temperatura superiore a 220°C in atmosfera di gas inerte (azoto), in modo da ottenere una parziale cristallizzazione del polimero (intorno al 20-25%), una riduzione del contenuto di acetaldeide ed una riduzione del peso molecolare. Questo a vantaggio delle sue caratteristiche di essiccamento e stampaggio, sia di qualità dei prodotti finiti.

2.1 Proprietà fisico-meccaniche

2.1.1 *Struttura cristallina e struttura amorfa*

Il PET per bottiglie può presentarsi con struttura cristallina oppure amorfa. Confrontando le proprietà di ciascuna si vede che la prima favorisce l'effetto barriera ai gas e la resistenza ai reagenti chimici. Nel PET cristallino, inoltre, l'assorbimento dell'acqua è più lento che in quello amorfo. Le resine in commercio hanno in genere quindi un grado di cristallinità elevato, intorno al 50%. Il PET cristallino non ha transizione vetrosa, passa cioè dallo stato solido allo stato fuso al di sopra dei 250°C: questo ne permette l'essiccazione prima della lavorazione. L'acqua porta infatti ad una degradazione chimica delle catene polimeriche durante la lavorazione.

La trasparenza delle preforme dipende direttamente dal grado di cristallinità del polimero e dalle dimensioni dei cristalliti: il PET infatti è trasparente se è amorfo, opaco se cristallino. Anche la temperatura di fusione e transizione vetrosa aumentano con il grado di cristallinità. Le condizioni favorevoli alla cristallizzazione si verificano

infatti tra circa 85°C (poco sopra al valore di Tg) fino a 250°C (poco sotto la temperatura di completa fusione). All'estremo inferiore di questo intervallo di temperatura, la velocità di cristallizzazione inizialmente molto lenta aumenta progressivamente fino a diventare elevata fra 140-180°C. Ne conseguono che per avere delle preforme perfettamente trasparenti (costituite da materiale prevalentemente amorfo) bisogna operare ad una temperatura sufficientemente alta per distruggere i cristalliti presenti nella resina e raffreddare il più velocemente possibile per evitare la cristallizzazione nell'intervallo di temperatura critico. Inoltre, dato che la conduttività termica del PET è molto bassa, il calore viene dissipato lentamente dal centro della parete della preforma verso l'esterno: questo è spesso causa di opacità. È quindi opportuno che lo spessore della preforma non superi i 4,5 mm. Per preforme con spessori maggiori è necessario utilizzare resine specialmente formulate per evitare la rapida formazione di cristalliti.

2.1.2 Orientazione delle molecole polimeriche

Le prestazioni fisiche e meccaniche della bottiglia dipendono oltre che dallo spessore della preforma anche dalla bi-orientazione delle molecole. L'orientazione molecolare conseguente ai processi di stiro bi-assiale incrementa rispetto alla struttura amorfa sia la resistenza meccanica (specialmente alla pressione interna e all'urto) sia l'effetto barriera. Porta invece ad una diminuzione della stabilità dimensionale della bottiglia al crescere della temperatura oltre i 60°C, fattore questo che limita il campo di applicabilità dei contenitori in PET.

Il grado di orientazione dipende sia dal tempo che dalla temperatura: se la deformazione è troppo lenta o troppo veloce, i segmenti di catena tendono a muoversi troppo rapidamente e si ha una scarsa o inefficace orientazione. In pratica, più alta è la temperatura di stiro, più basso è il grado di orientazione. Una temperatura troppo bassa dà invece un grado di orientazione non uniforme e richiede una pressione di stiro maggiore. Per ottenere resistenza e stabilità in tutte le direzioni è necessario che l'orientazione avvenga sia in senso longitudinale che trasversale.

2.1.3 *Peso molecolare (PM) e indice di viscosità (IV)*

Il PET per bottiglie ha un peso molecolare medio di circa 25000 corrispondente ad una successione di circa 125-130 unità ripetitive. Le resine commerciali per bottiglie hanno in genere una IV di circa 0,76-0,82 dl/gr. Nel caso di bevande ad alta gassatura si utilizza il PET ad alta viscosità, con valori pari a 0,84 dl/gr. Durante il processo di lavorazione si ha un accorciamento delle catene polimeriche con un conseguente diminuzione della viscosità intrinseca. Riduzioni eccessive della IV stanno ad indicare una degradazione della resina. Questa caratteristica può pregiudicare la resistenza al carico verticale delle bottiglie. Inoltre la velocità di cristallizzazione aumenta con il diminuire del grado di cristallizzazione per cui vengono danneggiati la trasparenza e l'aspetto dei contenitori.

2.2 **Igroscopicità**

Il PET è igroscopico e assorbe umidità atmosferica fino a che il suo contenuto è in equilibrio con quello ambiente. Questa condizione può assumere un valore pari a 0,45-0,50% in peso. Il valore di equilibrio è funzione solo dell'umidità dell'ambiente, cioè del suo *Dew Point*. Poiché ad ogni temperatura dell'aria corrisponde una ben determinata quantità di acqua solubile, il Dew Point può essere utilizzato per indicare la quantità di acqua presente nell'aria stessa. La temperatura, il grado di cristallizzazione e le dimensioni del grano influenzano unicamente il grado di raggiungimento dell'equilibrio. Una corretta essiccazione della resina è fondamentale per ottenere buoni risultati. A temperatura superiore a 150°C infatti, l'acqua presente nei granuli idrolizza rapidamente il polimero provocando l'accorciamento della lunghezza delle catene. La velocità di reazione è bassa fino a 150°C ma cresce rapidamente oltre i 180°C. Per una corretta lavorazione perciò il contenuto d'acqua dopo l'essiccazione non deve essere superiore i 40-50 ppm, per non pregiudicare la resistenza meccanica delle bottiglie. Si possono avere anche effetti negativi sulla trasparenza perché la velocità di cristallizzazione aumenta con il diminuire del PM, ed altri difetti estetici quali bolle o striature superficiali.

Nel processo di deumidificazione, il granulo a contatto con l'aria secca cede l'umidità: rinnovando continuamente l'aria, l'equilibrio si sposta continuamente verso valori sempre più bassi, fino a quando si arriverà ad avere nel granulo un'umidità pari a quella dell'aria.

2.3 Degradazione del PET: l'Acetaldeide

La condizione per cui una resina sia ammessa nel mercato per la produzione di alimenti è la sua totale inerzia chimica. Il PET non reagisce in alcun modo con i prodotti alimentari ed il sapore delle bevande non viene influenzato dalla resina dei contenitori. Può succedere però che il PET decomponga con la produzione di acetaldeide (AA), in quantità pari a qualche parte per milione/peso (ppm). L'acetaldeide è una sostanza chimica che si trova in natura in gran parte della frutta matura, per cui anche se rilasciata dai contenitori è totalmente innocua per la salute del consumatore; tuttavia ha un aroma forte e penetrante che altera il sapore di bevande sensibili come l'acqua minerale, gasate e non e le bevande a base di cola. L'AA si forma durante la fusione del PET e resta imprigionata nella matrice vetrosa della preforma raffreddata. I meccanismi di formazione sono essenzialmente due: idrolisi del gruppo C₂ terminale con formazione di glicoeilenico come intermedio; decomposizione termica del legame esterico con formazione di un estere vinilico come intermedio. Più alta è la temperatura di lavorazione e più lungo è il tempo di permanenza a data temperatura, maggiore sarà il tenore di acetaldeide nel prodotto finito. Mantenere basso il tenore di AA nelle preforme significa operare a temperature di processo il più basso possibili, tenendo sotto controllo anche i parametri che possono causare un aumento di temperatura nel fuso. Altri parametri che influenzano sulla produzione di acetaldeide sono:

- qualità della resina PET (valore di partenza di AA basso, buon essiccamento del materiale);
- parametri operativi (temperatura di fusione, velocità della vite dell'estrusore, tempo del ciclo, efficienza del raffreddamento della preforma)

2.4 Tipologie di contenitore

I contenitori si possono dividere in due categorie principali:

- Contenitori per liquidi piatti;
- Contenitori per liquidi gassati.

2.4.1 Contenitori per liquidi piatti

I contenitori destinati ad acqua o bevande piatte, cioè non in pressione, hanno la base d'appoggio piana. Le forme possono essere varie e personalizzate secondo lo stile delle varie marche. Le caratteristiche fisico-meccaniche richieste per questi contenitori sono meno critiche di quelle destinate a bevande addizionate di anidride carbonica. Per esempio, il peso delle bottiglie è normalmente inferiore; tuttavia le pareti laterali sono in genere munite di nervature per compensare lo spessore più sottile con una maggiore rigidità radiale. Fanno parte di questa categoria anche i contenitori destinati a olio di semi, detersivi o cosmetici, superalcolici, cibi stabilizzati (burro di arachidi, ketchup e maionese), succhi di frutta e latte. I contenitori per olio, detersivi e superalcolici hanno normalmente pesi più elevati rispetto a quelli per acqua piatta dello stesso volume e la scelta del disegno è fatta in base a direttive di marketing piuttosto che a esigenze specifiche del prodotto e dei sistemi di distribuzione. Il peso maggiorato è giustificato dall'alto valore del prodotto rispetto a quello del contenitore.

Il PET come tale non può tuttavia essere utilizzato per tutti gli alimenti o le bevande a causa della sua parziale permeabilità ai gas, in particolare all'ossigeno atmosferico a cui tanti prodotti sono sensibili. Inoltre vi possono essere problemi legati alla sensibilità ai raggi UV: per ovviare a questo inconveniente si utilizzano dei pigmenti colorati o additivi, che aggiunti al PET prima della fase di plastificazione restano uniformemente distribuiti nella parete della bottiglia e assorbono le radiazioni che altrimenti danneggerebbero la bevanda.

2.4.2 Contenitori per liquidi gassati

I contenitori destinati a liquidi gassati devono avere una forma tale da supportare la pressione interna generata dal gas disciolto nella bevanda in condizione di sovra saturazione. Contrariamente a quelli per bevande piatte, la cura per l'estetica ha dovuto essere sacrificata a vantaggio dell'ottimizzazione delle caratteristiche fisico-meccaniche. Infatti, la forma ottimale per una bottiglia contenente liquidi carbonati sarebbe una sfera, cioè il contenitore con il rapporto superficie/volume più basso. Ciò è ovviamente impossibile per cui la forma più utilizzata era un corpo cilindrico con le estremità emisferiche. La stabilità era garantita da una coppetta in polietilene. Al giorno d'oggi si ricorre alla base “*petaloide*”, che ha il vantaggio di avere minori costi di produzione e di essere riciclabile in quanto mono materiale. Un'ulteriore innovazione è stata l'introduzione del restringimento a metà corpo della bottiglia che ha permesso di migliorare la rigidità nelle zone di presa nonché di ridurre il peso dei contenitori destinati all'acqua minerale e alle bevande a basso e medio livello di gassatura. Per le bevande ad alta carbonazione (>3,5% in volume di anidride carbonica) non è consigliabile l'utilizzo di questo accorgimento, infatti l'elevata pressione interna determinerebbe un eccessivo scorrimento plastico e conseguente deformazione della zona. Recentemente l'avanzamento della tecnologia ha permesso di creare delle forme di bottiglie personalizzate anche per le bevande gassate.

Capitolo 3

Lavorazione del PET

3.1 Deumidificazione

La fase iniziale è rappresentata dalla deumidificazione, che deve garantire la rimozione dell'umidità e il condizionamento termico, così da ottenere le proprietà fisiche e chimiche richieste. La deumidificazione avviene insufflando aria secca attraverso il materiale. L'aria di processo segue un percorso ciclico che prevede una fase di riscaldamento, una di flusso attraverso la tramoggia contenente il PET, ed un successivo di ritorno al deumidificatore (*dryer*). Quest'ultima fase permette di raccogliere l'umidità presente nell'aria mediante l'impiego di setacci molecolari.

3.1.1 I setacci molecolari

I setacci molecolari sono dei composti sintetici costituiti da allumino-silicati dei metalli alcalini o alcalino-terrosi che riproducono la struttura cristallina delle zeoliti naturali.

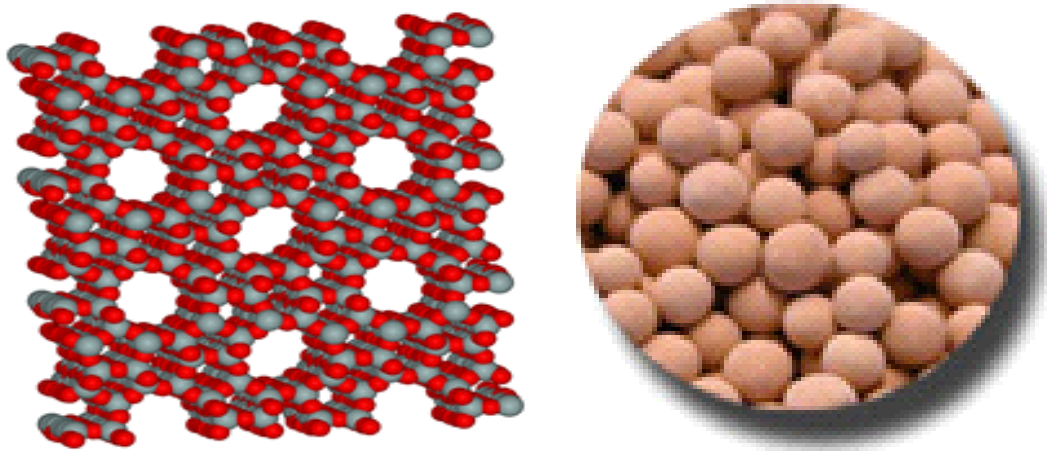


Figura 3.1: A sinistra, setacci molecolari; a destra: struttura tridimensionale delle zeoliti naturali.

Sono dotati di una elevata costanza di struttura e quindi di proprietà adsorbenti che si ottengono eliminando la loro acqua di idratazione; il volume reso disponibile sarà utilizzato per l'adsorbimento dell'umidità. Poiché con l'eliminazione dell'acqua di idratazione non vi sono sostanziali cambiamenti di struttura, si ha la formazione di materiali adsorbenti altamente porosi dotati di una forte affinità per l'acqua e per specifici gas e liquidi. Questa selettività, basata sulla dimensione delle molecole e unita ad una preferenza per le molecole polari o polarizzabili, conferisce ai setacci molecolari un alto livello di efficienza. Quando i pori sono completamente saturi, il processo di deumidificazione non può più continuare: in questo caso si ricorre alla "rigenerazione", che avviene facendo fluire una corrente di aria secca, che trascina con sé l'acqua adsorbita dai setacci. La rigenerazione avviene riscaldando direttamente il letto dei setacci molecolari con resistenze poste all'interno della colonna, attraverso la quale passa aria surriscaldata. Il grado di rigenerazione dipende dalla temperatura (250-300°C) e dall'umidità dell'aria di spurgo. La rigenerazione può considerarsi terminata quando il letto di setacci molecolari, contenuto nella colonna, ha raggiunto una temperatura media di 10°C inferiore alla temperatura dell'aria di spurgo all'uscita della colonna.

Nella fase di processo, invece, un ventilatore spinge l'aria calda in uscita dall'essiccatore attraverso la tramoggia contenente i granuli di PET. L'aria in uscita dall'estremità superiore circola di nuovo nell'essiccatore formando un circuito chiuso. Sono quindi necessari un minimo di due percorsi separati per l'aria. In questo sistema a circuito chiuso, l'essiccatore dovrà essere collegato alla tramoggia per mezzo di un condotto isolante che sia il più corto possibile in modo che l'aria essiccata non riceva umidità da eventuali fattori perturbanti. La tramoggia che contiene il materiale dovrebbe essere idealmente di forma cilindrica, con rapporto tra altezza e diametro approssimativamente di 2 a 1 e coibentata per conservare energia.

3.2 ISBM

La tecnica utilizzata per la produzione dei contenitori è l'ISBM (*Injection Stretch Blow Molding*) con resina in PET. Lo stampaggio per soffiaggio avviene insufflando aria compressa all'interno di una preforma posizionata in uno stampo cavo, in modo tale che

gonfiando l'oggetto, esso prenda la forma delle pareti interne dello stampo. Il contenitore viene quindi raffreddato e lo stampo aperto per il prelievo del prodotto finito.

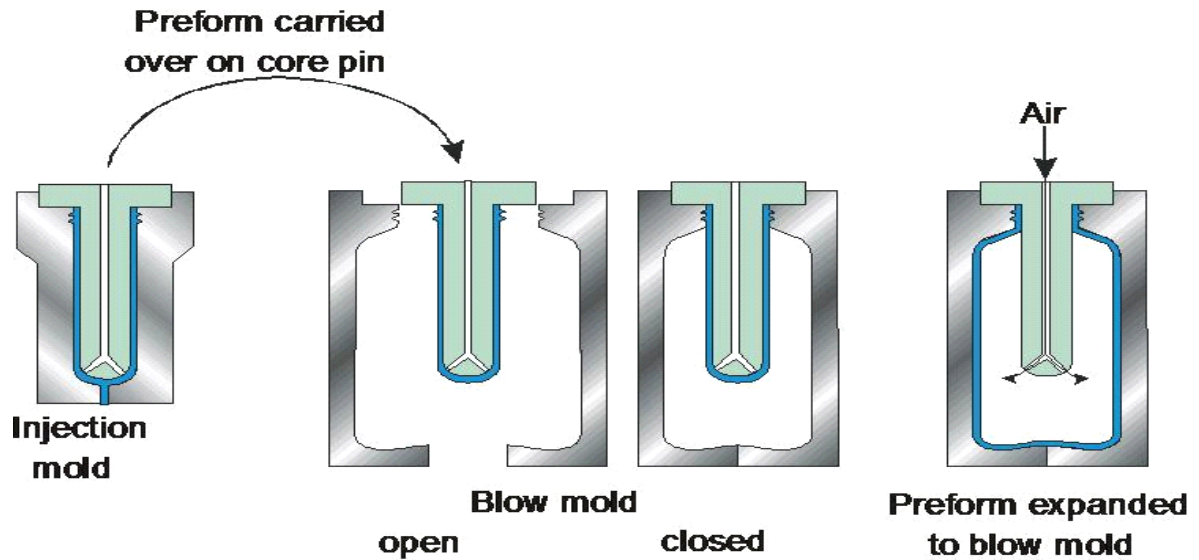


Figura 3.2: schematizzazione del processo ISBM

La preforma può essere prodotta in situ attraverso un estrusore accoppiato al macchinario per il soffiaggio (produzione monostadio), oppure essere prodotta in precedenza in un altro impianto e destinate direttamente alla fase di soffiaggio (produzione bistadio).



Figura 3.3: *preforme in PET di varie colorazioni e forme*

3.2.1 Processo Monostadio

3.2.1.1 Plasticizzazione

I granuli di PET preventivamente deumidificati vengono inviati per gravità dalla tramoggia alla vite dell'estrusore, dove la lenta e continua rotazione consente di plasticizzare il PET e di inviarlo all'iniettore. La plasticizzazione avviene grazie all'azione combinata della vite, che mescola e fa avanzare il PET sottoponendolo ad una compressione contro le pareti, e del calore prodotto da una serie di resistenze disposte lungo l'asse longitudinale del cilindro dell'estrusore.

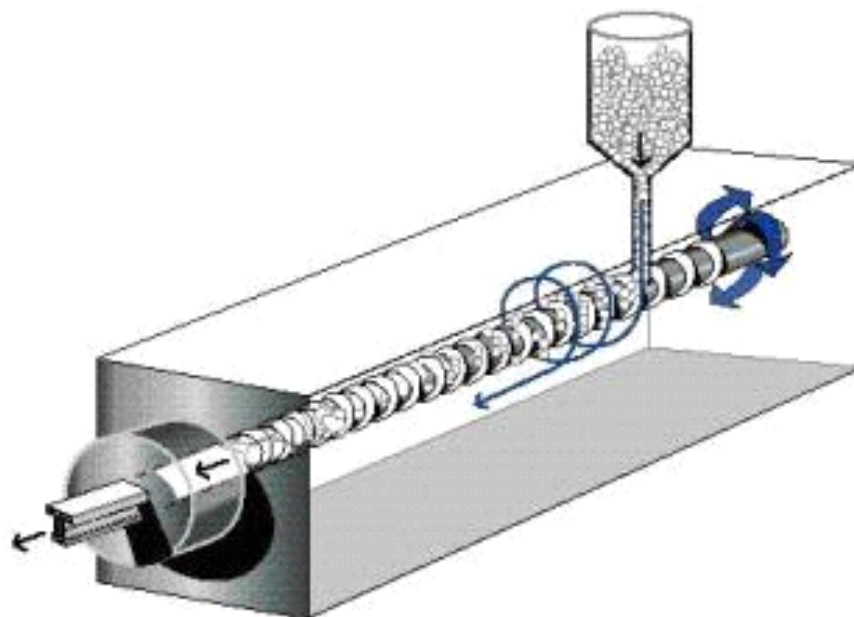


Figura 3.4: *Dalla tramoggia, il PET giunge all'estrusore per la fase di plasticizzazione. Il continuo ruotare della vite senza fine ha l'effetto di scaldare e far avanzare il materiale.*

3.2.1.2 Iniezione

Il PET arriva alle camere degli iniettori e quindi agli stampi. Il tempo necessario per la produzione delle preforme (tempo di ciclo) dipende dalla forma geometrica e dal peso del contenitore da produrre. Il tempo di ciclo comprende, oltre al tempo di iniezione e di mantenimento, anche il raffreddamento delle preforme all'interno dello stampo, in cui viene fatta circolare acqua fredda alla temperatura di circa 10°C, lo scarico delle preforme dallo stampo e la chiusura dello stampo stesso.

3.2.1.3 Movimentazione

Completato il ciclo di iniezione/compattazione, gli stampi si aprono e, mediante un apposito trasferitore, le preforme vengono prelevate ed inserite nei rispettivi sistemi di trasporto (nastro trasportatore). Il collo delle preforme è raffreddato a circa 80-90°C, mentre il corpo esce ad una temperatura di circa 105°C. Durante la movimentazione, le preforme sono sostenute da platorelli che le mantengono nella posizione corretta.

3.2.1.4 Condizionamento

Il nastro trasporta le preforme alle aree di condizionamento termico. Questa fase permette di mantenere o eventualmente raggiungere un profilo termico ideale per la successiva fase di stiro/soffiaggio. Degli ugelli indirizzano l'aria calda sulla parte superiore della preforma. Per garantire una distribuzione omogenea, le preforme vengono fatte ruotare su se stesse. Il controllo della temperatura è un fattore molto importante per la qualità delle bottiglie, in quanto i rapporti di stiro variano notevolmente tra le fibre interne ed esterne della preforma (circa del 30%).

3.2.1.5 Stiro/Soffiaggio

In questa fase avviene lo stiro verticale mediante un azionamento pneumatico (o in alcune versioni oleodinamico) con corsa verticale regolabile. Lo stiramento definitivo viene ottenuto dal soffiaggio in 2 fasi distinte di immissione aria a bassa pressione (10 bar) e ad alta pressione (25-30 bar). Il fondo è creato da un ulteriore stampo detto “fondello”.

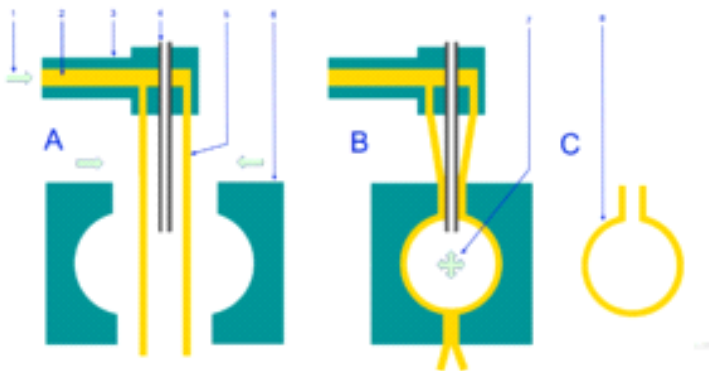


Figura 3.5: Fase di stiro/soffiaggio: 1) la preforma è trasportata all'interno dello stampo; 2) lo stampo viene chiuso e l'aria insufflata nella preforma, 3) lo stampo viene aperto e si estrae il pezzo finito.

3.2.1.6 Espulsione

Al termine del soffiaggio, il nastro trasportatore convoglia i contenitori alla stazione di scarico. Il gruppo funzionale espulsore svolge la funzione di sganciare le bottiglie dai

platorelli. I sistemi di scarico sono in genere: a ad espulsione, mediante soffio d'aria oppure per gravità.

3.2.2 Processo bistadio

Una variante del modello sopra descritto è rappresentata dal processo “bistadio”. Esso si compone di una prima fase di produzione delle preforme, le quali non sono destinate direttamente al soffiaggio ma vengono raffreddate fino a temperatura ambiente e immagazzinate, e di una fase di soffiatura che avviene successivamente. Il processo così strutturato permette di minimizzare il contenuto di acetaldeide, poiché il materiale è sottoposto ad uno stress termico minore in quanto mantenuto a temperatura elevata per un tempo breve.

Questo sistema permette di avere scorte disponibili da utilizzare in momenti di picco della produzione, sfruttando impianti di soffiaggio particolarmente performanti.

Capitolo 4

Qualità

4.1 Test di Controllo

Il controllo della produzione avviene secondo due metodologie:

- controllo casuale, mediante un prelievo di una qualsiasi preforma in un momento qualsiasi della produzione;
- controllo statistico, mediante prelievo di un campione consistente di produzione (minimo una stampata per ogni stampo).

Per l'analisi ci si basa in genere sul controllo empirico come esame visivo/tattile grazie all'ausilio di operatori esperti oppure sul controllo strumentale in laboratorio. Alcuni test sono simulazioni accelerate e spesso peggiorative delle fasi di vita dei contenitori. I parametri che devono soddisfare gli standard di mercato e legislativi sono valutati tramite test sulle caratteristiche estetiche, fisiche (peso, dimensioni del collo e del filetto, capacità volumetrica) e meccaniche del prodotto. Per esempio, la corretta distribuzione degli spessori influisce sulla velocità di permeazione, sull'espansione sotto pressione, sulla resistenza alla caduta e sulla resistenza meccanica. Si valuta lo scorrimento plastico o Creep, poiché l'anidride carbonica disciolta esercita una pressione sulle pareti del contenitore e le bottiglie sottoposte a questa pressione tendono nel tempo ad aumentare di volume. Questo determina la possibilità di crepe o rotture. La temperatura di stoccaggio influisce negativamente su questa caratteristica perché l'aumento di temperatura determina un aumento di pressione interna ed una diminuzione della resistenza della plastica a scorrimento. Per quanto riguarda la resistenza allo scoppio si pompa acqua nel contenitore fino ad ottenere la pressione voluta che verrà mantenuta per un tempo definito, o fino a raggiungere la pressione di scoppio. Per valutare la resistenza alla caduta, la simulazione di laboratorio viene fatta lasciando cadere da un'altezza predefinita le bottiglie riempite di liquido piatto o carbonato. Infine, un test

molto importante riguarda il contenuto di acetaldeide, mediante analisi gascromatografica.

Capitolo 5

PET e Ambiente

5.1 Riciclo e Smaltimento

La grande crescita nell'uso di bottiglie in PET ha generato interesse a livello mondiale per il riciclaggio e l'utilizzo di fiocchi e scaglie di PET riciclato (R-PET). Una volta raccolti, i contenitori vengono puliti (eliminazione di carta e metalli) e di macinati mediante granulatori. Le scaglie mantengono la trasparenza, anche se non risultano completamente traslucide come il PET vergine. La produzione di riciclato da bottiglie vuote richiede il 60% di energia in meno rispetto al PET nuovo, con un consumo di petrolio inferiore del 76% di petrolio. Inoltre, ha ottime possibilità di impiego nel settore dei tessuti e, mischiato con il polimero vergine, viene utilizzato per la produzione di nuovi contenitori trasparenti per detersivi.

Oltre allo smaltimento attraverso un processo meccanico, si può ricorrere ad un attacco chimico. Il riciclaggio chimico consiste nella depolimerizzazione della polvere prodotta che riporta il polietilene tereftalato alla materia grezza iniziale, cioè al PTA, acido purificato tereftalato, o al DMT, dimetilene tereftalato, o ancora MEG, monoglicole etilenico. La depolimerizzazione può essere attuata attraverso glicolisi, idrolisi, o metanolisi. Tutti questi procedimenti sono vantaggiosi dal punto di vista economico solo per lo smaltimento di grandi quantità di poliestere. Il risultato è però soddisfacente, poiché restituisce un prodotto di ottima qualità e non deprezzato. Qual'ora non fosse possibile il riciclo, il PET viene depositato in discarica. Data la sua inerzia chimica, rimane sterile e inerte e quindi sicuro dal punto di vista dell'inquinamento; inoltre non rilascia alcun vapore nell'aria né sostanze dannose per le falde acquifere. Tuttavia proprio per questi motivi si ha un accumulo irreversibile. Un'ulteriore soluzione è l'incenerimento: la combustione del PET è completa con la sola emissione di anidride carbonica e ossigeno. Il PET inoltre ha un buon potere calorifico ed è adatto per la produzione di energia.

5.2 La bottiglia “Refillable”

In alcuni stati, in particolare Germania e Nord Europa, l'uso di bottiglie in plastica è permesso solo se esse sono riutilizzabili. È nata così la generazione delle cosiddette “*Refillable*” cioè delle bottiglie in plastica da rendere e riempire nuovamente come per il vetro. La bottiglia refillable dovrebbe sopportare 25 viaggi sul mercato, cioè riempimento, trasporto, utilizzo, lavaggio e risciacquo per 25 volte. Il lavaggio viene effettuato con soda caustica ad una temperatura compresa tra i 60-75°C. L'effetto dell'acqua calda di lavaggio può ridurre il volume della bottiglia o avere effetti dannosi sulle parti amorfe, in particolare sul collo, sul filetto e sul fondo. A causa di questi drastici trattamenti le bottiglie devono essere robuste con conseguenze sul peso e spessori. Al di sopra di questa temperatura infatti il calore viene dissipato troppo lentamente dall'interno all'esterno, la parte interna dello spessore comincia a cristallizzare e le preforme divengono bianche. Dato il peso elevato della refillable, lo spessore della parete preforma è superiore a 6,5 mm, in questo caso bisogna usare delle resine particolarmente formulate in cui la velocità di cristallizzazione è molto rallentata. Quando le bottiglie tornano dal mercato un selettore ottico separa i vari tipi in relazione a forma, altezza e colore. Un sensore chimico rileva poi la presenza di odori estranei quali solventi organici, carburante, composti biologici quali urea. Le bottiglie che hanno superato il controllo chimico vanno alla macchina di lavaggio. Dopo il risciacquo passano attraverso una serie di controlli che individuano i vari tipi di difetti che rendono impossibile o rischioso il riutilizzo della bottiglia. Questi difetti sono:

- la presenza di crepe: la bottiglia viene messa in pressione e depressione lieve per verificare la presenza di eventuali perdite;
- una serie di telecamere verifica la presenza di colli fuori asse, altezza e diametri fuori tolleranza, cristallizzazione del collo e del fondo, eccessivo scuffing (usura del corpo bottiglia dovuto a sfregamento), crepe.

Il vantaggio portato dalla bottiglia refillable vorrebbe essere puramente ecologico riducendo i volumi di plastica in circolazione, tuttavia la quantità di scarto in seguito ai controlli necessari è notevole. Inoltre non è possibile garantire le stesse condizioni igieniche del vetro.

Capitolo 6

Parte Sperimentale

Seguendo passo passo il percorso che il PET fa nel processo di lavorazione, vengono di seguito analizzati i parametri più significativi delle corrispondenti fasi e presentate le difettosità riscontrabili.

6.1 Sostituzione dei setacci molecolari

Il primo stadio della lavorazione del PET è la deumidificazione, che avviene insufflando aria secca attraverso i granuli nella tramoggia. L'umidità è raccolta dai setacci molecolari presenti nelle colonne di processo del dryer, mentre la seconda colonna è soggetta alla rigenerazione. Trascorso un tempo che generalmente è di 4 ore, le due colonne si scambiano. Tuttavia, a seguito di un discreto numero di rigenerazioni, i setacci molecolari possono risultare termicamente degradati, da cui la necessità di sostituirli. Generalmente l'efficienza è monitorata tramite un display esterno al deumidificatore: esso riporta il valore del Punto di Rugiada (Dew Point) dell'aria calda in uscita dalle colonne di rigenerazione rilevato in macchina. Il valore per una corretta essiccazione è compreso tra i -45°C e i -60°C . Per effettuare il controllo periodico si utilizza invece uno strumento collegato al condotto dell'aria di processo nel deumidificatore.

Viene di seguito riportata una tabella relativa alla misurazione di Dew Point ad intervalli di 10 minuti in un deumidificatore in un impianto di produzione.

Tabella 1: *campione di misure effettuate su un impianto per la deumidificazione del PET prima della sostituzione dei setacci molecolari.*

Test N°	Date	Time	Frostpoint (°C)	Sensore macchina (°C)
1	26:01:11	09:01	-39.22	-40
2	26:01:11	09:11	-38.57	
3	26:01:11	09:21	-39.21	
4	26:01:11	09:31	-36.90	-39
5	26:01:11	09:41	-36.68	
6	26:01:11	09:51	-38.08	
7	26:01:11	10:01	-35.99	
8	26:01:11	10:11	-36.09	
9	26:01:11	10:21	-35.73	-38
10	26:01:11	10:31	-54.22	-56
11	26:01:11	10:41	-57.51	
12	26:01:11	10:51	-58.39	
13	26:01:11	11:01	-58.40	
14	26:01:11	11:11	-56.79	-55
15	26:01:11	11:21	-55.17	

Prima della sostituzione dei setacci molecolari nelle colonne di rigenerazione, il Dew Point oscillava tra -35°C e i -50°C , andamento altresì confermato dal display in macchina. Questa differenza sta ad indicare un abbassamento della capacità di assorbire umidità di una delle due colonne (-35°C) e, di conseguenza, una deumidificazione incompleta nel lasso tempo in cui questa colonna era in funzione. Per quanto riguarda invece l'altra colonna, i cui valori si attestavano sui -50°C , il livello di funzionamento era buono. Il grafico seguente mette in risalto questa differenza di risultati.

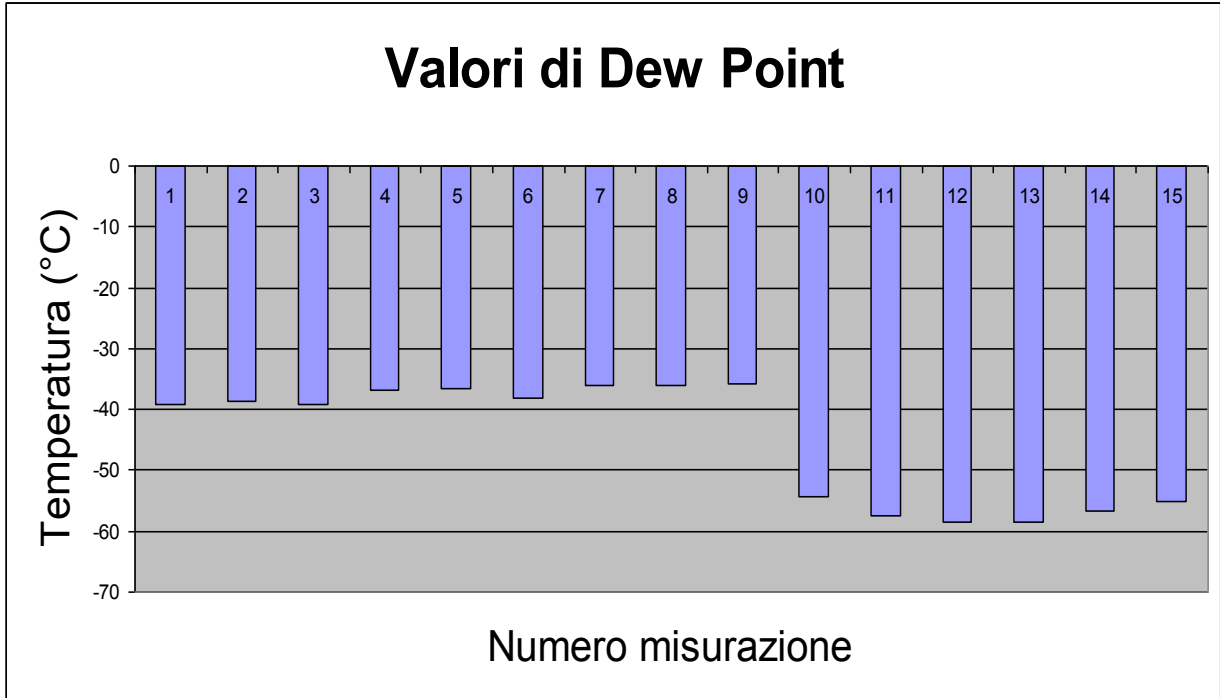


Figura 6.1: misure del Dew Point ad intervalli di 10 minuti in deumidificatore di un impianto di produzione.

La brusca variazione che si verifica tra la misurazione 9 e la 10 dipende dallo scambio tra le colonne e dimostra come una sia più performante dell'altra.

La tabella seguente riporta invece i valori del Dew Point misurati sempre ad intervalli di 10 minuti per lo stesso deumidificatore successivamente alla sostituzione dei setacci molecolari.

Tabella 2: *campione di misure effettuate su un impianto per la deumidificazione del PET dopo la sostituzione dei setacci molecolari.*

Test N°	Date	Time	Frostpoint (°C)	Sensore macchina (°C)
1	13:04:11	09:01	-49,09	-68
2	13:04:11	09:11	-54,97	
3	13:04:11	09:21	-57,64	
4	13:04:11	09:31	-59,62	
5	13:04:11	09:41	-61,20	
6	13:04:11	09:51	-62,03	
7	13:04:11	10:01	-63,16	
8	13:04:11	10:11	-63,99	
9	13:04:11	10:21	-64,81	
10	13:04:11	10:31	-65,81	
11	13:04:11	10:41	-66,41	
12	13:04:11	10:51	-66,86	
13	13:04:11	11:01	-67,16	
14	13:04:11	11:11	-67,46	
15	13:04:11	11:21	-67,91	

Le misurazioni indicano che la deumidificazione del PET avviene correttamente poiché il Dew Point si attesta attorno a -68°C circa, confermato dal dispositivo in macchina. I valori iniziali sono più alti in quanto lo strumento di misurazione necessita di un certo tempo per la messa in funzione. Infatti i condotti attraverso i quali passa l'aria di processo devono preventivamente deumidificarsi.

Nel grafico seguente, si confrontano i dati prima e dopo la sostituzione dei setacci molecolari.

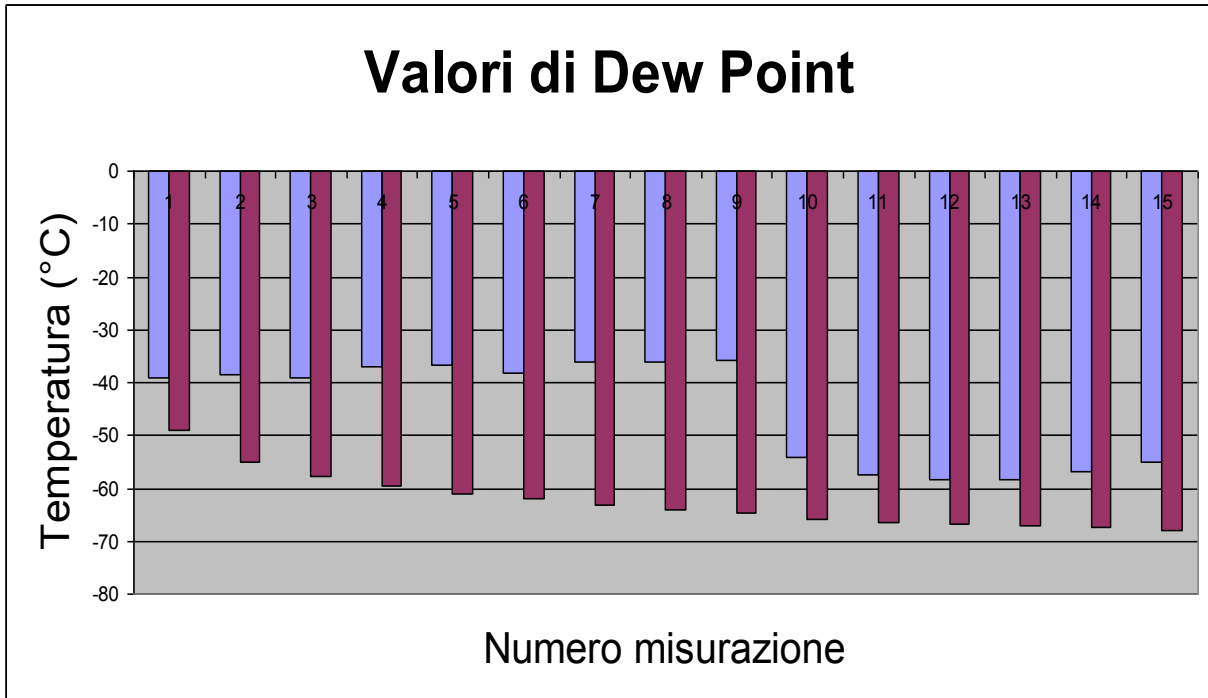


Figura 6.2: confronto tra i dati prima e dopo la sostituzione dei setacci molecolari. Si noti come se il valore del Dew Point sia notevolmente più basso. Questo implica una migliore deumidificazione dei granuli in PET.

Nella deumidificazione si deve tenere anche presente che il ciclo a cui sottoporre i granuli di PET deve seguire una tempistica adeguata. Qual'ora non si rispettassero questi due parametri (Dew Point e tempo di essiccazione) il materiale non sarebbe correttamente lavorabile e di conseguenza si incorrerebbe in difetti del prodotto finito.

Le bottiglie prodotte impiegando PET essiccato parzialmente o in modo incompleto assumono una tipica colorazione bianco opaca come riportato in figura.



Figura 6.3: *Bottiglie prodotte impiegando PET parzialmente essiccato: assumono una colorazione bianco opaca.*

6.2 Controlli sulla fase di estrusione/distribuzione

Nella fase di estrusione/distribuzione assumono particolare importanza la temperatura, la pressione e il tempo. Temperatura e pressione vengono mantenute il più possibile a valori bassi in modo che lo sviluppo di acetaldeide sia minimo. In particolare, la temperatura di lavoro, registrata mediante termocoppie in macchina, è di 280°C circa, mentre la pressione è mantenuta sui 100-150 bar. Non rispettare i suddetti parametri comporta un eccessivo stress termico del materiale e quindi degradazione dello stesso.

Può succedere che all'interno dell'estrusore o nei condotti per l'iniezione si verifichi un aumento di pressione dovuta all'eccessiva presenza di materiale in scorrimento. Questo comporta un surriscaldamento del materiale con effetti di degrado come precedentemente spiegato.



Figura 6.4: *Il mantenimento prolungato ad alte temperature comportano la degradazione termica del materiale: le bottiglie prodotte risultano bruciate.*

6.3 Controlli sulla fase di condizionamento

A causa della bassa conducibilità termica del PET, le preforme presentano un profilo termico che vede la zona superficiale più fredda dell'interno. Questo comporterebbe una diversa distribuzione degli spessori di materiale nel soffiaggio e di conseguenza la foratura della bottiglia.



Figura 6.5: *Microfori nelle bottiglie. Un corretto condizionamento termico della preforma permette la distribuzione omogenea degli spessori in fase di soffiaggio, evitando la formazione di fori.*

Il condizionamento permette quindi di ottenere un profilo termico ideale. Ciò avviene colpendo con dei getti d'aria calda le preforme oppure con l'ausilio di resistenze elettriche.

La temperatura media della preforma dopo la fase di condizionamento è intorno ai 105°C, con una distribuzione non uniforme a partire dal filetto (110°C) fino al fondo (103°C). Un corretto condizionamento termico della preforma permette la distribuzione omogenea degli spessori in fase di soffiaggio, evitando la formazione di fori.

Conclusioni

Nel corso del tirocinio, il compito svolto è risultato suddiviso in una parte teorica di raccolta e analisi delle informazioni di carattere generale relative alle proprietà fisico-meccaniche del PET e i suoi campi applicati ed una seconda parte a carattere sperimentale, in cui è stato indagato il processo di lavorazione. In dettaglio si è visto come la buona riuscita del prodotto finale sia legato a parametri quali temperatura, pressione e tempistica a seconda della fase considerata. Prima di tutto la deumidificazione, che deve essere eseguita in modo completo altrimenti i contenitori risultano bianco opachi anziché trasparenti. In secondo luogo, bisogna controllare temperatura e pressione nella plasticizzazione, affinché il materiale non degradi. Infine, il condizionamento risulta fondamentale per il raggiungimento di un corretto profilo di temperatura nella preforma al fine di ottenere la corretta distribuzione degli spessori in fase di soffiaggio. Questo al fine di evitare che le bottiglie finite risultino forate.

Tra gli aspetti non trattati ma che sicuramente risulteranno interessanti per degli sbocchi futuri vi è sicuramente la questione del R-PET, cioè del materiale riciclato. Nella normale produzione vi è infatti una grande quantità di materiale di scarto a seguito di eventuali fermi macchina oppure nel caso di test simulativi. Tale materiale rappresenta una risorsa sicuramente da sfruttare.

Nomenclatura

ISBM: Stretch Blow Molding

Igroscopticità: Proprietà per la quale molte sostanze fissano l'umidità atmosferica per adsorbimento superficiale oppure trasformandosi in idrati o anche disciogliendosi nell'acqua, che condensa sulla loro superficie.

La viscosità intrinseca (IV): è l'aumento relativo della viscosità di un solvente quando in esso sia stata disciolta, in condizioni standard, una determinata quantità di polimero, diviso la concentrazione della soluzione espressa in gr/100ml.

Acetaldeide (nome IUPAC: etanale; nota anche come aldeide acetica): liquido incolore volatile e infiammabile dall'odore pungente e irritante.

Punto di rugiada (*dew point*): particolare stato termodinamico in corrispondenza del quale una miscela bifase multicomponente liquido-vapore diviene satura di vapore.

Zeolite (dal greco *zein*, "bollire" e *lithos*, "pietra" per il motivo che se le zeoliti vengono riscaldate si rigonfiano): minerale con una struttura cristallina regolare e microporosa caratterizzati da una enorme quantità di volumi vuoti interni ai cristalli.

Riferimenti Bibliografici

Laboratorio Chimico-Fisico ed. Sipa S.p.A *Training - I Contenitori in PET*

Ufficio Manualistica ed. “Acqua Minerale S.Benedetto S.p.A” *Corso Deumidificatori e*

http://it.wikipedia.org/wiki/Polietilene_tereftalato

<http://www.matrec.it/Materials/Material,mtid,1,mid,211,intLangID,1.html>

<http://www.airliquide.it/it/le-applicazioni-dei-gas/inertizzazione/inertizzazione-estrusore.html>