Prof. Michele Modesti

Biopolioli da riciclo chimico di biopolimeri

Dipartimento di Ingegneria Industriale
Università di Padova

Responsabile del gruppo di ricerca in Ingegneria dei polimeri (PEG)

2024 PU

ANPE

Il Dipartimento di Ingegneria Industriale

STAFF

- 148 Docenti
- 60 Ricercatori
- 156 Dottorandi
- 82 Personale tecnico e amministrativo
- 102 Post-doc, Assegnisti e Borsisti

- 50 laboratori di ricerca

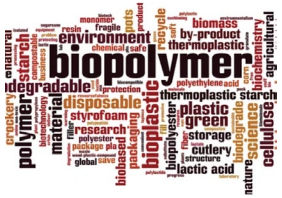
DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
INDUSTRIALE

L. 22 · 2022
800 ANNI

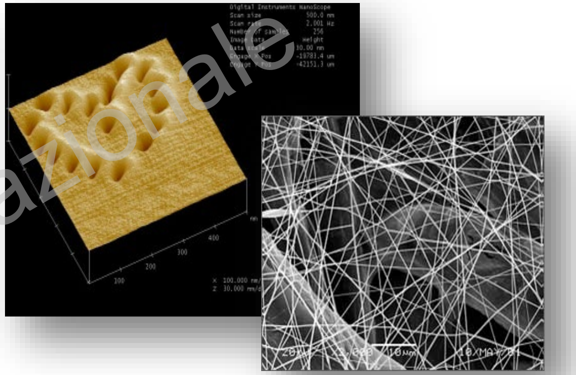
ATTIVITÀ DI RICERCA

POLYMERS ADDITIVES,
FIRE BEHAVIOR AND THERMAL RESISTANCE

CHEMICAL, MECHANICAL AND BIOLOGICAL
RECYCLING OF PLASTIC MATERIALS

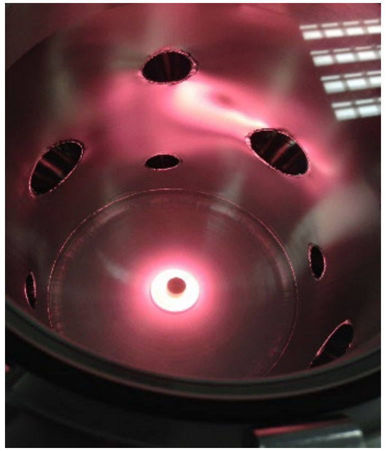


NANOSTRUCTURED POLYMERIC MATERIALS

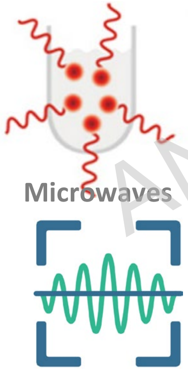


Polymer
Engineering
Group

- MEMBRANE PROCESSES (WATER & AIR REMEDIATION)
- FOOD PACKAGING
- COATINGS AND NANOCOMPOSITES



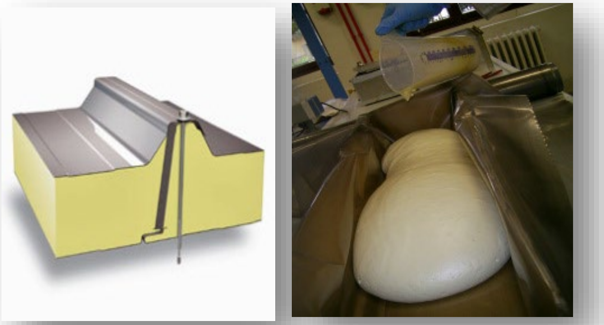
Plasma



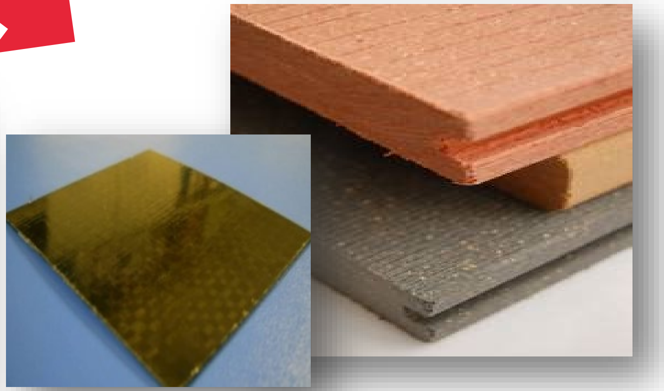
Microwaves

Ultrasounds

ALTERNATIVE ENERGY SOURCES FOR CHEMICAL
REACTIONS AND POLYMER MODIFICATION



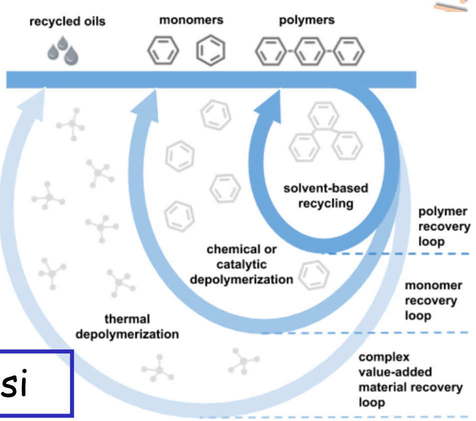
THERMOSETTING MATERIAL

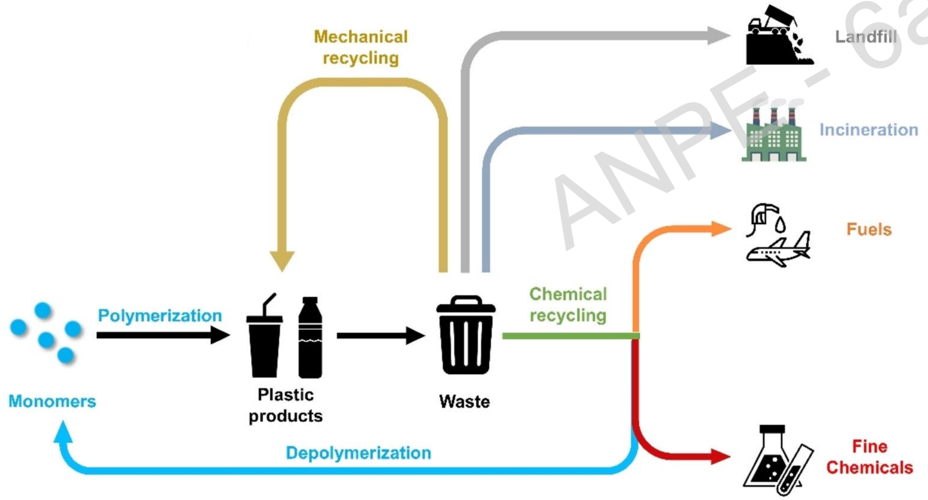


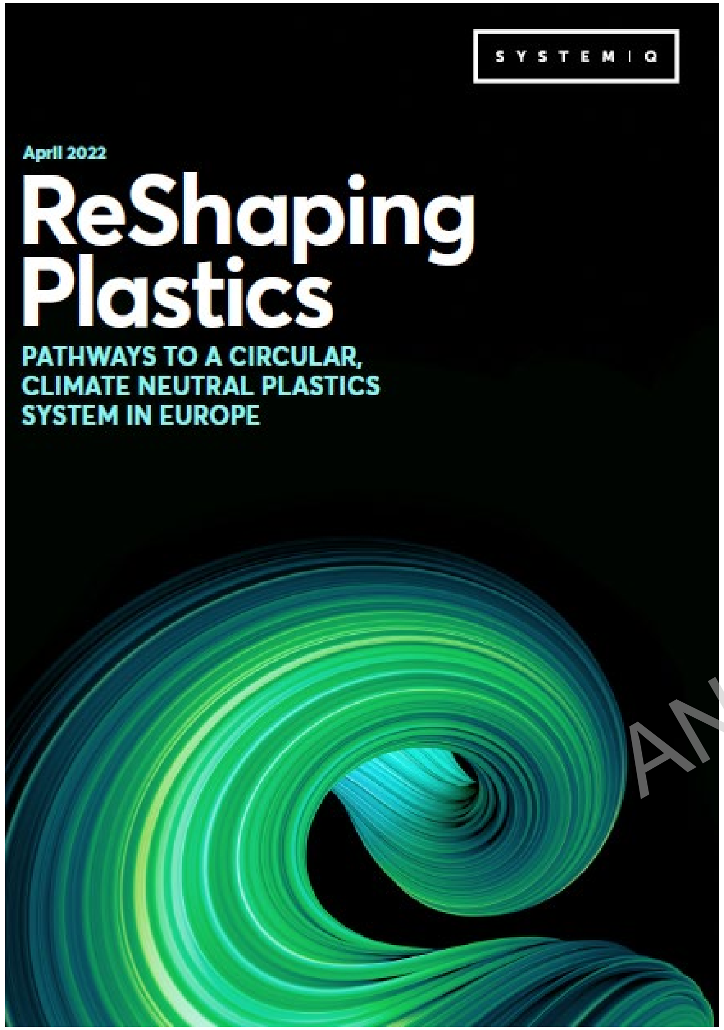
BIOPOLYMERS & ECO-COMPATIBLE
POLYMERIC MATERIALS

Riciclo CHIMICO

- Chemiolisi
  - idrolisi
  - acidolisi
  - glicolisi
  - amminolisi
- Termolisi (feedstock rec.)
  - gassificazione → Syngas → CO, H_2
  - idrogenolisi → Idrocarburi → Idrotrattamento → Prodotti ad alto valore
  - pirolisi → Olii alto bollenti o gas → Prodotti ad alto valore

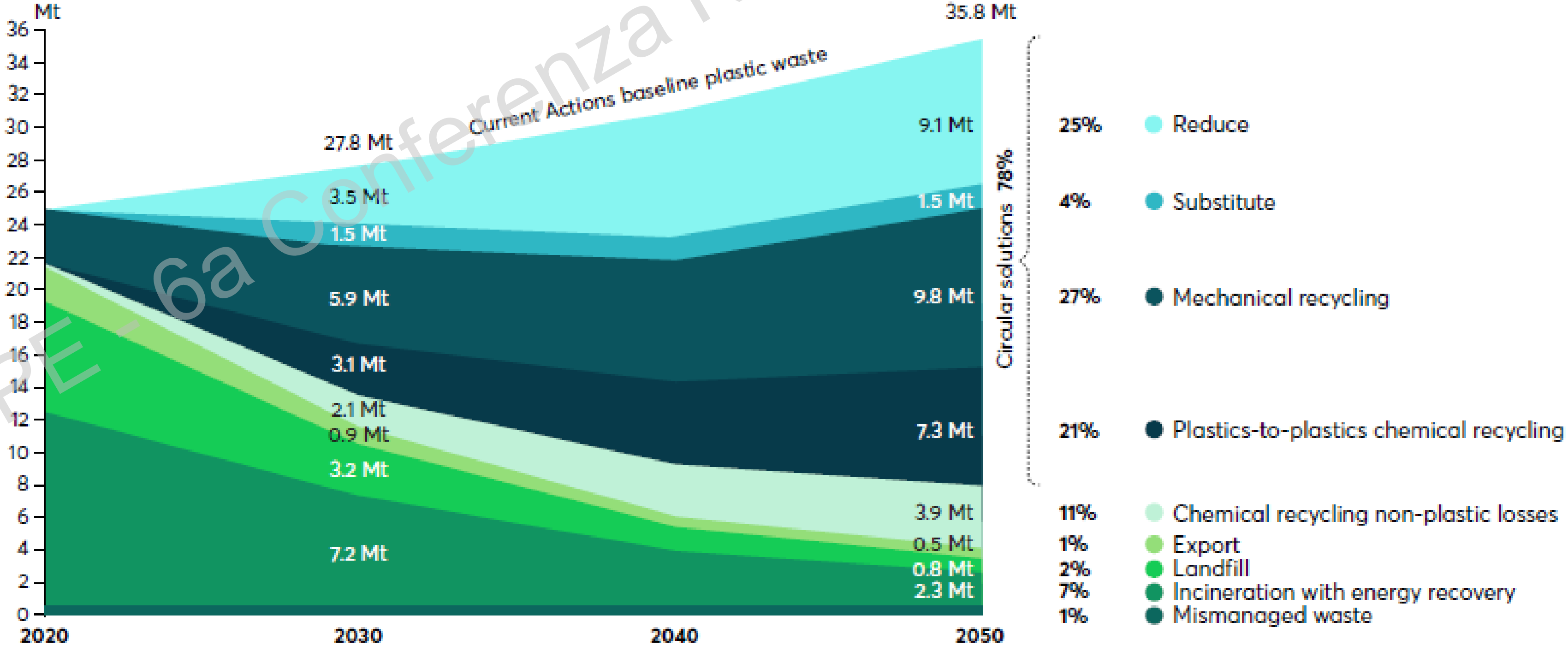






By 2050, the Plastics system could achieve 78% circularity with 30% of waste avoided through reduction and substitution and 48% being recycled, leaving 9% in landfills and incinerators

Physical fate of plastic waste from packaging, household goods, automotive and construction 2020-2050 (Mt)



Source: "ReShaping Plastics" model

Attività del PEG nel settore del Riciclo Chimico dei Poliuretani, Poliesteri e Biopolimeri

PU flessibile e visco

PU rigido e PIR con antifiamma

PU RIM e R-RIM

PU elastomerico

PU adesivi

PLA

Poliestere PBAT

Amido di mais

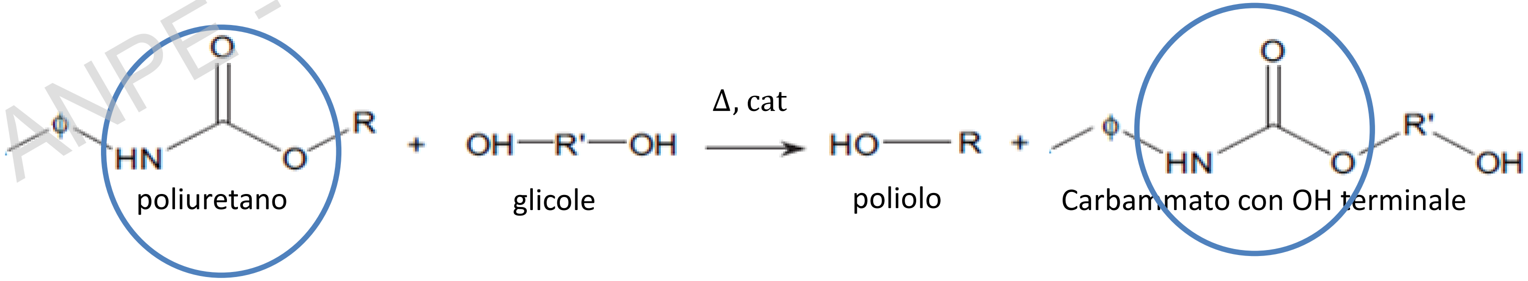
Accoppiati PET/PUF

Tessuti PET/Spandex

PROCESSO DI SOLVOLISI
- **Glicolisi**
- Acidolisi

Riciclo Chimico mediante Glicolisi

- I gruppi reattivi reagiscono con un glicole bifunzionale per far progredire la reazione di depolimerizzazione (**TRANSESTERIFICAZIONE**);
- Glicoli con compromesso tra lipofilicità, reattività e alto punto di ebollizione (es. MEG, DEG, DPG, PEG, ecc.);
- Prodotti con elevato numero di ossidrile.



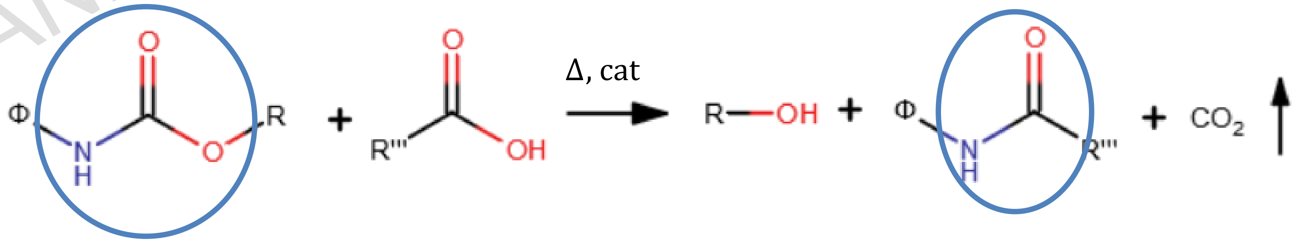
PROCESSO
DI SOLVOLISI

Glicolisi

Acidolisi

Riciclo Chimico mediante Acidolisi

- I gruppi reattivi vengono fatti reagire con un acido bicarbossilico per far progredire la reazione di depolimerizzazione;
- Acidi che siano buon compromesso tra lipofilicità, reattività e alto punto di fusione ed ebollizione (es. ossalico, succinico, adipico, ecc.);
- Poliolo come solvente di reazione;
- Permette di ottenere poliolo a basso o medio numero di ossidrile.



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Riciclo Chimico di PU-PET-BIO

VARIABILI OPERATIVE

- Rapporto reagenti

$$\frac{mass\ of\ PU\ [g]}{mass\ of\ glycol[g]}$$

- Tempo di reazione
- Tipo di glicole/poliolo
- Temperatura
- Concentrazione e tipo di catalizzatore

In base alla scelta di questi parametri determino le caratteristiche finali del prodotto:

- viscosità
- numeri di ossidrile (nOH)
- contenuto di ammine libere (MDA, TDA)
- acidità (per acidolisi)

RICICLO CHIMICO DI PU-PET-BIO

RICICLO

SCARTI PU/PET/BIO

PROCESSO
DI SOLVOLISI

- Glicolisi
- Acidolisi

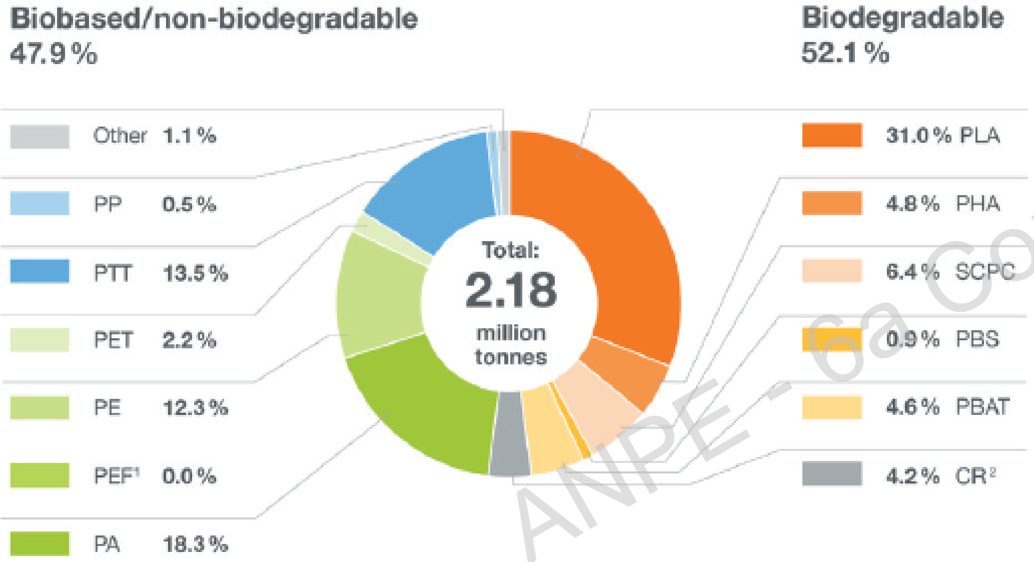
PROCESSO
DI DEAMINAZIONE

NUOVI MATERIALI

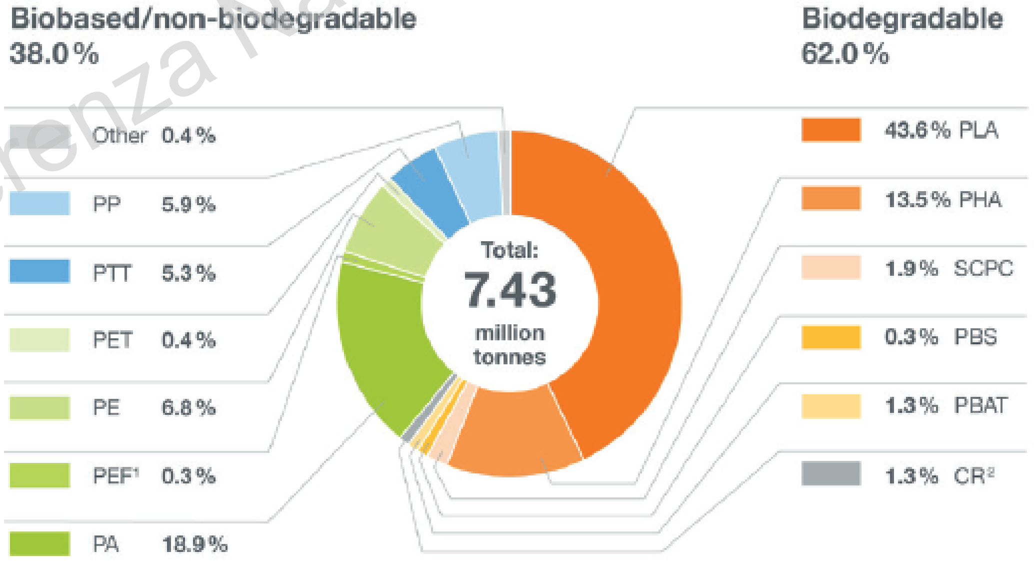
- PUR
- PUF/visco
- Elastomeri, adesivi

MERCATO BIOPLATICHE E SUDDIVISIONE PER TIPOLOGIA

Global production capacities of bioplastics 2023 by material type



Global production capacities of bioplastics 2028 by material type



* PEF is currently in development and predicted to be available at commercial scale in 2024

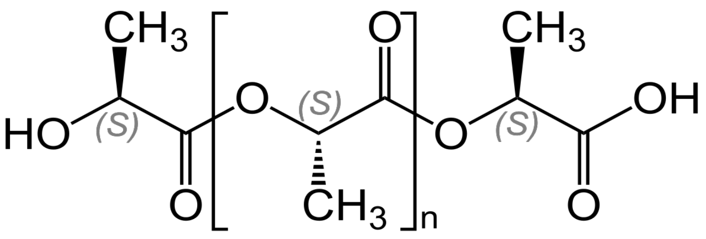
** Regenerated cellulose films

*** Regenerated cellulose films

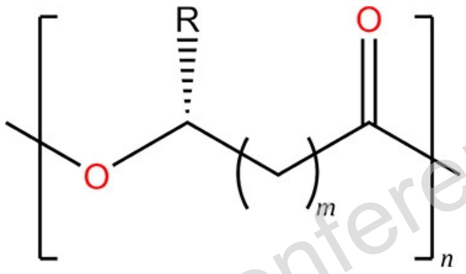
[1] World plastics production 2022, Plastics Europe, 2023.

BIOPOLIMERI

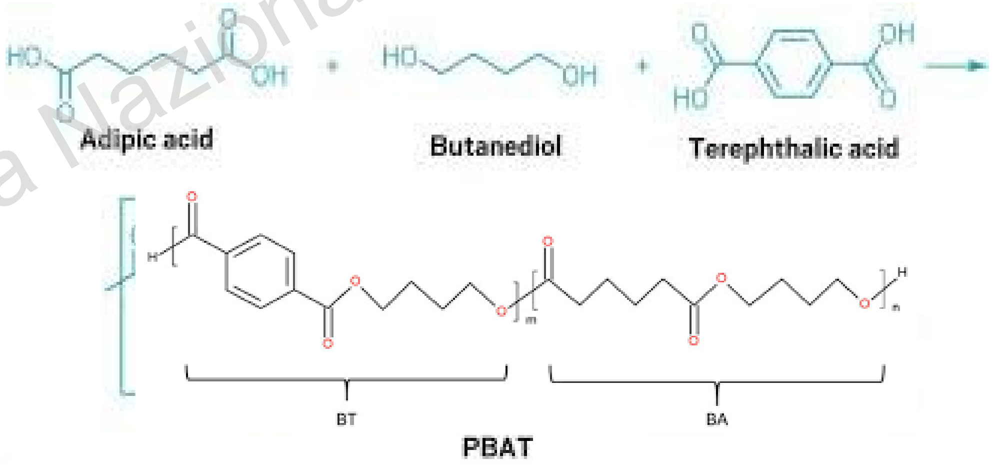
Acido Polilattico



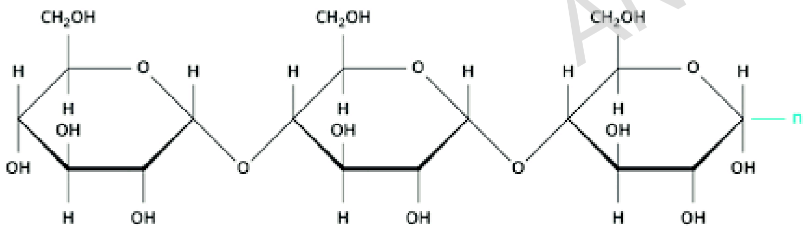
PHA (PHB/PHBV)



PBAT

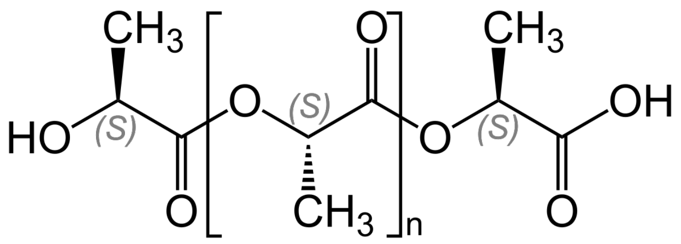


SCPC *(starch-containing polymer compounds)*

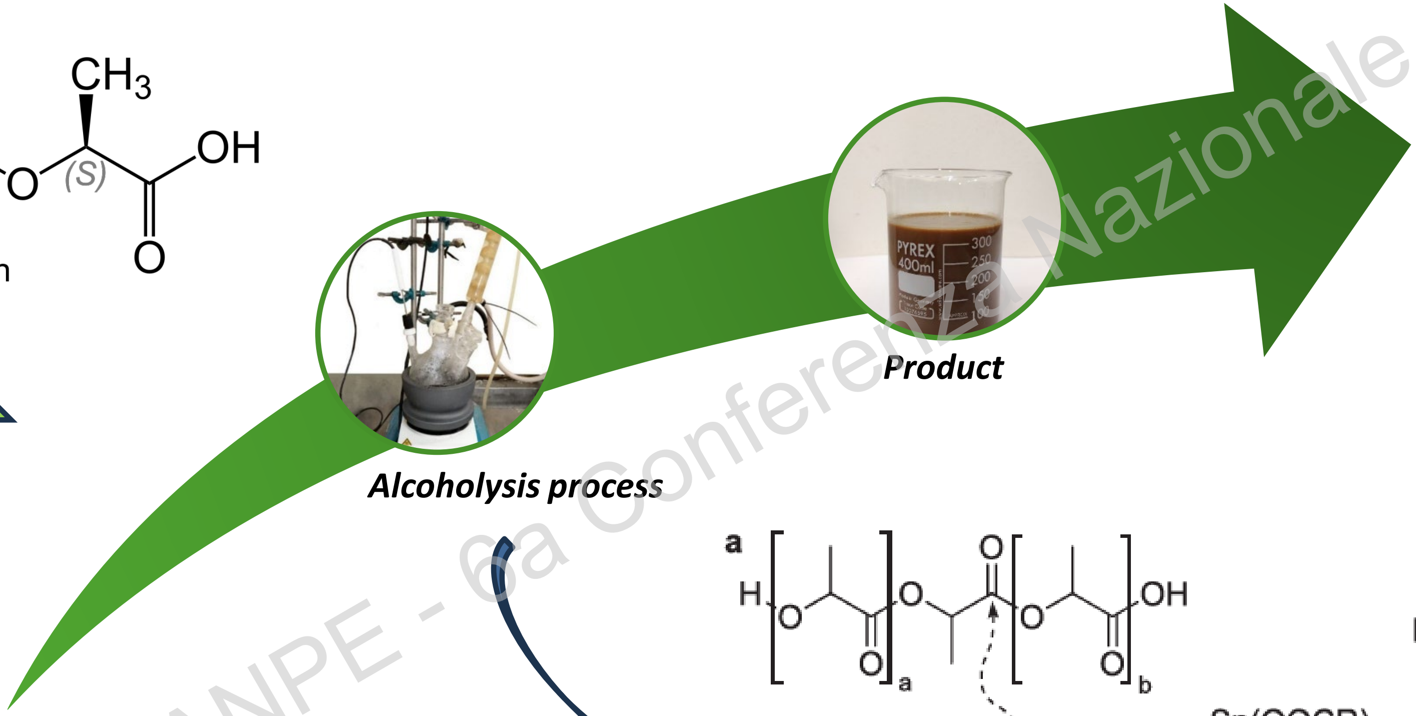


Processo di alcolisi: PLA

PLA

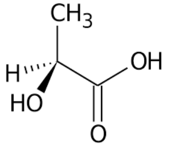


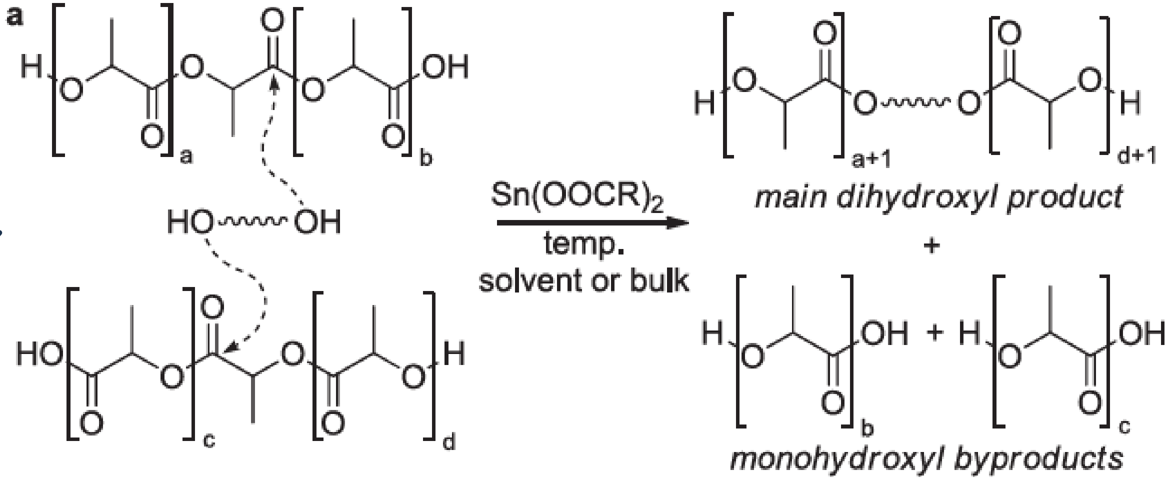
Waste



Poliolo (4/1)

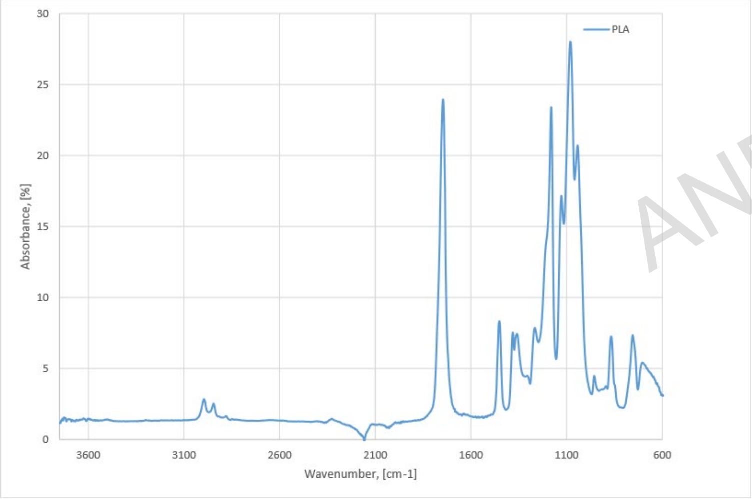
Viscosity [mPa·s]	Hydroxyl value [mg_{KOH}/g]	Acid value [mg_{KOH}/g]
4863	248	10

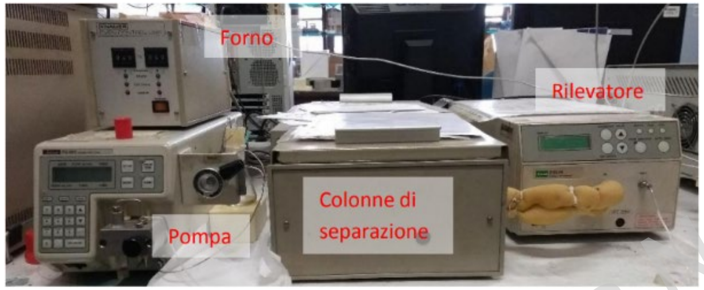




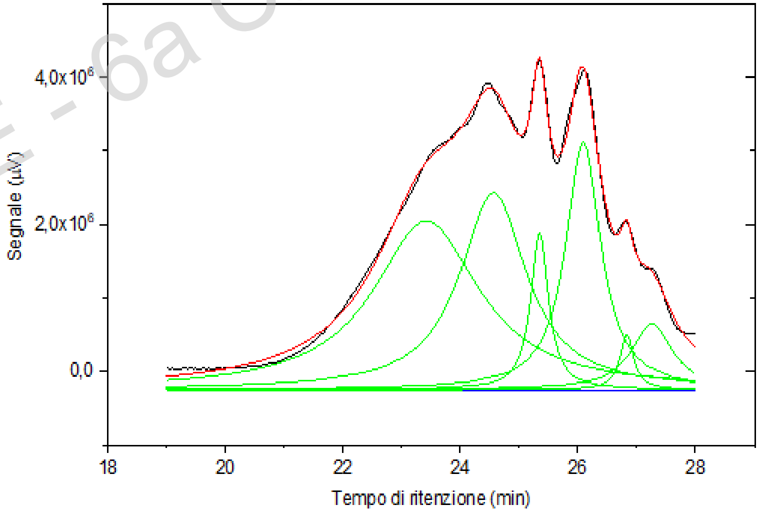
CARATTERIZZAZIONE

Spettrofotometria ad infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR)





Cromatografia a permeazione di gel (GPC)



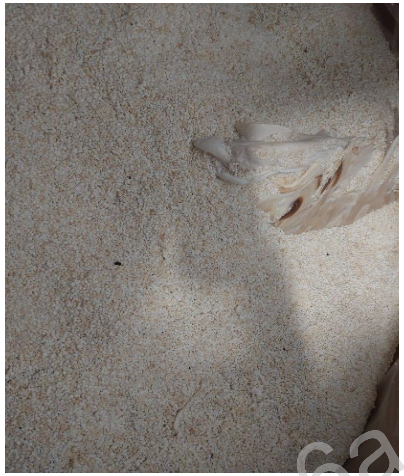
Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)

Viscosità

Numero di ossidrile

PROVA IN REATTORE PILOTA

Mix BioPolimeri/Glicole = 2/1



macinazione

Reattore di Glicolisi (La Prima Green Solution)

Caratteristiche BioP

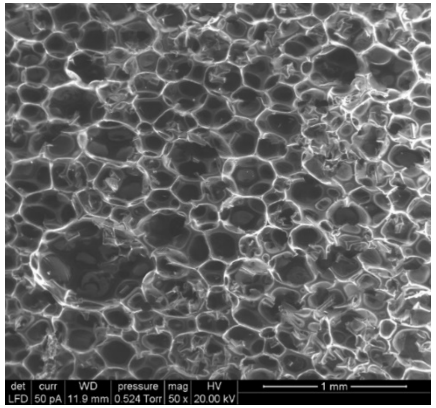
Viscosity [mPa·s]	Hydroxyl value [mg_{KOH}/g]	Acid value [mg_{KOH}/g]
6580	280	4,5

Formulazioni (NCO index = 250)

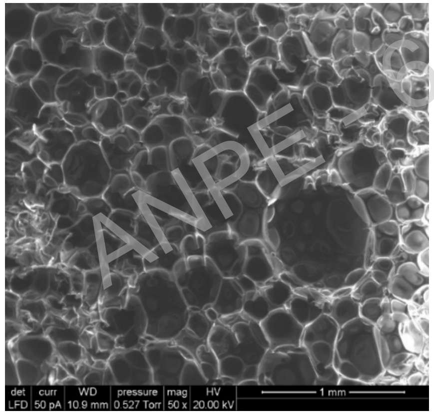
	Componenti	REF	25% RP	50% RP	75% RP	100% RP
Polioli	**Pol 1 [g]**	50	25	-	-	-
	Pol 2 [g]	50	50	50	25	-
Glicolizzato	**BioP [g]**	-	25	50	75	100
Catalizzatore	**Cat 1 [g]**	0.86	1.1	1.3	1.3	1.3
	Cat 2 [g]	3	3	3	3	3
Silicone	**Sil. [g]**	2	2	2	2	2
Agente espandente	**H_2O [g]**	1	1	1	1	1
	C_5 [g]	10.2	12.2	12.4	11.8	11.1
Isocianato	**MDI [g]**	217	221	226	213	200
Tempi di reazione	**Cream [s]**	29	28	30	31	35
	Gel [s]	48	66	70	65	73
	Tack-free [s]	59	83	104	84	102

Caratterizzazione di Espansi PIR/PUR

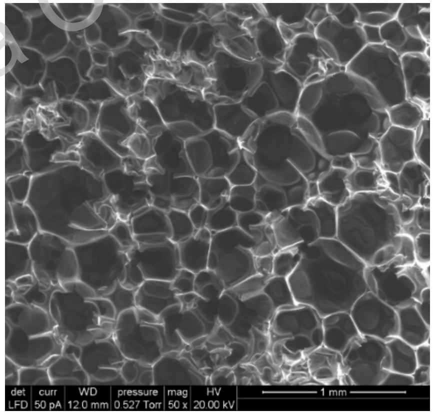
	ρ [kg/m^3]	$\sigma_{//,norm}$ [kPa]	$\sigma_{\perp,norm}$ [kPa]	Aniso ratio [-]	λ [mW/(m·K)]	d [µm]
REF	40.4	318±5	141±4	2.25	25.0±0.2	136±23
25 % BioP	39.4	355±8	134±13	2.66	25.1±0.2	164±33
50 % BioP	39.3	309±5	131±15	2.36	25.5±0.2	134±11
75 % BioP	40.2	372±5	127±15	2.93	24.3±0.2	130±24
100 % BioP	40.0	354±12	153±10	2.31	25.3±0.2	122±27



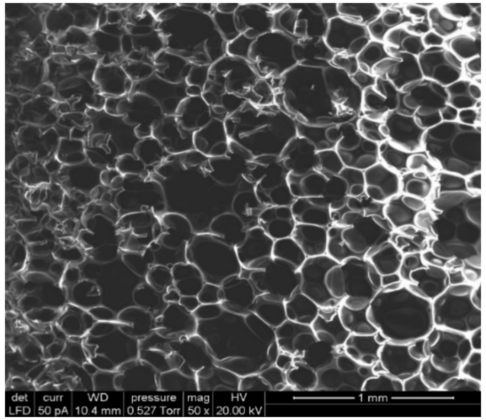
Immagini SEM di schiuma REF (50x)



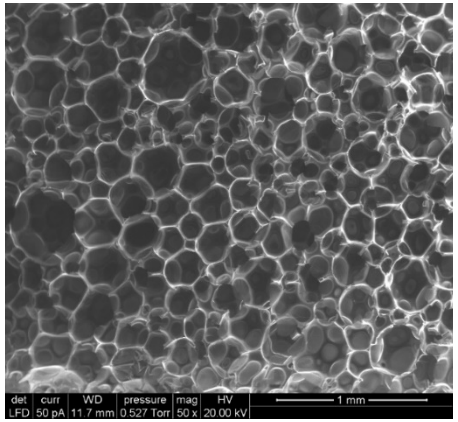
Immagini SEM di schiuma con 25% di BioP (50x)



Immagini SEM di schiuma con 50% di BioP (50x)



Immagini SEM di schiuma con 75% di BioP (50x)



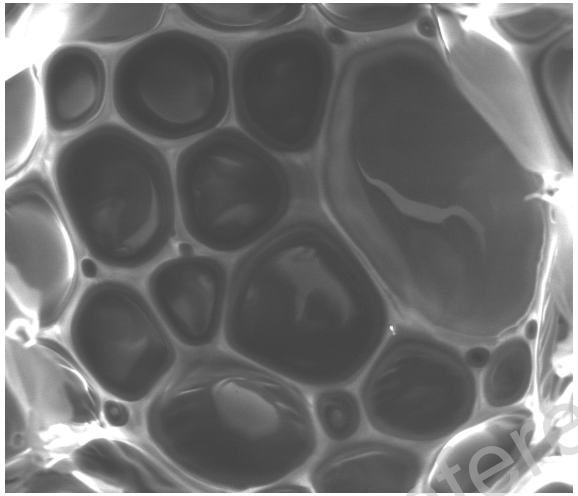
Immagini SEM di schiuma con 100% di BIOP (50x)

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

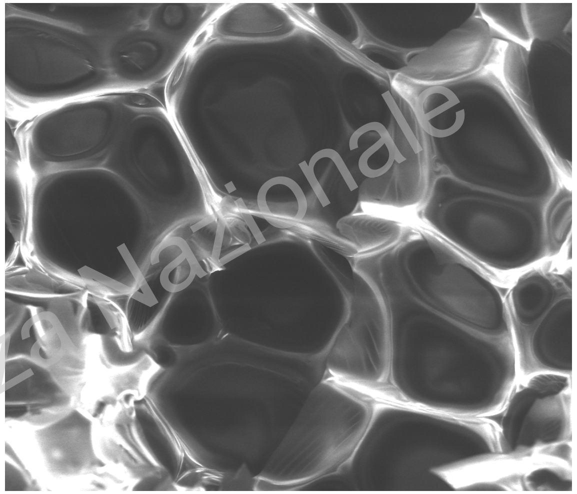
Polymer Engineering Group

800 ANNI 1222·2022

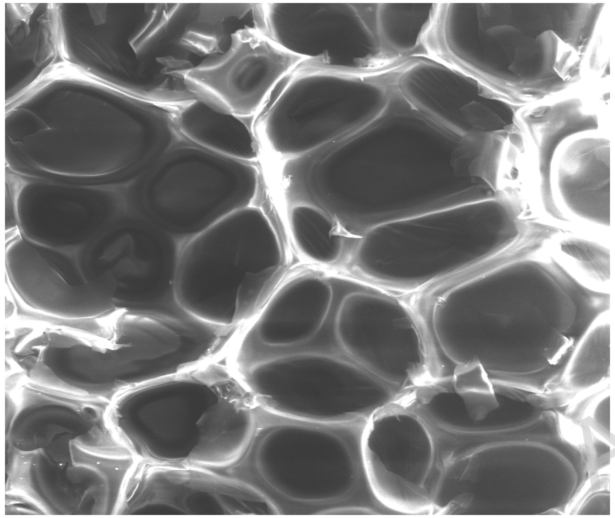
Immagini SEM
Espansi PIR/PUR



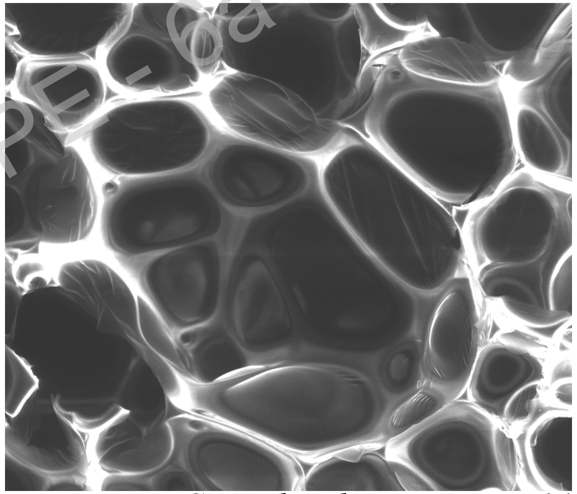
Immagini SEM di schiuma con 25% di poliolo da riciclo (200x)



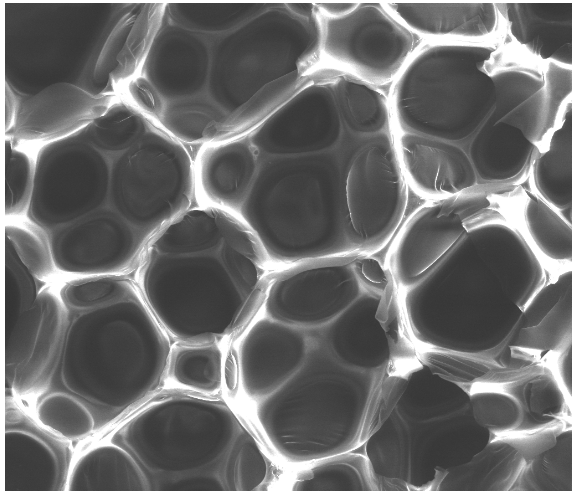
Immagini SEM di schiuma con 50% poliolo da riciclo (200x)



Immagini SEM di schiuma REF (200x)



Immagini SEM di schiuma con 75% di poliolo da riciclo (200x)



Immagini SEM di schiuma con 100% poliolo da riciclo (200x)

GRAZIE PER L'ATTENZIONE