

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio del processo di incisione laser su
lastre in polietilene-tereftalato**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Federico Scartoni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Alberto di Giacomo

Eleonora Balducci

Anno Accademico 2019-2020

Abstract:

Il presente elaborato si inserisce in un progetto di ricerca volto alla sostituzione del polistirene (PS) con il polietilene-terefalato (PET) per la realizzazione di vasetti per yogurt, in formato singolo e multiplo, con l'obiettivo di ridurre l'impatto ambientale e allo stesso tempo aumentare le percentuali di riciclo del materiale utilizzato. La tenacità, caratteristica del PET, rende problematica l'incisione di quest'ultimo attraverso i classici sistemi meccanici utilizzati per il PS, per l'ottenimento di una rottura di tipo fragile in formati *multipack*.

Al fine di ottenere una corretta incisione e una conseguente rottura fragile, per la separazione di due vasetti per yogurt adiacenti è stata focalizzata l'attenzione su tecnologie di taglio e incisione alternative a quella meccanica, più in particolare verso i sistemi efficienti, di taglio e incisione laser.

In questo contesto, il progetto di tirocinio ha riguardato la caratterizzazione del processo di taglio e incisione laser di lastre di PET. In particolare, sono state effettuate analisi dinamometriche al fine di studiare il comportamento meccanico del PET e di confrontarlo con quello del PS, sono state condotte analisi di viscosità intrinseca e di spettroscopia infrarossa ATR-IR per verificare la presenza di un processo degradativo, in seguito al passaggio del laser sul materiale.

Infine, sono stati caratterizzati alcuni prodotti di degradazione, appartenenti alla frazione pesante, mediante analisi NMR e ESI-MS, e sono stati eseguiti dei test di migrazione globale.

Abstract:

The present work is part of a research project that involves the replacement of polystyrene (PS) with polyethylene-terephthalate (PET) for the production of yogurt jar, in single and multiple formats, with the aim of reducing the environmental impact and at the same time increase the recycling percentages of the material used for this application. The toughness of PET makes the engraving of the latter problematic by the classic mechanical systems used for PS, to obtain a brittle break in multipack formats.

In order to obtain a correct incision and a consequent brittle breakage, for the separation of two adjacent yoghurt pots, the attention was focused on alternative cutting and engraving technologies to the mechanical one, in particular towards efficient cutting and engraving laser systems.

In this context, this training concerned the characterization of the laser cutting and engraving process of PET sheet. In particular dynamometric analyses were carried out in order to study the mechanical behavior of PET and to compare it with PS; IV analyses and ATR-IR spectroscopy were carried out to verify the presence of a degradation process, after the passage of the laser over the material and finally some degradation products belonging to the heavy fraction were characterized by NMR and ESI-MS analyzes, and global migration tests were performed.

SOMMARIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introduzione | 1 |
| 1.1 | Termoformatura | 5 |
| 1.2 | PS: termoformatura, taglio e/o incisione | 6 |
| 1.3 | Riciclabilità | 12 |
| 1.4 | Polietilene-tereftalato (PET) | 15 |
| 1.5 | Laser | 19 |
| 1.6 | Taglio e incisione laser | 24 |
| 1.7 | Degradazione PET | 26 |
| 1.8 | Individuazione prodotti di degradazione | 35 |
| 1.8.1 | IPOTESI PRODOTTI DI DEGRADAZIONE | 35 |
| 1.8.2 | IPOTESI MODALITÀ CAMPIONAMENTO E CARATTERIZZAZIONE | 38 |
| 1.9 | Regolamenti e normative determinazione dei migranti da vasetti in PET verso yogurt | 41 |
| 1.10 | Macchina laser | 43 |
| 2 | Scopo: | 46 |
| 3 | Risultati e discussioni | 47 |
| 3.1 | Analisi dinamometriche | 47 |
| 3.1.1 | Confronto incisione laser PET vs incisione meccanica PS | 47 |
| 3.1.2 | Energia necessaria per ottenere rottura fragile in provini di PET rispetto allo spessore del residuo e confronto con il PS | 51 |
| 3.2 | Caratterizzazione prodotti di degradazione | 54 |
| 3.2.1 | Viscosimetria | 54 |
| 3.2.2 | Spettroscopia ATR-IR della superficie di lastre in PET | 55 |
| 3.2.3 | Estrazione con solvente ed analisi dell'estratto | 58 |
| 3.2.4 | Test di Migrazione delle sostanze a basso peso molecolare | 62 |
| 4 | Conclusioni | 65 |
| 5 | Parte sperimentale | 67 |
| 5.1 | Analisi dinamometriche | 67 |
| 5.1.1 | Confronto incisione laser PET vs incisione meccanica PS | 69 |
| 5.1.2 | Energia necessaria per ottenere rottura fragile in provini in PET rispetto allo spessore residuo e confronto col il PS | 71 |
| 5.2 | Caratterizzazione prodotti di degradazione | 73 |
| 5.2.2 | Estrazione con solvente mediante estrattore <i>Soxhlet</i> | 77 |
| 5.3 | Test di migrazione globale | 79 |
| 6 | Bibliografia | 81 |

1 INTRODUZIONE

Spesso ci si riferisce erroneamente alla plastica come se fosse un unico materiale, in realtà quella delle plastiche è una famiglia costituita da numerosi materiali, ognuno dei quali dotato di caratteristiche particolari.

Le due principali categorie presenti all'interno di questa grande famiglia dei polimeri sono i polimeri termoplastici e quelli termoindurenti.

I termoplastici sono polimeri che possono essere formati se scaldati sopra una certa temperatura, mentre i termoindurenti sono polimeri che vengono ottenuti sottoponendo i loro precursori a reazioni di reticolazione, in modo da formare dei reticoli tra le catene macromolecolari e portare ad un irrigidimento generale.

Tra i principali polimeri termoplastici troviamo il polietilene (PE), il polipropilene (PP), il polietilene-tereftalato (PET), il polivinilcloruro (PVC) e il polistirene (PS).

Tra i termoindurenti figurano invece i poliuretani (PUR), le resine fenolo-formaldeide, quelle epossidiche ed i siliconi.

Questi sono solo alcuni esempi, ognuno dei quali offre caratteristiche e proprietà che rapportate al costo li rendono una soluzione estremamente vantaggiosa in diversi ambiti rispetto all'utilizzo di materiali non polimerici.

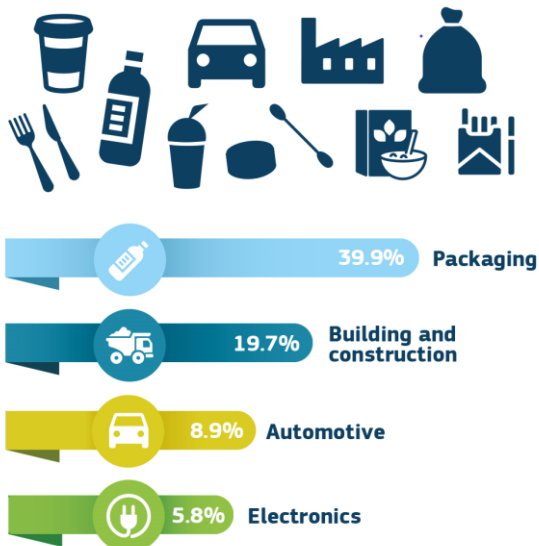
Per questa ragione le materie plastiche hanno conquistato un ruolo centrale nella società moderna e grazie al loro contributo sono state ottenute grandi innovazioni in svariati settori come l'agricoltura, l'edilizia, l'*automotive*, il *packaging*, l'utilizzo nel campo elettrico ed elettronico.

Le comodità ed i vantaggi offerti da questa tipologia di materiale non sono paragonabili a nessun'altro, questo rende comprensibile come la domanda di materiali polimerici sia in continua crescita. Ogni anno ne vengono prodotte alcune decine di milioni di tonnellate e la maggior parte della produzione è diretta nel settore del *packaging*.¹

Il *packaging* è l'insieme delle attività messe in atto per la realizzazione dell'imballaggio di un prodotto ed è un settore importantissimo, in quanto copre una percentuale importante della domanda annuale di materie plastiche e, considerando le svariate tonnellate prodotte ogni anno, presenta anche un'elevata influenza sulle tecniche di gestione dei prodotti a fine vita.

EUROPEAN PLASTICS DEMAND IN 2015

49 million tonnes



EU-28, Norway and Switzerland - Source: Plastics Europe (2016)

Figura 1 - Domanda europea materiali plastici (2015)²

La domanda di materie plastiche destinate al packaging si attesta intorno al 40% e i materiali principalmente utilizzati in tale ambito sono le poliolefine (LLDPE, LDPE, HDPE, PP), il polietilene-tereftalato ed il polistirene.

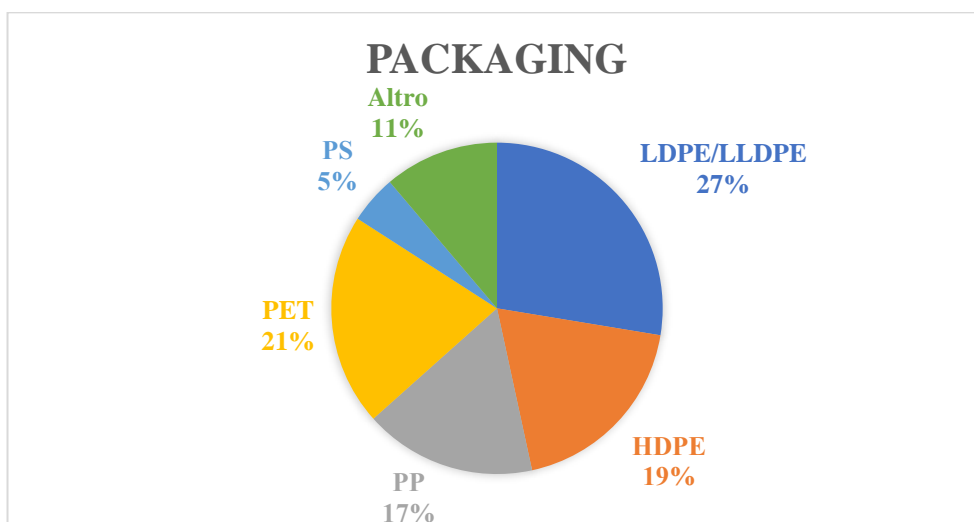


Figura 2 - Distribuzione mondiale materie plastiche packaging (2015)³

Le elevate quantità di nuove materie plastiche prodotte ogni anno vanno ad aggiungersi alle ancora più importanti quantità di prodotti ancora in circolo e arrivati a fine vita.

Questo aspetto costituisce una sfida importante in termini di gestione perché, di contro alle formidabili proprietà chimiche e fisiche, questi materiali presentano molti problemi dal punto di vista dello smaltimento a causa della lentissima degradabilità.

La soluzione che suscita maggior interesse è quella del loro riciclo, ma le percentuali di riciclo raggiunte fino a questo momento non sono abbastanza soddisfacenti e lo sono ancora meno in ambito *food*, a causa degli alti costi di lavaggio e purificazione: materiali *food-grade*, infatti, richiedono le stesse caratteristiche del materiale standard, ma con bassissime quantità di impurezze e contaminanti.

La possibilità di raggiungere un ciclo della plastica completo ed efficiente è molto suggestiva e, proprio per questo, in questo momento storico stiamo assistendo allo spostamento del *focus* della ricerca scientifica e dell'industria verso materiali altamente riciclabili o biodegradabili per ridurre al minimo l'impatto ambientale derivante dal nostro stile di vita e dalle necessità connesse ad esso.⁴

Motivazioni di questo tipo e la necessità di raggiungere obiettivi che permettano di avvicinarsi al traguardo prefissato hanno portato alla ricerca e allo sviluppo di soluzioni alternative a quelle attualmente adottate.

Il presente elaborato è parte di una ricerca più ampia volta all'implementazione di soluzioni tecnologiche per la realizzazione di vasetti per yogurt, *multipack* e singolo formato, che consentano di abbassare l'impatto ambientale e aumentare le percentuali di riciclo del materiale utilizzato.

Attualmente per la realizzazione di vasetti per yogurt viene utilizzato il PS, il cui utilizzo è diffuso su larga scala.

Il polistirene è un polimero vinilico che presenta un sostituito fenilico in catena laterale, esso trova diffusione in numerose applicazioni: dall'edilizia all'elettronica, passando per l'alimentare grazie alla sua versatilità e al suo basso costo.

Il PS di contro presenta uno svantaggio che ad oggi non può essere considerato marginale, in quanto nonostante sia uno dei "*Big Four*" (polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, polistirene), quindi una delle *commodities* polimeriche più utilizzate, non si riscontrano percentuali di riciclo e riutilizzo del materiale a fine vita altrettanto esaltanti, inoltre il polistirene riciclato non presenta caratteristiche *food-grade*.

Si possono ottenere vasetti per yogurt in PS in singolo formato o *multipack* attraverso processi di termoformatura, una tecnica di stampaggio di materie plastiche a caldo, seguita da taglio e/o incisione per la definizione del formato del manufatto finito.

La termoformatura è una tecnica di lavorazione che offre molti vantaggi e largamente diffusa per materiali termoplastici, specialmente nel settore del *packaging*.

La versatilità di questa tecnica permette di considerare la sostituzione del polistirene con un materiale che possa offrire caratteristiche complessive migliori.

Una possibilità interessante è il polietilene-tereftalato che presenta proprietà meccaniche coerenti con il tipo di applicazione prevista, oltre a migliori percentuali di riciclo e, in prospettiva futura, anche nettamente più interessanti del PS.

La produzione di vasetti per yogurt a base di PET presenta però delle problematiche nella fase di taglio/incisione del prodotto, più nello specifico, per la produzione di *multipack*, dove è necessaria l'incisione del materiale termoformato per consentire al consumatore di separare le singole porzioni l'una dall'altra al momento della fruizione; al momento, infatti, non esistono sistemi in grado di pre-incidere il PET e la rottura fragile caratteristica dei vasetti in PS non può essere replicata nei vasetti in PET.

Ragioni di questo tipo hanno spinto all'investigazione di tecnologie di taglio e incisione alternative che permettessero di ottenere il risultato voluto. Una soluzione molto vantaggiosa è offerta dalla tecnologia di taglio laser.

Il laser è un dispositivo che emette un fascio di luce coerente, monocromatica e focalizzata in un raggio rettilineo con potenza variabile.

L'elevata potenza ottenibile da questo strumento induce un significativo e repentino riscaldamento localizzato nel materiale irraggiato che permette di ablatore una superficie in materiale polimerico, come il PET, asportandone la totalità dello spessore o una parte soltanto, incidendolo.

L'elevato aumento di temperatura nel materiale porta però alla formazione di prodotti di degradazione, che nel caso in esame del PET, si manifestano in fumi dall'odore sgradevole e in una patina biancastra che si deposita sul manufatto. Questi sono fattori altamente limitanti per la commercializzazione del prodotto, obiettivo principale della produzione, la loro natura va quindi indagata al fine di trovare una soluzione per eliminarli.

1.1 TERMOFORMATURA

La termoformatura è una delle tecniche di lavorazione di materiali plastici più antiche, sfrutta le caratteristiche termoplastiche dei polimeri portando questi ad acquisire la forma desiderata a seguito di un riscaldamento.

Un film spesso preesistente, anche multistrato viene riscaldato sopra T_g attraverso resistenze elettriche o lampade ad infrarossi, per permetterne la lavorabilità.

In seguito a questo trattamento al film viene data una forma tramite uno stampo, viene lasciato raffreddare per poi essere rimosso ottenendo, dopo un passaggio di rifinitura che comprenda taglio e/o incisione, il manufatto finito.

La formatura può essere condotta utilizzando diverse tecniche ma generalmente in ambito industriale si predilige l'utilizzo di un utensile meccanico accoppiato ad aria compressa; in alcuni casi queste due tecniche combinate possono anche essere supportate dal vuoto.

Queste tecniche di formatura, assieme ad un corretto riscaldamento, vanno ad influire sulla distribuzione degli spessori nei diversi punti del contenitore, la quale esercita una funzione determinante sulla resistenza meccanica e sulla impermeabilità dell'oggetto.

La termoformatura è un processo versatile caratterizzato da un basso costo degli stampi e possibilità di introduzione delle fasi di riempimento e/o sigillatura sulla linea di produzione dell'imballaggio, utilizzando anche condizioni asettiche nel caso di alimenti o farmaci.⁵

In ambito alimentare, per la realizzazione di vasetti per yogurt, tra le altre, esistono macchinari che permettono di produrre il manufatto finito sia in monoformato che *multipack*.



Figura 3 - Multipack e monoformati

1.2 PS: TERMOFORMATURA, TAGLIO E/O INCISIONE

La termoformatura è una tecnica di lavorazione versatile, pratica e che porta ad ottimi risultati. Queste ragioni ne hanno permesso un'ampia diffusione e, ad oggi, svariati materiali polimerici possono essere lavorati mediante termoformatura, tra questi anche il polistirene, impiegato in numerosi ambiti tra cui quello alimentare, per l'imballaggio di bevande e cibi, come i vasetti per yogurt. Il polistirene è un polimero vinilico, aromatico, termoplastico e amorfo ottenibile per polimerizzazione del monomero stirene.

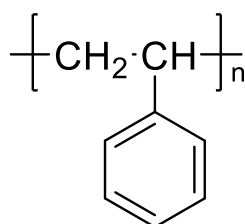


Figura 4 - Unità ripetitiva del PS

La polimerizzazione dello stirene è una reazione esotermica, spontanea, anche se lenta, a temperatura ambiente e che necessita di un controllo costante della temperatura per evitare surriscaldamento nel reattore.

La polimerizzazione avviene attraverso una reazione di poliaddizione del monomero stirene promossa principalmente da iniziatori di tipo radicalico, come ad esempio il perossido di benzoile, che tende a dare scissione omolitica del legame O-O ad alta temperatura con formazione di radicali (figura 5).

Un generico radicale derivante dall'inziatore reagisce con il doppio legame alchilico dello stirene provocandone l'apertura, con formazione di un legame tra il radicale ed uno dei due atomi di carbonio lasciando un radicale libero sull'altro carbonio del doppio legame. Il nuovo radicale può comportarsi allo stesso modo e legare una nuova molecola di monomero, con formazione di un nuovo radicale che può legare un'ulteriore molecola di stirene e così via (figura 5).

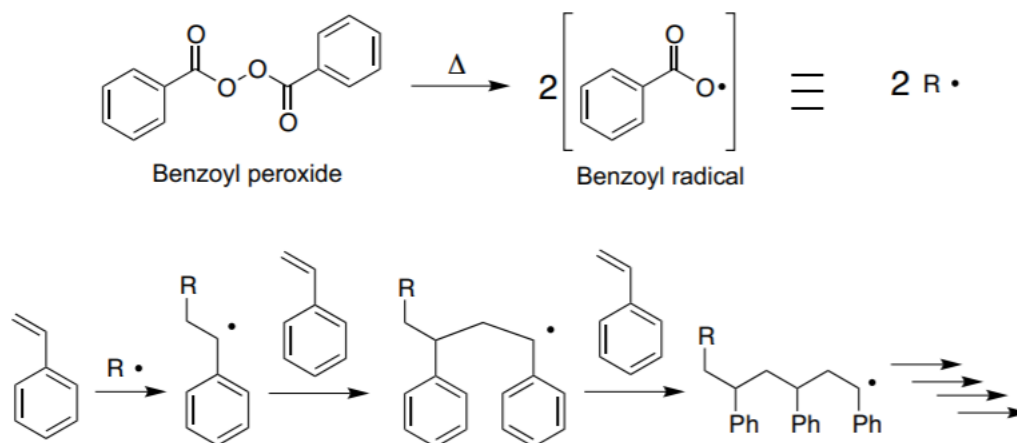


Figura 5 – Sintesi del polistirene per poliaddizione

La sintesi può essere condotta attraverso processi omogenei che avvengono in una sola fase, come la polimerizzazione in massa e in soluzione, oppure attraverso processi eterogenei, costituiti da una fase continua (acqua) e una dispersa.

Il processo di polimerizzazione in massa è quello più diffuso e viene condotto in due step per facilitare il controllo della temperatura, che viene mantenuta tra i 50°C e i 150°C. Il primo è uno step di pre-polimerizzazione caratterizzato da conversioni basse, mentre il secondo è l'effettivo step di polimerizzazione e le conversioni raggiunte sono maggiori.

Il polimero ottenuto, generalmente, viene poi estruso sotto forma di pellets.⁶

Variando le condizioni di polimerizzazione, variano le proprietà del PS che si ottiene alla fine del processo e, con queste, le applicazioni del polistirene.

Alcune proprietà importanti del PS per la realizzazione di vasetti di yogurt sono riportate in tabella 1, con i relativi range che le caratterizzano.^{7,8}

| Proprietà | PS |
|-------------------------------|----------------|
| Modulo elastico | 3,2 – 3,5 GPa |
| Resistenza a rottura | 34 – 65 MPa |
| Allungamento a rottura | 1 – 36 % |
| Resistenza a flessione | 29,4 – 107 MPa |
| Resistenza a impatto | 13 – 27 J/m |
| Tg | 85 – 100 °C |

Tabella 1 - Proprietà PS

Il polistirene grazie alle sue proprietà si presta molto bene ad essere utilizzato in processi di termoformatura.

Il processo di termoformatura del polistirene non prevede particolari accortezze, rispetto a quelli classici, tuttavia una tecnologia estremamente efficiente e interessante per la produzione di vasetti per yogurt e non solo è la “*Form-Fill-Seal*” (FFS) di SACMI, con la quale è possibile eseguire in sequenza, all’interno della stessa linea produttiva, i singoli step di formatura, riempimento e sigillatura, seguiti infine da quello di taglio e/o incisione.

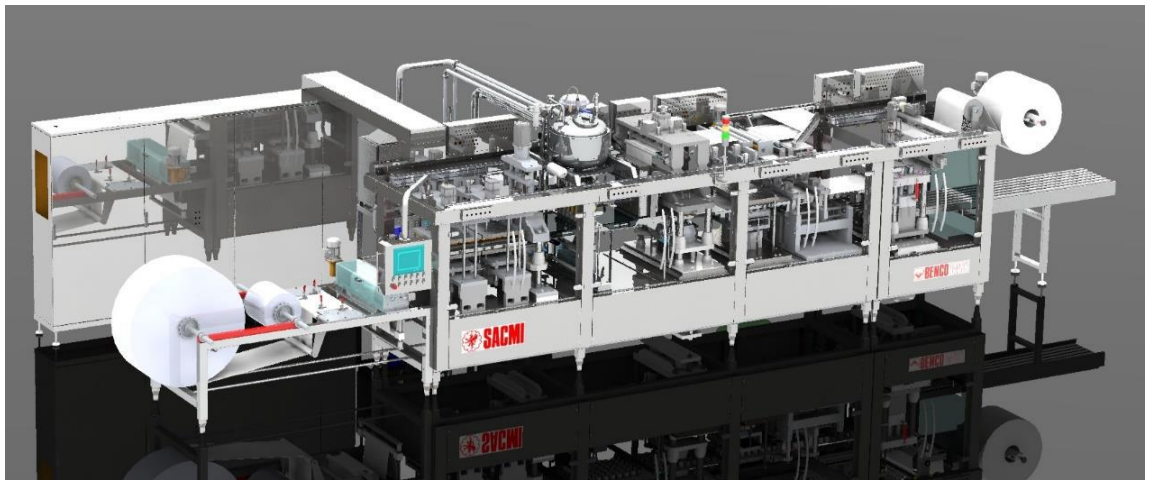


Figura 6 - Macchina FFS di SACMI

In generale, un film di polistirene viene preriscaldato e introdotto nella sezione di termoformatura, all’interno della quale il materiale assume la forma del contenitore finale. Il materiale formato viene riempito con il genere alimentare di interesse (yogurt). La successiva fase di sigillatura prevede l’accoppiamento del contenitore riempito con un secondo film di materiale plastico o di alluminio.

Il ciclo di produzione viene concluso dalla sezione di taglio e/o incisione meccanica, ad opera di lame dalla geometria e struttura più o meno complessa, che effettuano diverse tipologie di taglio e/o incisione in base ai formati desiderati, singoli o *multipack*.

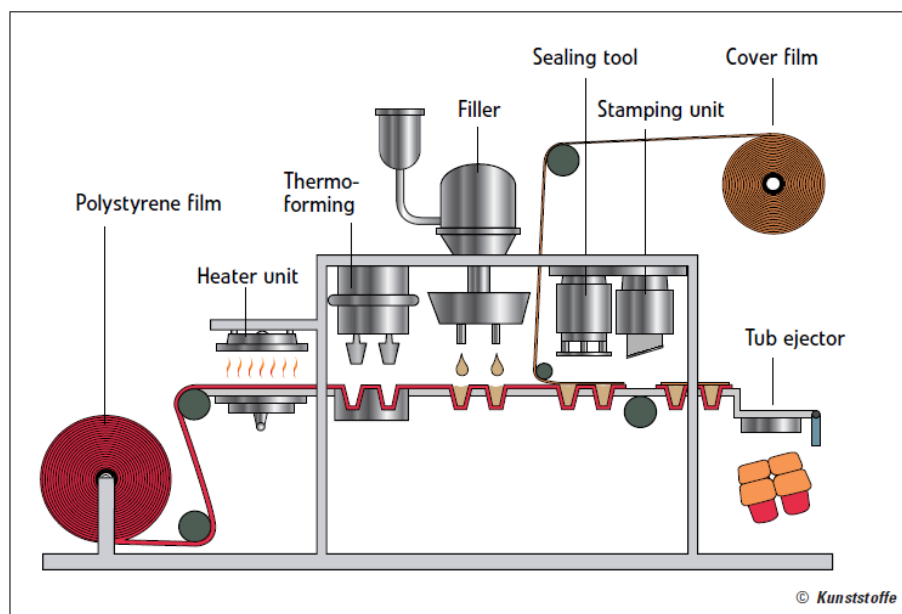


Figura 7 - Schema FFS per vasetti yogurt in PS⁹

Il prodotto appena uscito dalla sezione di sigillatura viene spostato e portato in avanti da un carro di traino che, attraverso un movimento alternato avanti e indietro, afferra il prodotto e, durante la corsa in avanti, lo porta verso la zona di taglio.

Il prodotto viene successivamente sollevato e portato in contatto con una lama posta nella parte superiore della camera di taglio.

La lama è mobile per consentire la realizzazione dei formati stabiliti: nel caso di singoli formati la lama tocca il prodotto in maniera tale da effettuare un taglio totale sui quattro lati; diversamente, nel caso di formati multipli, la lama effettua, nelle opportune zone, solamente una incisione per consentire al consumatore una maggiore facilità di distacco del *packaging* primario, oltre ad un taglio sui quattro lati del multipack.¹⁰

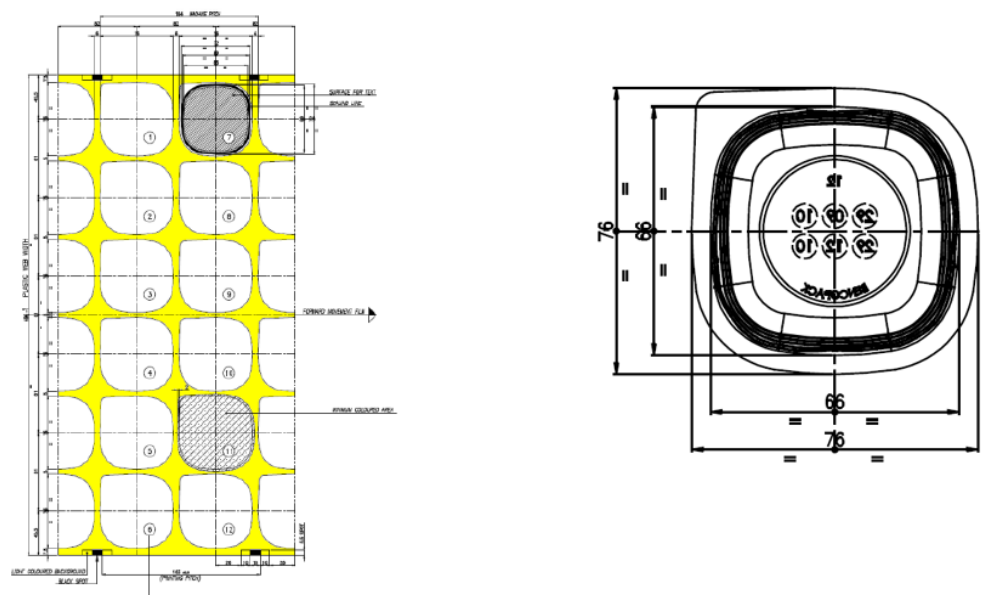


Figura 8 - Esempio di vasetto di yogurt monoformato

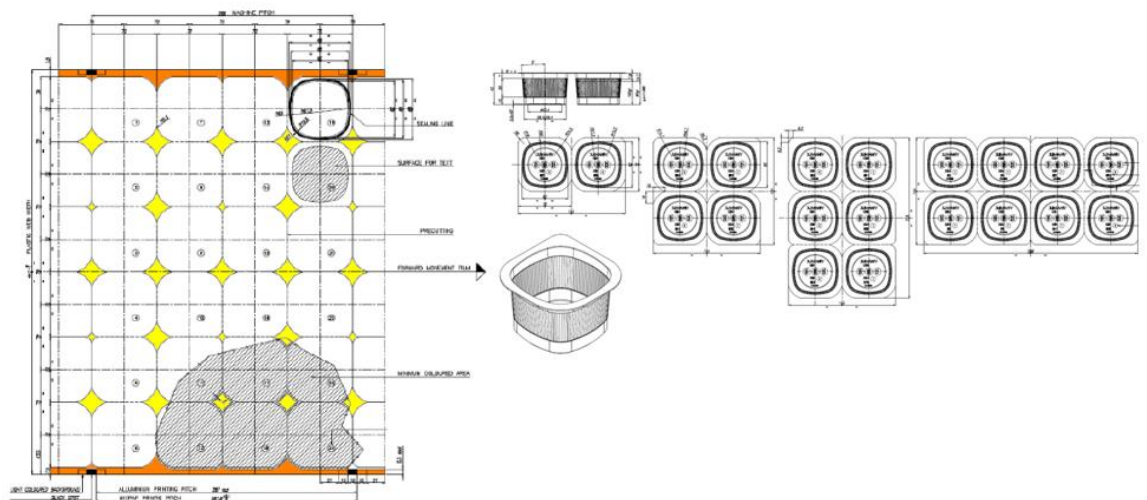


Figura 9 - Esempio di vasetti per yogurt multipack

Gestire correttamente lo stadio di taglio e/o incisione meccanica è molto importante perché è meccanicamente molto complesso e gli utensili hanno un elevato costo iniziale.

La lastra termoformata, arrivando nella sezione adibita a taglio e/o incisione, deve essere perfettamente allineata con la strumentazione correlata, per ottenere l'azione meccanica nelle zone previste, con l'obiettivo di ridurre al minimo gli scarti di materiale e i pezzi malriusciti, che rappresentano una perdita dal punto di vista economico.

In queste apparecchiature è fondamentale anche controllare la profondità di taglio: se le lame scendono troppo a fondo, rischiano di entrare in contatto con la superficie di supporto della lastra termoformata, causando un danneggiamento del nastro che trasporta la lastra o delle lame stesse e rendendo necessaria una sostituzione, che sicuramente rappresenta una perdita dal punto di vista economico.

Gli utensili di taglio, inoltre, devono essere sostituiti nel momento in cui si cambia il formato dei contenitori e il materiale di cui sono costituiti varia in durezza in base al polimero da tagliare.

Un ulteriore aspetto da tenere in considerazione è la manutenzione periodica a cui sono soggetti gli utensili di taglio e/o incisione che rappresenta un costo notevole per l'intero processo.

Queste ragioni consentono di comprendere perché gli utensili e le strumentazioni utilizzate in questa fase abbiano un così alto impatto dal punto di vista economico sul processo generale.

Il costo, tuttavia, è giustificato in parte dalla precisione di questi impianti e dalla ampia gamma di tagli che possono essere eseguiti.

L'incisione è una tipologia di taglio volta non alla separazione delle due parti diametralmente opposte, ma all'indebolimento della porzione di materiale situato in posizione intermedia.

Questa particolare tecnica di taglio porta ad una riduzione localizzata dello spessore del manufatto, che nell'ambito dei vasetti per yogurt, consente al formato multipack di rimanere intero ed integro in assenza di sollecitazioni, ma che induce una più facile separazione tra i vasetti nel momento in cui il consumatore va a prelevare un'entità (figura 10).



Figura 10 - Serie di azioni per indurre la separazione di vasetti incisi e adiacenti

L'incisione meccanica non è ugualmente efficace su tutti i materiali, dalla letteratura e dall'esperienza pregressa si evince che lo sia molto per il polistirene, essendo un polimero termoplastico con caratteristiche vetrose. Risulta invece scarsamente efficace, se non addirittura non applicabile, a polimeri dotati di maggiore tenacità, nei quali difficilmente si può osservare una rottura fragile.

L'incisione, quindi, è molto efficace solo se abbinato alla matrice giusta. Il PS, ad esempio, grazie alle sue caratteristiche termoplastiche e alla possibilità di dare rottura fragile ha trovato ampia diffusione in processi di termoformatura con sezioni di taglio e/o incisione meccanica.

1.3 RICICLABILITÀ

Il polistirene è una materia plastica poco costosa, durevole, chimicamente inerte, che presenta caratteristiche modulabili, per questo viene ampiamente impiegato in molti prodotti tra cui elettrodomestici, componenti automobilistici, elettronica, applicazioni *food*, medicinali e *packaging*.

La produzione del polistirene è molto diversificata: approssimativamente il 10% del polistirene è prodotto come schiuma di polistirene espanso (EPS), il 50 % come forma pura e il restante 40% viene miscelato con altri materiali oppure utilizzato in copolimeri.

Se da un lato la varietà di produzione ne ha favorito la diffusione su larga scala, dall'altro la diversità dei materiali rende il riciclo del polistirene molto complesso e ancora di più quello volto all'ottenimento di un prodotto riciclato *food-grade* che possa entrare in contatto con alimenti.

Come precedentemente accennato, un polimero riciclato per essere definito *food-grade* deve possedere un elevato grado di purezza, ciò significa che deve essere accuratamente purificato e non devono essere presenti inquinanti.

La fase di lavaggio ha un ruolo cruciale nel processo di riciclo, permette infatti di allontanare la maggior parte degli inquinanti presenti. Le metodologie di lavaggio variano in funzione delle sostanze inquinanti da rimuovere che possono essere molteplici, come lo sono le applicazioni del PS, gli additivi aggiunti o le sostanze con le quali il manufatto si è trovato a contatto.

L'elevato impatto economico di un lavaggio spinto per l'intera quantità del polistirene raccolto rende il riciclo *food-grade* del polistirene una strada non percorribile.

La mancanza, inoltre di un sistema di selezione post-raccolta e di impianti di purificazione altamente efficienti al giorno d'oggi non rendono possibile il riciclo del polistirene finalizzato ad applicazioni *food*, ne deriva che ancora non esiste un PS riciclato *food-grade*. Il riciclo del polistirene per applicazioni diverse da quelle alimentari, invece, viene eseguito, anche se presenta comunque problematiche.

Per il riciclo vengono utilizzate tecniche di smistamento post-raccolta che si basano su differenze misurabili nelle proprietà del materiale, come proprietà elettrostatiche, bagnabilità, spettri caratteristici o densità.¹¹

La densità del polistirene può variare tra 1,11 g/cm³ nel polistirene puro e 0,016 g/cm³ in quello espanso (EPS), essendo questo un range molto ampio non semplifica la fase di smistamento di materie plastiche.

Il riciclo del polistirene è inoltre ostacolato dagli alti costi di trasporto, specialmente nel caso di EPS poiché la densità molto bassa implica enormi volumi da trasportare e, di conseguenza, alti costi. Anche la presenza di sporcizia costituisce un fattore limitante, i costi di lavaggio del polistirene espanso sono infatti molto alti perché il materiale è estremamente poroso, sarebbe quindi necessario disporre di un materiale di partenza molto pulito.

Le ragioni descritte rappresentano elementi di limitazione al riciclo del polistirene, che risulta economicamente svantaggioso rispetto al riciclo di altri materiali polimerici, come ad esempio il polietilene-tereftalato.

Il PET in materia di riciclo risulta avvantaggiato rispetto ad altri materiali polimerici, e al PS in particolare, grazie alla presenza di un sistema di raccolta, selezione post-raccolta e impianti di purificazione con efficienza maggiore di quelli utilizzati oggi per il polistirene, come testimoniano le percentuali di recupero riportate in tabella 2 per alcuni dei principali materiali plastici in circolazione:

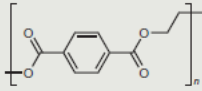





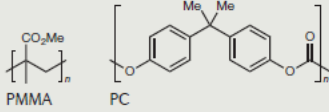
| SPI number | Full name | Chemical structure | Uses | Currently recyclable? | Density (g cm ⁻³) | Recovery Rate (%) |
|------------|---|--|--|-----------------------|--------------------------------|-------------------|
| 1 | Polyethylene terephthalate |  PETE/PET | Disposable bottles for drinks, medicines and many other consumer products | Yes | 1.38–1.40 | 19.5 |
| 2 | High-density polyethylene |  HDPE | More durable containers, such as those for detergent, bleach, shampoo or motor oil | Yes | 0.93–0.97 | 10 |
| 3 | Polyvinyl chloride |  PVC | Piping, cables, garden furniture, fencing and carpet backing | No | 1.10–1.45 | 0 |
| 4 | Low-density polyethylene |  LDPE | Plastic bags, wrapping films, trays and computer components | Mostly no | 0.91–0.94 | 5 |
| 5 | Polypropylene |  PP | Bottle caps, reusable food containers and car parts | Sometimes | 0.90–0.92 | 1 |
| 6 | Polystyrene |  PS | Plastic utensils, packaging peanuts and styrofoam (EPS) | Sometimes | 1.04–1.11; 0.016–0.64 (EPS) | 1 |
| 7 | Other: for example, polycarbonate and polymethyl methacrylate |  PMMA PC | Multilayer barrier films, toothbrushes, some food containers, CDs and DVDs | No | varies | varies |

Tabella 2- SPI code e percentuali di recupero¹¹

Un ulteriore elemento che favorisce il processo di riciclo del PET rispetto a quello del PS è la possibilità di potere ottenere un PET riciclato dotato di caratteristiche *food-grade* (rPET).

L'esistenza di un rPET deriva dal fatto che i costi di purificazione per raggiungere qualità e purezze necessarie per ottenere caratteristiche *food-grade*, sono economicamente sostenibili.

Il PET riciclato (rPET) è un ottimo esempio di riciclo meccanico. In linea generale esistono quattro categorie di riciclo: primario, secondario, terziario e recupero energetico.

Il riciclo primario consiste nel riprocessare un materiale plastico per ottenere un prodotto destinato allo stesso utilizzo del materiale vergine. Questa opzione costituisce un ciclo chiuso di riciclo e può essere utilizzato solo con materiali di partenza quasi incontaminati come scarti di produzione o prodotti di origine nota.

Il riciclo secondario invece fornisce materiali finalizzati ad utilizzi diversi da quelli del materiale originale, in quanto si ottengono prodotti generalmente di qualità inferiore, infatti processi appartenenti a questa categoria vengono spesso indicati col nome “*downgrading*”. La maggior parte del materiale polimerico viene riciclata attraverso processi di tipo secondario. Sia il riciclo primario che quello secondario comprendono processi meccanici nei quali i polimeri vengono smistati (se necessario), macinati, lavati ed estrusi. Tali processi di rilavorazione causano degradazione nel materiale polimerico, a discapito delle proprietà del materiale, delle applicazioni e del numero di cicli di riciclo ai quali il materiale può essere soggetto

Il riciclo terziario, a differenza dei primi due, comprende processi di tipo chimico, cioè processi per recuperare i *building blocks* dei materiali plastici.

Il recupero energetico, infine, prevede l'utilizzo di rifiuti plastici in processi di incenerimento, dove una certa porzione di energia viene recuperata sotto forma di calore. L'energia generata proviene dall'incenerimento di complesse miscele di materiali, anche multistrato, ma non senza il rilascio di gas a effetto serra e sostanze dannose.

I processi di riciclo sono costantemente oggetto di studio, ma per il momento processi di tipo chimico salvo poche eccezioni, non trovano applicazione dal punto di vista industriale perché troppo costosi rispetto a quelli di tipo meccanico. Il prezzo dei monomeri ottenuti attraverso processi di riciclo chimico è infatti superiore rispetto a quello dei monomeri ottenuti da fonte petrolchimica.

Queste considerazioni valgono praticamente per tutti i materiali polimerici, anche per il PET che però rispetto agli altri materiali polimerici vanta, come già accennato, un sistema efficiente di riciclo e un prodotto riciclato che può entrare in contatto con gli alimenti (rPET).¹¹

1.4 POLIETILENE-TEREFTALATO (PET)

Il polietilene-tereftalato è un polimero termoplastico semicristallino appartenente alla famiglia dei poliesteri, la cui diffusione è legata principalmente al settore del packaging,

in quanto è un materiale resistente, duttile e riciclabile che presenta un'alta stabilità chimica.

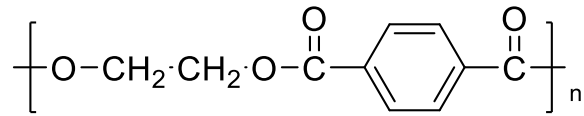


Figura 11 - Unità ripetitiva del PET

Il PET viene sintetizzato attraverso reazioni di policondensazione, nelle quali si ha reazione tra due monomeri bifunzionali con formazioni graduale di molecole di dimensioni maggiori fino ad oligomeri e specie polimeriche, con eliminazione di molecole di piccole dimensioni (acqua, etilenglicole).

I monomeri utilizzati per la sintesi sono: etilenglicole (EG) e acido tereftalico (TPA) o dimetiltereftalato (DMT).

La maggior parte degli impianti che producono PET utilizzano EG e TPA per la maggior efficienza della reazione di esterificazione tra TPA ed EG, rispetto a quella di transesterificazione tra DMT ed EG. L'utilizzo del TPA al posto del DMT, inoltre, è vantaggioso perché si evita l'utilizzo del catalizzatore di transesterificazione e perché si ottiene come sottoprodotto acqua invece che metanolo.

La sintesi del PET può essere considerata un processo in due stadi, il primo è la reazione di esterificazione tra TPA ed EG che porta alla formazione del bis-2-idrossietiltereftalato (BHET), il vero monomero del polietilene-tereftalato, nel secondo step il BHET, viene fatto polimerizzare ottenendo PET ed EG, che può essere riutilizzato.

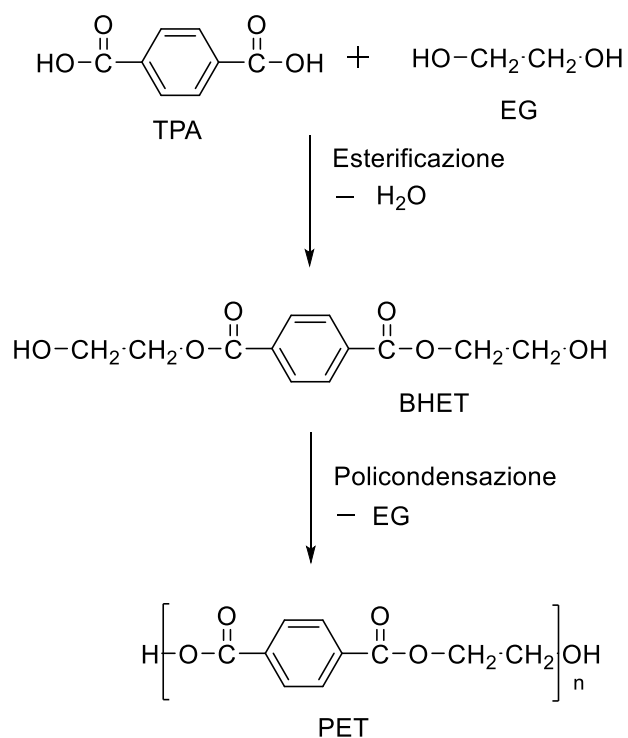


Figura 12 - Schema sintesi PET

A livello industriale la sintesi del PET avviene in due fasi:

- *MPP (melt phase polymerization)*: Nella prima fase si ha reazione di esterificazione tra TPA ed EG, allo stato fuso, con formazione di BHET e una successiva policondensazione con formazione di un PET amorfo, a basso peso molecolare e ricco di sottoprodotti.
- *SSP (solid state polymerization)*: nella seconda fase, che avviene allo stato solido, si ha la policondensazione fino al peso molecolare desiderato e una contemporanea cristallizzazione. I catalizzatori maggiormente utilizzati in questa fase sono a base di antimonio (Sb) e germanio (Ge), oltre ad alcuni catalizzatori di nuova generazione a base di titanio (Ti).

I catalizzatori utilizzati nella sintesi del PET variano da produttore a produttore e sono continuamente oggetto di studio, in quanto influiscono sulle proprietà del prodotto finito.¹² Alcune delle proprietà più interessanti del PET confrontate con quelle del PS, precedentemente riportate in tabella 1, in relazione all'applicazione dei vasetti per yogurt sono riportate in tabella 3 con i relativi range caratteristici.^{7,13}

| Proprietà | PET | PS |
|-------------------------------|---------------|----------------|
| Modulo elastico | 2,6 – 3,1 GPa | 3,2 – 3,5 GPa |
| Resistenza a rottura | 48 – 70 MPa | 34 – 65 MPa |
| Allungamento a rottura | 200 – 300 % | 1 – 36 % |
| Resistenza a flessione | 60 – 121 MPa | 29,4 – 107 MPa |
| Resistenza a impatto | 13 – 37 J/m | 13 – 27 J/m |
| T_g | ≅ 80 °C | 85 – 100 °C |
| T_f | ≅ 265 °C | - |

Tabella 3 - Proprietà PET e PS

Osservando i dati riportati in tabella 3, si osserva una certa consistenza tra le caratteristiche del PET con quelle del PS; le proprietà elencate hanno infatti range simili, ad eccezione del fatto che il polistirene, essendo un polimero amorfo, non presenta una temperatura di fusione e che il polietilene-tereftalato presenta un allungamento a rottura notevolmente maggiore rispetto al PS.

Oltre a presentare proprietà simili a quelle del PS, il PET è il materiale con la più alta percentuale di riciclo (tabella 2) grazie all'economicità e all'efficienza del processo, alla ottima filiera di recupero del materiale che si è sviluppata nel tempo, alla qualità e alla pulizia del prodotto a fine vita che giunge nei centri di smistamento, inoltre è idoneo all'utilizzo per applicazioni *food* anche in seguito a riciclo (rPET).

Per queste ragioni il PET potrebbe essere un buon sostituto del PS per la realizzazione di vasetti per yogurt.

Il PET però è un materiale più tenace rispetto al polistirene classicamente utilizzato per questa applicazione, questa caratteristica risulta particolarmente problematica nei formati multipli di vasetti per yogurt.

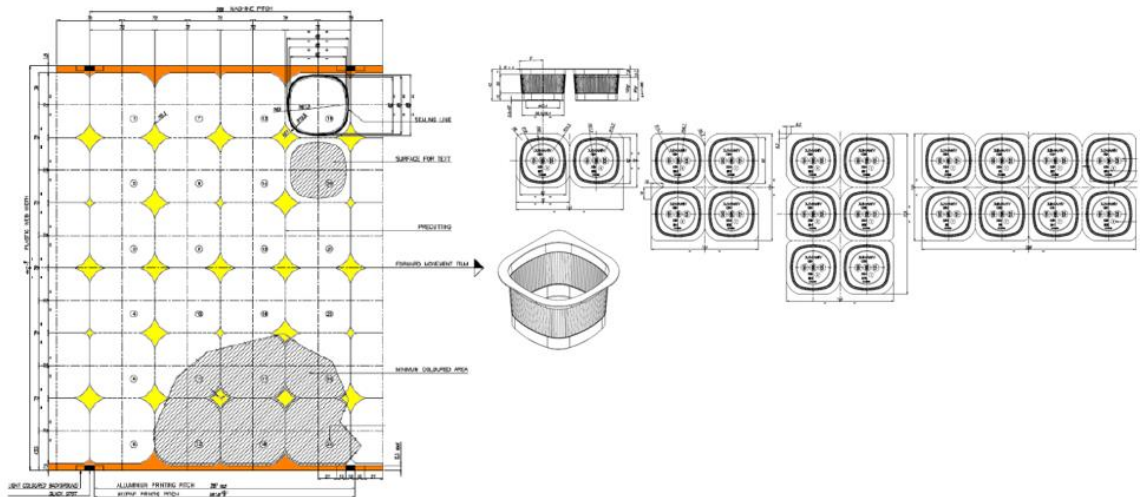


Figura 13 - Esempio di vasetti per yogurt multipack

I *multipack* (figura 13), come precedentemente accennato, sono formati da due o più vasetti separati tra loro da una banda di materiale di minor spessore, che viene ottenuta in seguito a processi di incisione meccanica.

L'incisione del materiale serve per causare un indebolimento dal punto di vista meccanico nel manufatto, favorendone la rottura localizzata nella zona incisa in seguito a sollecitazione volontaria da effettuarsi in un secondo momento da parte del consumatore.

L'applicazione di uno sforzo di flessione su due vasetti collegati permette di ottenere la rottura della fascia di materiale a minor spessore e la separazione dei due vasetti.

La concentrazione degli sforzi nella banda di materiale caratterizzata da spessore e resistenza meccanica ridotte porta ad una rottura fragile e localizzata del manufatto.

Questo tipo di rottura è facilmente ottenibile con il PS, grazie alla sua caratteristiche, ma lo stesso non può essere affermato per il PET per la sua maggiore tenacità.

Per questa ragione, volendo produrre vasetti di yogurt in PET si è reso necessario lo studio di sistemi di incisione alternativi a quello meccanico.

Tra le tecnologie note è stato scelto di focalizzare l'attenzione su sistemi di taglio e incisione laser, applicati a svariate superfici e più nello specifico anche a materiali polimerici.

1.5 LASER

Un Laser, come suggerisce la sigla *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, è un amplificatore di fotoni che si basa sul fenomeno dell'emissione stimolata,

per avere fenomeni consistenti di questo tipo è necessario indurre modificazioni nella normale distribuzione di popolazione dei livelli energetici prevista da Boltzmann.

Ogni sistema chimico atomico, molecolare o anche più complesso è caratterizzato da una certa struttura dei livelli energetici, i quali per ogni sistema sono considerati infiniti e caratterizzati da valori di energia differenti.

In condizioni di equilibrio termico, la distribuzione di popolazione sui livelli energetici segue l'equazione di Boltzmann: i livelli ad energia minore sono quelli più densamente popolati.

È comunque possibile indurre il passaggio di specie chimiche da un livello ad un altro, attraverso diversi meccanismi, il più noto è quello di tipo termico, ma ugualmente importante è quello di tipo radiativo.

Attraverso l'interazione fra la specie chimica e la radiazione elettromagnetica, infatti, è possibile osservare fenomeni di assorbimento o emissione.

Irradiando il sistema con una radiazione di opportuna energia, un fotone può essere "preso" da una specie chimica in un livello a bassa energia, tale specie può incamerare l'energia del fotone riuscendo così a passare ad un livello energetico superiore. Questo è il fenomeno dell'assorbimento.

Nei fenomeni di emissione invece accade il contrario: una specie chimica che si trova su un livello ad alta energia può emettere un fotone, con una certa energia, e passare ad un livello energetico inferiore.

Dal momento che in condizioni di equilibrio le specie chimiche tendono a concentrarsi su livelli energetici a bassa energia (distribuzione di Boltzmann), è molto più probabile osservare un fenomeno di assorbimento rispetto ad uno di emissione. Per avere fenomeni di emissione rilevanti è necessario quindi arricchire in termini di popolazione i livelli energetici più alti.

Una specie chimica che si trova su un livello ad alta energia può emettere, passando ad un livello a energia minore, attraverso due meccanismi di emissione: emissione spontanea ed emissione stimolata.

Nel caso di emissione spontanea, il passaggio della specie chimica da un livello superiore ad uno inferiore avviene con emissione di un fotone e senza l'intervento di agenti esterni. L'emissione stimolata invece, si verifica solo se un fotone con opportuna energia collide con la specie chimica che si trova nel livello ad alta energia, spingendola a decadere con emissione a sua volta di un fotone identico a quello che ha colliso con la specie.

In entrambi i casi, il fotone che viene emesso ha energia $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$, corrispondente alla differenza di energia tra i due livelli energetici tra cui avviene il passaggio.

Nel caso dell'emissione stimolata inoltre il fotone emesso ha medesima energia e direzione di quello stimolante, ne risulta al termine del processo stimolato una completa indistinguibilità tra i due fotoni e ogni fotone emesso può fungere a sua volta da stimolante per altre specie chimiche.

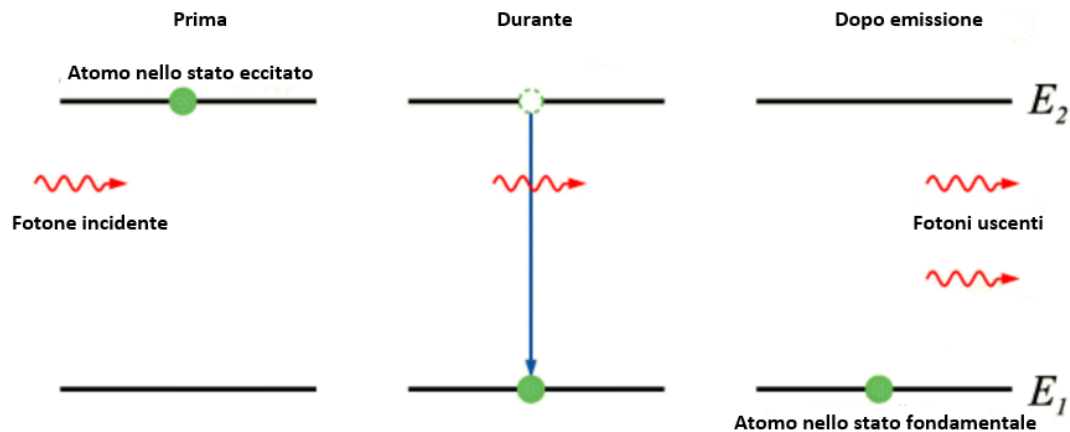


Figura 14 - Emissione stimolata

I fotoni emessi possono incontrare altre specie chimiche e indurre l'emissione stimolata di altri fotoni, ottenendo un aumento del numero di fotoni nella direzione di quello stimolante originale secondo un meccanismo a catena, altrimenti detta amplificazione.¹⁴

Come già accennato però, per veder prevalere i fenomeni di emissione su quelli di assorbimento, è necessario che i livelli ad energia maggiore siano più popolati di quelli ad energia minore: bisogna cioè invertire la distribuzione di popolazione di Boltzmann.

Il Laser è uno strumento costituito da componenti idonei per sfruttare e favorire il meccanismo di emissione stimolata. I componenti necessari sono tre:

- **Mezzo attivo:** È la sostanza di cui si sfrutta l'emissione, possono essere utilizzati atomi, molecole, cristalli e semiconduttori; il mezzo attivo può essere gassoso, liquido o solido.
- **Sistema di pompaggio:** Sistema che fornisce energia al mezzo attivo, in modo da alterare la normale distribuzione di Boltzmann e aumentare la popolazione sui livelli energetici alti, generando la necessaria inversione di popolazione nel mezzo attivo.

Quando il mezzo attivo è un gas, il modo più facile attraverso il quale è possibile ottenere eccitazione delle specie chimiche è una scarica elettrica. Il gas viene inserito all'interno di un tubo sigillato alle cui estremità sono presenti due elettrodi, l'applicazione di una differenza di potenziale di migliaia di Volt innesca la scarica, attraverso la quale le specie chimiche costituenti il gas passano su livelli a più alta energia ("eccitati").

Quando il mezzo attivo è una soluzione o un sistema cristallino viene utilizzato il pompaggio ottico. Ogni materiale è caratterizzato da uno spettro di assorbimento, gli assorbimenti caratteristici possono essere sfruttati per popolare gli stati eccitati, infatti tramite irraggiamento del sistema in corrispondenza delle bande di assorbimento si fornisce energia sufficiente per popolare i livelli ad energia maggiore

La radiazione elettromagnetica con cui viene effettuato il pompaggio può essere prodotta da un flash o da un laser.

Per i semiconduttori è possibile utilizzare una differenza di potenziale di pochi Volt.

- **Risonatore ottico:** È il vero e proprio sistema che permette l'amplificazione, in quanto una volta creata la situazione di inversione di popolazione, permette di far prevalere l'emissione stimolata su quella spontanea. Questo risultato viene raggiunto ponendo il mezzo attivo all'interno di una cavità risonante, alle cui estremità sono presenti due specchi, perpendicolari all'asse della cavità risonante e paralleli tra loro.

L'amplificazione è il risultato di una serie di fenomeni che avvengono in serie.

Una specie chimica eccitata dal sistema di pompaggio può emettere per emissione spontanea. L'emissione spontanea è un fenomeno omnidirezionale, cioè il fotone può essere emesso in qualsiasi direzione. La direzione di interesse perché avvenga il fenomeno dell'amplificazione della radiazione è però quella dell'asse ottico del risonatore: solo i fotoni emessi nella direzione dell'asse ottico del risonatore possono essere amplificati. Dal momento che il sistema di pompaggio eccita miliardi di molecole del mezzo attivo, tra queste ce ne saranno sicuramente alcune che emetteranno spontaneamente nella direzione dell'asse ottico del risonatore. I fotoni emessi spontaneamente nella direzione dell'asse ottico del risonatore danno origine alle emissioni stimolate delle molecole che si trovano ancora allo stato eccitato. I fotoni emessi che colpiscono perpendicolarmente la superficie dello

specchio, vengono riflessi mantenendo la stessa direzione ma verso opposto, continuando a favorire fenomeni di emissione stimolata nel tragitto intermedio agli specchi.

Rimbalsando da uno specchio all'altro il cammino di interazione tra fotoni stimolanti e molecole eccitate si allunga notevolmente, ottenendo come risultato una moltiplicazione di eventi di emissione stimolata con formazione di un raggio con elevatissima densità di fotoni in una specifica direzione.

Affinché il raggio con elevatissima densità di fotoni possa essere utilizzato all'esterno del risonatore ottico, uno dei due specchi, quello di uscita, deve essere caratterizzato da bassa riflettività ed essere cioè semiriflettente, permettendo l'emissione di un fascio laser dalla cavità ottica.

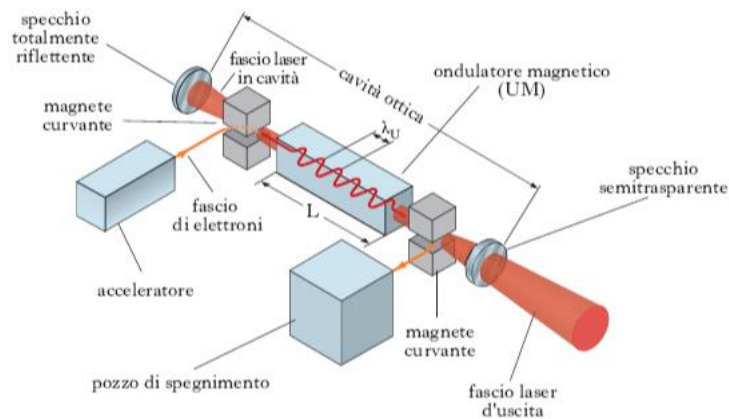


Figura 15 - Schema laser

L'emissione del fascio laser può essere continua, se il sistema di pompaggio riesce a mantenere l'inversione di popolazione in modo continuo, o pulsata se il sistema di pompaggio riesce a mantenere l'inversione di popolazione solo per tempi brevissimi.

L'emissione laser, infatti compensa l'azione del sistema di pompaggio in quanto le specie chimiche che emettono passano da uno stato eccitato allo stato fondamentale con conseguente diminuzione della popolazione negli stati eccitati. Quando le popolazioni dei due stati diventano confrontabili l'emissione laser cessa, finché non viene ristabilita l'inversione di popolazione dal sistema di pompaggio.

Un'emissione laser è caratterizzata da un'elevata direzionalità, intensità, monocromaticità e coerenza.

L'emissione è direzionale perché la formazione di quest'ultima avviene nella direzione dell'asse ottico ed è dotata di un'elevata intensità perché la densità di fotoni nella direzione di emissione è elevatissima.

Tipicamente le emissioni laser sono definite monocromatiche, in quanto nel processo di emissione stimolata i fotoni emessi hanno soltanto energia $h\nu = \Delta E$, corrispondente alla differenza di energia tra i due livelli energetici coinvolti E_2 ed E_1 .

Un'altra peculiarità dell'emissione stimolata è la generazione di onde coerenti, si genera cioè un fascio formato da onde che hanno tutti i massimi e tutti i minimi allineati e che possono essere definite coerenti.

Queste proprietà sono caratteristiche del laser a prescindere dai mezzi attivi utilizzati, che sono numerosi e offrono prestazioni diverse anche in relazione all'applicazione.

Il laser utilizzato durante il tirocinio è un laser ad anidride carbonica.¹⁵ Tale laser opera in modo continuo, il che significa che l'inversione di popolazione può essere mantenuta in modo continuativo, e opera in modo molto efficiente, riesce infatti a "laserare" molto facilmente e circa il 30% dell'energia fornita dal sistema di pompaggio è convertita in energia radiante, ciò significa che si ottengono elevate potenze anche per laser relativamente piccoli.

Generalmente i laser ad anidride carbonica possono emettere nel medio-infrarosso a 9,6 10,2 e 10,6 μm con potenze variabili in relazione all'applicazione prevista, quello impiegato in questo studio opera a lunghezza d'onda 10,6 μm e con 850 W di potenza.

1.6 TAGLIO E INCISIONE LASER

Il laser è uno strumento ampiamente utilizzato in molteplici ambiti: è un laser quello che ci permette di leggere i dati nei nostri CD, è un laser che consente al chirurgo di coagulare rapidamente i vasi ematici in un punto dove ha fatto un taglio, è un laser che permette la determinazione degli inquinanti atmosferici. Sicuramente però l'applicazione per cui i laser sono più conosciuti è il taglio.

Quando il raggio laser entra in contatto con una superficie, la radiazione elettromagnetica indirizzata sul pezzo di interesse può essere riflessa, rifratta, diffusa, trasmessa e assorbita. Il fenomeno che cela maggiore interesse nell'irraggiamento laser di superfici è l'assorbimento: quando un fascio laser con una certa intensità irraggia la superficie del materiale, mediante il processo di assorbimento, l'energia della radiazione viene assorbita dal materiale.

Questa energia assorbita può essere rapidamente convertita in calore che viene rilasciato dal materiale stesso.

Il termine ablazione è generalmente utilizzato in riferimento alla rimozione del materiale per interazione fototermica o fotochimica.

Nei processi fototermici l'energia del laser assorbita dal materiale viene convertita in energia termica sul materiale.¹⁶ Il calore liberato, concentrato in una piccola porzione del materiale, innalza la temperatura localmente al punto di provocare l'ablazione del materiale stesso. È in questo modo che si arriva a tagliare o incidere il materiale. La zona dove avviene l'interazione tra la radiazione e la superficie di interesse prende il nome di zona di taglio, questa è una superficie perpendicolare al raggio che si riscalda assorbendo la radiazione, la zona in questione si propaga nella direzione di taglio, seguendo il laser e assicurando un taglio continuo, per un determinato tratto.¹⁷

Fissata una certa potenza del laser è possibile incidere o tagliare il materiale variando la velocità di passaggio del laser, quindi influenzando sul tempo di passaggio: maggiore è la velocità del laser, minore il tempo di passaggio, minore è la quantità di materia che viene asportata, favorendo così la realizzazione di una incisione piuttosto che di un taglio.

Utilizzando il laser su substrati termoplastici è quindi possibile ottenerne incisione localizzata in una zona del substrato e, aumentando il tempo di irraggiamento, è possibile realizzare anche il taglio localizzato sul substrato stesso (figura 16).

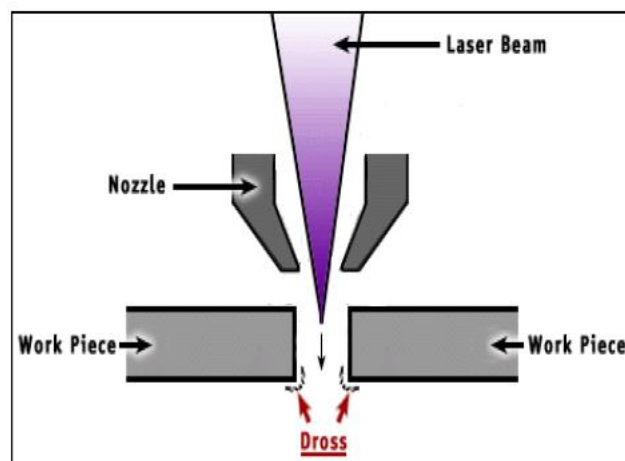


Figura 16 - Processo di taglio laser

L'ablazione per i materiali termoplastici, come il PET, implica però anche la degradazione del materiale soggetto al trattamento laser per le alte temperature raggiunte.

Il taglio laser presenta molti vantaggi: come con il taglio meccanico, il pezzo che deve essere tagliato deve essere posizionato e centrato con attenzione, ma l'utilizzo del laser non richiede alcun contatto tra strumento di taglio e manufatto, inoltre si possono raggiungere alte velocità di taglio grazie all'elevata potenza raggiungibile dal laser e si possono ottenere tagli molto fini, precisi e di qualità in quanto il materiale viene asportato in maniera localizzata.¹⁶

1.7 DEGRADAZIONE PET

La degradazione nei materiali polimerici è un insieme di processi che comportano modificazioni chimiche di entità anche limitata, il cui effetto è però rilevante sulle proprietà fisico-meccaniche del materiale.

Le proprietà dei materiali polimerici dipendono dall'elevato peso molecolare della catena polimerica e dalle interazioni derivanti dall'organizzazione delle macromolecole, oltre che dalla loro natura.

Attraverso meccanismi che portano a modificazione dei legami chimici, come processi di scissione delle catene e modificazioni delle interazioni di esse, gli agenti di degradazione possono provocare un decadimento delle proprietà fisico-meccaniche dei polimeri, influenzando anche sul tempo di vita di un materiale.

Gli agenti di degradazione appartengono sostanzialmente a due classi:

- Agenti fisici: calore, luce, radiazioni altamente energetiche (UV, γ ...) ed energia meccanica.
- Agenti chimici: ossigeno, ozono, acqua, acidi e basi.

Come comprensibile dalla varietà di agenti di degradazione, i processi degradativi possono avvenire sia durante la lavorazione del materiale che durante la vita del manufatto e le cause possono essere contemporaneamente presenti e agire sinergicamente nel processo degradativo.

La degradazione può essere monitorata o individuata osservando la variazione di alcune proprietà: colore, quantità di gruppi funzionali, peso, peso molecolare, formazione di sottoprodotti altrimenti non presenti e riduzione di proprietà meccaniche.

Fenomeni di questo tipo possono essere innescati da fattori ambientali o dalle condizioni di processo; sono fondamentali per la degradazione, inoltre sia la magnitudo dell'evento che la durata: un fenomeno lieve ma reiterato nel tempo può portare agli stessi effetti di uno molto intenso che si verifica per un breve intervallo.

In riferimento al presente elaborato, è fondamentale lo studio e l'analisi dei processi degradativi caratteristici del PET. Il polietilene-tereftalato è soggetto principalmente a processi di degradazione idrolitica, termica e fotodegradazione.

La degradazione idrolitica è particolarmente importante per la sua velocità, infatti avviene molto più rapidamente del processo di degradazione termica. Il suo effetto risulta particolarmente evidente durante la lavorazione del PET che avviene ad elevata temperatura, se il materiale non è stato essiccato a sufficienza.

L'idrolisi, infatti, avviene per riscaldamento in presenza di acqua, può essere inoltre favorita dalla presenza di impurezze catalitiche e sostanze acide o basiche.

Nel processo di idrolisi può avvenire rottura dei legami presenti in catena macromolecolare fino a completa depolimerizzazione con formazione di acido tereftalico e glicole etilenico (figura 17).¹²

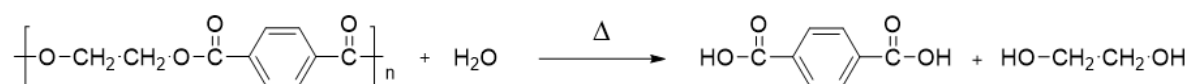


Figura 17 - Idrolisi PET

Si parla di fotodegradazione invece, quando il processo degradativo viene innescato da radiazioni elettromagnetiche, principalmente di tipo ultravioletto che sono tanto energetiche da indurre la scissione dei legami presenti in catena e la formazione di specie radicaliche (figura 18).

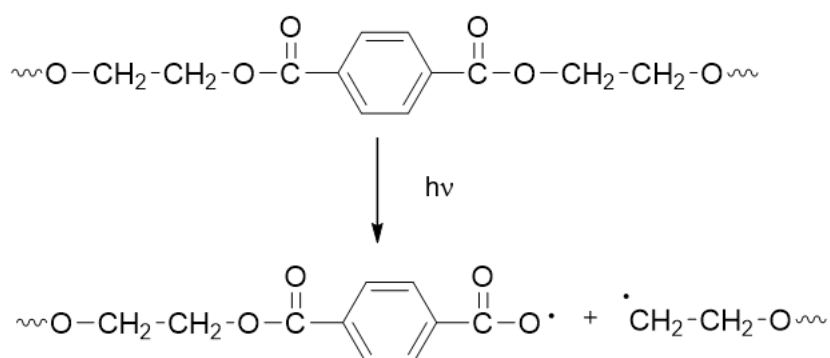


Figura 18 - Scissione omolitica legame estereo

Le specie radicaliche formate possono dare reazioni di decarbossilazione con formazione di anidride carbonica (figura 19a), oppure reagire intra o intermolecolarmente per mezzo di un'estrazione di idrogeno, con formazione di un nuovo radicale reattivo (figura 19b).

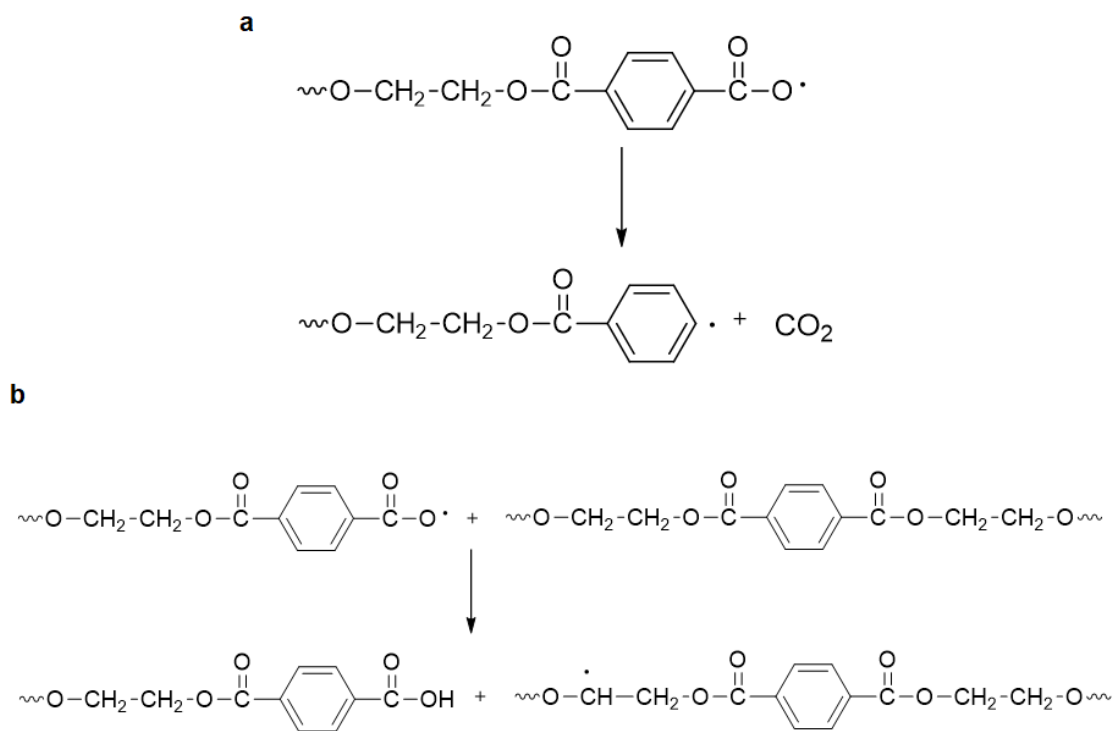
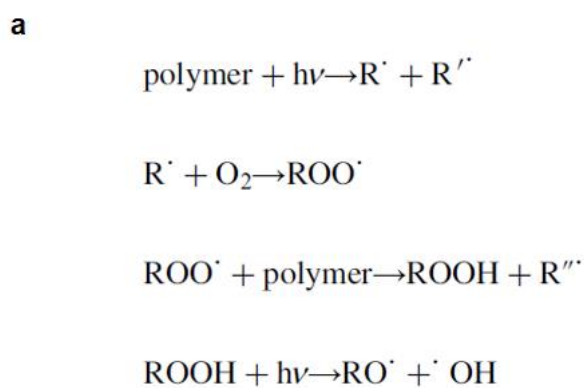


Figura 19 – a) Decarbossilazione b) Estrazione di H intermolecolare

Se la fotodegradazione avviene in aria, la presenza di ossigeno favorisce un meccanismo di degradazione foto-ossidata, di cui si riporta un esempio in figura 20.¹⁸



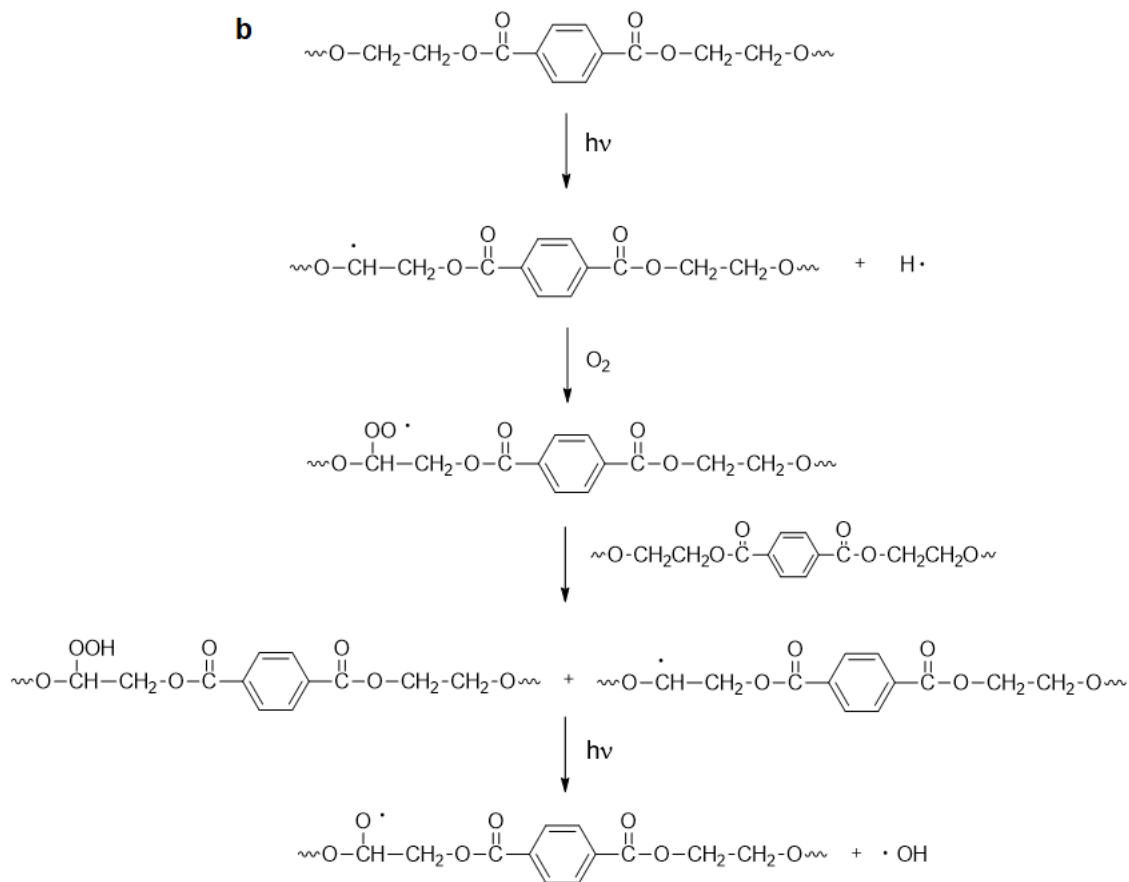


Figura 20 - Meccanismo foto-ossidativo a) generale b) caso scissione legame R-H nel primo step

Si parla, inoltre, di degradazione termica quando l'energia necessaria alla scissione dei legami presenti all'interno delle macromolecole viene fornita dal calore. Una temperatura intorno ai 350°C può essere sufficiente per osservare le prime perdite di peso nel materiale, dovute all'avanzamento del meccanismo termo-degradativo.

Il meccanismo di degradazione termica del polietilene-tereftalato ha ricevuto molta attenzione in letteratura, ma presenta ancora delle controversie: quella che pare essere la reazione predominante nella degradazione termica del PET coinvolge una scissione casuale e omolitica del legame estereo della catena principale (figura 18), seguita da β -scissione. Il radicale presente sull'ossigeno estrae un idrogeno legato al carbonio in posizione β al carbonile, con formazione di un gruppo terminale vinilico ed uno carbossilico (figura 21).

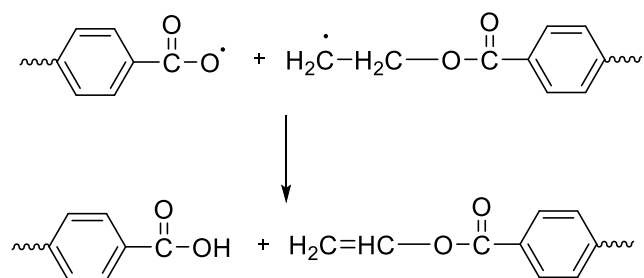


Figura 21 - Formazione gruppi terminali vinilico e carbossilico

Il meccanismo risultante della successione degli step riportati in figure 18 e 21, non è l'unico percorso caratteristico del processo degradativo, anche se pare essere quello di maggior rilevanza.

Un radicale generato in seguito alla rottura omolitica del legame estereo (figura 18) infatti, può estrarre un idrogeno da un punto qualsiasi della stessa molecola o di un'altra macromolecola, generando un nuovo radicale nel punto in cui è avvenuta l'estrazione oppure può incontrare un altro radicale formando un nuovo legame.

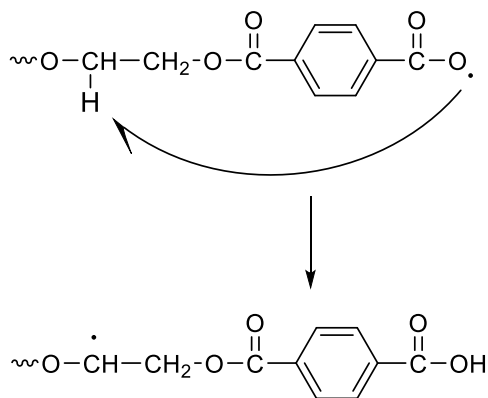


Figura 22 - Estrazione H intramolecolare

In figura 22 è riportato un esempio di meccanismo degradativo alternativo a quello principale, in seguito al quale si forma un nuovo radicale che può a sua volta reagire.

Alla reazione riportata in figura 21, possono seguire una serie di reazioni secondarie a cascata che portano alla formazione di un'ampia gamma di molecole di piccole dimensioni (figura 23).

Più nello specifico i principali prodotti di degradazione individuati sono riportati in tabella 4.

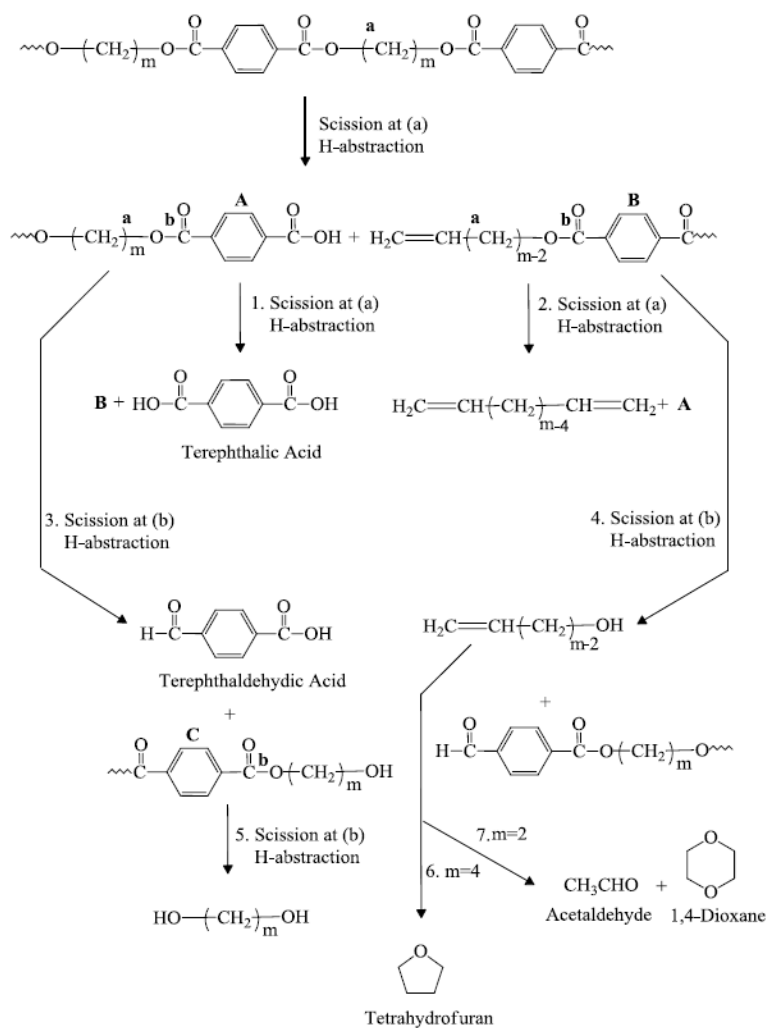


Figura 23 - Reazioni secondarie a cascata¹⁹

PRINCIPALI PRODOTTI DI DEGRADAZIONE INDIVIDUATI

| | |
|---|--------------------|
| 1 | Oligomeri ciclici |
| 2 | Oligomeri lineari |
| 3 | Acido tereftalico |
| 3 | Anidride carbonica |
| 4 | Etilene |
| 5 | Acetilene |
| 6 | Acetaldeide |
| 7 | Toluene |
| 8 | Benzene |
| 9 | Acqua |

| | |
|----|---|
| 10 | Benzaldeide |
| 11 | Acido benzoico |
| 12 | Segmenti mono e di-sostituiti con funzionalità acide |
| 13 | Segmenti mono e di-sostituiti con funzionalità aldeidiche |
| 14 | Segmenti mono e di-sostituiti con funzionalità viniliche |
| 15 | Segmenti mono e di-sostituiti con funzionalità esteree |
| 16 | Monossido di carbonio |
| 17 | Metano |
| 18 | Idrogeno |

Tabella 4 - Principali prodotti degradazione termica del PET¹⁹

Uno dei prodotti individuati e particolarmente caratteristico della degradazione termica del PET è l'acetaldeide, in quanto è il principale prodotto volatile di degradazione.

L'acetaldeide è un prodotto dall'odore fruttato, irritante, nocivo e sospetto cancerogeno presente in natura in molti alimenti ma a causa della sua facilità di individuazione da parte dell'uomo e della sua pericolosità è particolarmente indesiderata nella produzione di contenitori per alimenti.¹²

Sui prodotti di degradazione può influire la presenza di ossigeno nell'ambiente di reazione. Come già accennato, questa può influenzare il meccanismo di degradazione e la natura dei prodotti che si possono formare. Quando la degradazione termica avviene in un ambiente ricco di ossigeno si parla di degradazione termo-ossidativa.

La presenza di ossigeno offre un ulteriore percorso degradativo, non parallelo e in grado di interagire con quello principale, accelerando la degradazione complessiva.

I radicali che si formano in seguito alla reazione di scissione omolitica e successive, già trattate, possono essere attaccati da molecole di ossigeno con formazione di radicali perossidici e successivamente idroperossidi.

Gli idroperossidi sono termicamente e fotochimicamente instabili, possono subire decomposizione e indurre successive scissioni nella catena con formazione di nuovi radicali.

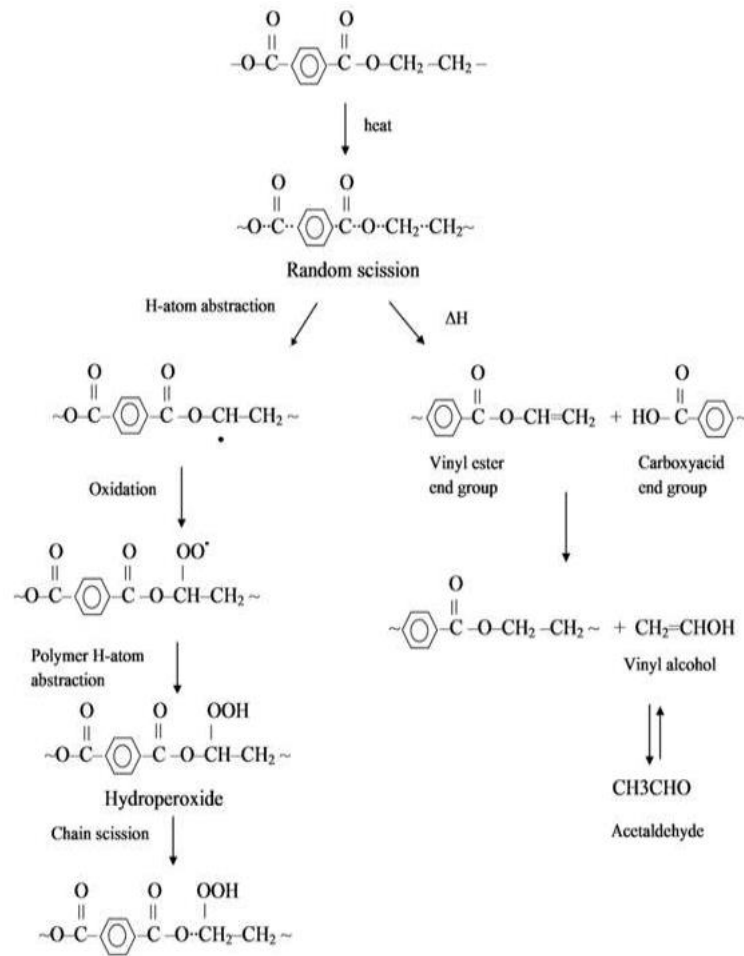


Figura 24 - Confronto meccanismi

In figura 24 è riportato un confronto tra i meccanismi di degradazione termo-ossidativa (a sinistra) e termica (a destra): dal confronto emerge come il contributo dell'ossigeno al processo degradativo non costituisca una via alternativa e isolata ma un elemento aggiuntivo da tenere in considerazione.²⁰

L'apporto dell'ossigeno alla degradazione influisce oltre che sul processo degradativo anche sui prodotti che ne derivano, le funzionalità aldeidiche derivanti da processi di degradazione termica possono essere convertite in funzionalità carbossiliche in presenza di ossigeno, come si evince dalla figura 25, nella quale sono riportate alcune reazioni che possono plausibilmente susseguirsi alla decomposizione di gruppi idroperossidi presenti in catena.

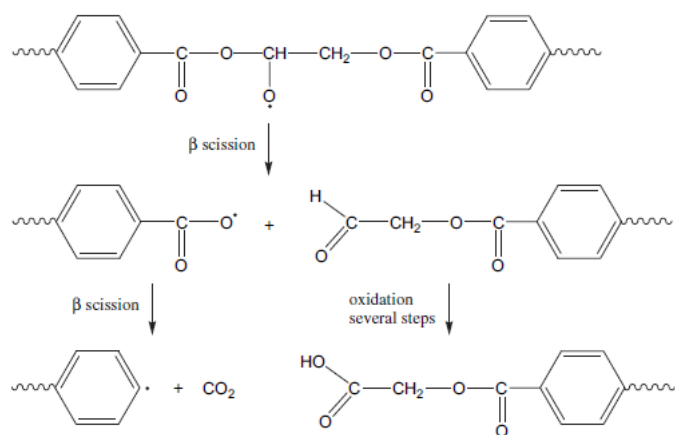


Figura 25 - Possibili reazioni successive alla decomposizione di idroperossidi²¹

I meccanismi di degradazione termica e, in particolare, termo-ossidativa sono dunque molteplici e complessi e possono dare origine a prodotti di degradazione anche molto diversi tra loro, a partire da oligomeri, passando da trimeri e dimeri, fino ad arrivare a molecole piccole.

Molto spesso però i prodotti che derivano dalla degradazione non sono frutto di un unico processo degradativo, i vari processi possono infatti coadiuvare nella degradazione complessiva del materiale polimerico.

In riferimento al presente elaborato, per eseguire taglio e/o incisione sul PET è stato utilizzato un laser ad anidride carbonica, che opera nel medio-infrarosso con lunghezza d'onda 10,6 μm . La radiazione elettromagnetica può interagire con polietilene-tereftalato termoformato e indurre foto-degradazione e termo-degradazione nel materiale bersaglio. Deve essere inoltre considerato il contributo dell'ossigeno, in quanto la fase di taglio e/o incisione laser viene eseguita in aria.

La foto-degradazione, come precedentemente accennato, richiede radiazioni sufficientemente energetiche per provocare scissione nei legami che caratterizzano le macromolecole del PET; le radiazioni IR, a differenza di quelle UV, sono scarsamente energetiche e difficilmente possono indurre scissione dei legami in questione, è però necessario considerare le caratteristiche della radiazione laser, la cui emissione può essere focalizzata in aree molto ristrette e la cui potenza può indurre un'amplificazione nell'effetto di interazione tra radiazione elettromagnetica e materiale irraggiato.

L'assorbimento della radiazione infrarossa incidente, inoltre, genera un'eccitazione nelle molecole irraggiate che può rapidamente essere convertita in calore, il quale può essere smaltito attraverso processi di conduzione, convezione e irraggiamento.

Il PET, come altri materiali polimerici, presenta bassa conducibilità termica e bassa emissività, rendendo molto difficile un'efficiente rimozione del calore e favorendo un rapido e importante innalzamento della temperatura localizzato nella zona irraggiata, con probabile agevolazione dello sviluppo di processi termo-degradativi.²²

Per queste considerazioni e per la maggiore quantità di evidenze presenti in letteratura in merito al processo termo-degradativo rispetto a quello foto-degradativo, si ipotizza che il contributo maggiore alla degradazione del PET, nel caso investigato di taglio e incisione laser, sia imputabile alla degradazione termica.

L'ipotesi formulata può essere giustificata in seguito a determinazione dei prodotti di degradazione, mediante confronto con quelli individuati in letteratura.

Tale determinazione è molto importante per eseguire una ricerca maggiormente approfondita, ma anche dal punto di vista industriale, per lavorare in sicurezza e nel rispetto delle norme, e commercialmente, per la produzione di un prodotto all'altezza delle aspettative.

Nel caso in questione di degradazione del PET per azione laser sono state individuate due classi di prodotti di degradazione: volatili e pesanti.

Tra i prodotti volatili possono essere presenti sostanze dannose per gli operatori ma anche per l'ambiente, è necessario identificare e monitorare questa classe di prodotti per garantire le giuste condizioni di lavoro ed emissioni nel rispetto dei limiti imposti dal legislatore.

Anche i prodotti pesanti meritano particolare attenzione, poiché possono depositarsi sulla superficie del manufatto e andare ad influire sulle caratteristiche del materiale e sulle proprie applicazioni, specialmente quando sono delicate come l'ambito *food*, in quanto la natura di questi prodotti può inficiare negativamente sulla commercializzazione del manufatto finito.

1.8 INDIVIDUAZIONE PRODOTTI DI DEGRADAZIONE

1.8.1 IPOTESI PRODOTTI DI DEGRADAZIONE

L'interazione del fascio laser con il PET termoformato, come precedentemente accennato, può portare principalmente a fenomeni degradativi di due tipologie: termo-degradativo e foto-degradativo.

Se, come ipotizzato, prevalgono i primi, è opportuno focalizzare la ricerca in letteratura, di lavori che prevedano degradazione del PET in seguito a processi termo-degradativi e

più nello specifico, considerato il rapido e considerevole aumento localizzato di temperatura conseguente all'interazione del fascio laser con il materiale, di processi termodegradativi ad alta temperatura.

In letteratura sono numerosi gli articoli riguardanti la caratterizzazione dei prodotti di degradazione del PET e alcuni possono risultare utili per trovare riscontro alle ipotesi formulate e per tracciare un percorso operativo.

Dimitrov et al. hanno sottoposto dei campioni di PET a pirolisi a 600°C seguita da gascromatografia, utilizzando come rivelatore uno spettrometro di massa (GC-MS).

Le sostanze che sono state individuate in quantità maggiore sono anidride carbonica, acetaldeide, acido benzoico e acido 4-vinilossicarbonil-benzoico, oltre a benzoato di vinile e 1,2-etandioldibenzoato.²³

Turnbull et al. invece hanno esaminato campioni di PET attraverso un'analisi di volatilizzazione termica (TVA) in condizioni di riscaldamento da temperatura ambiente fino a 550°C, utilizzando tecniche di spettroscopia infrarossa (FTIR) e GC-MS per la caratterizzazione dei prodotti di degradazione.

Sono state individuate tre classi di composti:

- **Volatile e condensabile:** Anidride carbonica, etilene, acetilene, acetaldeide, benzene, toluene, acqua, benzaldeide, acido benzoico.
- **Volatile e non condensabile:** Monossido di carbonio principalmente, metano e idrogeno in tracce.
- **Pesante:** rappresentata da una deposizione solida di colore bianco, la cui scarsa solubilità ha permesso l'identificazione solo della parte solubile in cloroformio della frazione in questione, costituita principalmente da acido 4-formilbenzoico.

L'individuazione dei prodotti che derivano dai processi degradativi è utile anche per ipotizzare dei meccanismi che caratterizzano questi processi e degli *steps* con i quali avvengono.¹⁹

È il caso di Lecomte et al. dove un'analisi TVA, in condizioni di riscaldamento da temperatura ambiente fino a 600°C, seguita da analisi di spettroscopia infrarossa e risonanza magnetica nucleare (¹H-NMR) è stata utilizzata per la formulazione di un'ipotesi relativa agli *steps* attraverso i quali avviene il processo degradativo.

Secondo Lecomte et al. il meccanismo degradativo è suddiviso in due *steps* principali, il primo è la formazione di oligomeri ciclici e lineari che inizia intorno ai 300°C e prosegue a temperature maggiori; il secondo step invece è quello riferito ai meccanismi

precedentemente riportati nelle figure 18 e 21 che sono predominanti nel processo degradativo del PET, e acquisiscono maggiore importanza sopra ai 350-370 °C.²⁴

Per studiare i prodotti derivanti dal primo *step* potrebbe essere sufficiente effettuare prove a temperature più basse, intorno ai 300°C, facilitando anche se solo in parte l'individuazione delle specie appartenenti a questa frazione.

La frazione pesante dei prodotti di degradazione, quella costituita da oligomeri, infatti è quella più complessa da analizzare a causa dell'elevato peso molecolare di queste molecole e della scarsa solubilità che ne deriva.

Romão et al. nel proprio studio, hanno incentrato le analisi sulla determinazione di oligomeri ciclici e lineari del PET pre e post trattamento termo-ossidativo. Il PET analizzato in questa ricerca è “*bottle grade PET*” (btg-PET), un particolare taglio di polietilene-tereftalato utilizzato per le bottiglie di acqua caratterizzato da un peso molecolare che ne permetta la soffiatura.

Il materiale è stato sottoposto a trattamento termo-ossidativo alla temperatura di 280 ± 10 °C per diversi intervalli di tempo, dai 2 ai 120 min, con successiva estrazione con solvente della componente oligomerica presente e analisi di risonanza magnetica nucleare (¹H-NMR) oltre che di spettrometria di massa tramite desorbimento/ionizzazione laser assistito (MALDI-TOF MS).

La struttura dei principali oligomeri identificati è riportata in figura 26, il peso molecolare di queste molecole dipende dal numero di unità ripetenti (n), che è indicato tra parentesi, assieme al peso molecolare corrispondente nella terza e nella quarta colonna della figura.

| specie | Structure | [M + H] ⁺ | [M + Na] ⁺ |
|----------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| A _n | | 961 (5) | 983 (5) |
| | | 1153 (6) | 1175 (6) |
| B _n | | 1005 (5) | 1027 (5) |
| | | 1197 (6) | 1219 (6) |
| E _n | | - | 957 (4) |
| | | - | 1149 (5) |
| F _n | | - | 973 (4) |
| | | - | 1165 (5) |
| J _n | | 1109 (5) | - |
| | | 1301 (6) ^a | - |

Figura 26 - Oligomeri ciclici e lineari secondo Romão²⁵

Le dimensioni ed il peso molecolare di queste molecole aiutano a comprenderne la scarsa solubilità, una problematica già citata in questo ed altri articoli in cui è stata studiata la caratterizzazione di questa classe di prodotti.²⁵

Le problematiche riscontrate durante l'attività di ricerca dai rispettivi operatori, le modalità operative adottate e i principali prodotti di degradazione del PET individuati (tabella 5), sia per la frazione pesante che per quella leggera, possono costituire un pacchetto di informazioni fondamentale per il raggiungimento dell'obiettivo prefissato per questo elaborato.

Di seguito sono riportati a scopo riassuntivo i principali prodotti di degradazione individuati negli articoli precedentemente presentati.

| <i>PRODOTTI DEGRADAZIONE</i> | | <i>PRODOTTI DEGRADAZIONE</i> | |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---|
| 1 | Anidride carbonica | 12 | Benzaldeide |
| 2 | Acetaldeide | 13 | Monossido di carbonio |
| 3 | Acido benzoico | 14 | Metano |
| 4 | Acido 4-vinilossicarbonil benzoico | 15 | Idrogeno |
| 5 | Benzoato di vinile | 16 | Acido 4-formilbenzoico |
| 6 | 1,2-etandioldibenzoato | 17 | Oligomeri ciclici tipo A_n |
| 7 | Etilene | 18 | Oligomeri ciclici tipo B_n |
| 8 | Acetilene | 19 | Oligomeri ciclici tipo J_n |
| 9 | Benzene | 20 | Oligomeri lineari tipo E_n |
| 10 | Toluene | 21 | Oligomeri lineari tipo F_n |
| 11 | Acqua | | |

Tabella 5 - Principali prodotti di degradazione del PET

1.8.2 IPOTESI MODALITÀ CAMPIONAMENTO E CARATTERIZZAZIONE

Le informazioni raccolte dalla ricerca bibliografica hanno permesso di individuare un percorso operativo funzionale all'obiettivo del presente elaborato.

Il passaggio del fascio laser sulla superficie del PET termoformato induce degradazione su quest'ultimo con formazione di fumi e di un deposito solido di colore bianco sulla superficie del materiale e sulle pareti della camera di taglio.

Una completa caratterizzazione delle sostanze originate dal passaggio del laser e la conseguente gestione di queste al fine di evitare ripercussioni sulla commercializzazione del prodotto finito, dipendono da un'efficiente modalità di campionamento a monte di questi passaggi.

Le sostanze presenti nei fumi generati nel processo di taglio/incisione laser possono essere campionate attraverso dispositivi all'interno dei quali le sostanze volatili possano diffondere, essere adsorbite e rimanere intrappolate. Le sostanze intrappolate devono poter poi essere deadsorbite in un secondo momento.

Si prestano molto bene a questo impiego i filtri a carboni attivi e il sistema Radiello.

I filtri a carboni attivi sono costituiti principalmente da carbone amorfo, si presentano di colore nero sia sotto forma di polvere, granuli che di forme sagomate e sono dotati di un'elevata porosità che garantisce un'elevata area superficiale per unità di volume.

Sono particolarmente indicati per l'abbattimento di sostanza organiche con peso molecolare da 50 fino a 200 g/mol, composti che presentano pesi molecolari < 50 non vengono adsorbiti, quelli invece > 200 sono difficilmente desorbibili.

Le sostanze intrappolate all'interno dei pori dei carboni attivi possono essere liberate, facendo passare un gas inerte sul carbone, scaldando il carbone, utilizzando vapore acqueo che si vada a sostituire alle molecole intrappolate, sfruttando una diminuzione della pressione dell'aria oppure mediante estrazione assistita microonde con tetraidrofurano (THF).



Figura 27 - Carbone attivo

Il sistema Radiello è costituito invece da una cartuccia adsorbente che viene posta all'interno di un corpo diffusivo avvitato ad un supporto.

Le sostanze di interesse diffondono attraverso il corpo diffusivo che varia in base alle condizioni di campionamento e alle sostanze da campionare arrivando alla cartuccia adsorbente, sulla quale le sostanze di interesse vengono adsorbite. Come il corpo diffusivo anche l'adsorbente varia in funzione delle sostanze da campionare.

Il sistema Radiello permette quindi il campionamento di una vasta gamma di sostanze: composti organici volatili, aldeidi, fenoli, acido cloridrico, ammoniaca etc...

Le sostanze intrappolate sulla cartuccia adsorbente possono essere deadsorbite tramite termodesorbimento o chemodesorbimento.

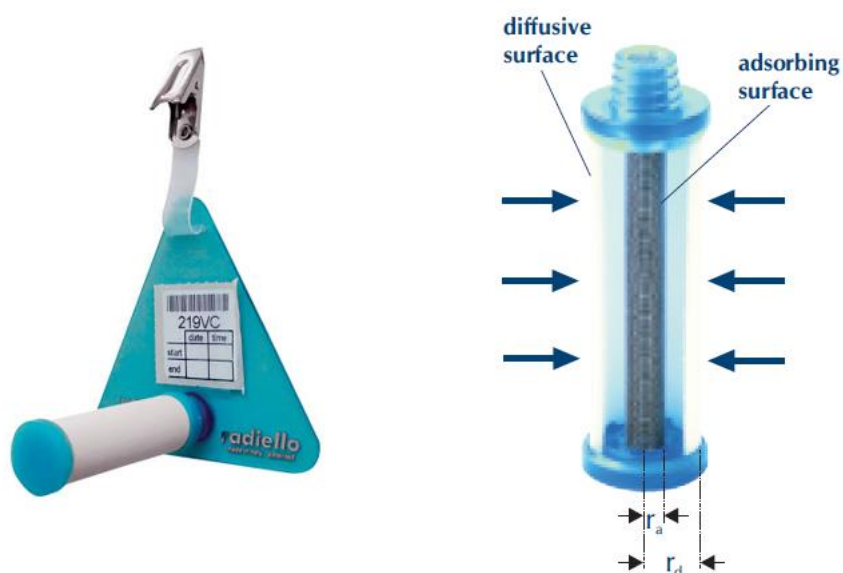


Figura 28 - Sistema Radiello e sezione Radiello²⁶

In seguito al deadsorbimento da carboni attivi o dalla cartuccia del sistema Radiello le sostanze volatili possono essere caratterizzate.

Risulta molto interessante la possibilità di analizzare questi prodotti tramite gascromatografia abbinata ad uno spettrometro di massa, GC-MS, oppure tramite spettroscopia infrarossa, FTIR, i cui spettri però possono presentarsi meno utili di quelli ottenibili dalla GC-MS, per l'elevata quantità di segnali in zone ristrette dello spettro.

Oltre alle sostanze volatili è importante valutare anche la frazione pesante, identificabile mediante analisi della patina bianca depositata sul materiale o sulle superfici strumentali nelle dirette vicinanze della zona di taglio.

Il campionamento della patina può essere eseguito mediante una spatolina oppure per dissoluzione, utilizzando un solvente.

La rimozione meccanica è una tecnica rapida, veloce ed efficiente, ma dipende dal grado di adesione delle particelle solide di interesse alla superficie dalla quale devono essere prelevate.

Una soluzione alternativa può essere la dissoluzione del solido mediante apposito solvente e raccolta della soluzione.

Una problematica già sollevata nei precedenti lavori presenti in letteratura è la scarsa solubilità della frazione pesante.

Questo inconveniente si riflette anche sulle tecniche utilizzabili per la caratterizzazione, come la risonanza magnetica nucleare, $^1\text{H-NMR}$, che richiede l'utilizzo di solventi.

È necessario quindi eseguire un'attività di *screening* di solventi per individuarne uno o più in grado di solubilizzare la maggior quantità possibile di deposizione solida e possibilmente compatibili con tecniche $^1\text{H-NMR}$.

Tra le soluzioni presenti in letteratura figurano il dimetilsolfossido deuterato ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) e una miscela $\frac{1}{4}$ di acido trifluoroacetico e cloroformio deuterato.

Può essere utile inoltre eseguire misure di viscosità intrinseca o *melt flow index* (MFI) sul materiale localizzato nella zona di trattamento per incisione laser al fine di osservare l'influenza della degradazione sul peso molecolare delle macromolecole costituenti il materiale.

In seguito alla caratterizzazione delle specie individuate è necessario procedere con la fase di gestione di queste ultime, in relazione alla loro tipologia.

1.9 REGOLAMENTI E NORMATIVE DETERMINAZIONE DEI MIGRANTI DA VASETTI IN PET VERSO YOGURT

La comodità e i vantaggi offerti dai materiali plastici in applicazioni di *packaging* non sono confrontabili con nessun altro materiale, trovano largo impiego perfino in applicazioni che prevedono il contatto con alimenti, come i vasetti per yogurt.

Il contatto tra i materiali e gli oggetti con i prodotti alimentari è regolato da normative che possono valere a livello nazionale e internazionale; questi documenti legali definiscono i punti che devono essere rispettati e offrono metodi per la valutazione degli effetti che derivano dal contatto tra il materiale e l'alimento.

Il regolamento (CE) 1935/2004 stabilisce le norme che devono essere rispettate da materiali e oggetti che entrano, o che possono entrare, in contatto (MOCA) con prodotti alimentari direttamente o indirettamente.

L'articolo 3 del regolamento afferma che i MOCA non devono trasferire ai prodotti alimentari componenti in quantità tali da:

- Costituire un pericolo per la salute umana
- Indurre modifiche inaccettabili nella composizione del prodotto alimentare
- Comportare deterioramento delle proprietà organolettiche

Il regolamento (CE) 1935/2004 inoltre individua numerosi gruppi di materiali, tra i quali i materiali plastici, per i quali possono essere adottate misure specifiche.²⁷

Il regolamento (UE) 10/2011 è una misura specifica del regolamento (CE) 1935/2004, volta alla trattazione dei MOCA in materiale plastico, ad esclusione di gomme, siliconi e resine a scambio ionico.

Nel regolamento (UE) 10/2011 è presente un elenco dell'Unione delle sostanze autorizzate, che possono essere intenzionalmente aggiunte durante la fabbricazione dell'articolo destinato ad entrare in contatto con prodotti alimentari.

Nel regolamento vengono descritte dettagliatamente le condizioni per eseguire i test di migrazione per l'individuazione dei componenti che possono essere migrati dal materiale plastico all'alimento.

Al fine di ottenere risultati comparabili è necessario condurre prove in condizioni standardizzate, quali durata, temperatura e mezzo (simulante alimentare), corrispondenti alle peggiori condizioni d'uso prevedibili per il materiale o per l'oggetto di materia plastica.

I test di migrazione vengono eseguiti con simulanti alimentari, indicati nel regolamento, in relazione all'alimento previsto nell'applicazione reale; nel caso dello yogurt i simulanti alimentari indicati sono acido acetico 3% w/v, che può essere omesso nel caso in cui il pH dell'alimento sia superiore a 4,5, e alcol etilico 50% v/v.

Le condizioni di temperatura e tempo di contatto MOCA-simulante alimentare variano in base alle condizioni di conservazione ed utilizzo dell'alimento reale.

La determinazione dei componenti migrati nell'alimento può essere eseguita attraverso prove di migrazione specifica e prove di migrazione globale.

I test di migrazione specifica e globale sono caratterizzati dai rispettivi limiti di migrazione specifica (SML) e globale (OML).

Il limite di migrazione specifica (SML) corrisponde alla quantità massima consentita di una data sostanza rilasciata da un materiale o un oggetto nei prodotti o simulanti alimentari e può essere espresso in mg/kg, mg di sostanza su kg di prodotto alimentare.

Il limite di migrazione globale (OML) invece è la massima quantità di costituenti di materiali e oggetti in materiale plastico che può essere ceduta ai simulanti alimentari, e corrisponde a 10 mg/dm², mg totali di costituenti ceduti per dm² di superficie a contatto con i prodotti alimentari.²⁸

1.10 MACCHINA LASER

Considerata la scarsa compatibilità di sistemi di taglio e incisione meccanica con materiali non fragili come il PET, è stato individuato il sistema laser come tecnologia di taglio e incisione alternativa per favorire l'utilizzo del PET a scapito del PS, per la realizzazione di vasetti di yogurt in formato singolo e multiplo, SACMI ha acquistato una macchina per eseguire test ed esperimenti di taglio e incisione laser su fogli di PET termoformato.

Quella in questione, è una macchina per taglio e incisione mediante marcatura laser ed è costituita dalle seguenti parti:

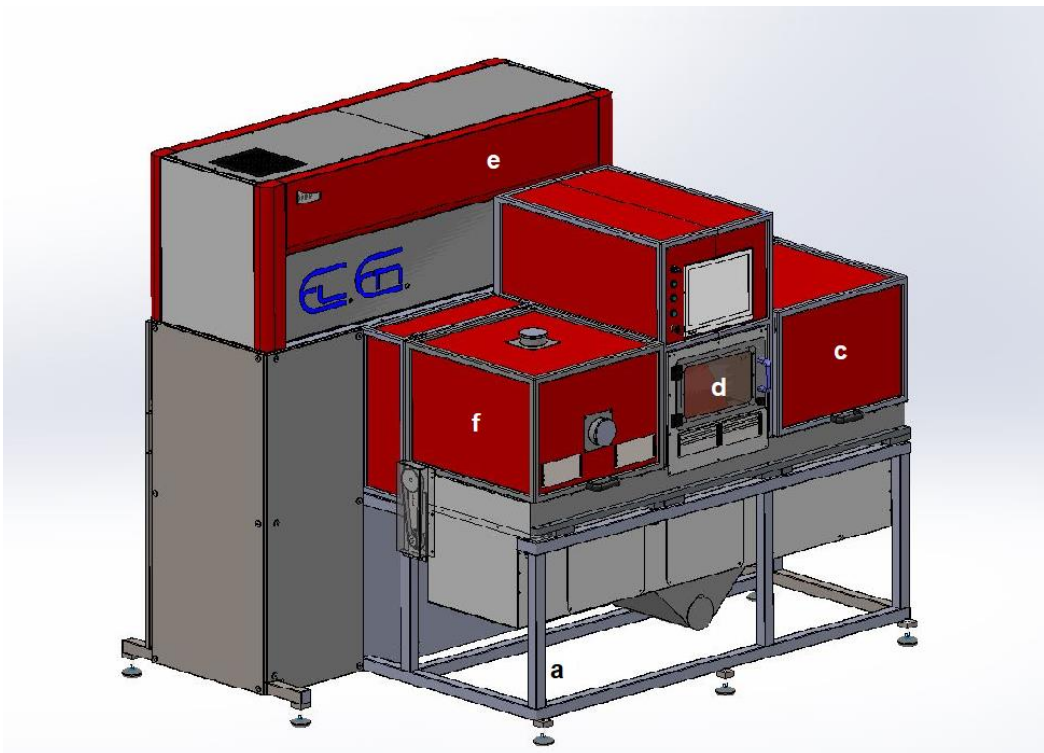


Figura 29 - Macchina laser e parti

- a) **Telaio di sostegno:** è la struttura di acciaio sulla quale poggia la totalità della macchina.

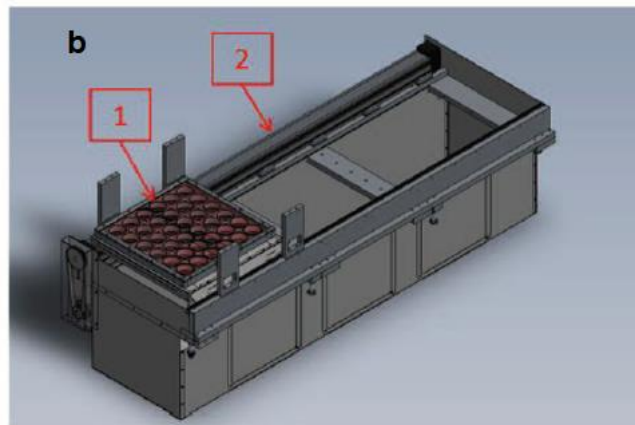


Figura 30 - Gruppo carro

- b) **Gruppo carro:** sistema che permette lo spostamento della lastra di PET termoformato da una camera all'altra, mediante l'utilizzo di una guida lineare (2) sulla quale scorre la vasca (1) contenente la lastra di PET.
- c) **Stazione di carico e scarico:** camera utilizzata per posizionare la lastra termoformata sul gruppo carro, prima di iniziare il ciclo di lavoro e per ritirarla a ciclo di lavoro terminato.
- d) **Camera di sparo:** sezione della macchina all'interno della quale avviene il taglio e incisione della lastra di PET, secondo i parametri definiti tramite il programma che gestisce l'azione del laser.
- e) **Gruppo laser:** il gruppo laser è posto nella parte superiore della macchina ed è costituito da un laser ad anidride carbonica che opera a lunghezza d'onda $10,6 \mu\text{m}$ e con 850 W di potenza, e da una testa di taglio con sistema galvanometrico.
- f) **Camera di lavaggio:** sezione della macchina predisposta per il lavaggio, mediante aria, della lastra tagliata e incisa dal laser.

Dall'immagine si osserva la presenza di due bocchette, una posta nella porta superiore della camera e una nella faccia anteriore; la posizione delle bocchette non influisce sul proprio utilizzo, una delle due può essere utilizzata in modo arbitrario per il soffiaggio e l'altra, di conseguenza, per l'aspirazione.

Le parti elencate hanno un ruolo ben preciso nel ciclo di lavoro della macchina, che ha come obiettivo il taglio e incisione del materiale secondo un disegno precedentemente impostato.

Durante il ciclo di lavoro la lastra di PET termoformato viene caricata sul carro, nella sezione di carico e scarico, e trasportata attraverso una guida lineare (figura 30) nella camera di sparo.

Il carro entra nella camera e prosegue fino a raggiungere il centro, dove si ferma per un tempo preimpostato e riparte seguendo la guida rettilinea fino ad uscirne.

Il laser inizia ad incidere sulla superficie del materiale nel momento in cui il carro entra nella camera di sparo e continua durante tutto il tragitto all'interno di essa fino al completamento della figura *target* spegnendosi prima che il carro esca dalla zona.

Superata la camera di sparo, il carro entra all'interno di quella di lavaggio dove, mediante sistemi di aspirazione e soffiaggio di aria, vengono allontanati componenti volatili e fumi derivanti dall'azione degradativa del laser sul materiale.

La procedura di lavaggio può subire modifiche in relazione ai prodotti di degradazione individuati. Al termine, il carro ripercorre all'indietro le varie sezioni della macchina per tornare alla stazione di carico e scarico, dove la lastra tagliata e incisa viene rimossa.

La macchina laser è particolarmente interessante per eseguire test di questo tipo perché è in grado di replicare esattamente il ciclo di una macchina industriale, in quanto velocità, accelerazione e decelerazione del carro sono uguali a quelli caratteristici di un impianto produttivo.

La macchina laser permette di studiare gli effetti della procedura di taglio e incisione sulla lastra di PET termoformato, al fine di verificare la possibile sostituzione della tecnologia laser a quella meccanica nel processo produttivo di vasetti di yogurt.

L'ottimizzazione di questo *step*, mediante test e studi, raccogliendo informazioni e risolvendo le eventuali problematiche, può infatti consentire la sostituzione del PET al PS nel processo produttivo in questione.

2 SCOPO

Il presente elaborato è parte di una ricerca più ampia, volta all'implementazione di soluzioni tecnologiche per la realizzazione di vasetti per yogurt, *multipack* e singolo formato, che permettano di ridurre l'impatto ambientale e allo stesso tempo di aumentare le percentuali di riciclo del materiale utilizzato per la realizzazione del manufatto.

Al fine di ridurre l'impatto ambientale e migliorare le percentuali di riciclo, è stato individuato nel PET un possibile sostituto al PS, per la realizzazione di vasetti per yogurt, in quanto presenta proprietà coerenti a quelle del PS per applicazioni di questo tipo, inoltre, a differenza del PS, presenta caratteristiche *food-grade* anche in seguito a riciclo.

Di contro però, il PET è un materiale tenace, e, a differenza del PS, non può essere impiegato, all'interno di un ciclo produttivo, abbinato a sistemi di incisione meccanica. Un'interessante alternativa ai sistemi di taglio e incisione meccanica è offerta dai sistemi di taglio e incisione laser.

L'introduzione di questa tecnologia nel processo produttivo, però, può avvenire solo in seguito a caratterizzazione del processo di taglio e incisione del materiale.

Lo scopo del lavoro di tirocinio è stato quello di studiare il processo di taglio e incisione laser su lastre in PET, in particolare le conseguenze derivanti dal passaggio del laser sul materiale.

Particolare attenzione è stata posta alla comprensione dei fenomeni derivanti dall'interazione radiazione – materia, alle eventuali modificazioni chimiche derivanti da questa interazione e all'individuazione delle condizioni di lavoro volte all'ottenimento di una rottura di tipo fragile e confrontabile con quella caratteristica del PS e già collaudata dal punto di vista commerciale.

3 RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 ANALISI DINAMOMETRICHE

3.1.1 Confronto incisione laser PET vs incisione meccanica PS

Il problema principale del passaggio dal PS al più sostenibile PET risiede nella impossibilità di ottenere una rottura fragile di campioni di PET incisi con trancia meccanica. La tecnologia laser si è mostrata fin da subito una valida alternativa per risolvere il problema, poiché sono stati preparati dei campioni di PET incisi che hanno esibito rottura fragile. È stato quindi necessario confrontare la tipologia di rottura del polietilene-tereftalato e quella del polistirene, precedentemente incisi rispettivamente con tecnologia laser e con incisione meccanica classica.

Per eseguire il confronto sono stati preparati tre *sets* di provini: uno per il PS e due per il PET.

I provini del *set* per il PS sono stati ricavati da vasetti per yogurt commerciali, incisi attraverso sistemi di taglio e incisione meccanica.

Lo spessore nella zona di incisione del *set* di provini per il PS è risultato essere intorno a 0,5 mm.

In seguito alle prove dinamometriche i provini in PS hanno manifestato una rottura di tipo fragile, grazie alle caratteristiche vetrose del PS.

I *sets* di provini per il PET sono caratterizzati da diverse velocità di incisione, le quali possono essere considerate valide per ottenere risultati riproducibili per questa specifica macchina a taglio laser, per la potenza utilizzata (850 W) e per i medesimi spessori di materiale.

All'aumentare della velocità di passaggio del laser sul provino, diminuisce il tempo che il laser passa su ogni singolo punto della zona del provino soggetta ad incisione. Un tempo di permanenza minore da parte del laser implica una minore quantità di calore sulla medesima area di campione e, di conseguenza, una minore quantità di materiale asportato nel processo, quindi un residuo di materiale con spessore maggiore.



Figura 31 - Rappresentazione schematica dello spessore residuo nella zona dell'incisione

Per questa ragione gli spessori osservati per i vari provini testati variano al variare della velocità di passaggio del laser.

Il primo *set* (A) di provini per il PET è caratterizzato da una velocità di passaggio del laser per l'incisione di 75 m/min, con l'obiettivo di ottenere provini caratterizzati da uno spessore residuo confrontabile con quello del PS commerciale, a tale velocità corrisponde un residuo di materiale nella parte incisa del provino con spessore intorno ai 0,5 mm.

Le prove dinamometriche non hanno portato ad alcun tipo di rottura. Osservando i provini in seguito al test però risulta evidente la natura snervata della zona incisa (figura 32).

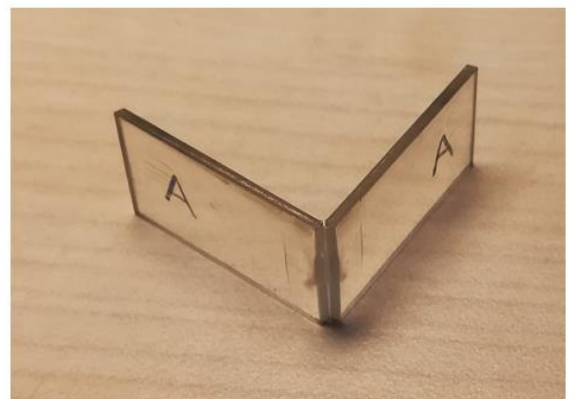
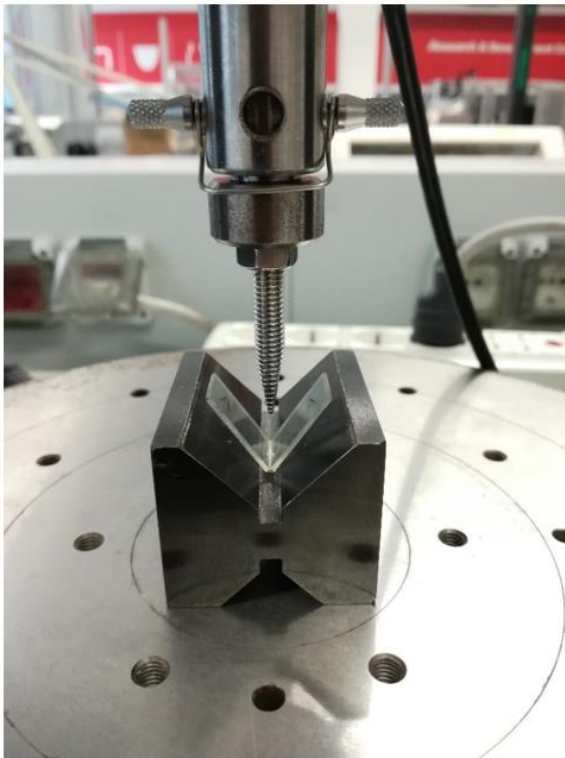


Figura 32 - Snervamento set di provini A

Il secondo *set* (B) di provini per il PET è caratterizzato da una velocità di passaggio del laser per l'incisione di 42 m/min, a tale velocità corrisponde un residuo di materiale nella parte incisa del provino con spessore intorno ai 0,16 mm.

Per questo *set* di provini è stata selezionata 42 m/min come velocità di passaggio del laser, per le evidenze raccolte precedentemente dal gruppo di ricerca di Sacmi in cui è stato svolto il tirocinio, in riferimento alla qualità della rottura fragile ottenuta a quella velocità di incisione.

I test eseguiti al dinamometro per i provini B, hanno manifestato rottura di tipo fragile nella zona incisa del provino (figura 33).

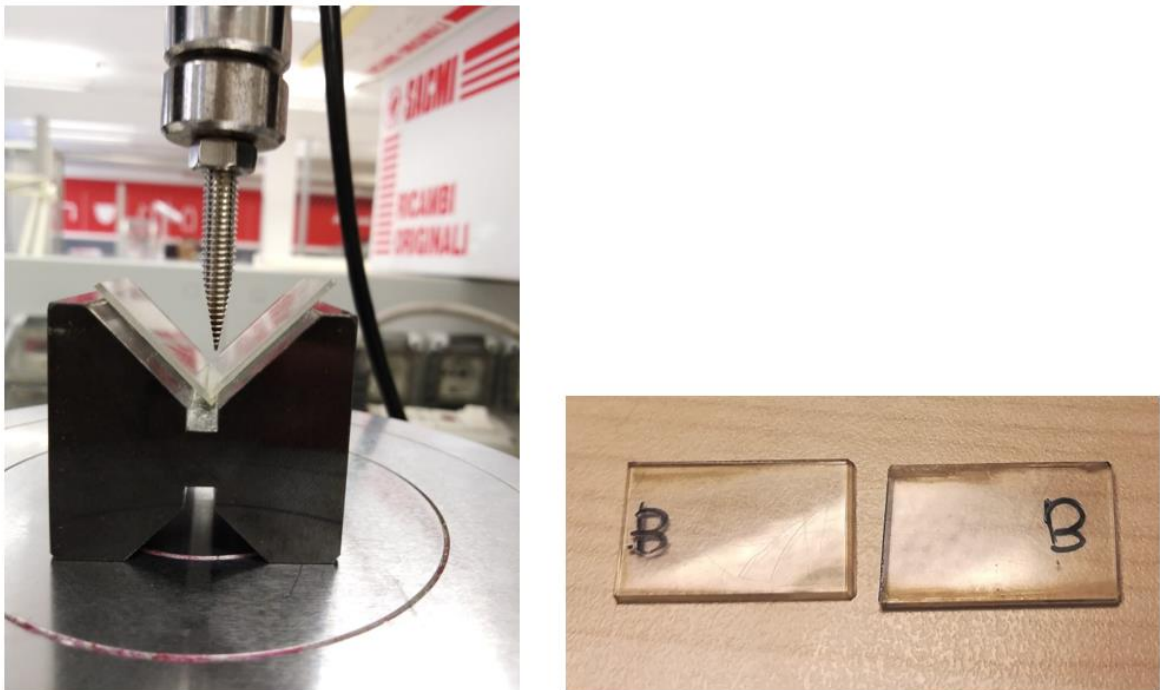


Figura 33 - Rottura di tipo fragile set provini B

I dati raccolti sul carico necessario ad arrivare a rottura fragile, durante i test al dinamometro, sono stati utilizzati per confrontare i campioni in PET con quelli in PS.

Per tale confronto sono stati considerati i provini di tipo B per il PET, in quanto quelli di tipo A non hanno manifestato alcun tipo di rottura. A tal fine, è stato tracciato un istogramma riportante il carico massimo applicato in Newton rispetto alla tipologia del materiale, per valutare il carico massimo raggiungibile prima di arrivare a cedimento meccanico del provino (figura 34).

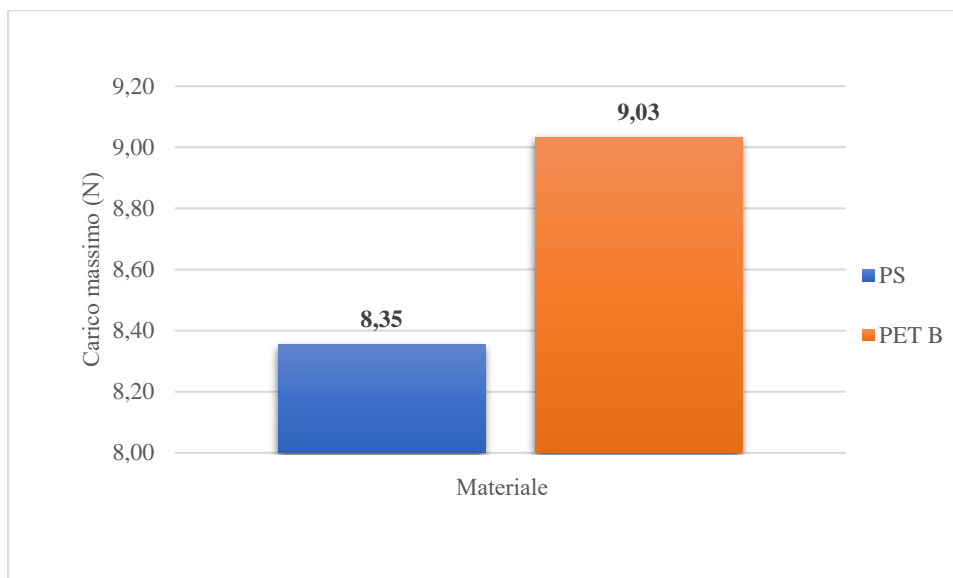


Figura 34 - Relazione carico massimo / materiale

Osservando il grafico riportato in figura 34 è possibile affermare che per entrambi i materiali i valori di carico necessari per il raggiungimento della rottura fragile del provino siano confrontabili, nonostante le diverse caratteristiche dei materiali presi in esame.

Il PET è un materiale che presenta maggiore tenacità rispetto al PS e, osservando i dati riportati in tabella 6, è possibile affermare che al fine di poter osservare rottura di tipo fragile in provini in PET sia necessario raggiungere profondità di incisione maggiori rispetto a quelle eseguite per provini in PS.

| Sets provini | Velocità di passaggio laser (m/min) | Spessore residuo (mm) | Rottura fragile |
|---------------------|--|------------------------------|------------------------|
| PET A | 75 | 0,5 | NO |
| PET B | 42 | 0,16 | SI |
| PS | - | 0,5 | SI |

Tabella 6 - Confronto Sets provini

Modulando la profondità di incisione in campioni di PET è possibile ottenere valori di carico a rottura fragile, confrontabili con quelli ottenibili per il PS. Dal punto di vista applicativo questo aspetto risulta molto importante, in quanto un formato multipack di vasetti per yogurt è costituito da più vasetti uniti e separabili mediante applicazione di forza flettente da parte del consumatore. Valori confrontabili di carico per ottenere rottura

fragile e conseguente separazione di due vasetti per yogurt adiacenti, indicano la possibilità di applicare una medesima forza flettente sia per vasetti in PS che in PET, nonostante la maggiore tenacità del PET rispetto al PS.

3.1.2 Energia necessaria per ottenere rottura fragile in provini di PET rispetto allo spessore del residuo e confronto con il PS.

Per la determinazione dell'energia necessaria per ottenere rottura fragile in provini di PET, sono stati studiati undici *sets* di provini che si differenziano per la velocità di taglio (tabella 7).

| SETS PROVINI | N° PROVINI |
|---------------------|-------------------|
| Non inciso | 1 |
| 100 (m/min) | 3 |
| 75 (m/min) | 3 |
| 72 (m/min) | 3 |
| 68 (m/min) | 3 |
| 56 (m/min) | 3 |
| 47 (m/min) | 3 |
| 45 (m/min) | 3 |
| 44 (m/min) | 3 |
| 42 (m/min) | 3 |
| PS | 4 |

Tabella 7 - Sets di provini presi in considerazione per valutare l'energia a rottura

La minima velocità di passaggio del laser presa in considerazione è stata 42 m/min, in quanto studi precedentemente svolti hanno evidenziato che per velocità inferiori, anche se la tipologia di rottura che si manifesta è quella fragile, dal punto di vista della commercializzazione del prodotto finito, i *multipack* di vasetti per yogurt che si ottengono presentano una resistenza ridotta, e il manufatto nel complesso non si presenta sufficientemente solido, in quanto al diminuire dello spessore di materiale, diminuisce la solidità del manufatto nel complesso.

Osservando il grafico velocità di incisione su spessore residuo, riportato in figura 35, è possibile verificare come varia lo spessore di materiale residuo all'incisione rispetto alla

velocità di passaggio del laser; lo spessore riportato in grafico è frutto di una media tra gli spessori dei provini all'interno dello stesso *set*.

Osservando il grafico è possibile notare come all'aumentare della velocità di incisione, prevedibilmente, aumenta lo spessore del residuo di materiale; l'andamento riscontrato presenta una certa proporzionalità tra la velocità di incisione e lo spessore residuo.

Osservando più in dettaglio i punti riportati nel grafico in questione (figura 35), è possibile notare come siano presenti alcune anomalie rispetto all'andamento generale, ad esempio il *set* di provini caratterizzato da una velocità di passaggio del laser di 47 m/min presenta uno spessore residuo minore rispetto a quello osservato per il *set* di provini a 45 m/min, la variazione è dovuta ad un errore sperimentale e comunque non influenza la discussione generale dei risultati ottenuti. Anomalie di questo tipo, infatti possono manifestarsi a causa della posizione periferica del provino rispetto alla sorgente del laser, sul piano di lavoro, a causa dello spessore del provino oppure per il settaggio sperimentale.

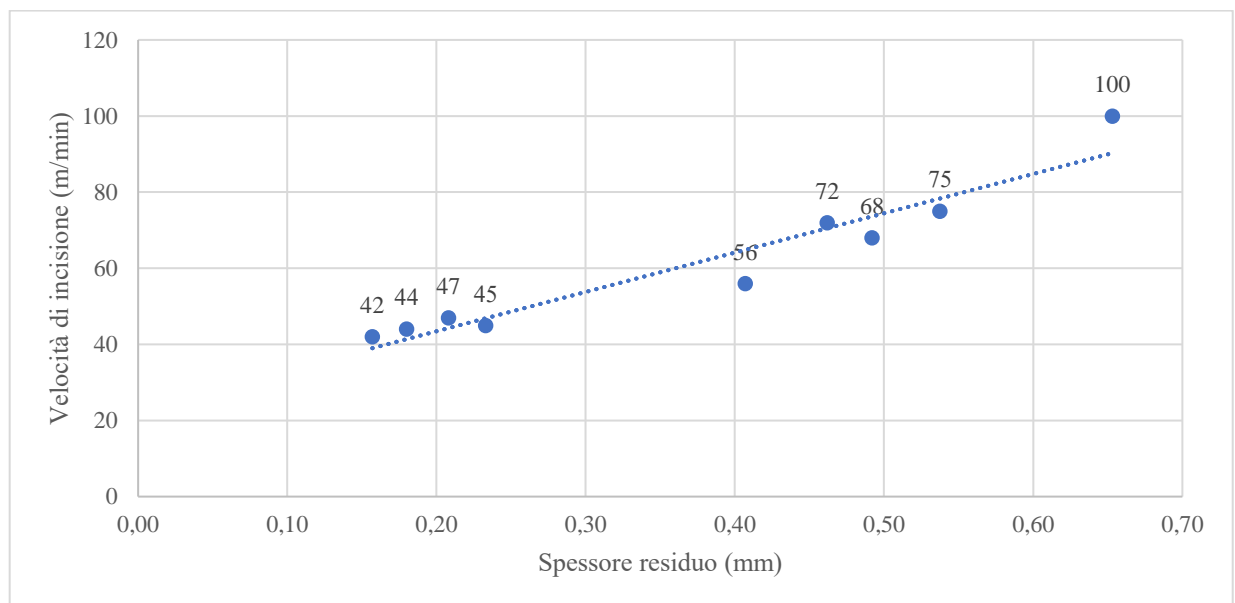


Figura 35 - Grafico velocità di incisione (m/min) / spessore residuo (mm)

I vari *sets* di provini sono stati testati al dinamometro ed è stata registrata l'energia necessaria per arrivare a rottura fragile nel provino. È corretto parlare di energia a rottura solo per i provini incisi a velocità 42, 44, 45 e 47 m/min e per quelli in PS, in quanto soltanto in questi casi è stata osservata rottura fragile; a velocità maggiori invece, per le caratteristiche del PET, lo spessore del residuo di materiale inciso non è sufficientemente basso per poter osservare una rottura di tipo fragile. La zona incisa in questi casi, in seguito

ai test, al dinamometro è risultata soltanto snervata e la prova è stata interrotta per il raggiungimento della punta metallica del punto di fine corsa.

I provini in PS, ricavati da vasetti per yogurt commerciali, incisi attraverso sistemi di taglio e incisione meccanica, sono stati testati e studiati a titolo di confronto con i risultati ottenuti per il PET.

Nel grafico riportato in figura 36 è possibile osservare la correlazione presente tra l'energia registrata e lo spessore del residuo; anche in questo caso si osserva una certa proporzionalità tra l'energia a rottura e lo spessore residuo.

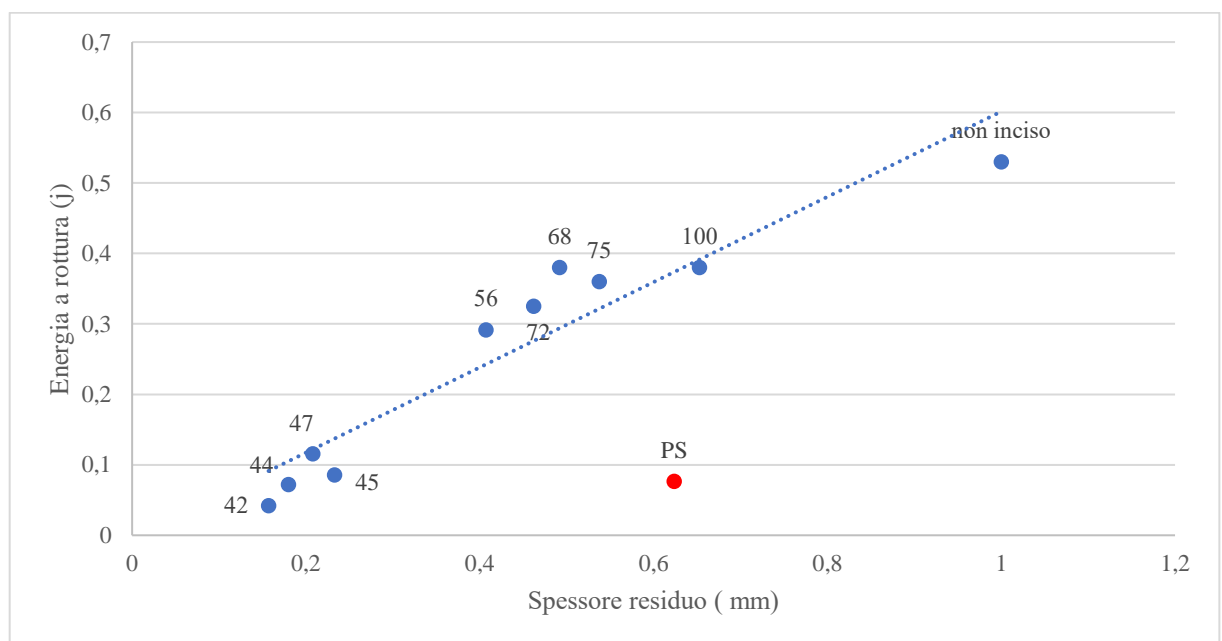


Figura 36 - Grafico energia a rottura (J) / spessore residuo (mm)

Per quanto riguarda i provini in PET risulta evidente come all'aumentare dello spessore di materiale inciso aumenti l'energia assorbita dal provino durante la prova.

Confrontando i provini in PET con quelli in PS, è possibile affermare che la quantità di energia assorbita dai provini fino all'ottenimento della rottura fragile (quindi considerando i provini in PET incisi a 42, 44, 45, 47 m/min e quelli in PS) è confrontabile per entrambi i materiali. Contrariamente, lo spessore di residuo necessario per ottenere rottura fragile utilizzando provini in PS risulta maggiore rispetto a quello mostrato dai provini in PET.

| | PET | PS |
|--|------------------------|-----------|
| Sets considerati | 42, 44, 45, 47 (m/min) | PS |
| Energia media rottura fragile (J) | 0,079 | 0,077 |
| Spessore residuo medio rottura fragile (mm) | 0,195 | 0,624 |

Tabella 8 - Confronto energia e spessore per PET e PS

3.2 CARATTERIZZAZIONE PRODOTTI DI DEGRADAZIONE

3.2.1 Viscosimetria

La presenza di un processo degradativo, dovuto al passaggio del laser, come ampiamente discusso nell'introduzione del presente elaborato, induce variazioni in molti parametri caratteristici dei prodotti polimerici, tra i quali è possibile considerare e indagare, la viscosità.

Le analisi preliminari, per la determinazione della viscosità, sono state eseguite su una lastra di PET vergine e su una soggetta a trecento incisioni, distanti 1 mm ed eseguite alla velocità di 42 m/min. Sono state eseguite trecento incisioni e distanti 1 mm allo scopo di analizzare un campione fortemente soggetto all'azione laser.

Per la lastra vergine è stato rilevato un valore di viscosità intrinseca (IV) di 0,69 dL/g, mentre per quella incisa 0,66 dL/g.

Dalla viscosità intrinseca è possibile determinare il peso molecolare medio numerale del PET (\overline{Mn}) sapendo le condizioni nelle quali è stata condotta la misura della viscosità e la miscela solvente utilizzata, rielaborando la formula di Mark-Houwink²⁹:

$$IV = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot Mn^{0,73}$$

La presente formula vale per un'analisi eseguita a 25°C, con una miscela solvente 60/40 w/w fenolo/tetracloroetano.

Osservando i dati riportati in tabella 9 è possibile confermare che sia avvenuto un processo degradativo, seppure di modesta entità, in seguito al passaggio del laser.

| Campioni analizzati | IV (dL/g) | \overline{Mn} (g/mol) |
|---------------------|-----------|-------------------------|
| Lastra PET vergine | 0,69 | 34700 |
| Lastra PET trattata | 0,66 | 33200 |

Tabella 9 - Confronto lastra PET vergine e trattata

La degradazione come precedentemente descritto porta alla frammentazione delle catene macromolecolari del PET, con conseguente formazione di specie caratterizzate da un valore di peso molecolare minore e verosimilmente anche di molecole volatili come oligomeri ciclici e lineari.

La presenza nella massa del polimero di specie caratterizzate da un valore di peso molecolare minore ha come effetto macroscopico una diminuzione del peso molecolare medio del campione analizzato, come confermato dalla diminuzione di \overline{Mn} nel campione soggetto a trattamento laser rispetto a quello vergine.

3.2.2 Spettroscopia ATR-IR della superficie di lastre in PET

Per osservare l'effetto del processo degradativo sul materiale, è stata investigata la superficie del materiale mediante analisi di spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata.

Sono stati investigati tre campioni, con l'obiettivo di eseguire un confronto.

Le informazioni più importanti, confrontando gli spettri del campione vergine (nero), del campione analizzato a 2 mm dal taglio passante (rosso) e del campione analizzato a 0,5 mm dal taglio passante (blu), possono essere ottenute osservando la zona tra i 1800 e i 1600 cm^{-1} e quella tra i 3400 e i 2600 cm^{-1} .

- Zona 1800 - 1600 cm^{-1}

In figura 37 è riportato un ingrandimento della zona in questione, a 1718 cm^{-1} , ognuno dei tre campioni presenta la banda tipica per lo *stretching* del legame C=O di gruppi esterei, caratteristica del PET.

Lo spettro del campione analizzato a 0,5 mm dal taglio passante (traccia blu), presenta a 1693 cm^{-1} un picco caratteristico per lo *stretching* del legame C=O di gruppi carbossilici acidi.

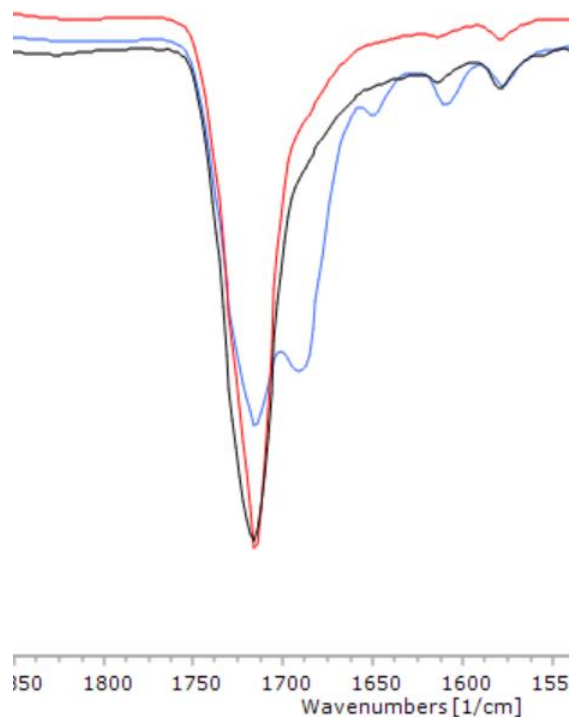


Figura 37 - Zona segnali 1800-1600 cm^{-1} . campione vergine (nero), campione analizzato a 2 mm dal taglio passante (rosso), campione analizzato a 0,5 mm dal taglio passante (blu)

- Zona 3400 - 2600 cm^{-1}

Nella zona compresa tra i 3400 e i 2600 cm^{-1} (figura 38) è presente un'altra importante differenza tra lo spettro del campione analizzato a 0,5 mm dal taglio passante e gli altri due.

Quest'ultimo (traccia blu) presenta una banda molto larga e accentuata rispetto agli altri due spettri compresa tra i 3300 e i 2800 cm^{-1} .

Questo particolare comportamento è caratteristico di gruppi OH di acidi carbossilici tra loro associati mediante legami a idrogeno, e la presenza di questo segnale conferma ciò che è stato osservato nella zona 1800-1600 cm^{-1} .

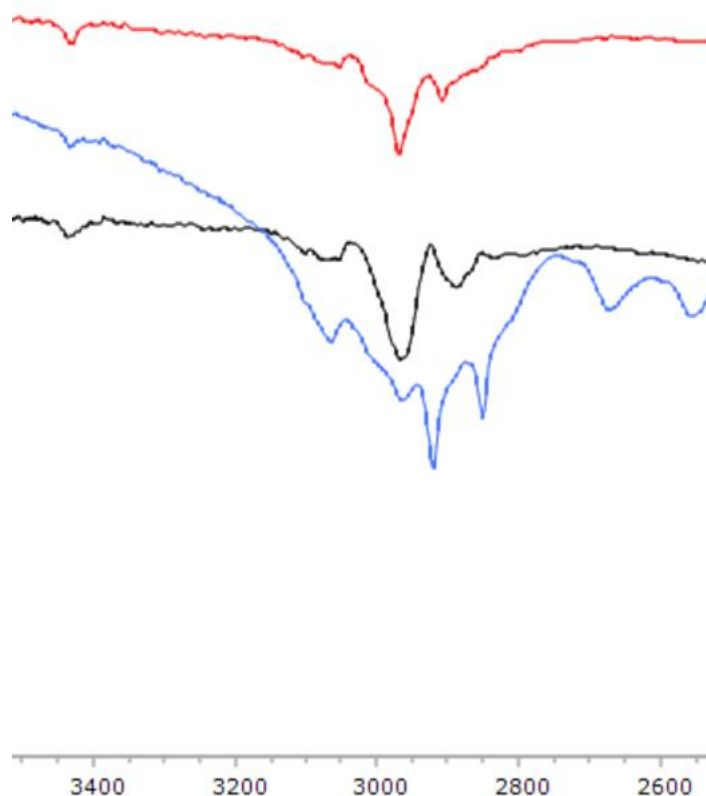


Figura 38 - Zona segnali 2600-3400 cm^{-1} . campione vergine (nero), campione analizzato a 2 mm dal taglio passante (rosso), campione analizzato a 0,5 mm dal taglio passante (blu)

Osservando i dati raccolti, è possibile affermare che al diminuire della distanza tra il taglio passante e la zona di misura, quindi avvicinandosi da 2 mm a 0,5 mm rispetto taglio passante, lo spettro registrato cambia, principalmente si osserva la presenza di segnali che possono confermare la presenza di un processo degradativo nel campione esaminato, come la comparsa del picco a 1693 cm^{-1} , o l'accentuazione della banda caratteristica di gruppi ossidrilici nella zona compresa tra i 3400 e i 2600 cm^{-1} .

Questi segnali sono diagnostici di un un gruppo C=O ed un gruppo OH appartenenti ad una terminazione carbossilica.

I gruppi carbossilici, come precedentemente descritto, sono gruppi funzionali caratteristici di alcuni dei prodotti di degradazione del PET e la formazione di C=O appartenenti a tali gruppi può essere un segnale indicativo nei confronti della presenza di un processo degradativo.

3.2.3 Estrazione con solvente ed analisi dell'estratto

Precedentemente al processo di estrazione è stata eseguita un'attività di *screening* nei confronti di più solventi, al fine di selezione quello o quelli più idonei ad essere utilizzati nel processo estrattivo da condurre su lamine di PET.

Per le evidenze raccolte e per i dati riportati in letteratura è stato ipotizzato che la patina che si deposita sulla superficie dei vasetti in seguito al passaggio del laser, sia principalmente costituita da oligomeri ciclici e lineari del PET. È ragionevole, pertanto, ipotizzare che un buon solvente per il PET come la miscela ¼ di acido trifluoroacetico e cloroformio, possa a sua volta essere un buon solvente anche per i componenti della patina. L'impossibilità però, di ottenere meccanicamente una rimozione efficiente della patina, dalla superficie del vasetto, ha portato alla necessità di spostare il *focus* della ricerca, verso solventi in grado di solubilizzare la patina ma non il PET, al fine di poter tentarne la rimozione mediante dissoluzione e la successiva analisi, ovviando alle possibili interferenze date dalla presenza del PET in fase di caratterizzazione.

L'attività di *screening* su un possibile solvente in grado di solubilizzare i componenti della patina, presente sulla superficie dei vasetti, e allo stesso tempo la necessità di non solubilizzare il PET hanno condotto alla selezione del cloroformio, il quale è stato impiegato in un processo estrattivo mediante un Soxhlet.

Sono stati sottoposti ad estrazione un campione costituito dalla parete laterale di un vasetto per yogurt sottoposto al processo di incisione e una lastrina di PET sottoposta a trecento incisioni, distanti 1 mm l'una dall'altra, eseguite alla velocità di 42 m/min.

Sia il campione costituito dalla parete laterale del vasetto, sia quello costituito dalla lastrina di PET incisa numerose volte, sono stati pesati prima di condurre l'estrazione.

Una volta concluse le estrazioni, gli estratti individuati sono stati lasciati essiccare e pesati (tabella 10).

| Campioni | Peso campione inciso (g) | Peso estratto (g) | Percentuale sostanze estratte |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--|
| Parete laterale vasetto | 3,4 | 0,03 | 0,9% |
| Lastra | 11,7 | 0,43 | 3,7% |

Tabella 10 - Pesate lastra ed estratto

L'estratto ottenuto, in entrambi i casi, è inoltre stato analizzato tramite spettrometria di massa (ESI-MS) e risonanza magnetica nucleare (NMR).

Gli spettri derivanti dai due differenti estratti, non presentano differenze rilevanti, pertanto possono considerarsi uno la conferma dell'altro.

- Analisi dell'estratto mediante spettrometria di massa:

Tramite la tecnica ESI-MS è stato possibile osservare i segnali M+H e M+Na delle molecole neutre presenti nell'estratto.

Non avendo nessun tipo di riscontro dovuto ad analisi pregresse sulla natura delle specie presenti sono state ipotizzate alcune molecole oligomeriche cicliche e lineari di seguito riportate assieme ai loro pesi molecolari:

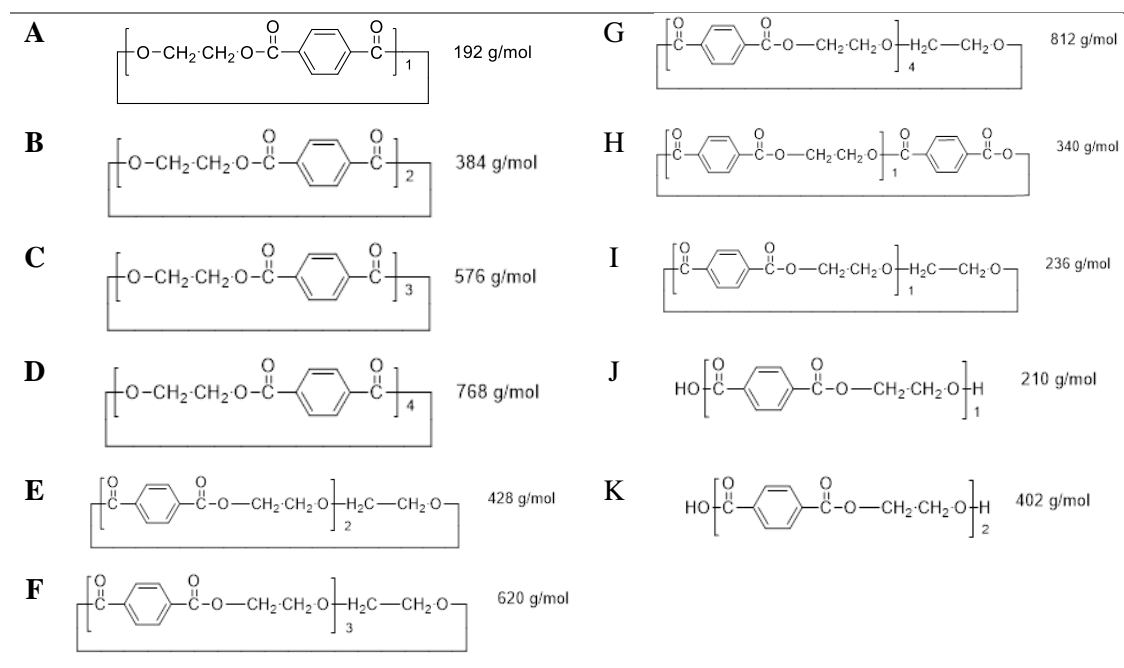


Tabella 11 - Specie oligomeriche cicliche e lineari ipotizzate essere presenti nell'estratto

Osservando lo spettro di massa è stato possibile osservare la corrispondenza tra buona parte delle molecole presenti in tabella (A, I, H, B, K, E, C, F, D, G) ed alcuni dei picchi individuati nello spettro di massa.

Nello spettro riportato in figura 39 sono state evidenziate alcune delle assegnazioni effettuate.

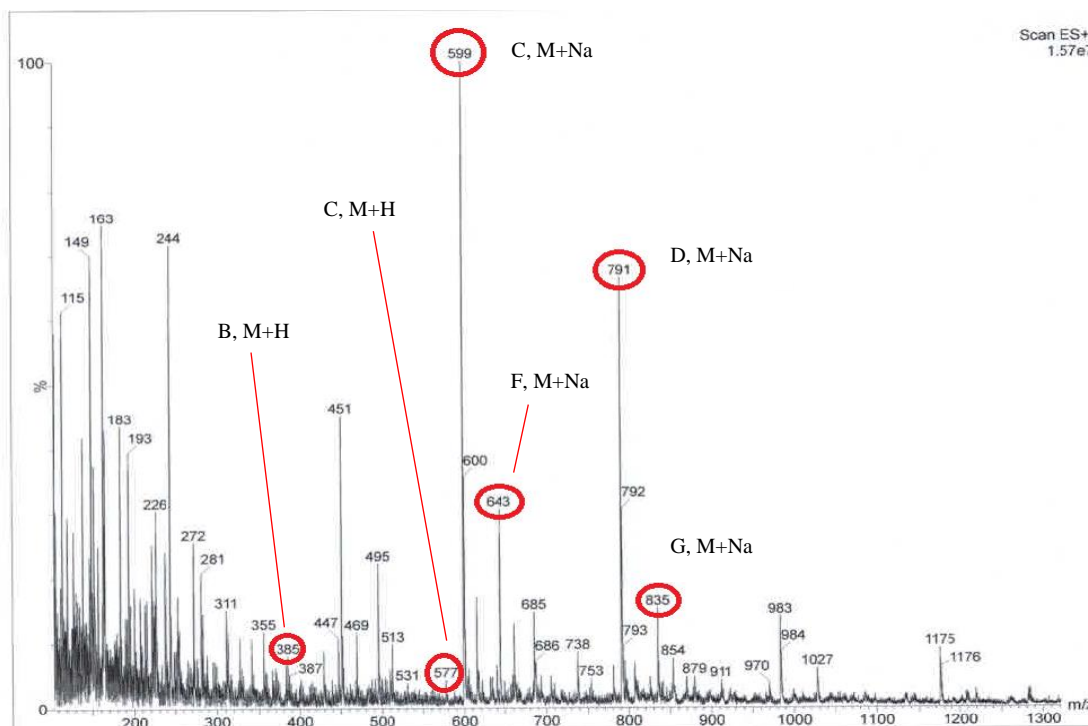


Figura 39 - Spettro di massa estratto PET

La presenza di molti picchi compatibili con le molecole ipotizzate è una prima conferma sulla natura oligomerica della patina bianca individuata sulla superficie dei vasetti.

- Analisi dell'estratto mediante risonanze magnetica nucleare (NMR):

L'estratto raccolto è stato inizialmente analizzato via $^1\text{H-NMR}$.

Dallo spettro riportato in figura 40 si osserva il pattern tipico dell'unità ripetente del polietilene-tereftalato, e degli oligomeri ciclici e lineari derivanti dalla frammentazione delle macromolecole di PET.

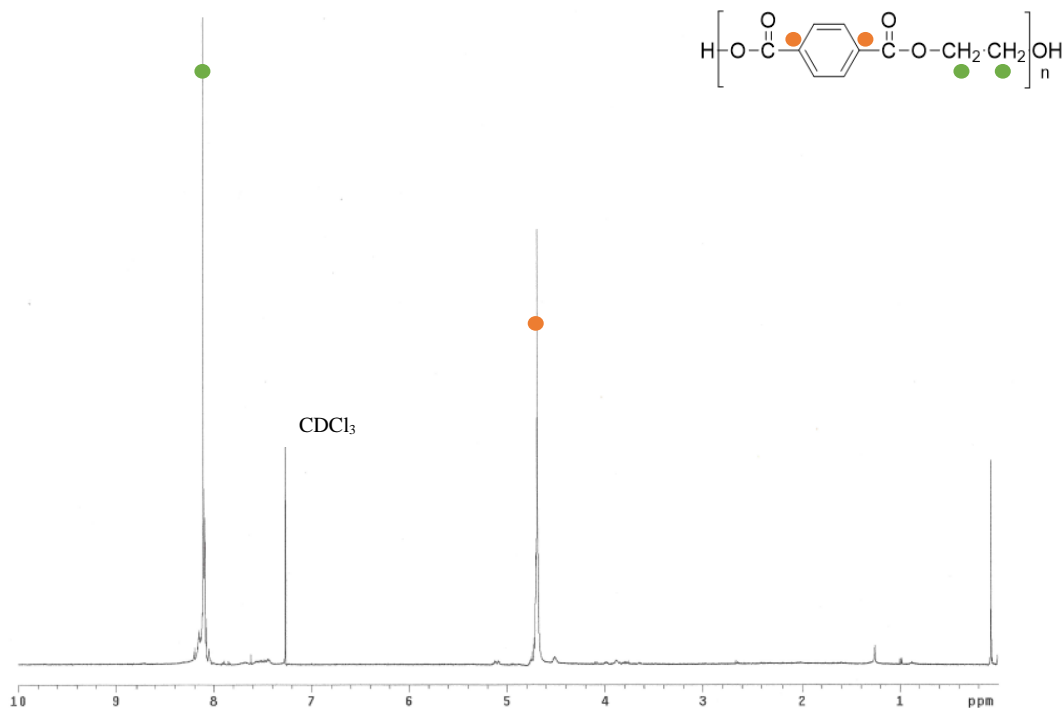


Figura 40 – Spettro $^1\text{H-NMR}$ estratto PET

In seguito all'analisi $^1\text{H-NMR}$ è stata eseguita anche un'analisi di tipo $^{13}\text{C-NMR}$, per ottenere il maggior numero possibile di informazioni, al fine di confermare o meno la natura delle specie presenti ipotizzate.

Osservando lo spettro $^{13}\text{C-NMR}$ riportato in figura 41, è possibile osservare nuovamente il pattern tipico per gli atomi di carbonio, delle unità ripetenti di PET o di oligomeri che possono formarsi da esso.

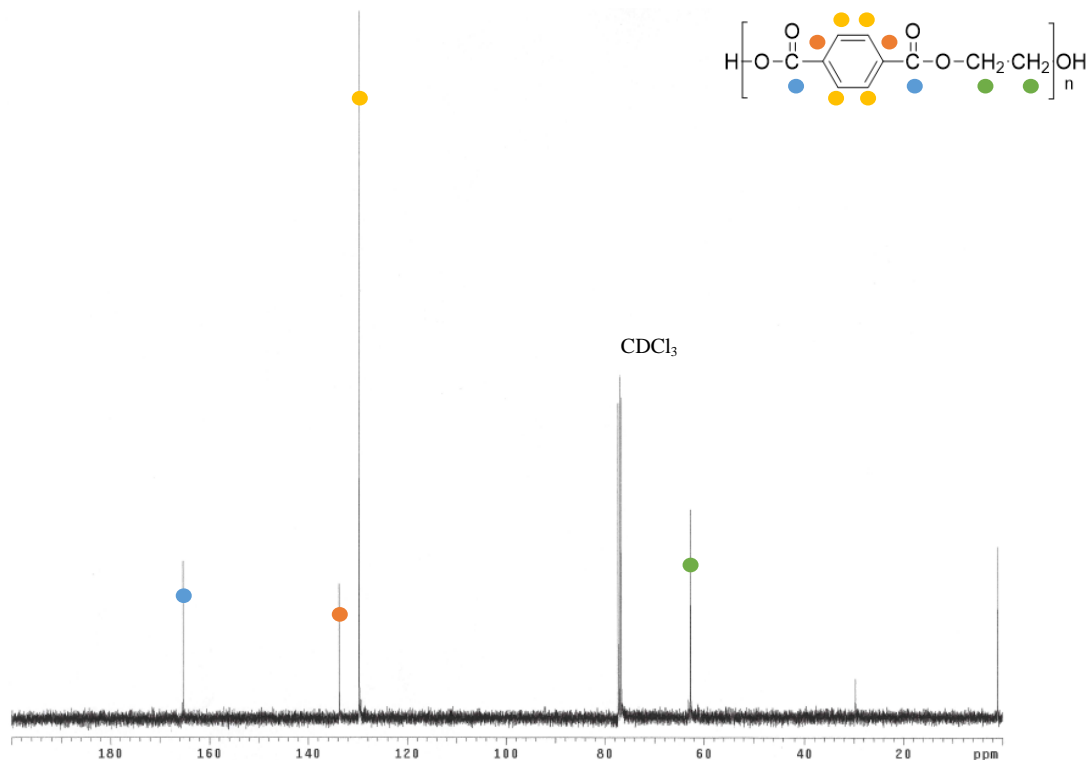


Figura 41 - Spettro ^{13}C -NMR estratto PET

Le evidenze raccolte in seguito ad analisi mediante spettrometria di massa e risonanza magnetica nucleare sembrano valorizzare le ipotesi sulla natura delle specie che compongono la patina bianca, e quindi principalmente oligomeri di tipo ciclico o lineare, dotati di struttura simile al PET e derivanti dal processo degradativo di quest'ultimo, indotto dal passaggio del laser.

3.2.4 Test di Migrazione delle sostanze a basso peso molecolare

L'individuazione dei prodotti di degradazione e la loro quantificazione è fondamentale per comprendere e valutare le tipologie di sostanze che possono originarsi dal passaggio del laser sui vasetti in polietilene-tereftalato; soprattutto quando il packaging in materiale plastico è destinato al contatto con alimenti, come in questo caso.

Attraverso i test di migrazione globale è possibile quantificare la quantità di sostanze migrate dal vasetto per yogurt verso il simulante alimentare.

Le prove di migrazione globale sono state eseguite seguendo le condizioni generali di analisi riportate nel regolamento (UE) 10/2011²⁸ e seguendo la procedura tecnica operativa, per la quantificazione della migrazione globale, riportata nella parte 9 della

normativa EN-1186:2002 “Metodi di prova per la migrazione globale in simulanti alimentari acquosi per riempimento dell’articolo”.³⁰

Per eseguire i test sono stati utilizzati due simulanti alimentari, come indicato nel regolamento (UE) 10/2011:

- Acido acetico 3% w/v

- Alcol etilico 50% v/v

I simulanti sono stati esposti a contatto con le sostanze che migrano dai vasetti in PET verso l’alimento per 10 giorni in condizioni termostate a 40 °C.

Oltre alle condizioni generali di analisi il regolamento (UE) 10/2011 fornisce anche un limite di migrazione globale (OML) pari a 10 mg/dm² di superficie di contatto tra simulante alimentare e alimento.

Al termine del test di migrazione è possibile determinare la quantità di sostanze migrate dal materiale verso il simulante alimentare, rispetto alla superficie di contatto materiale-simulante (M).

Per ogni simulante alimentare le analisi sono state condotte in triplo e il valore di M riportato in tabella 12 è un valore medio.

| Simulante | \bar{M} (mg/dm²) | Deviazione standard | Errore % |
|---------------------------|---|----------------------------|-----------------|
| EtOH | 1,56 | 1,4 | 88% |
| CH₃COOH | 1,89 | 0,9 | 47% |

Tabella 12 - Risultati migrazione globale

I valori di deviazione standard ed errore percentuale individuati risultano molto elevati, specialmente per il simulante alimentare EtOH, pertanto la quantità individuata di specie migrate (\bar{M}) potrebbe risultare poco affidabile.

È possibile però osservare i dati ottenuti in modo più diretto mediante il grafico riportato in figura 42.

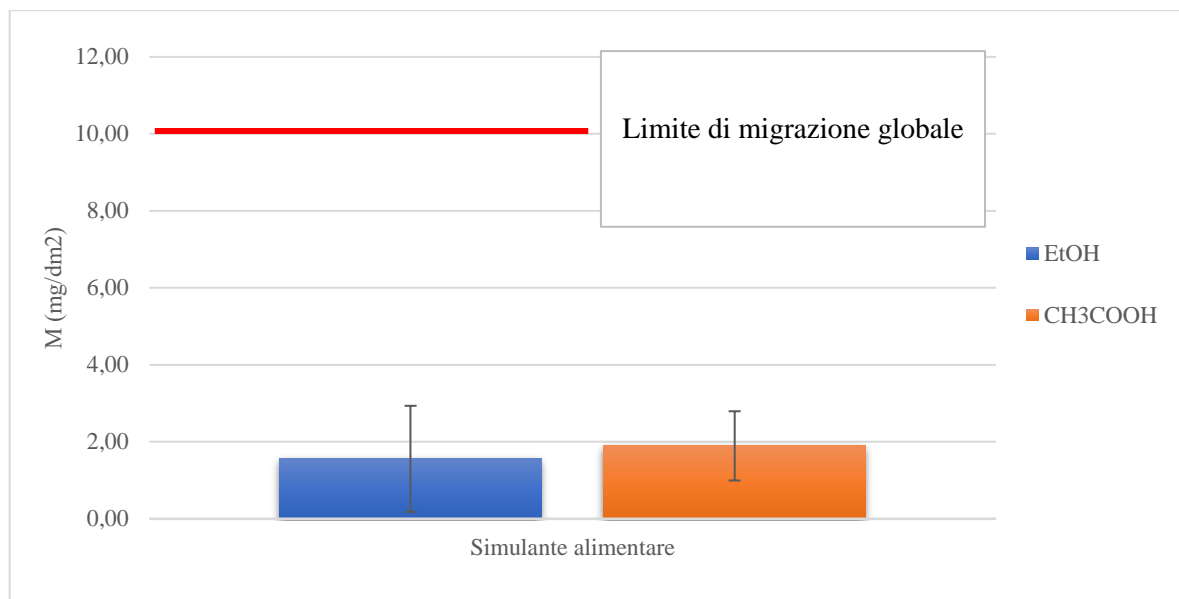


Figura 42 - Valori di \bar{M} simulanti alimentari e limite normativo

In grafico sono riportati i valori di \bar{M} ottenuti per entrambi i simulanti alimentari, con le rispettive bande di errore e nella parte superiore il limite di migrazione globale (OML).

Analizzando il grafico risulta chiaro che nonostante l'elevato errore associato ai risultati ottenuti, i valori di \bar{M} per entrambi i simulanti alimentari sarebbero, anche nell'eventualità più svantaggiosa, inferiori al limite OML.

Pertanto, è ragionevole considerare la quantità di specie migrate dal vasetto verso il simulante alimentare comunque inferiore al limite imposto dal regolamento precedentemente citato.

L'entità dell'errore sulle analisi effettuate può essere sicuramente imputabile ad alcune difficoltà riscontrare a livello operativo durante la prova, principalmente nella fase di pesata e nei passaggi atti al raggiungimento del peso costante dei campioni, a causa della bassa temperatura di essiccazione e dell'umidità atmosferica che potrebbe falsare le pesate.

4 CONCLUSIONI

Durante il lavoro di tirocinio sono state eseguite differenti tipologie di analisi al fine di caratterizzare diversi aspetti del processo di taglio e incisione mediante tecnologia laser su lastre di PET termoformato.

Sono state effettuate analisi dinamometriche al fine di studiare il comportamento meccanico del PET, con particolare attenzione alla rottura di tipo fragile, e di confrontarlo con quello del PS.

Dai dati raccolti emerge che i valori di carico e di energia assorbita da parte del provino per arrivare a rottura di tipo fragile per il PET e il PS siano confrontabili, in quanto, per ottenere questo tipo di rottura in provini in PET i valori di carico ed energia individuati sono rispettivamente: 9,03 N e 0,079 J, e quelli per il PS: 8,35 N e 0,077 J.

A causa della maggiore tenacità del PET rispetto al PS, per ottenere una rottura di tipo fragile, i provini in PET devono presentare una profondità di incisione maggiore di circa il 60% rispetto a quella sufficiente per i provini in PS.

Sono state effettuate analisi di viscosità e di spettroscopia infrarossa, per verificare la presenza di un effettivo processo degradativo innescato dal passaggio del laser sul materiale.

Dalle analisi di viscosità sono stati ricavati i valori di peso molecolare medio numerale (\overline{Mn}) per una lastra in PET vergine e per una soggetta a numerose incisioni laser. Il peso molecolare medio numerale varia da 34669 g/mol per la lastra vergine a 33162 g/mol per la lastra soggetta a processo di incisione.

La leggera diminuzione di \overline{Mn} può indicare la presenza di un processo degradativo, che porta alla rottura delle catene polimeriche.

La presenza di questo è stata confermata anche dalle analisi mediante spettroscopia infrarossa, mediante ATR-IR dove sono state studiate zone, a distanza decrescente dall'area di incisione.

Dagli spettri è possibile osservare, al diminuire della distanza tra la zona investigata e quella soggetta a processo di incisione laser, la comparsa di bande caratteristiche di specie carbossiliche di tipo acido, indicative del processo degradativo del PET.

Appurata la presenza di degradazione sono state effettuate analisi per la caratterizzazione dei prodotti da questa derivati. Come ampiamente discusso nell'introduzione del presente elaborato si ipotizza che appartengono a due principali classi, una costituita da oligomeri

del PET lineari e ciclici e una da prodotti a basso peso molecolare volatili. In seguito al passaggio del laser, infatti è possibile osservare la formazione di una patina bianca, non rimuovibile meccanicamente, sulla superficie del manufatto oltre che di fumi.

Eseguendo un'estrazione con CHCl_3 è stato possibile estrarre la patina, o almeno alcuni componenti di essa, ed analizzare l'estratto, mediante spettrometria di massa (ESI-MS) e risonanza magnetica nucleare ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$).

La prima ha evidenziato la presenza di segnali caratteristici di alcune specie oligomeriche lineari e cicliche caratteristiche del processo degradativo del PET, e quindi principalmente caratterizzate da una struttura molto simile a quella dell'unità ripetente del polimero.

La struttura delle specie presenti nell'estratto è stata confermata dalle analisi di risonanza magnetica nucleare, in quanto negli spettri è possibile osservare il pattern tipico dell'unità ripetente del PET.

Non è stato possibile caratterizzare invece la frazione volatile dei prodotti di degradazione; i fumi generati dal passaggio del laser sul manufatto, sono stati campionati attraverso *vial* da analizzare mediante gascromatografia in spazio di testa, cartucce per il termodesorbimento e radielli, ma le analisi condotte sul contenuto dei rispettivi sistemi di campionamento non ha restituito risultati attendibili.

Sono stati condotti inoltre test di migrazione globale sui vasetti per yogurt in PET, precedentemente sottoposti a processo di taglio e incisione laser, per la quantificazione di specie migranti che possono trasferirsi dal materiale verso l'alimento.

Nonostante le percentuali di errore importanti associate ai risultati individuati, per entrambi i simulanti alimentari è possibile affermare che la quantità di specie migrate dai vasetti in PET siano inferiori ai limiti imposti dalla legge.

La mancata caratterizzazione delle specie appartenenti alla frazione leggera dei prodotti di degradazione, nelle condizioni operative utilizzate, non ci ha permesso di proseguire i test di migrazione con la valutazione della migrazione specifica.

In conclusione, è possibile affermare, per le evidenze raccolte dalle analisi che sono state eseguite, che il PET si presta bene ad essere utilizzato per la fabbricazione di vasetti per yogurt, in quanto, è stato possibile individuare le condizioni necessarie per ottenere una rottura di tipo fragile e perché i risultati dei test di migrazione globale rientrano nelle specifiche richieste dalla normativa vigente.

Una caratterizzazione più approfondita delle specie derivanti dal processo di degradazione, con particolare attenzione alla frazione leggera, sarà oggetto di studi futuri.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 ANALISI DINAMOMETRICHE

Uno dei passaggi fondamentali che possono portare all'implementazione della tecnologia di taglio e incisione laser del PET nel processo di produzione di vasetti per yogurt è verificare che la rottura che avviene sul residuo di materiale inciso, se soggetto ad uno sforzo sufficiente, sia di tipo fragile.

Per studiare la tipologia di rottura caratteristica del materiale inciso, sono state eseguite delle prove dinamometriche.

I *tests* al dinamometro sono stati condotti seguendo la procedura riportata nella norma ASTM D7264M.4200.

Generalmente le prove *three-point bending* servono per la determinazione delle proprietà meccaniche a flessione del materiale, come il modulo, lo sforzo a rottura e la deformazione. La prova viene condotta tramite un dinamometro predisponendo un provino del materiale di interesse su di un supporto che fornisce due punti di appoggio al provino, equidistanti dal punto di applicazione del carico, il quale viene applicato in posizione centrale con l'ausilio di una punta metallica (figura 43).

Lo strumento utilizzato è un INSTRON 3366 che permette di eseguire le prove in modalità *three-point bending*. Esso è costituito da una traversa mobile, una cella di carico da 500 N, collegata ad una punta metallica, che si muove con una velocità di 10 mm/min. I punti di appoggio per i provini utilizzati distano 33 mm nelle prove di confronto tra PET e PS e 76 mm nelle prove volte alla determinazione dell'energia necessaria per ottenere rottura fragile nel provino inciso.

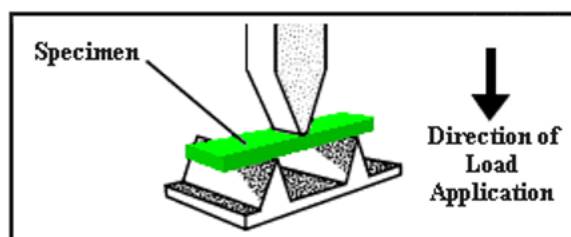


Figura 43 - Schema prova three-point bending e dimensioni provino

Lo studio della tipologia di rottura e le prove di *three-point bending* sono stati condotti nel tentativo di ricreare l'azione, da parte del consumatore, di separare due vasetti di yogurt consecutivi di un formato multiplo: due vasetti consecutivi, divisi da un'incisione, possono essere separati eseguendo una flessione, causando la concentrazione degli sforzi nella banda di materiale a spessore minore, quella incisa, e inducendo la rottura nella medesima (figura 44).



Figura 44 - Forza flettente vasetti per yogurt in PET

Ricreare questo particolare scenario è stato possibile posizionando sul supporto il provino inciso, con l'incisione rivolta verso l'alto e centrata rispetto alla punta metallica (figura 45).



Figura 45 - Posizione provino durante prova *three-point bending*

5.1.1 Confronto incisione laser PET vs incisione meccanica PS

L'utilizzo della tecnologia di taglio e incisione laser, in sostituzione a quella meccanica, permette con il polietilene-tereftalato di ottenere rottura fragile localizzata nella zona soggetta ad incisione.

In riferimento al presente elaborato e al fine ultimo che ne deriva, cioè la sostituzione del PS con il PET nella produzione di vasetti per yogurt, risulta particolarmente interessante la possibilità di eseguire un confronto tra la rottura fragile caratteristica dei provini in PET e quella dei provini in PS.

Il confronto tra polietilene-tereftalato e polistirene è stato eseguito tramite prove al dinamometro, in modalità *three-point bending* e anche in questo caso però i *tests* sono stati condotti nel tentativo di simulare la rottura fragile indotta dal consumatore in due vasetti adiacenti, applicando uno sforzo di flessione sui due vasetti collegati.

Per lo studio della tipologia di rottura mediante dinamometro, in primo luogo, sono stati preparati tre provini in PET con lunghezza 40 mm e larghezza circa 12 mm, incisi con una velocità di passaggio laser di 75 m/min.

Sono stati preparati altri tre provini con lunghezza di 40 mm, larghezza 19 mm circa, sia di PET che di PS

In questo caso i provini in PET sono stati incisi con una velocità di passaggio del laser di 42 m/min, quelli in PS invece sono stati ottenuti prelevando e modificando la sezione incisa fra due vasetti per yogurt in PS, al fine di ottenere dei provini confrontabili con quelli in PET.

Ogni provino è stato quindi osservato tramite un microscopio ottico a luce polarizzata Zeiss ZEN core con ingrandimento 40x, per determinare lo spessore di materiale residuo al processo di incisione (figure 46 e 47).

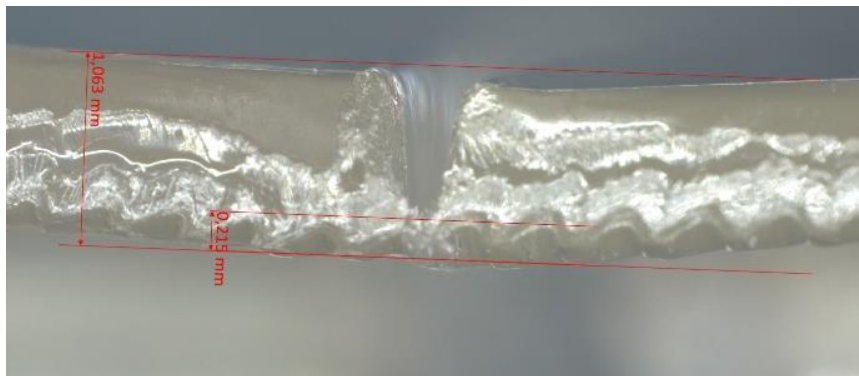


Figura 46 - Residuo incisione PET

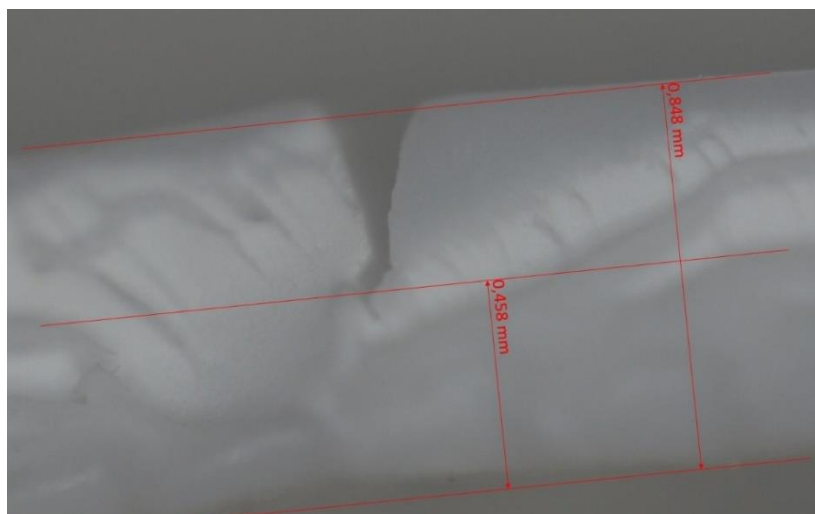


Figura 47 - Residuo incisione PS

Determinato lo spessore, ogni provino è stato analizzato al dinamometro, usando il medesimo metodo utilizzato per i test di *three-point bending*.

I dati morfologici dei provini e quelli raccolti durante i *tests* sono poi stati elaborati per il confronto tra i tre *sets* di provini.

5.1.2 Energia necessaria per ottenere rottura fragile in provini in PET rispetto allo spessore residuo e confronto col il PS.

Per valutare il contributo energetico necessario per ottenere deformazione e/o rottura fragile in provini in PET o in PS in relazione allo spessore di materiale residuo, sono stati preparati undici *sets* di provini.

- Provino non inciso
- Incisione eseguita alla velocità di 100 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 75 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 72 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 68 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 56 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 47 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 45 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 44 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 43 m/min
- Incisione eseguita alla velocità di 42 m/min
- Incisione meccanica su provini derivanti da campioni commerciali in PS

Le diverse velocità di passaggio del laser hanno portato a diverse profondità di incisione e di conseguenza diversi spessori di materiale residuo, nella zona incisa.

Per ogni velocità di passaggio del laser sono stati analizzati tre provini con lunghezza 80 mm e larghezza 20 mm circa.

Oltre ai provini in PET differenziati per le velocità di passaggio del laser, sono stati analizzati quattro provini in PS con larghezza variabile dai 13 ai 18 mm e lunghezza 40 mm.

Ogni provino è stato quindi osservato tramite un microscopio ottico a luce polarizzata Zeiss ZEN core con ingrandimento 40x, per determinare lo spessore di materiale residuo al processo di incisione (figure 48, 49, 50 e 51).

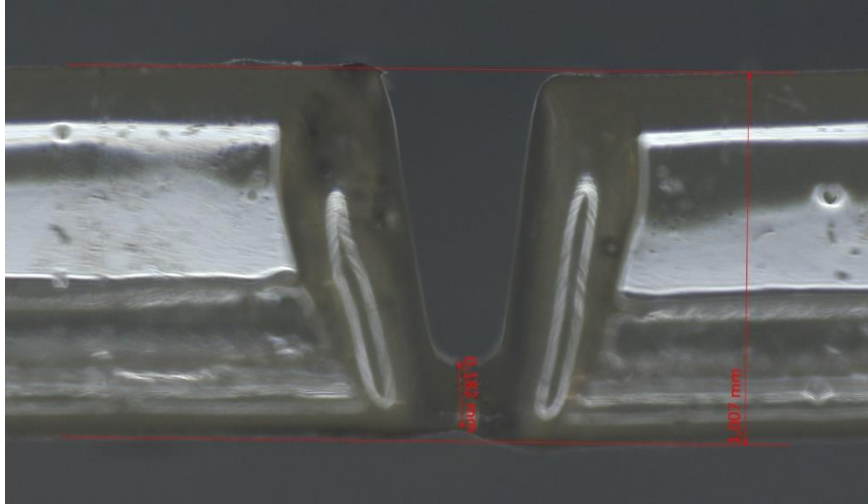


Figura 48 - Residuo incisione velocità 44 m/min

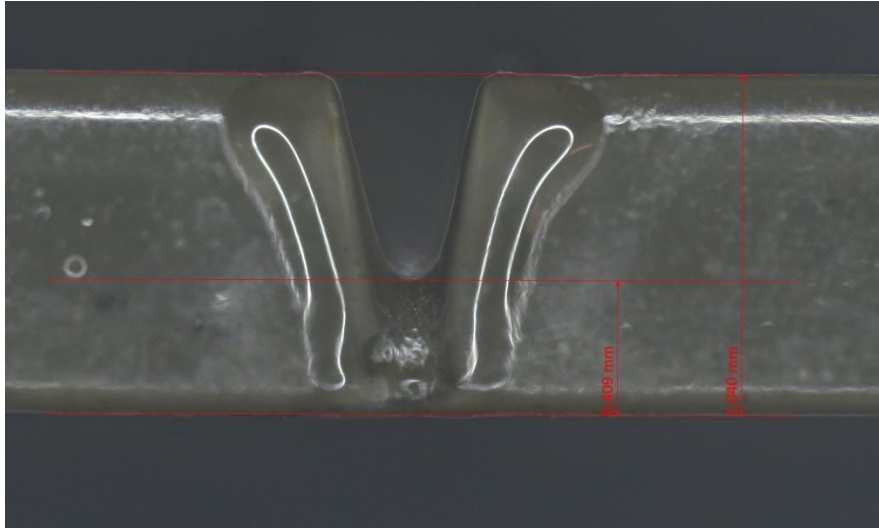


Figura 49 - Residuo incisione velocità 56 m/mi

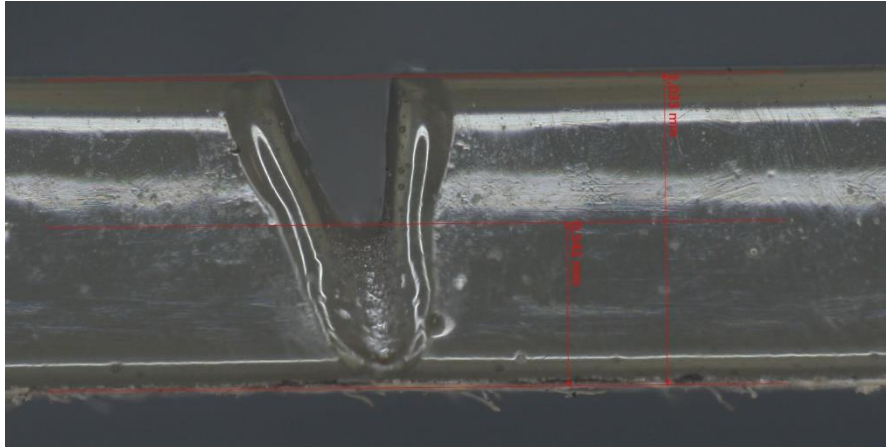


Figura 50 - Residuo incisione velocità 75 m/min

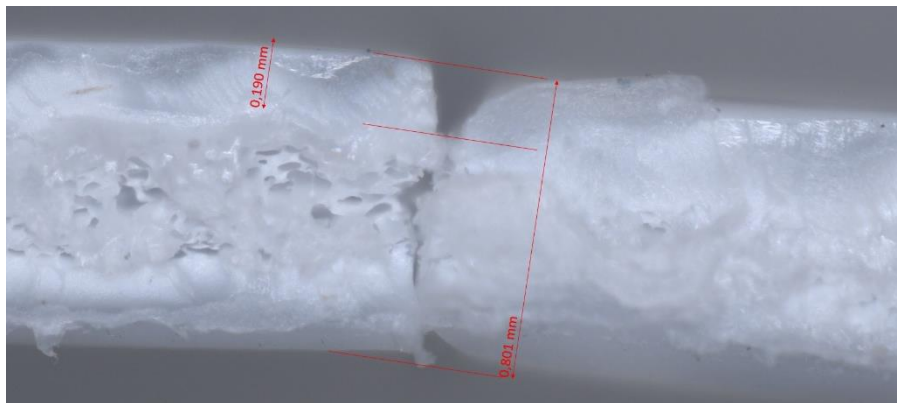


Figura 51 - Residuo incisione PS

Determinato lo spessore, ogni provino è stato analizzato al dinamometro, attraverso il medesimo metodo utilizzato per i test di *three-point bending*.

I valori di energia raccolti durante le prove e gli spessori osservati sono stati poi utilizzati per il confronto tra i *sets* di provini.

5.2 CARATTERIZZAZIONE PRODOTTI DI DEGRADAZIONE

Le informazioni raccolte dalla ricerca bibliografica hanno permesso di ipotizzare due grandi classi di prodotti di degradazione: prodotti pesanti e volatili.¹⁹

Il passaggio del fascio laser sulla superficie del PET termoformato induce degradazione su quest'ultimo con formazione di fumi e di un deposito solido di colore bianco sulla superficie del materiale e sulle pareti della camera di sparo.

Inizialmente, per ottenere una prima indicazione sull'effettiva presenza di un processo degradativo innescato dal passaggio del laser sul materiale, sono stati condotti dei test di viscosità intrinseca (IV) e degli studi sulla superficie del materiale, precisamente, tramite spettroscopia infrarossa, al fine di osservare le effettive differenze tra i campioni prima e dopo il trattamento, per individuare i segnali dei prodotti di degradazione presenti.

In seguito alle analisi di spettroscopia infrarossa sono state valutate le tecniche di campionamento della patina bianca presente sul materiale, dovuta al passaggio del laser. Il campionamento tentato inizialmente per rimozione meccanica con spatola non è andato a buon fine, a causa della consistenza della polvere stessa e dell'elevato grado di adesione delle particelle solide alla superficie del vasetto.

È stata quindi tentata la rimozione della patina dalla superficie del vasetto mediante dissoluzione.

L'attività di *screening* di solventi idonei è stata eseguita con l'obiettivo di individuare un solvente in grado di sciogliere la patina ma non il PET, in quanto depositandosi sulla superficie dei vasetti è difficile da rimuovere meccanicamente. Si ipotizza che tale patina sia composta da prodotti pesanti e più in particolare, oligomeri del PET, i quali in funzione delle caratteristiche possedute sono molto probabilmente solubili negli stessi solventi che solubilizzano il PET. La miscela ¼ di acido trifluoroacetico e cloroformio, ad esempio, con elevata probabilità scioglie la patina, ma anche il PET.

I test di dissoluzione, quindi, sono stati eseguiti immergendo alcuni pezzi di vasetto con depositi di patina in dimetilsolfossido (DMSO), tetraidrofurano (THF) e cloroformio (CHCl₃).

Dalle evidenze raccolte con i vari solventi è stato deciso di proseguire l'attività di campionamento della patina superficiale mediante estrazione con CHCl₃, utilizzando un estrattore *Soxhlet*.

5.2.1.1 Viscosità intrinseca

La misura della viscosità di una soluzione diluita di polimero in funzione della sua concentrazione viene effettuata mediante viscosimetri a capillare del tipo "Ubbelohde" (figura 52).



Figura 52 - Viscosimetro a capillare Ubbelohde

La viscosità intrinseca (IV) è calcolata su soluzioni a concentrazione di ca 0.5 g/dL di PET misurando il tempo necessario per far fluire un certo volume di soluzione attraverso un capillare di vetro di un viscosimetro Ubbelohde a $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Il tempo di scorrimento è determinato dal passaggio della soluzione da due menischi, posti a livelli definiti, mediante due fotocellule oppure in modo manuale.

Le analisi per la determinazione della viscosità intrinseca (IV), sono state eseguite su una lastra di PET vergine e su una lastra di PET soggetta a trecento incisioni, eseguite alla velocità di passaggio del laser di 42 m/min e distanti tra loro di 1 mm. La preparazione di un campione con tante incisioni ravvicinate deriva dalla necessità di analizzare un campione soggetto al processo di incisione su una percentuale importante della superficie esposta, così da poterlo considerare interamente inciso.

Al fine di semplificare la solubilizzazione dei campioni nella miscela solvente, le lastre di PET sono state prima macinate e poi poste ad essiccare, per evitare l'assorbimento della umidità atmosferica.

Ad essiccamento terminato 0,250 g di lastra vergine macinata e 0,250 g di lastra incisa macinata sono stati prelevati e posti all'interno di due matracci distinti da 50 mL per iniziare la fase di solubilizzazione del polimero. Ai matracci sono stati aggiunti circa 40 mL di una miscela solvente 60/40 w/w fenolo/tetracloroetano.

I matracci contenenti polimero e solvente sono stati quindi posti all'interno di un bagnomaria, agitando di tanto in tanto, fino a completa solubilizzazione del residuo

polimerico. Ottenuta la solubilizzazione del polimero, sono stati fatti raffreddare fino a temperatura ambiente e portati a volume con altro solvente.

L'analisi viene eseguita all'interno di un bagno termostato a 30°C e si compone di due parti: la prima parte consiste nella misurazione del tempo di scorrimento della miscela solvente all'interno del capillare (t_0); la misura è stata ripetuta cinque volte.

La seconda parte consiste nella misurazione del tempo di scorrimento con le soluzioni di polimero che dovranno essere limpide prima di poter essere analizzate, anche in questo caso la misura è stata ripetuta cinque volte.

Qualsiasi soluzione, prima di essere inserita all'interno del capillare viene soggetta a filtrazione, se una parte del polimero non fosse totalmente disciolta causerebbe un errore in difetto nella stima della viscosità intrinseca.

I dati raccolti ad analisi terminata sono stati elaborati e la viscosità intrinseca è stata determinata utilizzando la formula di Billmeyer:³¹

$$IV_{0,5\%}^{30^{\circ}C} = \frac{\ln \eta_r}{C}$$

dove

$IV_{0,5\%}^{30^{\circ}C}$: viscosità intrinseca a 30°C e concentrazione della soluzione polimerica 0,5 g/dL

η_r : viscosità relativa ($\eta_r = t/t_0$)

t : tempo di scorrimento soluzione polimerica (s)

t_0 : tempo di scorrimento miscela solvente (s)

C : concentrazione soluzione polimerica (g/dL)

5.2.1.2 ATR-IR

Sono state eseguite analisi in riflettanza totale attenuata (ATR-IR) su una lastra di PET vergine e su una lastra che ha subito il passaggio del laser ad una velocità tale da effettuare un taglio passante sul materiale; le analisi sono state effettuate a 0,5 mm e a 2 mm dal taglio passante, con acquisizione degli spettri nell'intervallo 4000 – 700 cm^{-1} .

Le analisi sono state effettuate utilizzando il microscopio infrarosso Thermo Scientific™ Nicolet™ iN™10 in modalità riflettanza e con l'utilizzo del detector raffreddato con azoto liquido.

Gli spettri registrati per i vari campioni sono stati quindi confrontati tra loro.

5.2.2 Estrazione con solvente mediante estrattore Soxhlet

L'estrattore *Soxhlet* è costituito da tre parti fondamentali: un pallone (1), l'estrattore vero e proprio (2) e il condensatore (3) (figura 53).

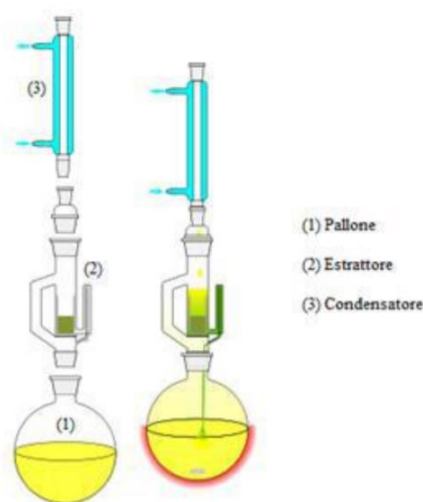


Figura 53 - Estrattore Soxhlet

Il materiale solido che deve subire il processo di estrazione viene collocato all'interno di un ditale, generalmente costituito da carta filtrante pressata permeabile al solvente utilizzato e posto all'interno dell'estrattore.

L'estrattore è costituito da una camera centrale, dove alloggia il ditale contenente il solido di interesse, da un raccordo laterale che permette ai vapori del solvente di passare dal pallone al condensatore e da un sifone che mette in collegamento la camera centrale dell'estrattore con il pallone.

Operativamente il ciclo estraente è composto da due *steps* principali:

- I vapori del solvente, portato ad ebollizione nel pallone, tramite una camicia o un bagno riscaldante, salgono fino al condensatore passando dal raccordo laterale, dove condensano e ricadendo nella camera centrale di estrazione, incontrano il materiale solido di interesse, attraversano il ditale ed estraggono i soluti.
- Quando il livello del liquido (contenente i soluti e il solvente) aumenta fino a sfiorare l'ansa superiore del sifone, questo viene risucchiato nel pallone e il solvente risulta nuovamente a disposizione per iniziare un nuovo ciclo.

Questa particolare tecnica permette di non utilizzare quantità troppo grandi di solvente e di eseguire l'estrazione con porzioni sempre fresche di solvente, in quanto i soluti vengono concentrati nel pallone.

Sono state condotte due estrazioni, nelle medesime condizioni: una sul corpo del vasetto (escludendo testa e fondo), ridotto in pezzi di piccole dimensioni tramite forbici e inserito all'interno del ditale e una su una lastrina sottoposta a trecento incisioni, distanti 1 mm ed eseguite alla velocità di 42 m/min.

Le estrazioni sono state condotte per 6 ore, utilizzando 130 mL di CHCl_3 .

La soluzione estraente contenente i soluti è stata poi evaporata con l'aiuto di un evaporatore rotante e caratterizzata mediante spettroscopia di massa e NMR.

Caratterizzazione

- Spettrometria di massa:

La tecnica utilizzata (ESI-MS) per analizzare l'estratto permette di osservare i segnali degli ioni $\text{M}+\text{H}$ e $\text{M}+\text{Na}$ relativi alle molecole presenti.

Lo strumento utilizzato è un Waters micromass ZQ 4000 a infusione diretta, utilizzando metanolo come solvente.

ESI-MS (m/z): 193 [A, $\text{M}+\text{H}$]; 233 [J, $\text{M}+\text{Na}$]; 237 [I, $\text{M}+\text{H}$]; 341 [H, $\text{M}+\text{H}$]; 385 [B, $\text{M}+\text{H}$]; 403 [K, $\text{M}+\text{H}$]; 429 [E, $\text{M}+\text{H}$]; 577 [C, $\text{M}+\text{H}$]; 599 [C, $\text{M}+\text{Na}$]; 643 [F, $\text{M}+\text{Na}$]; 791 [D, $\text{M}+\text{Na}$]; 835 [G, $\text{M}+\text{Na}$].

- Risonanza magnetica nucleare:

L'estratto raccolto è stato analizzato tramite ^1H -NMR e ^{13}C -NMR, utilizzando uno strumento Varian Gemini 400 operante a 400 MHz.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.05 (s, 4H, Aromatici), 4.70 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 165.7 (CO), 133.8 ($\text{C}_{\text{quaternari aromatici}}$), 130 ($\text{CH}_{\text{aromatici}}$), 63.0 (CH_2).

5.3 TEST DI MIGRAZIONE GLOBALE

I test di migrazione globale sono stati condotti utilizzando i simulanti alimentari e le condizioni di contatto riportate nel regolamento (UE) 10/2011.

Nel caso del prodotto alimentare yogurt, i simulanti alimentari indicati dal regolamento ed utilizzati nel presente elaborato sono:

- Acido acetico 3% w/v (può essere omesso se $\text{pH} > 4,5$)
- Alcol etilico 50% v/v

I simulanti sono stati esposti a contatto con le sostanze che migrano dai vasetti in PET verso l'alimento per 10 giorni in condizioni termostate a 40 °C; queste sono condizioni accelerate per rappresentare le peggiori condizioni di utilizzo del vasetto contenente lo yogurt, in modo tale da favorire il processo di migrazione verso l'alimento.

Alle condizioni generali di analisi, riportate nel regolamento, è stata affiancata la procedura tecnica operativa, per la quantificazione della migrazione globale, riportata nella parte 9 della normativa EN-1186:2002 – metodi di prova per la migrazione globale in simulanti alimentari acquosi per riempimento dell'articolo.

Per ogni simulante alimentare sono stati preparati tre campioni e tre bianchi, ognuno dal volume di 200 mL.

Nel caso dei campioni, il simulante alimentare è stato inserito all'interno del vasetto di yogurt sigillato, tramite una pipetta graduata, eseguendo un'incisione sulla pellicola posta sulla parte superiore del vasetto, sull'incisione è stato posto un vetrino copri-oggetto ed è stato sigillato con nastro adesivo.

I bianchi invece sono stati preparati inserendo il simulante alimentare all'interno di beute da 250-300 mL.

I campioni ed i bianchi sono stati posti in stufa a 40°C per 10 giorni.

Passati i 10 giorni sono stati prelevati sia i bianchi che i campioni, il quale contenuto è stato evaporato:

- 40-50 mL di simulante contenuto nel vasetto (o nella beuta del bianco) sono stati trasferiti in un becher, precedentemente portato a peso costante (il condizionamento è avvenuto in stufa a 105-110 °C per 30 minuti, e ripetuto fino ad avere una differenza di peso tra 2 pesate consecutive di 0,5 mg).
- Il becher è stato posto su una piastra riscaldante per favorire l'evaporazione del simulante, e una volta evaporato quasi completamente, è stato trasferito all'interno

del becher il resto del simulante presente nel vasetto (o nella beuta del bianco), con successivo lavaggio del vasetto (o della beuta del bianco) con due aliquote da 10 mL di simulante non utilizzato.

- L'evaporazione del simulante è stata portata avanti fino a quasi completa evaporazione.
- Il becher è stato quindi trasferito all'interno di una stufa a 105-110°C per 30 minuti e, dopo essere stato portato a temperatura ambiente in essiccatore, è stato pesato; il passaggio in stufa e la pesata sono stati ripetuti fino ad avere differenze di peso di 0,5 mg tra 2 pesate consecutive.

I passaggi descritti sono stati eseguiti per ogni bianco e vasetto, per ogni simulante alimentare.

Utilizzando le informazioni sulle dimensioni del vasetto è stata infine determinata l'area di contatto tra il vasetto e l'alimento posto al proprio interno.³⁰

Per la migrazione globale nel regolamento (UE) 10/2011 è riportato un limite: 10 mg/dm², calcolato attraverso la seguente formula²⁸:

$$M = \frac{(\Delta_{campiono} - \Delta_{bianco}) \cdot 1000}{Superficie\ vasetto}$$

dove

M: migrazione globale (mg/dm²)

$\Delta_{campiono}$: differenza di peso tra becher + residuo (sostanze migrate) e tara becher

Δ_{bianco} : differenza di peso tra becher + residuo (sostanze migrate) e tara becher

6 BIBLIOGRAFIA

- ¹ https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf
- ² <https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy-brochure.pdf?fbclid=IwAR0DZiRW0ID-YWv54b8e9gyTA56-T6d0sYVExPlhcR6D3DFFhrKJiliHJ2g>
- ³ K. Kaiser, M. Schmid, M. Schlummer; Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review; *Rec.* **3**, 1 (2018).
- ⁴ https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts_2019_14102019.pdf
- ⁵ Tesi laurea magistrale E. Rotante “Formulazione di blend a base di acido polilattico e *biochar* per la termoformatura di imballaggi alimentari” (2014-2015)
- ⁶ <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Polystyrene.html>
- ⁷ M. Camerani, Manuale sulle materie plastiche, Sacmi s.c., (2007)
- ⁸ <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1c41e50c2e324e00b0c4e419ca780304>
- ⁹ P. Weikotz, C. Schade; *kunststoffe*; **4**, 55 (2006)
- ¹⁰ Tesi di laurea magistrale P. Cugliari “Determinazione del miglior sistema di dosaggio per diverse tipologie di fluidi alimentari confezionati in macchine FormFill&Seal” (2018-2019)
- ¹¹ A. Rahimi, J.M García; Chemical recycling of waste plastics for new materials production; *Nat. Rev. Chem.* **1**, 46 (2017)
- ¹² M. Camerani, Manuale su PET e le sue preforme, Sacmi s.c., (2008)
- ¹³ <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a696bdcdf6f41dd98f8eec3599eaa20>
- ¹⁴ Wikipedia - https://it.wikipedia.org/wiki/Inversione_di_popolazione
- ¹⁵ Wikipedia - <https://it.wikipedia.org/wiki/Laser>
- ¹⁶ P. Patel, P. Gohil, S. Rajpurohit; Laser Machining of Polymer Matrix Composites: Scope, Limitation and Application; *IJETT* **4**, 6 (2013)
- ¹⁷ D. Vasiga, Dr. Channakaiah; A review of Carbon Dioxide Laser on Polymers; *IJETT* **4**, 3 (2015)
- ¹⁸ M. Dadsetan, H. Mirzadehb, N. Sharifi; Effect of CO₂ laser radiation on the surface properties of polyethylene terephthalate; *Rad. Phys. Chem.*; **56** 597 (1999)
- ¹⁹ L. Turnbull a, J.J Liggat, W.A. MacDonald; Thermal degradation chemistry of poly(ethylene naphthalate) – a study by thermal volatilization analysis
- ²⁰ F. Al-Azzawi; Degradation studies on recycled polyethylene terephthalate; *Pol. Sc. Eng.* **3**, 29 (2010)
- ²¹ L. K. Naft-Ali, X. Colin, A. Bergeret; Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion; *Pol. Deg. Stab.*; **96**, 236 (2011)
- ²² R. F. Cozzens, R. B. Fox; Infrared Laser Ablation of Polymers; *Pol. Eng. sc.*; **18**, 11 (1978)
- ²³ N. Dimitrov, L K. Krehula, A. P. Sirocic, Z. Hrnjak-Murgic.; Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography; *Pol. Deg. Stab.* **98**, 972 (2013)
- ²⁴ H.A. Lecomte, J.J. Liggat; Degradation mechanism of diethylene glycol units in a terephthalate polymer; *Pol. Deg. Stab.*; **91**, 681 (2006)

²⁵ W. Romao, M. F. Franco, Y.E. Corilo, M. N. Eberlin, M. A. S Spinacé, M. A. De Paoli; Pol(ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms; *Pol. Deg. Stab.* **94**, 1849 (2009)

²⁶ <https://www.restek.com/pdfs/radiello-manual.pdf>

²⁷ Regolamento (CE) N. 1935/2004 del parlamento europeo e del consiglio del 27 ottobre 2004

²⁸ Regolamento (UE) N. 10/2011 della commissione del 14 gennaio 2011

²⁹ N.B. Sanches, M. L. Dias, E. B. A. V. Pacheco; Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET); *Pol. Test.* **24**, 688 (2005)

³⁰ Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics – Part 9: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by article filling, BS EN 1186-9:2002

³¹ Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly (Ethylene-Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer