

[www.lifemuscles.eu](http://www.lifemuscles.eu) | [info@lifemuscles.eu](mailto:info@lifemuscles.eu)



# Life MUSCLES

Circular innovation to protect the sea



BENEFICIARIO COORDINATORE



BENEFICIARI ASSOCIATI



Ittica Del Giudice  
SOCIETÀ A RESPONSABILITÀ LIMITATA

Mitilicoltori Associati  
SOCIETÀ COOPERATIVA

## Abstract

To reduce the dispersion into the sea of PP socks used for mussel farming and make this sector more sustainable from a circular economy perspective, an extensive mechanical, thermal and spectroscopic characterization of virgin PP and recovered PP was carried out. Preliminary results have demonstrated the possible mechanical recycling of PP from used socks for the production of new products to be used in the same supply chain or other production sectors.

## Introduzione

La mitilicoltura è generalmente considerata un'attività pienamente ecosostenibile. In realtà, in questo settore, la dispersione in mare, per cause naturali o per abbandono volontario, delle calze in plastica (PP), utilizzate per l'allevamento dei mitili rappresenta un discreto impatto ambientale che alimenta sia il beach che il marine litter. Allo scopo di verificare il possibile riciclo delle calze in PP, ROM Plastica ha effettuato un preliminare riciclo meccanico di tali calze ottenuto triturando prima il materiale proveniente dalle calze usate (macinazione), rimuovendo successivamente i contaminanti organici, mediante lavaggio con acqua a pressione, successiva centrifugazione ed essiccamento dei materiali. I campioni ottenuti nelle diverse fasi sono stati poi caratterizzati dall'unità UNIROMA mediante tecniche spettroscopiche, termiche e meccaniche al fine di verificare se le caratteristiche finali del materiale proveniente da riciclo fossero simili al polimero vergine.

Poiché la produzione di nuove calze, o comunque il riprocessamento del PP per ottenere nuovi prodotti, prevede il trattamento del polimero ad una temperatura di 200°C in un estrusore, seguita dalla sua granulazione per l'utilizzo in nuove produzioni, i campioni testati per definire le proprietà meccaniche del PP riciclato sono stati ottenuti da UNIROMA a T intorno ai 220 °C. Infatti, durante la lavorazione il PP, a causa della presenza di carboni terziari lungo la catena polimerica e delle forze chimico-fisiche in gioco durante l'estrusione, potrebbe subire una degradazione termo-meccanica e termo-ossidativa che ne comprometterebbe l'integrità strutturale e quindi le sue proprietà finali. Per valutare la degradazione del polimero dovuta a trattamenti termo-meccanici, sono state effettuate sia misure spettroscopiche (FTIR) che termiche (TGA). Infatti, durante il ciclo di vita del materiale, in questo caso sotto forma di calza, o durante la lavorazione meccanica relativa al riciclo, si possono formare una varietà di molecole contenenti gruppi ossigenati. La formazione di questi gruppi viene considerata un efficace indicatore del grado di ossidazione di polimeri olefinici. L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata effettuata per confermare la possibile degradazione del materiale causata da fenomeni ossidativi e stress meccanici (presenza di differenti temperature di degradazione (Td) per il materiale vergine, per il materiale riciclato e per il materiale riestruso). Infine, sono state analizzate le proprietà meccaniche, in termini di test sforzo-deformazione, del PP riciclato e confrontate con quelle del materiale vergine. Le prove meccaniche sono state effettuate su campioni di PP vergine e riciclato realizzati nella tipica forma a "osso di cane" (dumbbell shaped) seguendo la procedura ASTM D638 TYPE V. Poiché la prova di trazione fornisce una misura della

capacità di un materiale di resistere a forze che tendono a separarlo e di determinare quanto il materiale si allunga prima di rompersi, tali test sono stati eseguiti anche al fine di sviluppare un metodo per standardizzare le misurazioni sul materiale sotto forma di calza.

### **Azione B.3.1 Characterization of recycled PP and BP**

Characterisation of recycled PP and BP: mechanical properties (stress-strain, Young's modulus, yield strength and maximum tensile strength); degradation control (FTIR analysis, thermal analysis, elemental analysis, etc.). A comparison will be made with virgin PP material and virgin BP.

### **Azioni svolte per raggiungere la Milestone**

La prima parte dell'azione B.3.1 è stata incentrata sulla caratterizzazione preliminare dei campioni di PP forniti da ROM Plastica. Nello specifico i campioni analizzati, con i rispettivi acronimi, sono riportati in Figura 1.0 dell'allegato. Al fine di valutare l'effetto di trattamenti termici e meccanici relativi sia alla produzione delle retine che al loro riciclo, tutti i materiali sono stati sottoposti ad analisi spettroscopica (FTIR-ATR), termogravimetrica (TGA) e delle proprietà meccaniche.

Gli spettri infrarossi hanno consentito di valutare la presenza di eventuali differenze negli assorbimenti dei campioni analizzati correlate alla prima lavorazione del PP, passaggio dal PP commerciale (denominato PP PELLETS) al PP calza (denominato PP RETINA). Gli spettri sono riportati in Figura 1.1 dell'allegato. In particolare, nello spettro del PP PELLETS, rispetto a quello del PP RETINA, è stato osservato un aumento dell'intensità delle bande nella zona tra 3600 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , probabilmente dovuto ad additivi presenti nel PP commerciale necessari per il processo di estrusione.

Osservando lo spettro del PP riciclato contenente ancora il materiale organico adesivo (denominato RETINA MACINATA SPORCA) è stato possibile notare nuovi assorbimenti correlati proprio alla componente organica. Infatti, come può essere osservato nella Figura 1.2 dell'allegato, risultavano evidenti dei picchi relativi agli stretching sia di gruppi -OH ed -NH<sub>2</sub>, nella zona centrata tra 3600 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , che di gruppi C=O carbonilici o ammidici, intorno a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , tutti assorbimenti tipici della componente proteica altamente presente nel bisso. Inoltre, era anche evidente un aumento degli assorbimenti nella zona intorno a 1000  $\text{cm}^{-1}$  imputabile alla presenza di carbonati. Al fine di valutare l'efficacia del processo di lavaggio, con acqua a pressione, nel rimuovere la componente organica (lavaggio effettuato per tempi differenti, 5 e 30 minuti) del materiale RETINA MACINATA SPORCA, sono stati confrontati gli spettri dei due campioni (RETINA MACINATA LAVATA 5 MIN e RETINA MACINATA LAVATA 30 MIN) con lo spettro del PP RETINA (Figura 1.3 dell'allegato). Dalla diminuzione dei picchi relativi alla componente organica, all'aumentare del tempo di lavaggio, si è potuto verificare come 30 minuti di lavaggio fossero sufficienti a rimuovere totalmente la componente organica. Infatti, in questo caso è stato possibile osservare nuovamente gli assorbimenti tipici del PP RETINA.

Al fine di valutare l'effetto dei trattamenti termici e meccanici sulla stabilità del PP i materiali ottenuti da ROM Plastica sono stati sottoposti anche ad analisi termogravimetrica (TGA). In particolare, i campioni sono stati sottoposti ad una rampa di temperatura, da 30 a 500 °C, con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min e mantenuti sotto flusso di azoto. Tale analisi ha evidenziato nel caso del PP RETINA, rispetto al PP PELLETS, una notevole diminuzione della temperatura di degradazione ( $T_d$ ) imputabile alla formazione di radicali durante la fase di ottenimento delle calze che andavano a diminuire la lunghezza di catena comportando una perdita di stabilità (Figura 1.4 dell'allegato). In accordo con quanto evidenziato in precedenza, il campione RETINA MACINATA presentava un'ulteriore diminuzione della  $T_d$  dovuta all'ulteriore processo meccanico e termico a cui essa è stata sottoposta (Figura 1.5 dell'allegato). Nel caso della matrice sporca (RETINA MACINATA SPORCA) è stato, invece, osservato un aumento della  $T_d$  dovuto alla presenza della componente organica che favoriva l'adesione fra le catene del PP, stabilizzando la matrice. Con le fasi di lavaggio, tuttavia, la  $T_d$  tornava a diminuire, tendendo a quella del PP RETINA MACINATA, confermando quindi sia l'efficacia della fase di lavaggio che il ripristino delle proprietà del PP. Il discreto errore nella determinazione della  $T_d$  dei materiali lavati è stato imputato all'elevata disomogeneità dei campioni.

Per valutare gli effetti dei trattamenti termici e meccanici sulla resistenza del PP, tutti i campioni sono stati sottoposti a misure in trazione (misure stress-strain). Poiché i materiali erano sotto forma di pellet o macinati, essi sono stati sottoposti a un processo di termopressa al fine di consentire l'ottenimento di provini (forma ad "osso di cane") secondo la norma ASTM D638 TYPE V (Figura 1.6 dell'allegato). A tale scopo, i campioni sono stati sottoposti ad una pressione di una tonnellata e mantenuti a 220 °C per 2 minuti. Una volta ottenuti i film, questi sono stati fustellati per ottenere i provini idonei alle misure. Le misure stress-strain sono state effettuate utilizzando un apparato INSTRON 4502 con cella di carico di 2kN e una velocità di deformazione di 10 mm/min. Tale analisi ha consentito di ricavare parametri importanti come il modulo elastico (GPa), l'elongazione a rottura (%) e lo stress a rottura (MPa). In Figura 1.7 dell'allegato sono riportate le curve, sforzo-deformazione, dei campioni PP PELLETS e PP RETINA. A conferma dell'effetto dei trattamenti termici e meccanici sulle proprietà fisiche dei materiali, il PP PELLETS presentava una resistenza meccanica maggiore rispetto al PP RETINA. Il campione RETINA MACINATA (Figura 1.8 dell'allegato), invece, ha mostrato un aumento del modulo elastico del materiale, confrontabile con quella del PP PELLETS. Probabilmente, l'ulteriore trattamento meccanico e termico effettuato con la termopressa sul campione ha favorito la coesione tra le catene stabilizzando la struttura del materiale, aumentandone la resistenza. La presenza invece della componente organica nel campione RETINA MACINATA SPORCA tendeva a far diminuire il modulo elastico e soprattutto elongazione (%) rappresentando un punto di debolezza all'interno del provino. Anche questo tipo di misure, comunque, ha dimostrato che la fase di lavaggio risultava efficace nell'eliminare completamente la componente organica. Infatti, per entrambi i campioni RETINA MACINATA LAVATA 5 MIN che

RETINA MACINATA LAVATA 10 MIN è stato evidenziato un aumento del modulo elastico, simile come valore a quello della RETINA MACINATA (Figura 1.8 dell'allegato).

Per verificare se i processi termici e meccanici, a cui sono stati sottoposti i materiali per la realizzazione dei provini ad "osso di cane", avessero inficiato le proprietà fisiche dei materiali stessi, è stata effettuata una analisi termogravimetrica su pezzi di campioni ottenuti dopo la termoformatura con pressa. È stato possibile osservare, nel confronto tra i due campioni di PP (PELLETS e RETINA), solo una discreta diminuzione della  $T_d$  per il campione sotto forma di pellet (vedere Figura 1.9 dell'allegato). Tale fenomeno è stato imputato al fatto che, nel caso del campione PP RETINA, il materiale, durante la realizzazione della calza, ha subito una discreta orientazione che non è stata totalmente distrutta con la fase di termoformatura con pressa. Il trattamento termico del PP PELLETS, invece, ha portato, probabilmente, all'ulteriore eliminazione degli additivi. Infine, nel caso dei campioni macinati (RETINA MACINATA, RETINA MACINATA SPORCA e RETINA MACINATA LAVATA 5 e 30 min), riportati in Figura 1.10, si è potuto osservare un generale aumento della  $T_d$  in seguito al trattamento in termopressa. Probabilmente, l'applicazione di una pressione di una tonnellata oltre che del trattamento termico andava ad aumentare la coesione tra le catene polimeriche causando di conseguenza un aumento della stabilità termica.

### Conclusioni e prossime azioni

Le caratterizzazioni preliminari svolte hanno quindi consentito di confermare che i trattamenti termici e meccanici incidono ma in misura non rilevante per il riuso del PP nella stessa filiera. Infatti, la macinazione e il lavaggio per 30 min sembrano essere in grado di ripristinare le proprietà del PP necessarie per la produzione di nuove calze.

Le prossime azioni da svolgere verteranno sul ripetere lo stesso tipo di caratterizzazione fisica, fin qui effettuata, su calze in PP usate e trattate nell'impianto progettato, nonché di valutare le proprietà meccaniche su calze realizzate con il PP riciclato per andarle a confrontare con quelle realizzate con PP vergine. A tale scopo, risulta necessario sviluppare una procedura che consenta di misurare le proprietà meccaniche direttamente sulle calze in PP, vergine o riciclato, e non su campioni ottenuti per termocompressione in modo da fornire direttamente al produttore una metodologia standardizzata ed evitare fenomeni di degradazione derivanti da trattamenti fisici necessari alla realizzazione dei provini.

# LIFE MUSCLES

Circular innovation to protect  
the sea

Clarissa Ciarlantini, Iolanda Francolini,  
Antonella Piozzi

Dipartimento di Chimica, La Sapienza  
Università di Roma, Piazzale Aldo Moro  
5, 00185 Rome, Italy

Email: [Clarissa.ciarlantini@uniroma1.it](mailto:Clarissa.ciarlantini@uniroma1.it)



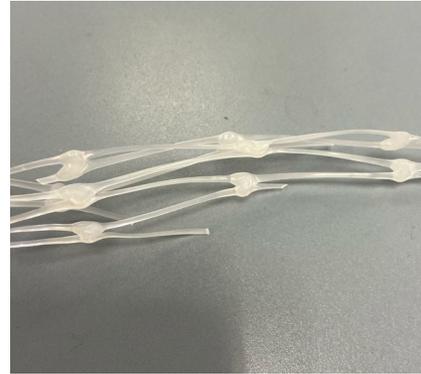
**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA



# CAMPIONI provenienti da ROM PLASTICA srl



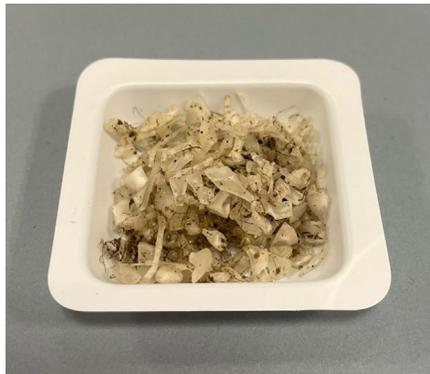
PP PELLETS



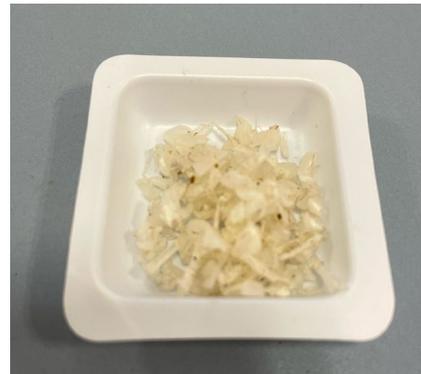
PP RETINA



RETINA MACINATA



RETINA MACINATA  
SPORCA



RETINA MACINATA  
LAVATA 5 MINUTI



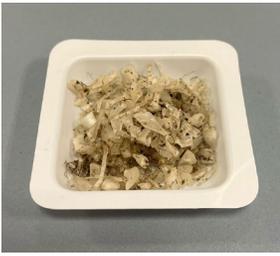
RETINA MACINATA  
LAVATA 30 MINUTI

Caratterizzazioni:

- Analisi FT-IR
- Analisi termogravimetrica (TGA)
- Prove meccaniche

Figura 1.0. Foto e rispettivo acronimo dei campioni trattati

# ANALISI FT-IR



— Abs (u.a.)

**RETINA MACINATA SPORCA**

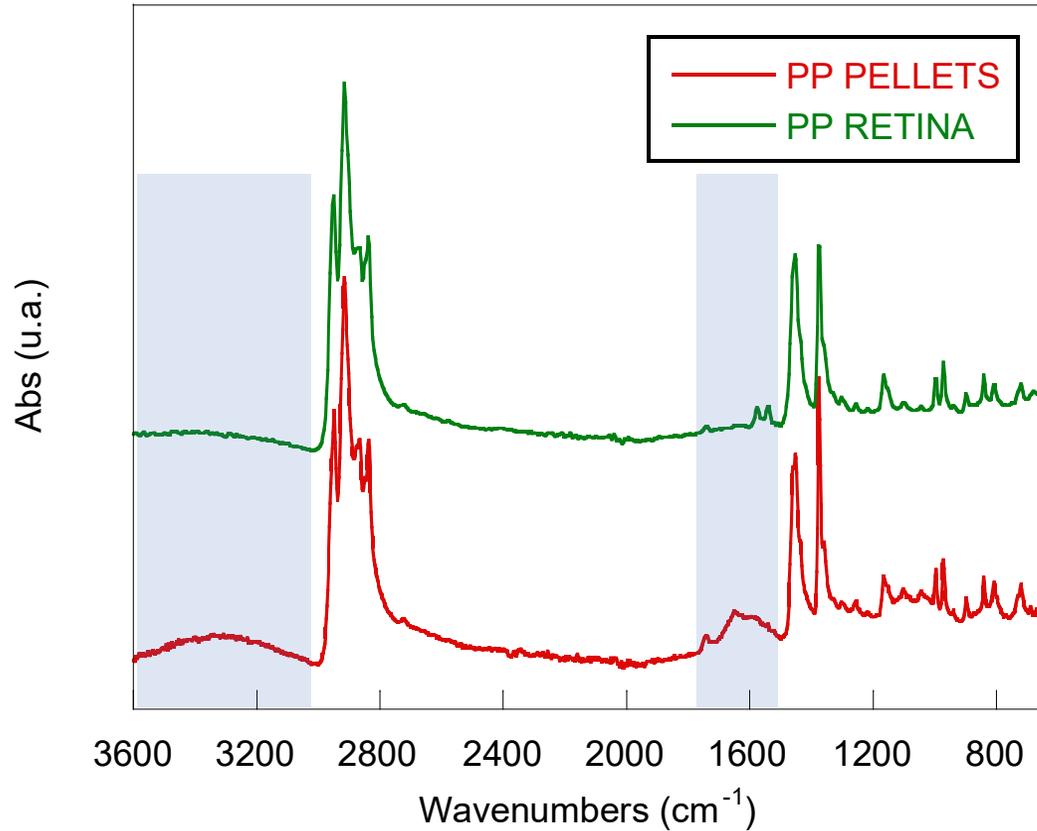


Figura 1.1. Spettri FT-IR del PP PELLETS a confronto con PP RETINA.

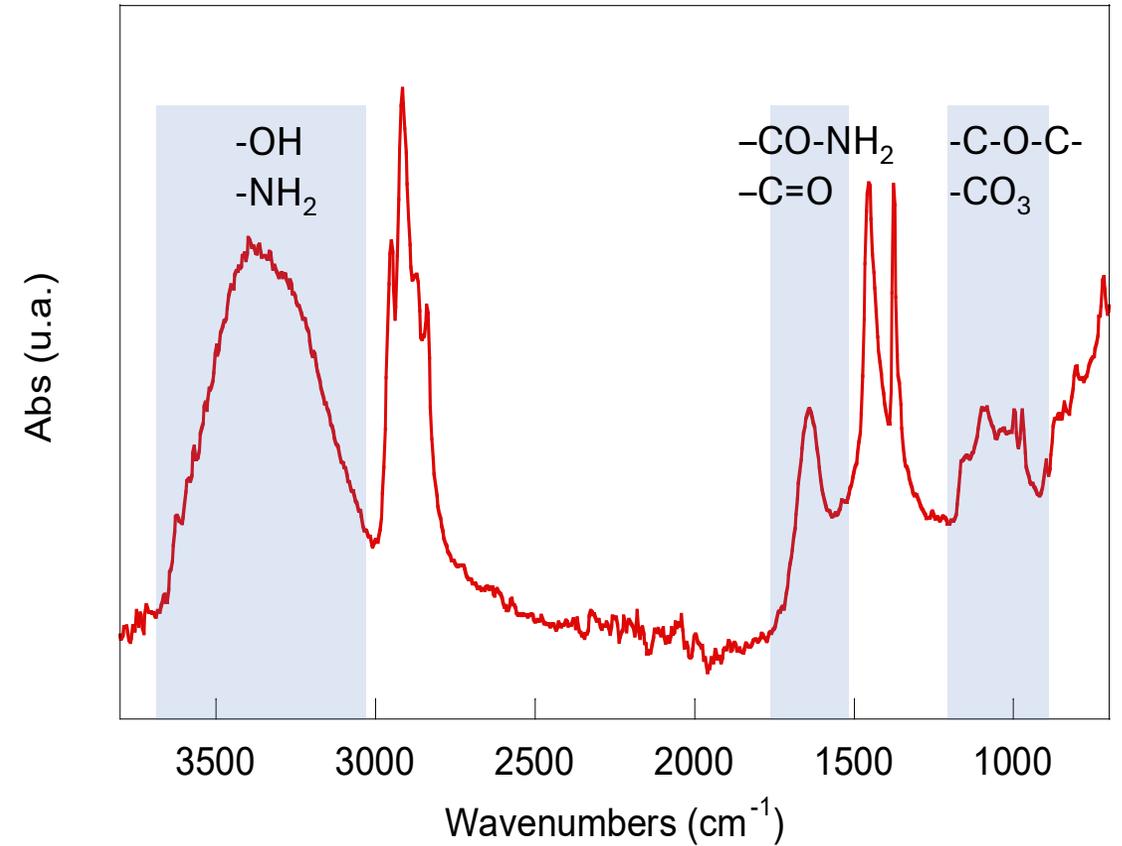


Figura 1.2. Spettri FT-IR della RETINA SPORCA MACINATA.

# ANALISI FT-IR

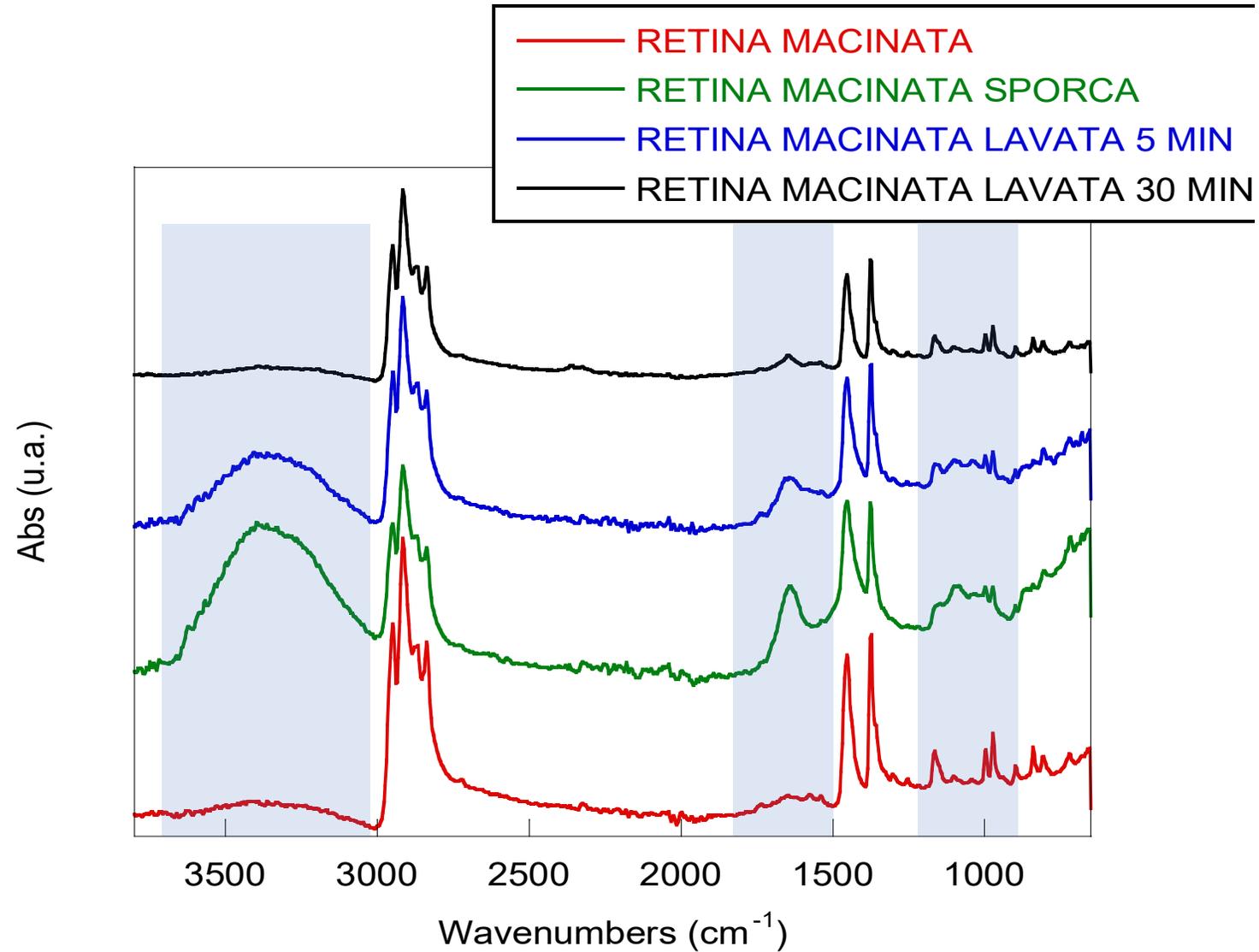
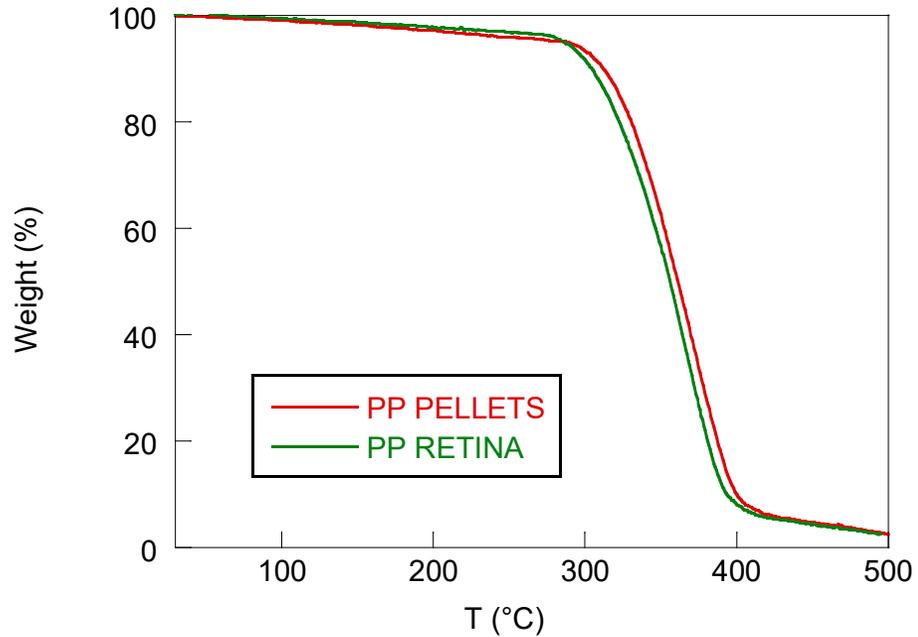


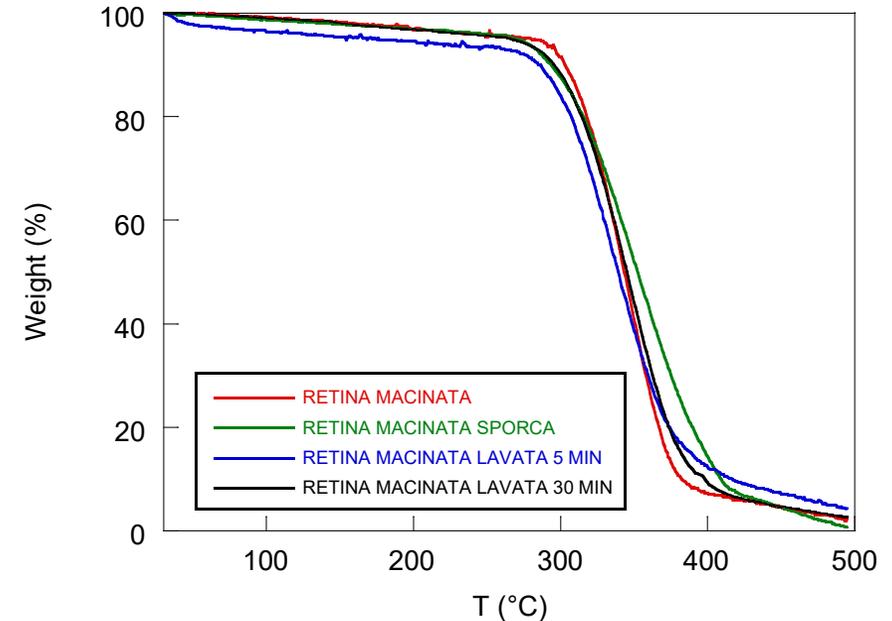
Figura 1.3. Spettri FT-IR delle retine macinate, sporche e sottoposte a lavaggio per 5 e 30 minuti.

# ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)



Campione	$T_d$ (°C)
PP PELLETS	$375 \pm 2$
PP RETINA	$362 \pm 1$

Figura 1.4. Curve termogravimetriche del PP PELLETS E PP RETINA e rispettive temperature di degradazione ( $T_d$  (°C)).



Campione	$T_d$ (°C)
RETINA MACINATA	$346 \pm 2$
RETINA MACINATA SPORCA	$356 \pm 2$
RETINA MACINATA LAVATA 5 MIN	$350 \pm 10$
RETINA MACINATA LAVATA 30 MIN	$351 \pm 6$

Figura 1.5. Curve termogravimetriche delle retine macinate, sporche e sottoposte a lavaggio per 5 e 30 minuti e rispettive temperature di degradazione ( $T_d$  (°C)).

# PROVE MECCANICHE "OSSO DI CANE"

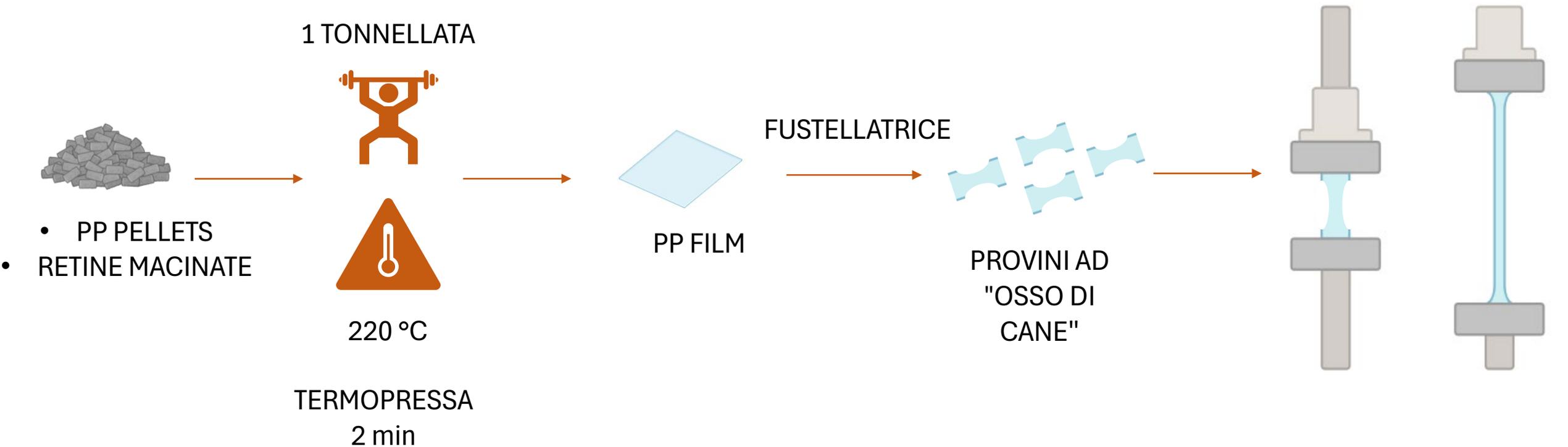
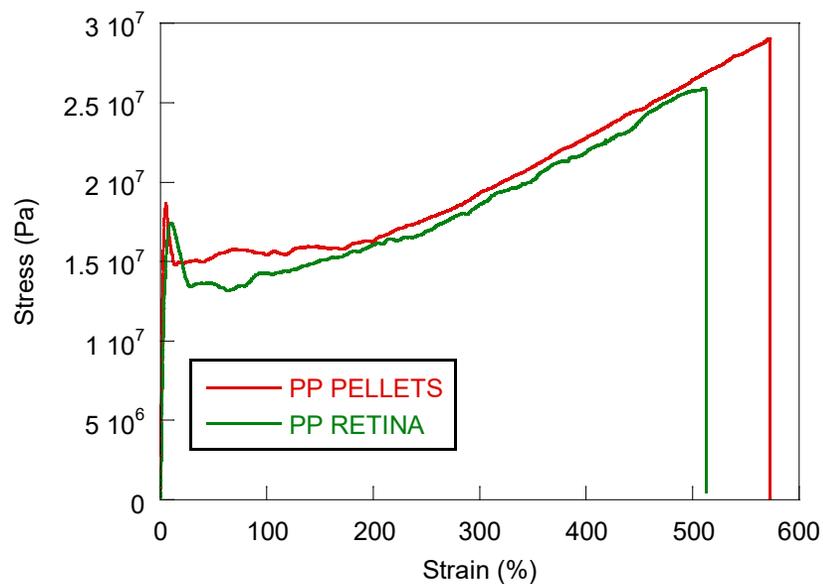


Figura 1.6. Schema della preparazione dei provini ad «osso di cane».

Condizioni esperimento:

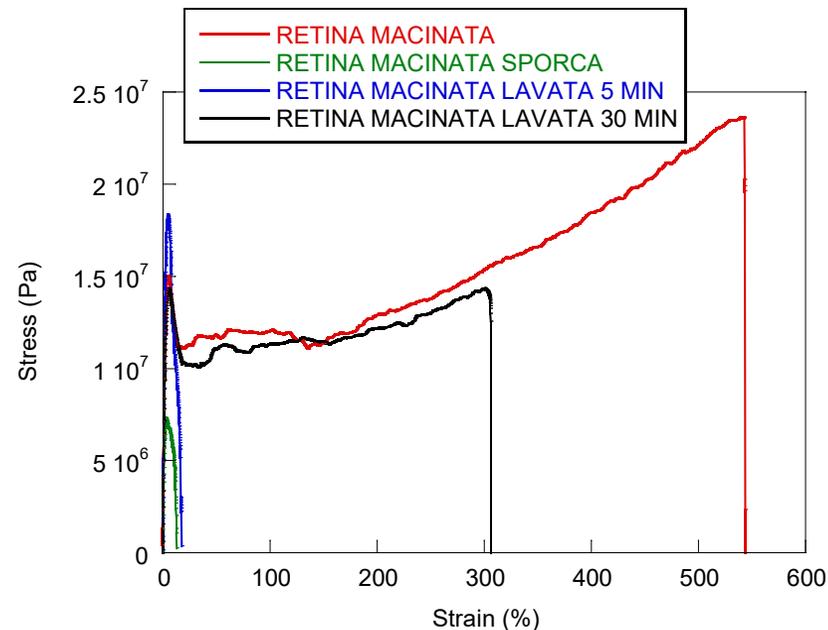
- 2 kN
- ASTM D638 TYPE V
- 10 mm/min

# PROVE MECCANICHE OSSO DI CANE



Campione	Modulo elastico (GPa)	Elongazione (%)	Stress a rottura (MPa)
PP PELLETS	0.760±0.035	543±55	27±2
PP RETINA	0.477±0.049	589±74	28±5

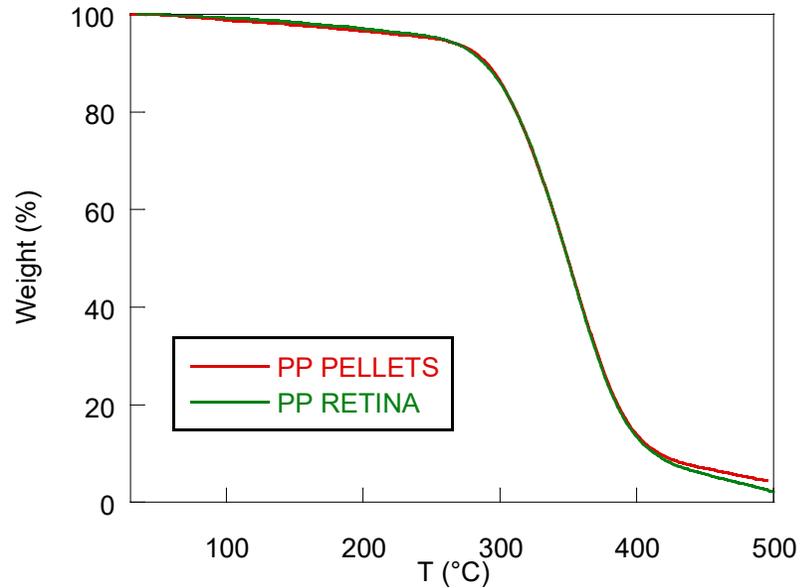
Figura 1.7. Curve Stress-Strain del PP PELLETS e PP RETINA e rispettivi valori del modulo elastico (GPa), Elongazione (%) e Stress a rottura (MPa).



Campione	Modulo elastico (GPa)	Elongazione (%)	Stress a rottura (MPa)
RETINA MACINATA	0.758±0.069	567±48	26±3
RETINA MACINATA SPORCA	0.547±0.029	17±8	10±2
RETINA MACINATA LAVATA 5 MIN	0.748±0.076	23±10	17±2
RETINA MACINATA LAVATA 30 MIN	0.697±0.058	364±90	17±6

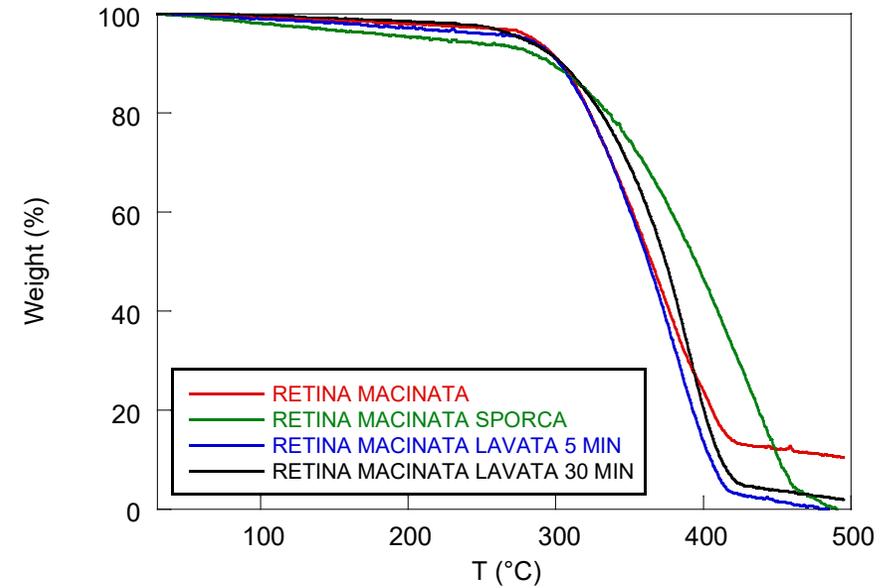
Figura 1.8. Curve Stress-Strain delle retine macinate, sporche e sottoposte a lavaggio per 5 e 30 minuti e rispettivi valori del modulo elastico (GPa), Elongazione (%) e Stress a rottura (MPa).

# ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)



Campione	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C) (POST TERMOPRESSA)
PP PELLETS	$375 \pm 2$	$353 \pm 1$
PP RETINA	$362 \pm 1$	$360 \pm 2$

Figura 1.9. Curve termogravimetriche del PP PELLETS E PP RETINA in seguito al processo di termopressa e rispettive temperature di degradazione ( $T_d$  (°C)).



Campione	$T_d$ (°C)	$T_d$ (°C) (POST TERMOPRESSA)
RETINA MACINATA	$346 \pm 2$	$368 \pm 2$
RETINA MACINATA SPORCA	$356 \pm 2$	$393 \pm 3$
RETINA MACINATA LAVATA 5 MIN	$350 \pm 10$	$381 \pm 6$
RETINA MACINATA LAVATA 30 MIN	$351 \pm 6$	$390 \pm 3$

Figura 1.10. Curve termogravimetriche delle retine macinate, sporche e sottoposte a lavaggio per 5 e 30 minuti in seguito al processo di termopressa e rispettive temperature di degradazione ( $T_d$  (°C)).