

ECOdesign e riciclo di DPI in una filiera industriale circolare

EcoDPI



Presentazione dei Risultati del primo periodo di attività

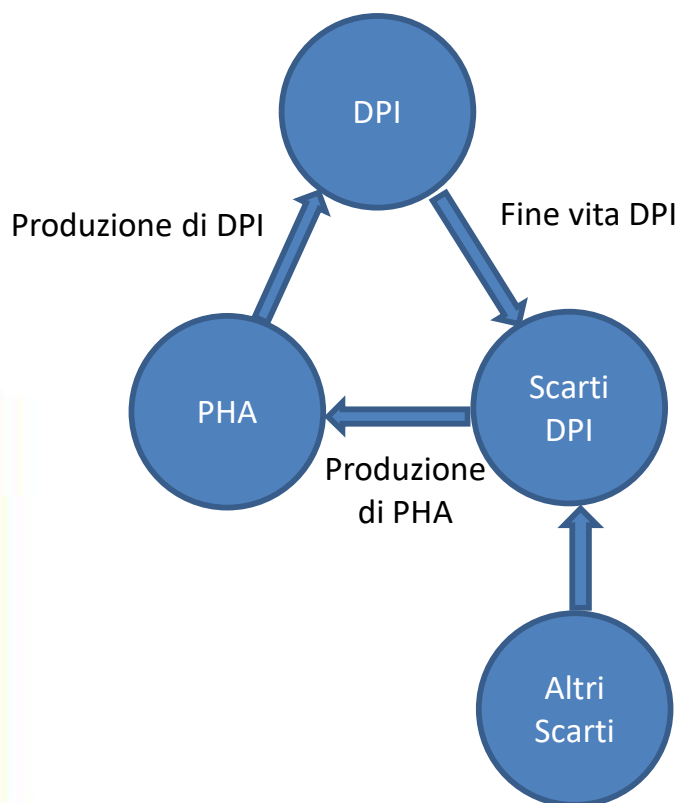
WP-RI-2: Biopolimeri per materiali riciclabili

A cura di: PhD Jesús E. Rodríguez G. (Innoven)

Obiettivi di WP-RI-2: Biopolimeri per materiali riciclabili

La produzione di poli-idrossi-alcanoati (PHA) da sostanze di scarto e rifiuti organici in scala di laboratorio e pilota per la produzione, con tecniche additive, di DPI in materiale bio-degradabile.

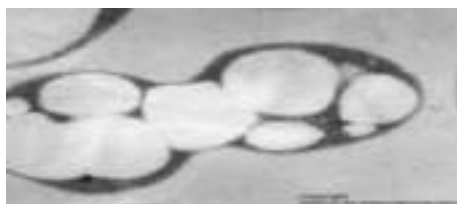
*L'obiettivo viene perseguito studiando le **fasi chiave di una potenziale filiera circolare per la produzione di tali dispositivi**, focalizzando l'attenzione sui seguenti obiettivi specifici:*



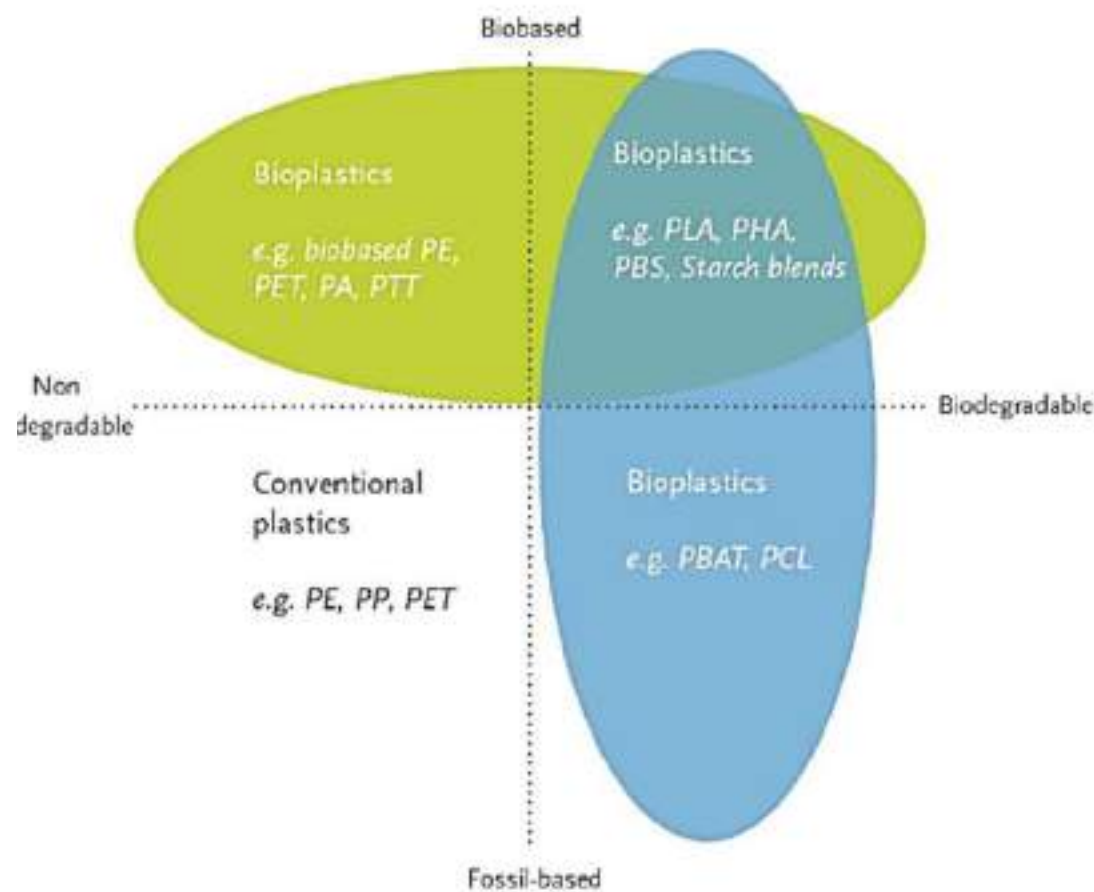
- *Task 4: Stato dell'arte conoscenze e tecnologie disponibili
studio preliminare della letteratura e della raccolta brevettuale inerenti la produzione e applicazione di PHA, in particolare da colture aerobiche miste non sterili. Ottimizzazione delle tecnologie disponibili presso i partner ai fini progettuali.*
- *Task 5: Produzione a scala laboratorio e pilota di PHA
Produzione di PHA in scala pilota da: (i) da biomasse agricole a scala pilota (circa 10-15kg di biopolimero nelle forme -idrossi butirato, -idrossi valerato e -idrossi esanoato); (ii) fanghi di depurazione; (iii) idrolizzati proteici, ottimizzazione dei relativi processi.*
- *Task 6: Caratterizzazione dei PHA prodotti
Caratterizzazione dei PHA prodotti (termomeccaniche), comparazione con PHA commercialmente rinvenibili (prodotti in colture pure), conduzione di test di biodegradabilità anaerobica sui prodotti .*
- *Task 7: Bio-materiali per le conformazioni di filamenti, bio-film o polveri per la stampa 3D A partire dal PHA prodotto, produzione di filamenti per la successiva stampa 3D, polveri e/o bio-film. Analisi performance dei materiali nella stampa 3D.*

Stato dell'arte, conoscenze e tecnologie disponibili

(PHA)



- Materiale intracellulare
- 100% origine biologico
- Biodegradabile e compostabile
- Bio-compatibile
- Termo-resistente
- Flessibile
- Proprietà fisico-chimica simile alle plastiche sintetiche
- Più di 150 monomeri di PHA, i più importanti sono PHB e PHV.



European bioplastics association, 2008

Biodegradabilità del PHA, PLA

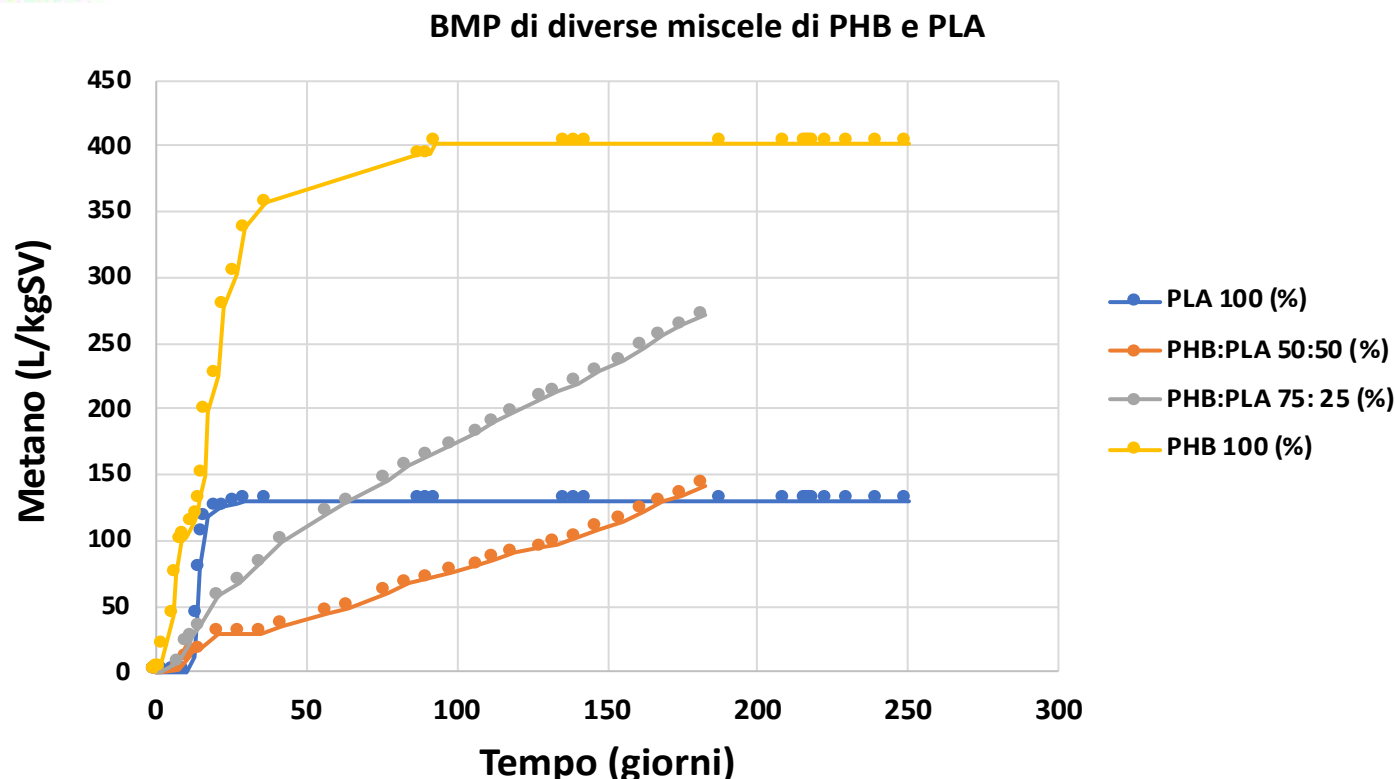
La produzione di biometano è stata valutata attraverso la conduzione di prove di «BioMethane Potential» (BMP) su particelle pure di:

- 1) PHB,*
- 2) PLA*
- e miscele di PHB e PLA in due diversi rapporti*
- 3) PHB: PLA = 75:25*
- 4) PHB:PLA = 50:50*

La presenza dei microorganismi è stata assicurata dall'utilizzo di digestato agricolo come inoculo.



Biodegradabilità del PHA e PLA



La composizione chimica delle bioplastiche influenza la performance di produzione di metano. In particolare:

- *Solo le polveri di PHB dimostrano rese e tempistiche compatibili con quelle della digestione anaerobica della FORSU*
- *La presenza di PLA inibisce la produzione di biogas e allunga i tempi di biodegradazione delle bioplastiche*
- *Le polveri di PLA pure sono difficilmente biodegradabili in condizioni anaerobiche. Conseguentemente la produzione di metano è stata molto bassa*

Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da matrici organiche*

Matrici utilizzate per la produzione di PHA

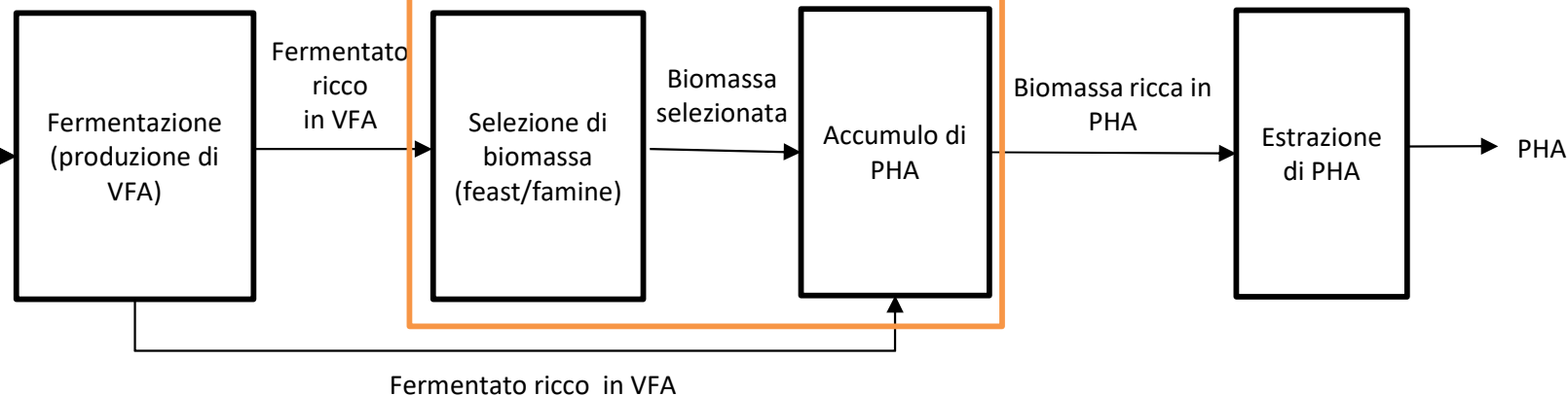
1: Scarti
agricoli/agroindustriali

2: Fanghi di depurazione

3: Idrolizzati enzimatici
animali o vegetali

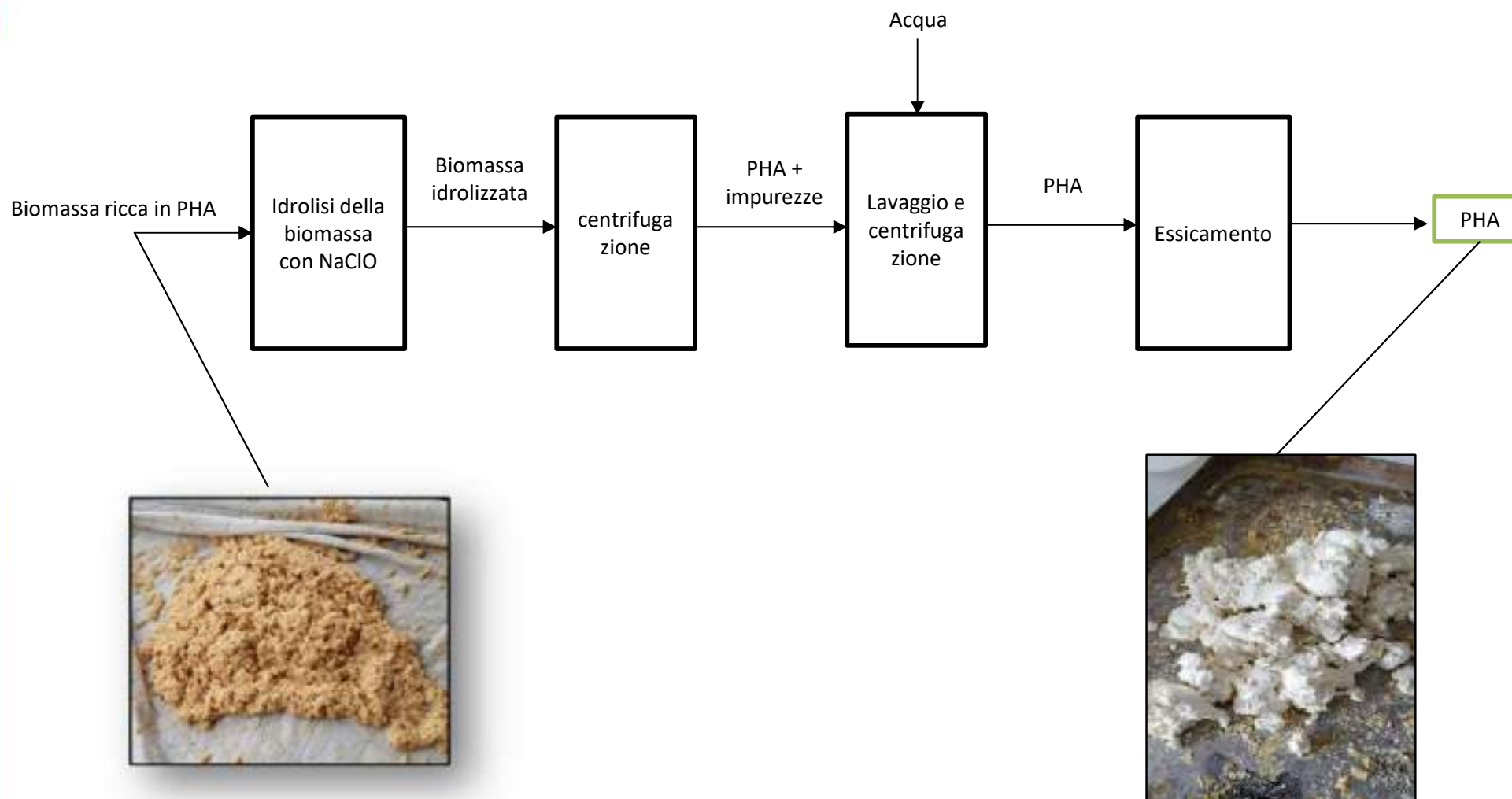
Produzione di PHA utilizzando cultura mista

Coltura pura



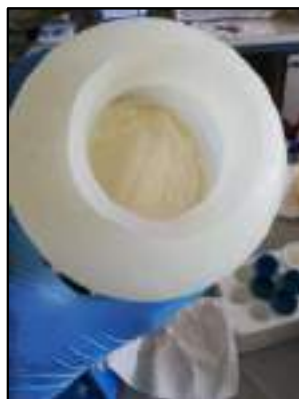
Metodologia adottata

- *Estrazione e purificazione*



Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da scarti agricoli/agroindustriali*



Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da fanghi di depurazione*



Piattaforma Pilota

Parameter	Unit	Average value
TS	g/kg	36 ± 1
VS	g/kg	27.0 ± 0.4
COD	g/kgTS	789 ± 66
COD _{SOL}	mg/L	1312 ± 146
N-NH ₄ ⁺	mg/L	163 ± 22
P-PO ₄ ³⁻	mg/L	65 ± 9



WP-RI-2

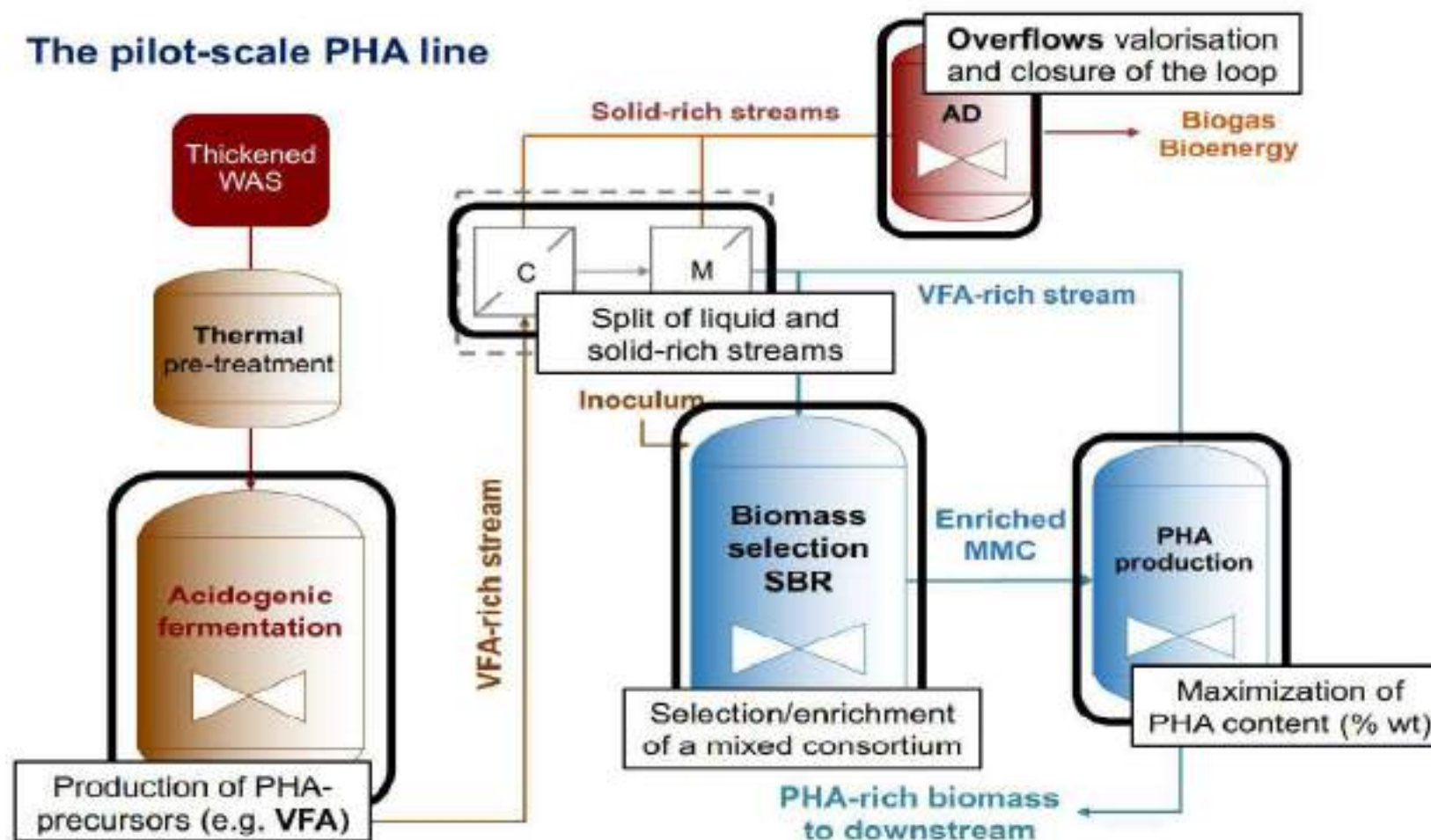
OUTLINE

- Pretrattamento fanghi di depurazione per l'incremento della solubilizzazione della matrice organica e del COD solubile (thermal-alkaline hydrolysis).
- Fermentazione acidogenica dei fanghi pretrattati per la produzione di VFA, precursori per la sintesi microbica dei PHA.
- Produzione aerobica di PHA tramite MMC e successiva estrazione/purificazione del PHA.

Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da fanghi di depurazione*

The pilot-scale PHA line



Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da fanghi di depurazione*

The pilot-scale PHA line – Selezione della Biomassa e Accumulo PHA



Sequencing Batch Reactor (SBR)

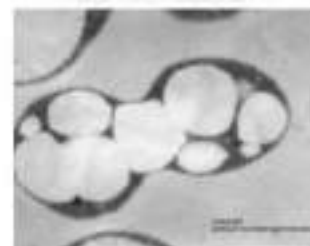
- a) Fully aerobic feast-famine
- b) Uncontrolled pH (~ 9.0)
- d) Temperature: 22 - 25°C
- d) HRT: 2 days

Fed-batch accumulation

- a) Fully aerobic feast
- b) Uncontrolled pH (~ 9.0)
- e) multi-spike based on oxygen control



~ 50 wt%
fine accumulo

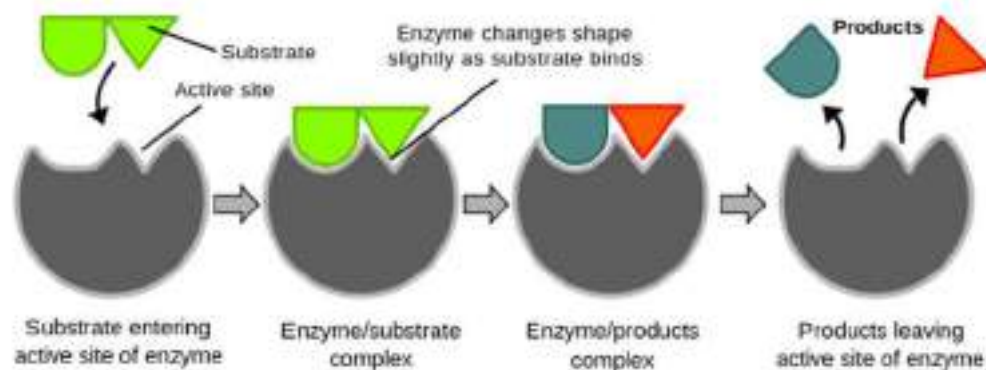


~ 99 wt%
fine estrazione



Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da Idrolizzati enzimatici animali o vegetali*



Il processo di idrolisi enzimatica è altamente idoneo al riciclaggio e alla valorizzazione di biomasse vegetali e sottoprodotti agroalimentari. È una tecnica a base biotecnologica in cui gli enzimi facilitano la scissione dei legami nelle molecole con l'aggiunta degli elementi dell'acqua.

MPS



PROCESSO



Scala lab



Scala industriale

IDROLIZZATI



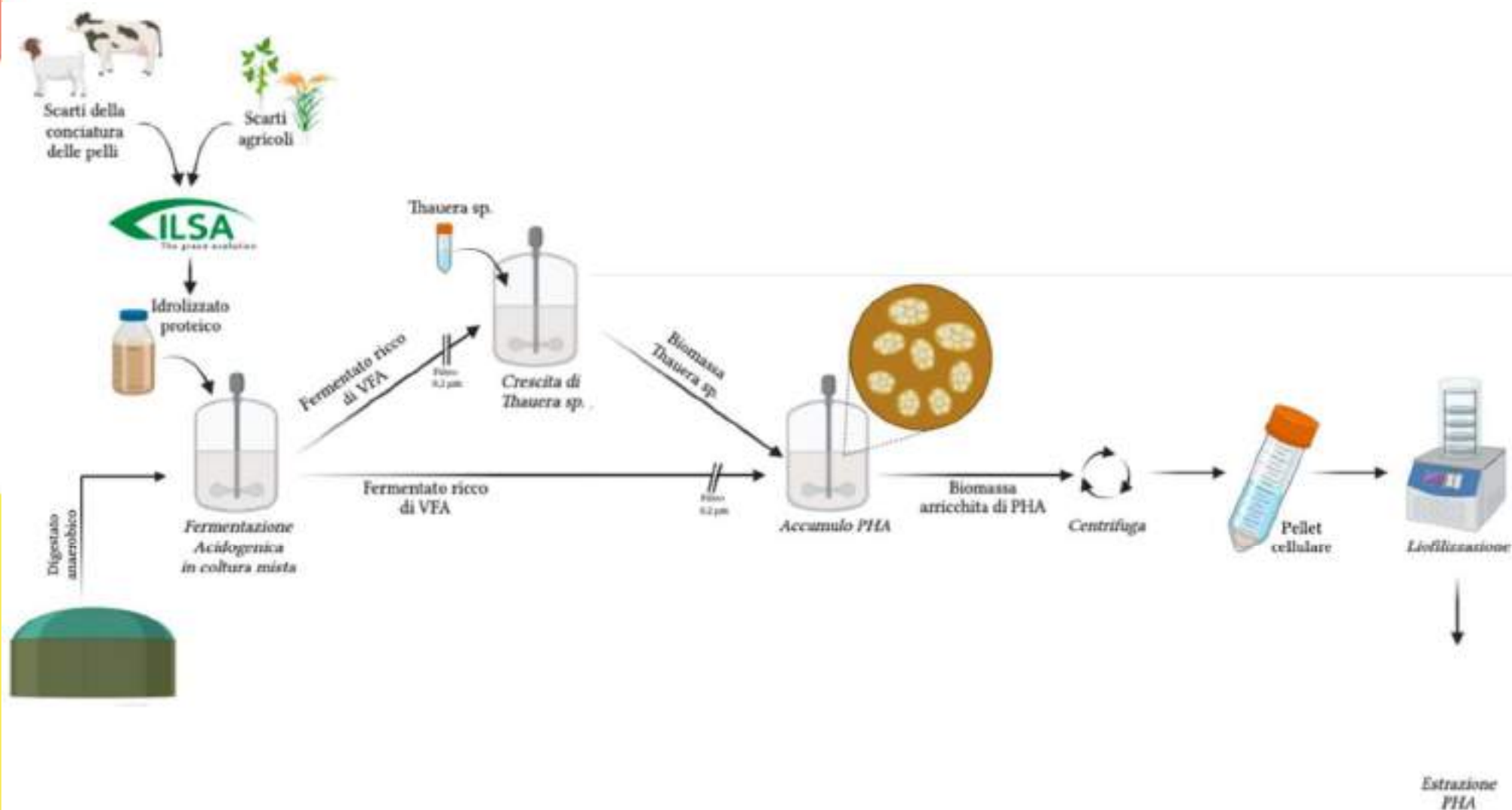
Biopolimeri



PHA

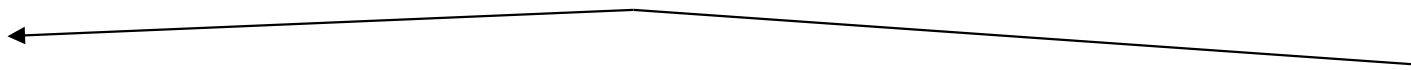
Metodologia adottata

- *Produzione di PHA da Idrolizzati enzimatici animali o vegetali utilizzando coltura pura*



Analisi dei campioni di PHA

CAMPIONI ANALIZZATI



UniVR

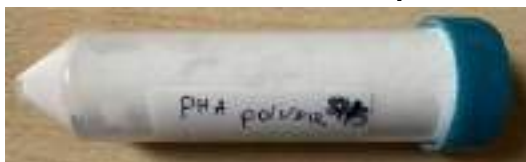
UniVE

Innoven

1. **2** diversi campioni di **PHA** estratto (HB-co-HV), in scaglie



3. **PHA** commerciale, in polvere
4. **PLA/PHBV 50/50**, filamento da stampa 3D
5. **PLA/PHBV 25/75**, filamento da stampa 3D

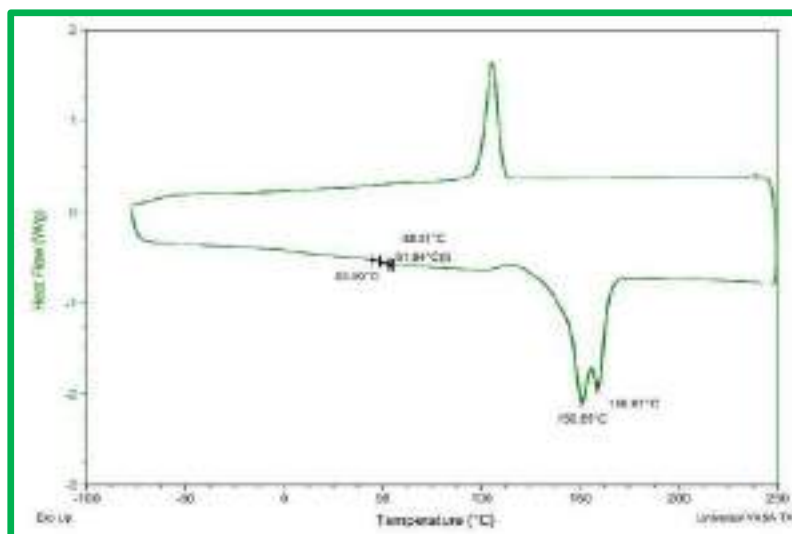
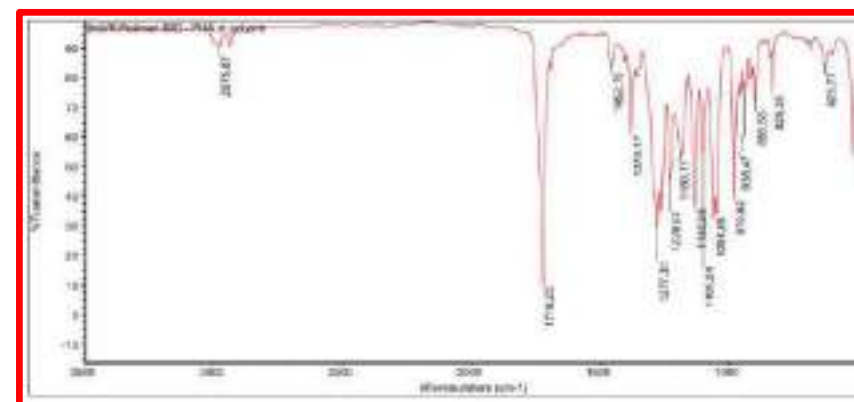


6. **PHA** estratto, in polvere
7. **PHA** non estratto, in scaglie



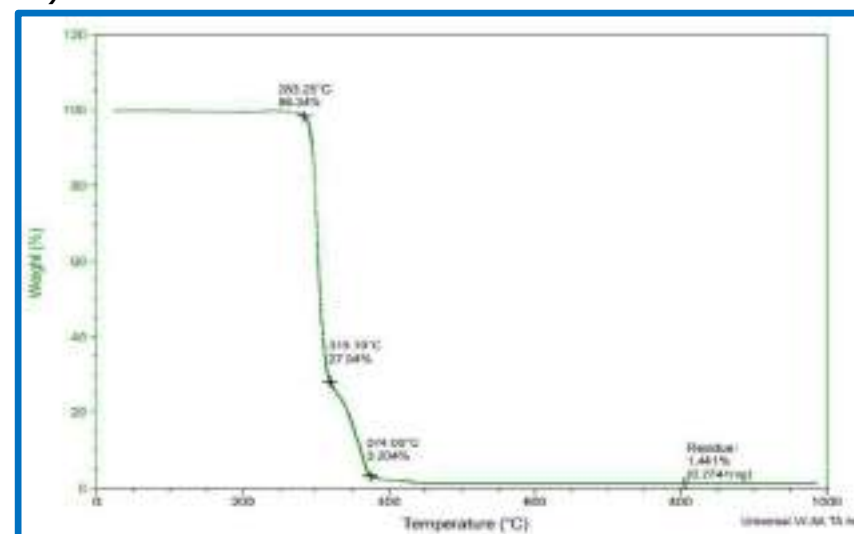
Analisi dei campioni di PHA

FT-IR: spettroscopia ad infrarossi in trasformata di Fourier. I risultati sono riportati in Trasmittanza (%); permette di individuare i legami costituenti il polimero, a seconda del posizionamento dei picchi nello spettro.



DSC: calorimetria differenziale a scansione, con metodo *Heat-Cool-Heat*; individua le transizioni termiche del polimero (T_g , T_m).

TGA: analisi termogravimetrica, che definisce le T di degradazione della parte organica del campione e la quantità di residuo inorganico



Risultati raggiunti

- **FT-IR:** il posizionamento dei picchi negli spettri dei diversi campioni è equivalente (stessi legami → stesso polimero); il campione commerciale ed il PHA di UniVE hanno spettri più puliti e privi di umidità.
- **DSC:** il PHA commerciale ha un picco di fusione ben definito e più profondo rispetto ai PHA da estrazione (indice di maggiore cristallinità) e al raffreddamento cristallizza più velocemente dei PHA estratti.
- **TGA:** il PHA commerciale ed il PHA estratto di UniVE degradano a partire da elevate T (250°C - 280°C), molto velocemente (in un ΔT di circa 20°C) ed in maniera completa (senza residuo inorganico); i PHA estratti da Innoven ed il PHA non estratto (UniVE), invece, iniziano a degradare poco al di sopra della T_{amb} e la degradazione si articola in molteplici step (indice di un campione non omogeneo).

➤ **RISULTATI SU PLA/PHBV**

- **FT-IR:** il posizionamento dei picchi negli spettri dei 2 campioni è equivalente (stessi legami → stesso polimero), varia invece l'intensità di alcuni picchi.
- **DSC:** il campione PLA/PHBV 50/50 presenta un unico picco di fusione (miglior compatibilità dei 2 componenti del *blend*), mentre il 25/75 due picchi distinti ma nello stesso intervallo di T.
- **TGA:** in entrambi i campioni la degradazione avviene in 2 step, in primis degrada il PHA (PHBV) tra 280-320 °C e successivamente il PLA nell'intervallo 320-370 °C.

Conformazioni di filamenti, bio-film per la stampa 3D a partire dal PHA prodotto



Conformazioni di filamenti, bio-film per la stampa 3D

A partire dal PHA prodotto



PLA/PHBV



Attività previste nel 2022

- *Ottimizzazione della produzione di PHA (cultura mista o pura) utilizzando VFA prodotti attraverso fermentazione acidogenica di scarti agricoli/agroindustriali, Fanghi di depurazione o Idrolizzati enzimatici animali o vegetali.*
- *Ottimizzazione del processo di estrazione/recupero del PHA, testando diversi reagenti e/o metodi che possano avere la capacità di idrolizzare la biomassa senza causare modifiche nella composizione del PHA, al fine di incrementare la purezza e ottenere un prodotto con alte proprietà termomeccaniche, comparabile con il PHA commerciale che possa essere utilizzato per la produzione di DPI senza causare un alto impatto ambientale.*
- *Ottimizzazione del processo di analisi dei campioni utilizzando standard specifici per PHB e PHV.*
- *Ottimizzazione del processo di estrusione del PHA che sarà poi utilizzato per la produzione di filamenti e bio-film, destinati allo stampaggio 3D dei DPI, analizzando allo stesso tempo le performance dei materiali.*

Per informazioni

Jesús E. Rodríguez G. (Innoven)
jesus.rodriquezgamero@innoven.it

oppure

GREEN TECH ITALY rete d'impresa

Coordinamento e project management
dott. Enrico Cancino
email: enrico.cancino@greentechitaly.com