

Evidenze sperimentali della biodegradabilità della plastica additivata con d2w® SYMPHONY.

Al fine di assicurare i nostri clienti ed i consumatori in merito al fatto che sacchetti in plastica correttamente realizzati con l'introduzione dell'additivo d2w® SYMPHONY:

- sono biodegradabili,
- e pertanto sono pienamente conformi alla legge vigente (296/2006, art. 1, par.1130),

abbiamo deciso di riportare in un documento sinottico le più importanti evidenze sperimentali, alle quali abbiamo sino ad oggi fatto riferimento, raccolte da primari Istituti di Ricerca e da Università indipendenti in Europa.

Ricordiamo che l'additivo d2w® SYMPHONY induce:

- una iniziale degradazione abiotica, dovuta a processi ossidativi indotti dalla temperatura e dalla luce. Tali processi riducono il peso molecolare sino a rendere il materiale non più una plastica, ma un rifiuto organico del tutto simile ad una foglia o ad una buccia e quindi metabolizzabile da batteri e funghi;
- una successiva degradazione biotica (biodegradazione) che raggiunge livelli anche superiori all'80% in tempi dell'ordine di pochi mesi.

Descriveremo pertanto i risultati che riguardano entrambe le fasi della degradazione

Prove della degradazione abiotica (o ossidativa).



<http://www.rapra.net/>

1. Misura della degradazione in termini di decadimento delle caratteristiche meccaniche e dell'aumento dell'indice di carbonile.

Nel Technical Report 46095 del 06/04/2004 di RAPRA Technology dal titolo:

2

"Evaluation of oxo-biodegradable materials: Heat and UV ageing degradation tests on LDPE materials"

sono stati valutati campioni di LDPE (MFI di circa 2 e spessore di circa 25 micron) t.q. e contenenti 1% di additivo d2w® SYMPHONY.

Al fine di simulare il naturale invecchiamento, campioni di entrambi i prodotti sono stati trattati in accordo alla:

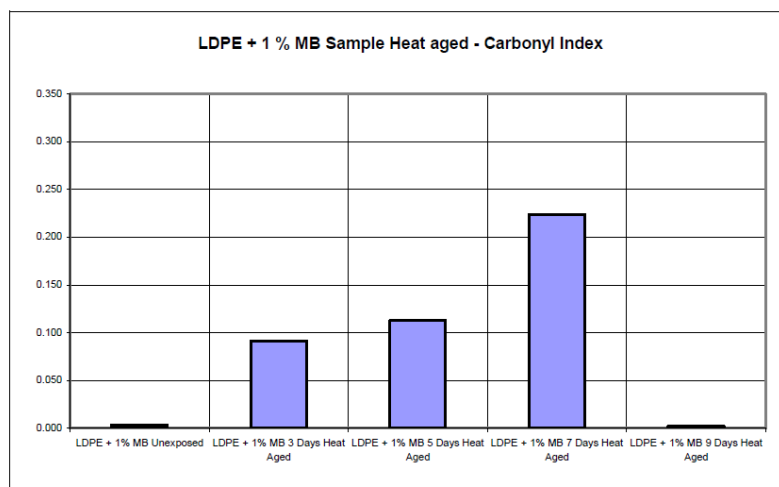
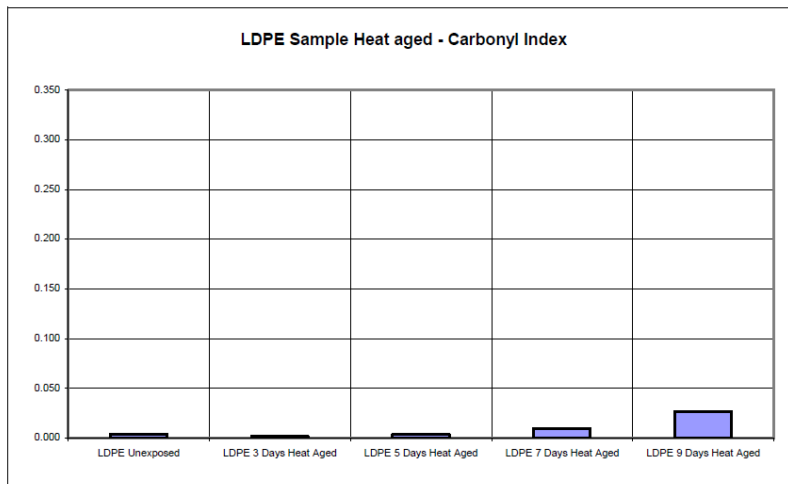
- procedura B della norma ASTM D 5510 (Standard Practice for Heat Aging of Oxidatively Degradable Plastics), (70 °C per 1,3,5, 7 e 9 giorni);
- norma ASTM D 5208 (Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics), (lampada UVA 340 nm, illuminazione continua a 50 °C per 1, 3, 5, 7 e 9 giorni);

E su di essi sono state effettuate misure:

- di resistenza e di allungamento a trazione secondo la norma ASTM D 3826:1998 (Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test);
- indice di carbonile mediante spettroscopia IR (il gruppo carbonilico è un sottoprodotto dell'ossidazione del PE: la sua presenza pertanto è un indice sicuro della degradazione molecolare).

Entrambe le prove hanno evidenziato con chiarezza gli effetti della degradazione.

Dopo 5 giorni di trattamento termico e dopo 7 giorni di trattamento UV i campioni contenenti l'additivo d2w® SYMPHONY non erano neppure più testabili meccanicamente a causa della significativa disgregazione, evidenziando pertanto una pronunciatissima degradazione molecolare.



Anche l'aumento dell'indice di carbonile è risultato congruo (figure sopra), corrispondente ad una riduzione del peso molecolare di circa 100 volte (la disgregazione del campione dopo 9 giorni di trattamento termico era tale che è risultato addirittura impossibile effettuare la misura!).

2. Misura della degradazione in termini di riduzione del peso molecolare mediante GPC.

Nel Technical Report 46303 del 07/06/2006 di RAPRA Technology dal titolo

"The comparative GPC analysis of aged and unage PE film samples"

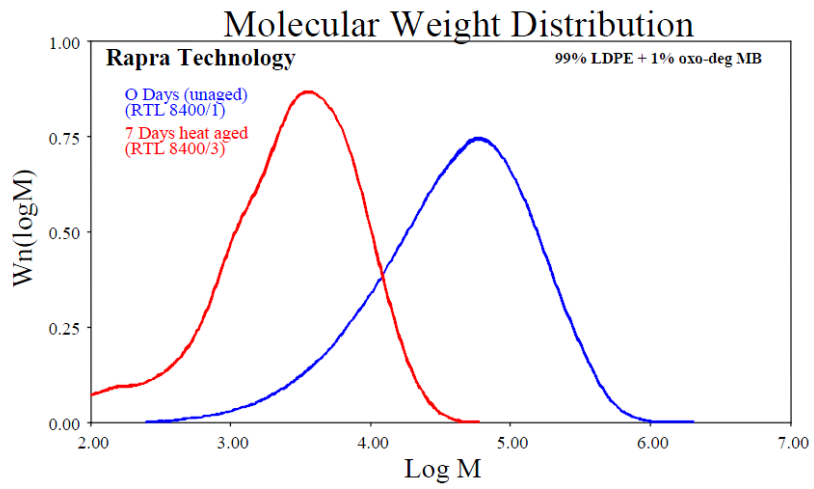
4

sono stati valutati i campioni di LDPE dello studio precedente e su di essi sono state effettuate misure di massa molecolare mediante GPC (Gel Permeation Chromatography) in triclorobenzene a 160 °C, utilizzando un detector ad indice di rifrazione ed un detector viscosimetrico a pressione differenziale.

Nel caso del termo-invecchiamento per 7 giorni, ad esempio, i risultati sono riportati nella tabella sottostante:

Sample	Run No	Mw	Mn	Mw/Mn	%<5,000
Polyethylene samples					
99% 0 days	B2930	76,900	14,900	5.2	6.9
(RTL 8400/1)	B2934	77,300	14,500	5.3	7.1
7 days heat 99% PE	B2932	4,560	1,290	3.5	67.7
(RTL 8400/3)	B2935	4,510	1,300	3.5	68.1

Dalla quale si evince con chiarezza che il peso molecolare discende sotto i 5.000 Dalton, che è il limite previsto dalla norma ASTM D 6954-04 (Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation) per la completa degradazione.



5



http://www.industrie.gouv.fr/enjeux/sp_cm261.htm

3. Degradazione nell'ambiente marino.

Nel Report del 16/02/2010 della SEVN (Station d'essais de vieillissement naturel de Bandol) dal titolo:

"Response of polyethylene films containing oxo-additive, when submitted to wet environment (sea and fresh water)"

6

sono stati testati campioni di LDPE con spessore variabile da 98 a 115 micron contenenti 1% di additivo d2w® SYMPHONY.

I test sono stati condotti in acqua di mare (sea water) e acqua dolce (fresh water) come descritto nella tabella qui sotto riportata:

Table 2 : Summary of ageing tests

Ageing type	Natural ageing					
	Sea water (1)			Fresh water (1)		
Water type						
Sample life	outside	floating	deep	outside	floating	deep
Position / water surface	+ 3 cm	0 cm	- 40 cm	+ 3 cm	0 cm	- 40 cm
UV rate (2)	= sun	= sun	<< sun	= sun	= sun	<< sun
T (°C) (2)	exterior	intermediate	water	exterior	intermediate	water
Average temperature	19,3			19,3		

(1) The water level, decreasing by evaporation, is adjusted by adding fresh water. Thus the salinity in sea water tests remains constant.

(2) Approximate calculated values

La degradazione è stata misurata mediante l'aumento dell'indice di carbonile, come nel primo Report descritto nel presente documento.

7

Figure 1 : Natural test in sea water - Sample SE 6 A
Beginning 15/03/09

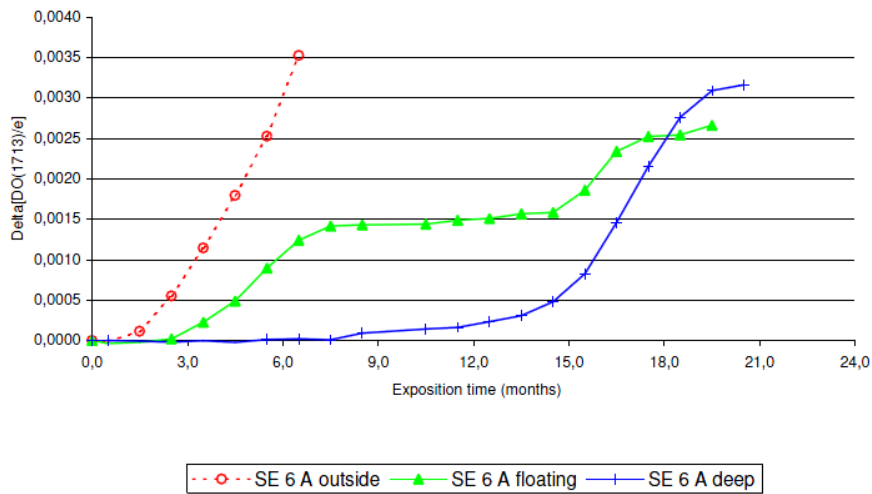
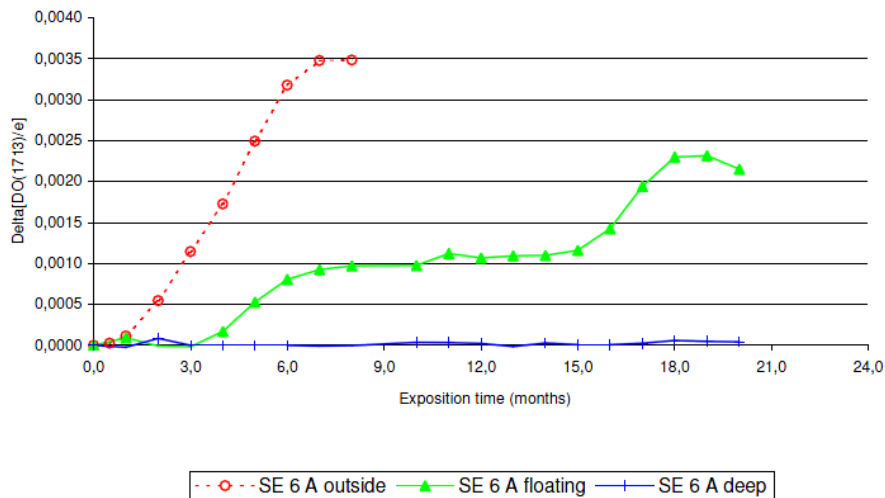


Figure 4 : Natural test in fresh water - Sample SE 6 A
Beginning 01/04/09



Dalle figure sopra si osserva che la degradazione in acqua a livello di galleggiamento avviene sempre, anche se rallentata di circa un fattore 3 rispetto all'aria.
In acqua di mare si ha anche una significativa degradazione profonda.

Prove della degradazione biotica (biodegradazione).

Applus⁺

<http://www.applus.com/>

4. Misura della biodegradazione nel compost secondo la norma EN 14855 (Test 1).

Nel Report 94/08/5668 del 07/11/2008 di LGAI Technological Centre S.A. di Bellaterra (Barcellona) sono stati valutati campioni di sacchi per asporto merci in LDPE (MFI di circa 2 e spessore di circa 20-30 micron) contenenti 1% di additivo d2w[®] SYMPHONY, forniti dai supermercati CONDIS (<http://www.condis.es/>).

8



La biodegradabilità sul sacco in LDPE contenete l'additivo d2w[®] SYMPHONY è stata misurata:

- dopo un invecchiamento accelerato di 300 ore (secondo la norma EN 4892/2: Materie plastiche - Metodi di esposizione a sorgenti di luce di laboratorio - Parte 2. Lampade ad arco allo xeno. 60 W/m², 340 nm, 40 °C, 102' secco/ 18' umido),
- in accordo con la norma EN 14855 (Determinazione della biodegradabilità aerobica finale dei materiali plastici in condizioni controllate di compostaggio. Metodo di analisi della anidride carbonica sviluppata)
- con un apparato sperimentale come quello evidenziato in figura:

KromaBatch s.r.l.
Via Quasimodo, 13
20025 LEGNANO (MI), Italy

info@kromabatch.com
FAX: ++39 02 47921312
TEL: ++39 0331 464961 r.a.

Capitale Sociale: 91.500 EUR i.v.
P. IVA: 06734060962
N. REA: MI-1911528

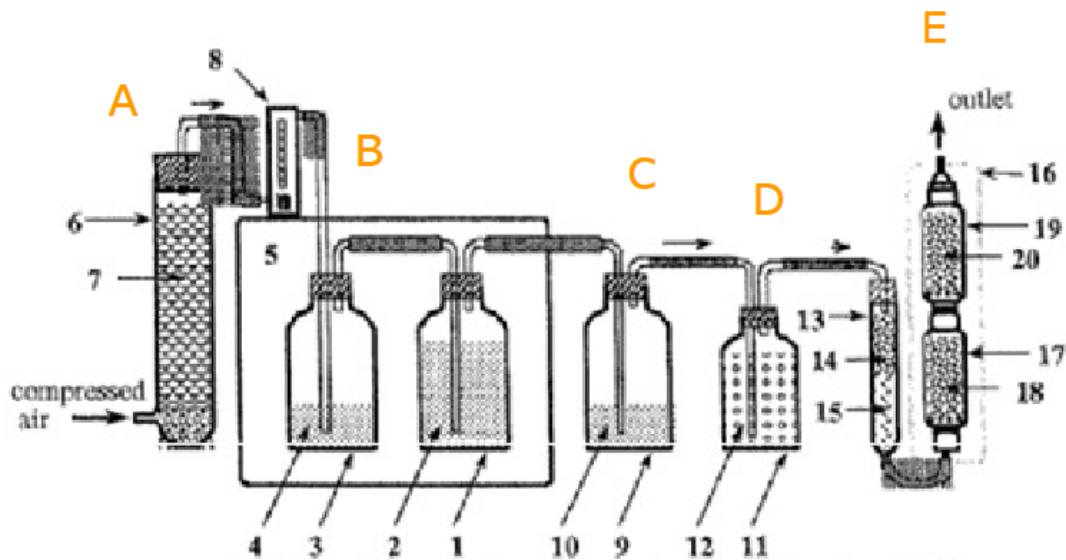
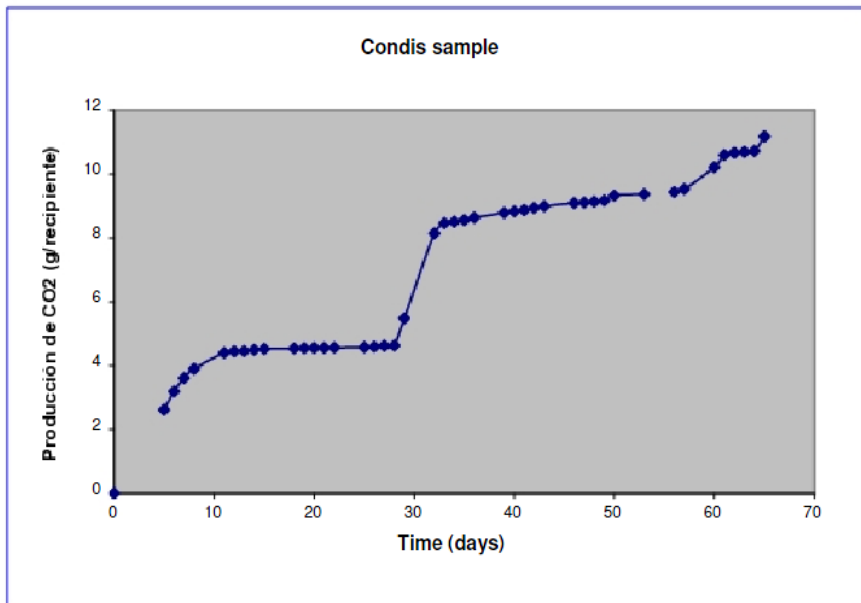
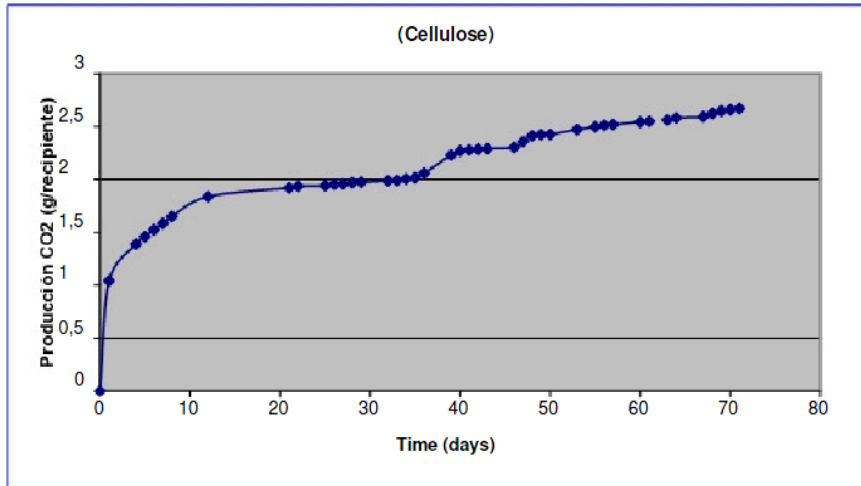


Fig.1 Principle of a test system to determine evolved carbon dioxide

- A) Pre-treatment system of the intake air to eliminate the carbon dioxide (full of soda lime – a mixture of hydroxides).
- B) Thermostatised bath (controlled temperature of $58^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) of silicon where the composting reactors of 500 ml capacity are inserted.
- C) Bubbler with sulphuric acid solution IM with orange methyl indicator is used as a trap for ammonia that could be generated in the degradation process.
- D) Dehumidifying trap (bubbler full of silica gel for absorbing. The humidity that brings aeration gas with it).
- E) Carbon dioxide trap for gravimetric analysis: Consisting of an initial column full of silica gel and calcium chloride to dehumidify. A column full of soda talc to absorb the CO₂ generated in the composting reactors. A final column of silica gel to absorb the humidity.

Lo sviluppo di CO₂ per il riferimento cellulosico (denominato "Cellulose") ed il campione contenente l'additivo d₂w[®] SYMPHONY è mostrato nelle figure successive:



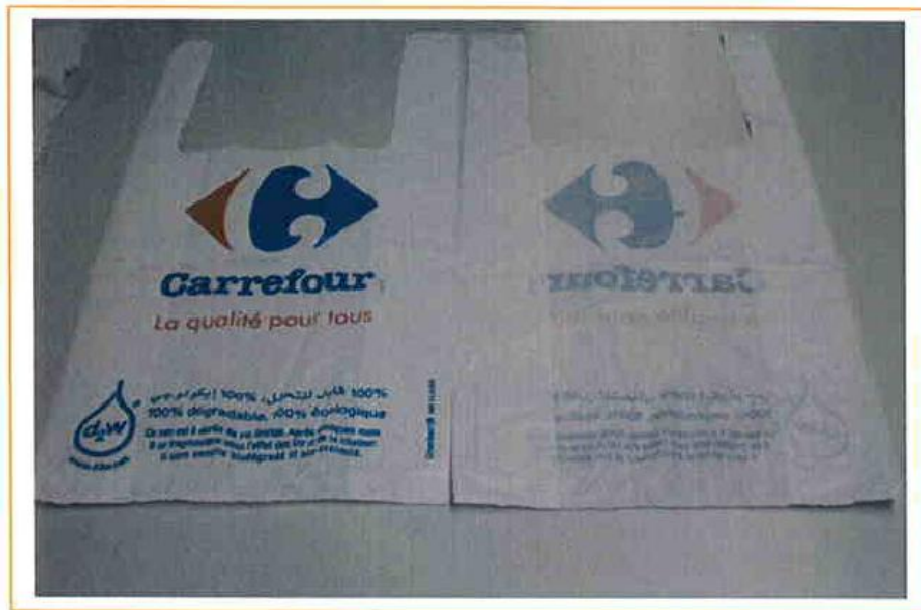
Da cui si conclude, effettuati i calcoli previsti dalla norma, che il sacco in LDPE contenente l'additivo d2w® SYMPHONY raggiunge un livello di biodegradazione dell'82,3% dopo 67 giorni (2 mesi e 7 giorni).

<http://www.applus.com/>

5. Misura della biodegradabilità nel compost secondo la norma EN 14855 (Test 2).

Anche nel Report 2352/10/3794M1 del 14/01/2011 di LGAI Technological Centre S.A. di Bellaterra (Barcellona) sono stati valutati campioni di sacchi per asporto merci in LDPE (MFI di circa 2 e spessore di circa 20-30 micron) contenenti 1% di additivo d₂w[®] SYMPHONY, forniti dai supermercati CARREFOUR (<http://www.carrefour.com/>).

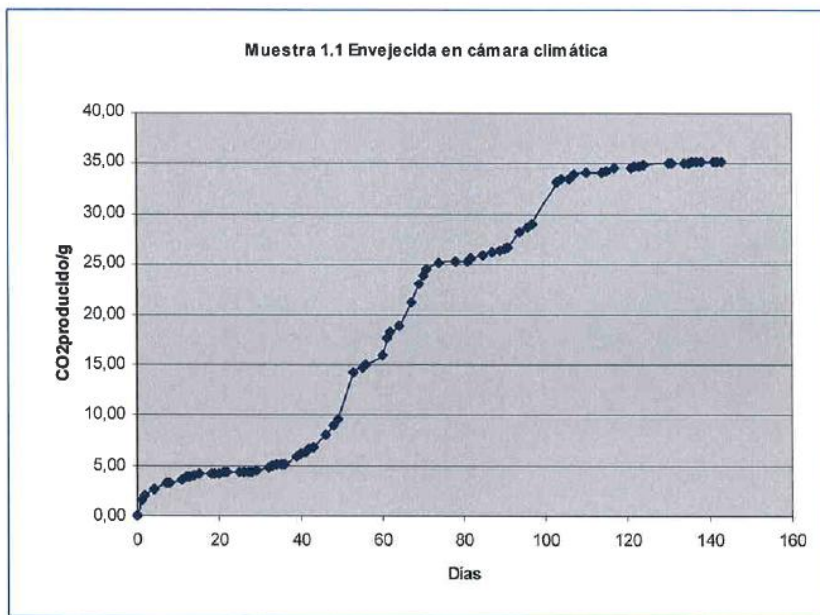
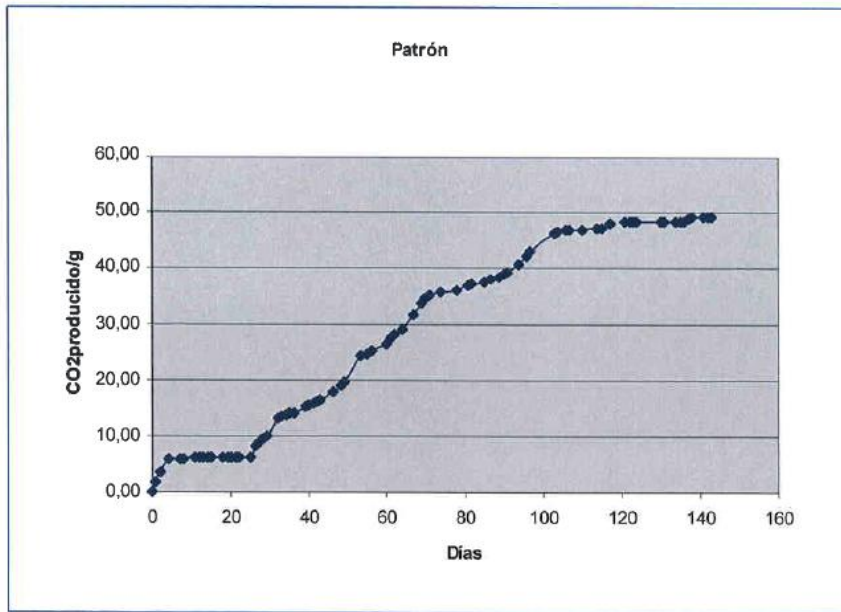
11

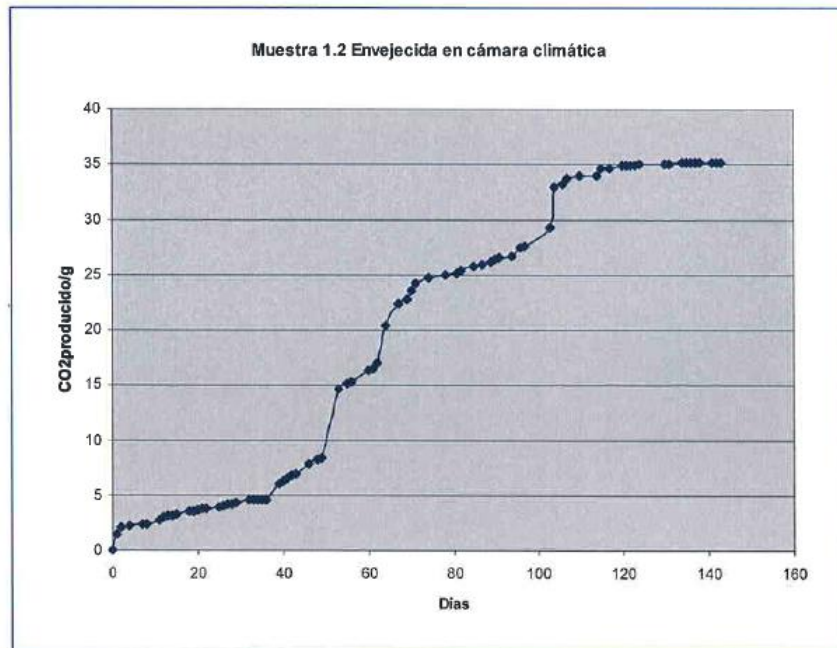


Qui biodegradabilità sui sacchi in LDPE contenenti l'additivo d₂w[®] SYMPHONY è stata misurata:

- dopo un invecchiamento accelerato di 200 ore (norma EN 4892/2),
- in accordo con la norma EN 14855.

Lo sviluppo di CO₂ per il riferimento (denominato "Patròn") e per due campioni contenenti l'additivo d₂w[®] SYMPHONY è mostrato nelle figure successive:





Da cui si conclude, effettuati i calcoli previsti dalla norma, che entrambi i sacchi in LDPE contenenti l'additivo d₂w[®] SYMPHONY raggiungono un livello di biodegradazione di oltre il 58% dopo 143 giorni (4 mesi e 27 giorni).

<http://www.dcci.unipi.it/>**6. Misura della biodegradabilità nel suolo secondo la norma EN 17556.**

Nel Report del 12/2010 del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa dal titolo:

"Soil Burial Biodegradation Tests of Oxo-degradable Polyolefins"

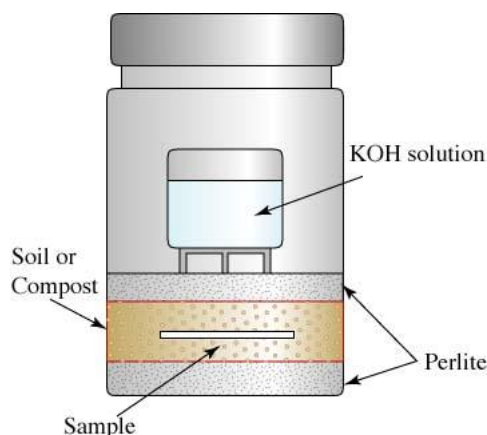
sono stati valutati campioni di film in HDPE (spessore di circa 20 micron) contenenti circa l'1% di additivo d2w® SYMPHONY.

La biodegradabilità è stata misurata mediante la metodologia respirometrica descritta:

- nella norma EN ISO 17556 (Plastics - Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved),
- nella norma ASTM D5988 (Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting).

Il test è stato condotto in un reattore cilindrico (Biometer Flask) (500 ml capacità) contenente un substrato che consisteva di una miscela di suolo forestale sabbioso (10 g) e granuli di perlite (15 g) . La miscela è stata addizionata con 10-15 ml di una soluzione allo 0.1% di $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Le colture sono state incubate a 28° C al buio.



Schematic and real Biometer flask set up for simulated soil burial biodegradation tests.

KromaBatch s.r.l.Via Quasimodo, 13
20025 LEGNANO (MI), Italy

info@kromabatch.com

FAX: ++39 02 47921312
TEL: ++39 0331 464961 r.a.

Capitale Sociale: 91.500 EUR i.v.

P. IVA: 06734060962
N. REA: MI-1911528

Numerosi campioni sono stati testati, tra gli altri in particolare:

Test sample	Sample information	Code
HDPE + d2w®	Non invecchiato	HUA
HDPE + d2w®	Termo-invecchiato	HT1
HDPE + d2w®	Non invecchiato + 103 giorni di incubazione in una coltura di <i>Streptomyces griseus</i>	HUA-Sg
HDPE + d2w®	Termo-invecchiato + 103 giorni di incubazione in una coltura di <i>Streptomyces griseus</i>	HT1-Sg

15

Lo *Streptomyces griseus* è un batterio Gram positivo del genere *Streptomyces* che si trova comunemente nel suolo.

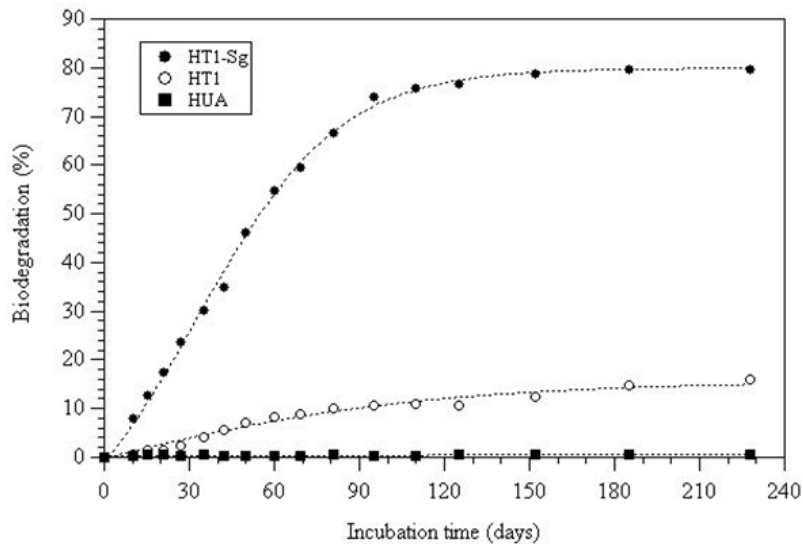


Figure 3. Mineralization profiles of pristine (HUA), thermally degraded (HT1) and thermally degraded/*S. griseus*-metabolized (HT1-Sg) HDPE samples recorded in the soil burial biodegradation test.

La figura sopra mostra come già dopo 120 giorni (4 mesi) il campione di HDPE (denominato HT1-Sg) raggiunga livelli di biodegradabilità di circa 80%.

Ulteriori informazioni.

1. Le sezioni riguardanti la eco-tossicità:

- della norma EN 13432 (Imballaggi - Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione - Schema di prova e criteri di valutazione per l'accettazione finale degli imballaggi),
- della norma ASTM 6954-04 (Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation)

richiedono che non rimangano residui nocivi.

Ciò è stato verificato per le plastiche contenenti l'additivo d2w[®] SYMPHONY (OWS Report MST-4/1-d2w[®]b&d2w[®]c, Eco-sigma Report Settembre 2008, oltre che nello studio 4 del presente documento).

2. L'additivo d2w[®] SYMPHONY non contiene metalli pesanti (definiti dalla Direttiva 94/62/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 20 dicembre 1994 sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio, Art. 11 come piombo, mercurio, cadmio e cromo esavalente). Ciò è stato verificato in numerose circostanze, ad esempio anche nello studio 4 riportato nel presente documento.

3. L'additivo d2w[®] SYMPHONY è approvato per il contatto diretto con gli alimenti, in accordo con i requisiti della Comunità Europea (Definiti dalla Direttiva 2002/72/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 6 agosto 2002, relativa ai materiali e agli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari) e degli Stati Uniti (FFDC Act and regulations) (RAPRA Report 46137, and Keller & Heckman certificate 18.2.2009).

4. Per ulteriori informazioni riguardanti in generale gli additivi oxo-biodegradabili facciamo riferimento:

- al sito della Oxo-biodegradable Plastics Association: <http://www.biodeg.org/>
- al documento che abbiamo redatto congiuntamente con il prof. Chiellini dell'Università di Pisa ed inviato al Ministro dell'Ambiente ed al Ministro dello Sviluppo Economico.