



Campagna finanziata con il contributo  
della Comunità Europea e dell'Italia

**Programma di attività ai sensi del Reg. CE n. 2080/05 della  
UNIONE NAZIONALE PRODUTTORI OLIVICOLI – UNAPROL  
Campagna di commercializzazione 2005/06 – 2007/08**

---

---

***STUDIO PER LA DEFINIZIONE DI  
UN SISTEMA INNOVATIVO PER LO  
STOCCAGGIO DELL'OLIO EXTRA  
VERGINE DI OLIVA***



---

---

**Relazione marzo 2009**



**PLASMA SOLUTION srl**  
spin off dell'Università di Bari





## 1. *INTRODUZIONE*

La presente relazione tecnica conclude il lavoro del triennio di attività svolto nell'ambito della convenzione che lega Unaprol e Plasma Solution, avente come oggetto lo Studio per la definizione di un sistema innovativo per lo stoccaggio dell'olio extravergine di oliva. Il progetto in essere è la naturale evoluzione di un primo studio terminato nell'ottobre 2005, finalizzato all'individuazione di un materiale plastico, da poter impiegare come impermeabilizzante dei serbatoi dell'olio già esistenti, e nel contempo capace di preservare le qualità chimiche ed organolettiche del liquido stoccato.

Fine ultimo di tale studio è l'individuazione di un valido metodo di recupero dei serbatoi interrati già esistenti, ormai in disuso, per il sempre più incalzante utilizzo di silos in acciaio. In quest'ottica, inoltre, tale prototipo di membrana impermeabilizzante potrebbe essere utilizzato anche all'interno dei silos di acciaio al fine di eliminare le operazioni di pulizia degli stessi. Il suo utilizzo, infatti, comporterebbe una facile pulizia dei serbatoi senza l'impiego di prodotti chimici, con la semplice rimozione e sostituzione di una sacca del materiale plastico, quindi una maggiore igiene, una quasi totale assenza di manutenzione straordinaria, uniti ad un limitato costo di messa in opera e semplicità di esecuzione delle eventuali riparazioni.

Durante gli studi condotti nell'ambito del primo contratto terminato nel 2005 e riportati dettagliatamente nella relativa relazione finale (Ottobre 2005), sono stati messi a punto processi di deposizione plasmochimica di film barriera trasparenti, SiO<sub>2</sub>-like, a partire da miscele di tetraetossisilano (TEOS), argon ed ossigeno sui polimeri Polietilene (PE) e Polipropilene (PP). In questo modo è stato possibile ottenere un materiale, in forma di film sottile che, applicato sui materiali plastici, minimizza/annulla la diffusione dell'olio verso la parete del serbatoio. Nel contempo il liquido, stoccato a contatto con il polimero così modificato, rimane inalterato sia dal punto di vista chimico che organolettico, rispetto allo stesso olio preso come riferimento. Visti i risultati incoraggianti del primo progetto, è stata avviata una nuova commessa di sperimentazione dal taglio più applicativo.



## ***1.1 Riassunto dell'attività sperimentale svolta***

Prima di procedere alla descrizione dettagliata delle attività sperimentali svolte nell'ultimo anno di progetto, di seguito si riporta un riepilogo del lavoro svolto nei primi due anni.

Nel corso del primo anno di attività, come documentato nella relativa relazione di fine anno (Marzo 2007), sono state progettate e realizzate modifiche meccaniche del reattore roll to roll di tipo semi-industriale, presso PLASMA SOLUTION s.r.l., in modo da poter trattare bobine di materiale polimerico aventi una larghezza di 20 cm. Due tipologie di processo sono state studiate parallelamente, con due precursori organosilanicici differenti: Tetraetossisilano (TEOS) ed Esametildisilossano (HMDSO), procedendo in questo modo al trasferimento dei processi dal reattore "batch" (impiegato durante lo svolgimento delle attività previste dalla prima commessa) ad uno di tipo *semi-industriale*. Si sono ottimizzati entrambi i processi di deposizione plasmochimica al fine di ottenere i migliori coating a carattere SiO<sub>2</sub>-like. La miscela O<sub>2</sub>/TEOS/Ar, è stata, quindi, selezionata per alimentare il plasma perché, a parità di caratteristiche del coating ottenuto, assicura velocità di deposizione più elevate e, quindi, maggiormente compatibili con un eventuale processo su scala industriale. I coating ottenuti sono risultati (analisi FT-IR e WCA) del tipo SiO<sub>2</sub>-like e quindi del tutto simili a quelli ottimizzati nel primo progetto e perfettamente conformi al materiale polimerico. Il processo di deposizione, inoltre, è stato ulteriormente ottimizzato, al fine di migliorare la Gas Transmission Rate (GTR) dei film barriera ottenuti.

Nell'ambito del primo anno di attività sono stati anche avviati studi finalizzati all'individuazione delle procedure per la valutazione dell'adesione dei polimeri modificati (PE e PP) ai comuni materiali utilizzati per la realizzazione di serbatoi per liquidi alimentari. Sono stati condotti studi per testare diverse colle considerando diverse interfacce polimero/materiale (cemento, acciaio, clinker). L'adesione dei polimeri ai diversi materiali è stata valutata mediante misure di distacco effettuate con un dinamometro avente cella di carico da 5 Kg. Nello specifico è stata valutata la forza che è necessario applicare per distaccare il polimero dal materiale su cui è stato incollato. Maggiore è la forza applicata, migliore è l'adesione polimero/materiale. Tutte le colle considerate ed in tutte le condizioni sperimentali di trattamento al plasma hanno dato buoni risultati in termini di efficienza di incollaggio ma distacco dopo qualche mese di invecchiamento.

Sono stati, pertanto, investigati processi di trattamento in plasmi alimentati da NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> ed Ar,



da soli o in miscela, finalizzati al grafting sulla superficie del substrato polimerico di gruppi funzionali in grado di attivare la superficie polimerica nei confronti delle suddette colle (“relazioni marzo 2007 e marzo 2008”). Sulla base delle evidenze sperimentali e considerando, inoltre, che anche nel caso del migliore risultato, ottenuto con l’impiego della colla acrilica per l’incollaggio dei polimeri al cemento, dopo circa 3 mesi si evidenzia la presenza di zone di distacco della membrana dalle pareti delle mini postature, è stata raggiunta conclusione che è impossibile utilizzare i collanti per assicurare il polimero (PE, PP) trattato via plasma ai serbatoi per lo stoccaggio degli oli. Per cercare di risolvere questo problema, è stato preso in esame un altro polimero oggi ampiamente impiegato nell’industria dell’imballaggio alimentare: il Polietilentereftalato (PET). In quest’ultimo caso tutti i collanti in esame ed in modo particolar la colla acrilica, hanno dimostrato un’elevata capacità di adesione che rimane costante nel tempo. Questo risultato è particolarmente evidente nel caso dell’interfaccia PET/cemento. Sulla base di tali evidenze sperimentali, anche se non previsto in contratto, è stato deciso di avviare a partire dal secondo anno di attività la sperimentazione anche su questo nuovo polimero.

Nel corso del primo anno di attività, infine, sono state realizzate prove di termosaldatura dei nastri di polimero rivestiti per via plasmochimica. Al termine di tali studi, conclusi nel secondo anno, è emerso che il processo plasmochimico non inficia la termo-saldabilità dei polimeri oggetto di studio. Inoltre, dagli studi di “*gas transmission rate*”, eseguiti in prossimità delle giunzioni, è emerso che i film SiOx continuano ad esercitare l’effetto barriera anche dopo essere stati termosaldati.

Alla luce di tutti i risultati ottenuti nel primo anno di attività, nel secondo anno sono stati prodotti campioni polimerici modificati via plasma utilizzati per rivestire 80 mini-serbatoi in cemento che sono stati riempiti con olio e.v. di oliva “I Pregiati” fornito dal subcontractor “Oliveti d’Italia S.p.A.”. Sull’olio stoccato Oliveti d’Italia ha effettuato la caratterizzazione organolettica (Panel test) e chimica ripetute nel tempo (sino ad otto mesi), al fine di evidenziare eventuali alterazioni dell’olio ed escludere il rilascio di sostanze inquinanti da parte dei rivestimenti nell’olio stoccato per lunghi periodi. Tutti gli esperimenti condotti sul PE e sul PP, polimeri oggetto dello studio condotto nel corso della prima commessa e del primo anno di attività della seconda commessa, sono stati eseguiti anche sul Polietilentereftalato (PET), polimero, quest’ultimo, comunemente impiegato nell’imballaggio alimentare. Questo nuovo polimero, come già riportato, è stato preso in considerazione allo



scopo di cercare di superare le difficoltà riscontrate durante le prove di incollaggio degli altri due polimeri.

Al termine di tale attività sperimentale di monitoraggio della qualità dell'olio extravergine di oliva a contatto con tutti i polimeri modificati, è emerso che le proprietà chimiche ed organolettiche del liquido non cambiano significativamente a seguito del contatto con i polimeri trattati al plasma. Tuttavia dalle analisi di migrazione specifica è emerso un significativo rilascio di ftalati per i polimeri PP e PET, in apparente contrasto con gli incoraggianti valori di migrazione globale ottenuti (cfr Relazione II anno di attività – marzo 2008). Da ciò è scaturita la necessità di studiare ulteriormente tali migrazioni, considerando tutti i polimeri oggetto dello studio e pianificando nuovi esperimenti, da realizzare nel corso del terzo anno di attività, per far luce sulla apparente incongruenza tra la migrazione globale e specifica.

È emerso, inoltre, che sebbene il PET abbia dato i migliori risultati di adesione, tuttavia anche in questo caso, dopo sei mesi, si riscontrano zone di distacco del polimero dalle pareti dei miniserbatoi.

Nel corso del secondo anno, inoltre, sono state completate le misure di GTR atte a valutare la compatibilità della membrana trattata con la conservazione in ambiente controllato, già iniziate nel corso del primo anno.

Nella fase conclusiva dell'attività sperimentale, svolta nel corso del secondo anno, è stato, infine, selezionato, con la giustificazione del miglior compromesso vantaggi-svantaggi, il PE come polimero ideale per il rivestimento interno delle posture/serbatoi per liquidi alimentari. Sono stati, quindi, prodotti 1250m di PE di grado commerciale (larghezza 20cm) modificato per via plasmochimica, secondo il processo ottimizzato, che sono stati impiegati per rivestire due prototipi tecnologici di due posture già esistenti impiegate per lo stoccaggio dell'olio e.v. di oliva.

### ***1.2 Attività sperimentale svolta nel terzo anno***

Durante l'attività sperimentale svolta nel corso del terzo anno, sebbene non previsto in modo esplicito nel contratto, è stato predisposto il rivestimento di due recipienti in cemento da circa m<sup>3</sup> 1, con il polimero (PE) trattato al plasma nell'ambito dell'attività del II anno, il riempimento degli stessi con olio extravergine di oliva, e l'analisi di rito (acidità, perossidi,



spettrofotometria, panel test) di tale olio così stoccato, con cadenza periodica, al fine di confermare su scala più grande i risultati ottenuti nei primi due anni e completare l'attività di cui alla convenzione.

A tal fine, presso lo stabilimento di Andria del subcontractor Oliveti D'Italia S.p.A., sono stati predisposti due recipienti da circa  $m^3$  1 ciascuno, che Plasma Solution srl ha provveduto a rivestire uno con polimero non trattato ed uno con polimero trattato al plasma nelle condizioni ottimizzate nel secondo anno di attività. Oliveti ha messo a disposizione l'olio necessario al riempimento e, sotto la direzione di Plasma Solution, ha eseguito con cadenza mensile la determinazione di acidità, perossidi, spettrofotometria, panel test. Le analisi chimiche ed organolettiche sono state completate con i risultati di migrazione specifica ad uno, cinque ed otto mesi.

Nella relazione relativa ai primi due anni è stato, inoltre, evidenziato che dall'attività sperimentale effettuata è emersa la necessità di studiare ulteriormente la migrazione globale e specifica da parte del PP, del PE e del PET, in particolare per confermare e chiarire le ragioni dell'apparente incongruenza ottenuta tra la migrazione globale e specifica del PP e del PET (cfr. Relazione Marzo 2008).

A tal fine, dunque, sebbene non previsto da contratto, sono stati avviati esperimenti utilizzando PE, PP e PET, di varia natura e provenienza, non trattato e trattato al plasma, al fine di comprendere le ragioni della migrazione globale e specifica. Il fine ultimo è, anche, quello di ottimizzare il trattamento plasmochimico finalizzato a minimizzare la cessione di ftalati da parte dei polimeri oggetto di studio, anche se non previsto da contratto. Al fine di chiarire tale problematica, Plasma Solution ha fornito ad Oliveti i seguenti polimeri, sia tal quali che trattati al plasma:

- polietilene di grado analitico;
- polietilene di grado commerciale;
- polipropilene di grado analitico;
- polipropilene di grado commerciale;
- polietileneterftalato di grado analitico;
- polietileneterftalato di grado commerciale.

I polimeri sono stati utilizzati per rivestire mini-serbatoi in cemento al fine di predisporre le



prove di cessione ad 1, 5 ed 8 mesi di contatto. Al termine di queste sperimentazioni, come previsto da contratto, è stata effettuata una stima dei costi di industrializzazione del processo di trattamento del polimero che ha dato i migliori risultati.



## 2. *RISULTATI SPERIMENTALI*

### 2.1 *SPERIMENTAZIONE SU RECIPIENTI DA CIRCA 1 m<sup>3</sup>*

Nell'ambito dell'attività sperimentale svolta durante il secondo anno sono stati prodotti da Plasma Solution 1250 m di nastro di PE di grado commerciale (spessore 0.1 mm), alto 20 cm, rivestito con coating SiO<sub>2</sub>-like secondo le condizioni sperimentali ottimizzate (cfr Relazione II anno di attività – marzo 2008). Come già anticipato, Oliveti ha messo a disposizione due recipienti da circa m<sup>3</sup> 1, che Plasma Solution ha rivestito, per poter avviare la “sperimentazione in campo” dell’olio così stoccato.

Un serbatoio è stato rivestito con PE trattato plasmochimicamente, l’altro è stato rivestito dallo stesso polimero non trattato. In questo modo è possibile avere un confronto nel tempo tra le caratteristiche degli oli stoccati nei due recipienti e verificare l’effetto barriera del coating depositato.

Come già discusso in precedenza, per ovviare i problemi di incollaggio riscontrati e ampiamente commentati, è stato escogitato un sistema di ancoraggio del rivestimento impermeabilizzante alle pareti. A tal fine è stata realizzata una sacca con strisce di polimero termosaldato, che è stata fatta perfettamente aderire alle pareti interne dei serbatoi, ed ancorata meccanicamente all’eterno degli stessi.

#### *Prove chimiche ed organolettiche*

Sull’olio stoccato nei serbatoi in cemento da 1 m<sup>3</sup>, internamente rivestiti con PE non trattato/trattato via plasma, Oliveti d’Italia ha effettuato il “panel test”. Fino ad 8 mesi di stoccaggio non si registrano differenze tra l’olio in contatto con polimero non trattato e trattato.



## **LUGLIO**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono.

## **SETTEMBRE**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono, non presenta altri difetti all'analisi organolettica.

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono, non presenta altri difetti all'analisi organolettica.

## **OTTOBRE**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono ma stanco con leggera ossidazione .

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Presenta una leggera ossidazione

## **NOVEMBRE**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente. Olio buono ma stanco con leggera ossidazione .

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono ma stanco con leggera ossidazione .



## **DICEMBRE**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono ma stanco con leggera ossidazione perché ormai vecchio non presenta altri difetti all'analisi organolettica.

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono ma stanco con leggera ossidazione perché ormai vecchio non presenta altri difetti all'analisi organolettica.

## **GENNAIO**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva, gusto lievemente amaro, dal retrogusto di fruttato erbaceo. Olio buono, con leggera ossidazione.

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Presenta una forte ossidazione

## **FEBBRAIO**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro. Olio buono ma stanco con leggera ossidazione.

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo.

## **MARZO**

### PE - Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro, piccante quasi inesistente e dal retrogusto di fruttato tenue erbaceo. Olio buono ma vecchio non presenta altri difetti all'analisi organolettica.

### PE - Non Trattato

Olio fruttato di oliva con sentore erbaceo, gusto lievemente amaro. Olio buono ma stanco con spinta ossidazione



Sull'olio in stoccaggio in serbatoi rivestiti con PE non trattato/trattato, sono state effettuate analisi chimiche mensili al fine di individuare eventuali variazioni indotte dal contatto con la membrana polimerica. Sono stati valutati i valori di acidità, di K232, K270 e  $\Delta K$  e misurate le concentrazioni dei perossidi. Le analisi hanno confermato che le proprietà chimiche dell'olio in contatto con il polimero rivestito dal coating SiO<sub>2</sub>-like rimangono inalterate rispetto all'olio di riferimento.

<b>LUGLIO</b>	<b>acidità</b>	<b>N. perossidi</b>	<b>K232</b>	<b>K270</b>	<b><math>\Delta K</math></b>
1 PE trattato	0.25	6.52	1.89	0.12	-0.001
2 PE non trattato	0.25	6.68	1.85	0.12	-0.001
<b>SETTEMBRE</b>					
1 PE trattato	0.25	7.13	1.87	0.12	-0.001
2 PE non trattato	0.25	7.23	1.89	0.12	-0.001
<b>OTTOBRE</b>					
1 PE trattato	0.26	7.98	1.91	0.13	-0.001
2 PE non trattato	0.27	7.93	1.95	0.13	-0.001
<b>NOVEMBRE</b>					
1 PE trattato	0.28	8.13	1.96	0.13	-0.001
2 PE non trattato	0.28	8.16	1.95	0.13	-0.001
<b>DICEMBRE</b>					
1 PE trattato	0.27	8.59	1.98	0.14	-0.002
2 PE non trattato	0.30	8.96	1.98	0.14	-0.002
<b>GENNAIO</b>					
1 PE trattato	0.30	10.62	1.95	0.14	-0.002
2 PE non trattato	0.30	10.95	1.93	0.14	-0.002
<b>FEBBRAIO</b>					
1 PE trattato	0.28	10.39	1.90	0.14	-0.002
2 PE non trattato	0.28	10.54	1.92	0.14	-0.002
<b>MARZO</b>					
1 PE trattato	0.27	11.50	1.91	0.14	-0.002
2 PE non trattato	0.30	12.13	1.94	0.14	-0.002



### *Migrazione Specifica*

Sull'olio in stoccaggio nei recipienti in cemento da 1 m<sup>3</sup>, internamente rivestiti da PE (grado commerciale) modificato via plasma, è stata eseguita la determinazione di ftalati (RIF. JNL. OJ HEALTH SCIENCE,48(6) 493-502(2002)), tipici inquinanti rilasciati dalle plastiche, dei cianuri (Metodo spettrofotometrico- LRI=0.1 mg/Kg, derivanti eventualmente dall'incollaggio dei polimeri alle pareti dei serbatoi), del silicio (AAS) e di eventuali residui di organosilani (SDS EFSA/AFC/FCM/816- JNUARRY 2007, prodotti derivanti dai monomeri di partenza dei coating).

Le analisi condotte sull'olio in contatto con i serbatoi dopo 7 giorni, 1 mese, 5 mesi ed 8 mesi, hanno evidenziato la quasi totale assenza di cianuri, organosilani e silicio. È stato invece riscontrato un valore di migrazione specifica di dietil-esil-ftalato superiore al limite comunitario di 1 mg/kg (Reg. 1993/793/Ce del 23/03/1993 – Direttiva 2002/72/Ce e succ. modif.). Nella seguente tabella sono riportati in dettaglio i risultati sperimentali relativi alla cessione degli ftalati:

Nonostante l'eccessiva migrazione specifica registrata per il dietil-esil-ftalato, che supera sempre il massimo consentito dalla normativa europea di 1 mg/kg, la presenza di un coating barriera sul polietilene di grado commerciale, sembra comunque ridurre la migrazione specifica degli ftalati nell'olio.



PLASMA SOLUTION srl  
spin off dell'Università di Bari



**PE di grado commerciale (NT= Non Trattato, T= Trattato in plasma)**

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T0		T1		T2		T3	
	dopo 7 gg		dopo 1 mese		dopo 5 mesi		dopo 8 mesi	
	PE NT	PE T	PE NT	PE T	PE NT	PE T	PE NT	PE T
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	<0.01	0.010	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.107	0.095	<0.05	<0.05	0.12	0.098	0.155	0.154
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	<0.01	<0.01	0.039	0.042	0.079	0.076	0.078	0.089
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	8.683	5.105	3.994	3.599	3.738	3.712	3.74	3.55
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Acetiltributilcitrato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.262	0.162	0.058	0.075	0.145	0.118	0.16	0.129
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.320	0.278	0.279	0.276	0.295	0.323	0.709	0.320
Diioeptil-ftalato (max5)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	1.521	0.772	0.545	0.518	0.554	0.604	0.779	0.671



## ***2.2 SPERIMENTAZIONE SU MINISERBATOI IN CEMENTO***

Dallo studio condotto nei primi due anni di attività della convenzione, è emersa una apparente incongruenza tra i risultati ottenuti dalla migrazione globale e quelli relativi alla migrazione specifica per alcuni dei polimeri considerati (PE, PP, e PET).

A tal fine, dunque, sebbene non previsto da contratto, si è deciso di approfondire tali studi, organizzando una serie di esperimenti che contemplino l'uso di PE, PP e PET, di diverso grado di purezza (analitico e commerciale), non trattato e trattato al plasma, con l'intento di comprendere le ragioni della migrazione globale e specifica. Il fine ultimo è, anche, quello di provvedere ad ottimizzare il trattamento plasmochimico finalizzato a minimizzare la cessione di ftalati da parte dei polimeri oggetto di studio. Si è deciso inoltre di preparare dei coating SiOx a maggiore spessore, per esplorare la possibilità di migliorare le prestazioni barriera nei confronti della migrazione globale e specifica degli ftalati. Plasma Solution, quindi, ha fornito ad Oliveti dei campioni di PE, PP, e PET, di dimensione 20 cm x 20 cm non trattati e trattati al plasma, di grado analitico e commerciale, per rivestire mini-serbatoi in cemento, al fine di predisporre le prove di cessione (migrazione globale e specifica) ad 1, 5 ed 8 mesi di permanenza dell'olio in contatto con i polimeri stessi.

### *Migrazione globale*

La migrazione globale è stata valutata da Oliveti d'Italia,<sup>1</sup> su PP, PE, PET, di grado analitico e commerciale, trattati e non trattati, dopo 1, 5 ed 8 mesi di contatto con l'olio. Come si evince dalle tabelle, il valore massimo previsto dalla normativa (10 mg/Kg) non viene mai superato.

---

<sup>1</sup> Secondo la procedura descritta dalla direttiva CEE 82/711, modificata dalle direttive 93/8 e 97/48 e recepite nell'ordinamento nazionale.



PLASMA SOLUTION srl  
spin off dell'Università di Bari



<b>Polimero</b>	<b>T1 (dopo 1 mese)</b>	<b>T2 (dopo 5 mesi)</b>	<b>T3 (dopo 8 mesi)</b>
<b>PE NON TRATTATATO (grado analitico)</b>	5.21	5.32	5.68
<b>PE NON TRATTATATO (commerciale)</b>	5.83	5.85	5.93
<b>PE TRATTATATO (grado analitico)</b>	6.23	6.12	6.26
<b>PE TRATTATATO (commerciale)</b>	5.95	6.30	6.12
<b>PP NON TRATTATATO (grado analitico)</b>	6.47	6.39	6.62
<b>PP TRATTATATO (grado analitico)</b>	5.78	5.19	5.80
<b>PP NON TRATTATATO (commerciale)</b>	9.16	9.12	9.03
<b>PP TRATTATATO (commerciale)</b>	6.02	6.12	6.18
<b>PET NON TRATTATATO (grado analitico)</b>	5.53	5.21	5.62
<b>PET TRATTATATO (grado analitico)</b>	6.57	6.95	6.56
<b>PET NON TRATTATATO (commerciale)</b>	6.81	6.74	6.23
<b>PET TRATTATATO (commerciale)</b>	6.99	6.85	6.32



### *Migrazione specifica*

La migrazione specifica è stata valutata, con la stessa metodica precedentemente descritta, per ftalati, cianuri, silicio ed eventuali residui di organosilani.

Anche in questo caso le analisi hanno evidenziato la quasi totale assenza di cianuri, organosilani e silicio ed un valore di migrazione specifica di dietil-esil-ftalato al di sopra dei limiti stabiliti dalla normativa.

Nelle seguenti tabelle vengono riportati i risultati sperimentali.

NT= Non Trattato

T= Trattato in plasma

GC= Grado Commerciale

GA= Grado Analitico



PLASMA SOLUTION srl  
spin off dell'Università di Bari



### Polietilene (PE):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T0 (dopo 7 gg)				T1 (dopo 1 mese)			
	PE NT GC	PE T GC	PE NT GA	PE T GA	PE NT GC	PE T GC	PE NT GA	PE T GA
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	<0.1	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	<0.01	<0.01	NV	<0.01	NV	NV	<0.01	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.055	0.114	<0.050	<0.050	<0.05	0.89	<0.05	0.091
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	0.023	0.02	0.052	0.02	0.050	0.081	0.023	0.086
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	0.786	3.55	0.92	0.8	3.92	4.22	3.99	4.26
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Acetiltributilcitrato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.25	0.264	0.154	0.21	0.11	0.218	0.19	0.168
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.49	0.3	0.281	0.58	0.3	0.3	0.45	0.278
Diioeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	0.68	0.8	0.540	0.572	0.52	0.53	0.46	0.57



PLASMA SOLUTION srl  
spin off dell'Università di Bari



### Polietilene (PE):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T2 (dopo 5 mesi)				T3 (dopo 8 mesi)			
	PE NT GC	PE T GC	PE NT GA	PE T GA	PE NT GC	PE T GC	PE NT GA	PE T GA
<b>Dietil- ftalato ( max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Dimetil- ftalato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Dibutil- ftalato (max 1)</b>	0.099	0.071	0.150	0.111	0.101	0.128	0.171	0.111
<b>Butil-Benzil-ftalato (max 1)</b>	0.074	0.119	0.095	0.082	0.128	0.080	0.118	0.121
<b>Dietil-Esil-ftalato (max 1)</b>	2.864	1.453	3.772	3.53	2.003	3.56	3.122	1.42
<b>Di-n-Octil-ftalato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Acetiltributilcitrato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Dietiladipato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Bis-etil-esil-adipato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Dibutil adipato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Diisobutil adipato (max 1)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Diisobutil-ftalato (max 1)</b>	0.161	0.169	0.341	0.189	0.159	0.256	0.328	0.169
<b>Diisodecil-ftalato (max 5)</b>	0.312	1.341	0.356	0.359	1.549	0.975	1.234	1.451
<b>Diioeptil-ftalato (max 5)</b>	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
<b>Diisononil-ftalato (max 5)</b>	0.693	1.310	0.674	0.711	1.265	1.035	1.24	1.59

### Polipropilene (PP):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T0 (dopo 7 gg)				T1 (dopo 1 mese)			
	PP NT GC	PP T GC	PP NT GA	PP T GA	PP NT GC	PP T GC	PP NT GA	PP T GA
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	NV	NV	<0.01	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.18	0.13	0.13	0.13	0.17	0.104	0.8	0.1
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	0.04	0.02	NV	NV	0.18	0.088	0.084	0.085
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	5.38	4.86	4.83	4.35	6.29	4.47	4.21	4.11
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Acetiltributileitrato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.63	0.329	0.24	0.21	0.76	0.184	0.184	0.142
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.24	0.396	0.24	0.17	0.39	0.41	0.37	0.24
Diisoeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	1.2	0.986	0.8	0.75	0.58	0.597	0.56	0.57

### Polipropilene (PP):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T2 (dopo 5 mesi)				T3 (dopo 8 mesi)			
	PP NT GC	PP T GC	PP NT GA	PP T GA	PP NT GC	PP T GC	PP NT GA	PP T GA
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.082	0.129	0.108	0.130	0.089	0.074	0.079	0.131
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	0.088	0.109	0.077	0.084	0.173	0.183	0.176	0.086
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	2.249	3.923	2.970	3.874	2.905	1.941	1.579	3.429
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Acetiltributileitrato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.212	0.299	0.219	0.243	0.317	0.267	0.313	0.287
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.366	0.445	0.359	0.543	2.608	3.101	3.21	0.529
Diisoeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	0.805	0.735	0.619	0.572	2.124	2.549	2.538	1.008

### Polietilenetereftalato (PET):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T0 (dopo 7 gg)				T1 (dopo 1 mese)			
	PET NT GC	PET T GC	PET NT GA	PET T GA	PET NT GC	PET T GC	PET NT GA	PET T GA
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV	NV	<0.1	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	NV	NV	NV	<0.01	NV	NV	0.011	0.011
Dibutil- ftalato (max 1)	0.115	0.1	0.08	0.074	0.076	0.055	0.118	<0.050
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	0.153	0.176	0.083	0.18
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	4.3	4.95	4.75	5.46	2.42	1.83	3.95	1.63
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Acetiltributileitrato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.175	0.144	0.09	0.112	0.168	0.245	0.13	0.122
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.448	0.544	0.5	0.401	1.84	2.06	0.319	2.3
Diisoeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	0.904	0.903	1.43	3.97	1.877	2.067	0.541	2.32

### Polietilentereftalato (PET):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	T2 (dopo 5 mesi)				T3 (dopo 8 mesi)			
	PET NT GC	PET T GC	PET NT GA	PET T GA	PET NT GC	PET T GC	PET NT GA	PET T GA
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.087	0.071	0.147	0.072	0.107	0.120	0.081	0.094
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	0.089	0.130	0.088	0.078	0.139	0.122	0.095	0.109
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	2.104	1.602	3.782	1.259	1.668	1.775	1.967	1.453
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Acetiltributilcitrato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.174	0.224	0.255	0.157	0.366	0.206	0.229	0.171
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.808	1.521	0.442	0.760	2.838	1.78	1.47	1.559
Diisoeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
Diisonil-ftalato (max 5)	1.120	1.436	0.570	1.040	2.153	1.409	1.172	1.226



Anche in questo caso, sebbene i valori di migrazione specifica del dietil-esil-ftalato siano al di sopra dei limiti di legge, la presenza di un coating barriera sui polimeri sembra ridurre la migrazione degli ftalati nell'olio. In particolare, i coating depositati su PET di grado analitico sembrano avere le migliori prestazioni in termini di barriera alla migrazione specifica.

Sono stati effettuati, allora, studi di migrazione specifica di coating barriera più spessi (200nm) considerando solo i polimeri PE, PP e PET di grado analitico al fine di verificare l'incidenza dello spessore dei coating sulle proprietà barriera agli ftalati. Di seguito si confrontano i valori ottenuti sull'olio in stoccaggio per 5 mesi nei miniserbatoi rivestiti di polimero, con quanto in precedenza ottenuto con coating più sottili (100 nm).

**Polietilene (PE):**

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	<b>SiOx 100 nm T2</b> (dopo 5 mesi)		<b>SiOx 200 nm T2</b> (dopo 5 mesi)
	<b>PE - NT</b>	<b>PE - T</b>	<b>PE - T</b>
<b>Dietil- ftalato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Dimetil- ftalato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Dibutil- ftalato</b> (max 1)	0.150	0.111	0.061
<b>Butil-Benzil-ftalato</b> (max 1)	0.095	0.082	0.178
<b>Dietil-Esil-ftalato</b> (max 1)	3.772	3.53	1.596
<b>Di-n-Octil-ftalato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Acetiltributiltrato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Dietiladipato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Bis-etil-esil-adipato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Dibutil adipato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Diisobutil adipato</b> (max 1)	NV	NV	NV
<b>Diisobutil-ftalato</b> (max 1)	0.341	0.189	0.185
<b>Diisodecil-ftalato</b> (max 5)	0.356	0.359	3.506
<b>Diisoeptil-ftalato</b> (max 5)	NV	NV	NV
<b>Diisononil-ftalato</b> (max 5)	0.674	0.711	3.017

### Polipropilene (PP):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	SiOx <u>100 nm</u> T2 (dopo 5 mesi)		SiOx <u>200 nm</u> T2 (dopo 5 mesi)
	PP - NT	PP - T	PP - T
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	NV	NV	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.108	0.130	0.054
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	0.077	0.084	0.175
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	2.970	3.874	1.541
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV
Acetiltributilditrato (max 1)	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.219	0.243	0.172
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.359	0.543	3.412
Diisoeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	0.619	0.572	2.977

### Polietileneftalato (PET):

FTALATI(mg/Kg) Reg. 1993/793/Ce	SiOx <u>100 nm</u> T2 (dopo 5 mesi)		SiOx <u>200 nm</u> T2 (dopo 5 mesi)
	PET- NT	PET - T	PET - T
Dietil- ftalato ( max 1)	NV	NV	NV
Dimetil- ftalato (max 1)	NV	NV	NV
Dibutil- ftalato (max 1)	0.147	0.072	<0.050
Butil-Benzil-ftalato (max 1)	0.088	0.078	0.172
Dietil-Esil-ftalato (max 1)	3.782	1.259	1.547
Di-n-Octil-ftalato (max 1)	NV	NV	NV
Acetiltributilditrato (max 1)	NV	NV	NV
Dietiladipato (max 1)	NV	NV	NV
Bis-etil-esil-adipato (max 1)	NV	NV	NV
Dibutil adipato (max 1)	NV	NV	NV
Diisobutil adipato (max 1)	NV	NV	NV
Diisobutil-ftalato (max 1)	0.255	0.157	0.176
Diisodecil-ftalato (max 5)	0.442	0.760	3.413
Diisoeptil-ftalato (max 5)	NV	NV	NV
Diisononil-ftalato (max 5)	0.570	1.040	3.574



Dai risultati sperimentali, ottenuti per un periodo di stoccaggio pari a 5 mesi, si riscontra una maggiore proprietà barriera dei coating più spessi (200 nm) nei confronti della migrazione del dietilesilftalato, allorchè depositati sul polietilene e sul polipropilene di grado analitico, pur rimanendo i valori al di sopra dei limiti comunitari. Di contro, all'aumentare dello spessore del film si registra un aumento dei valori di migrazione dei Diisodecil-ftalato e Diisononil-ftalato che comunque rimangono entro i limiti di legge.

Nel caso del PET, l'aumento dello spessore del coating sembra incidere modestamente sulla migrazione del dietilesilftalato, mentre, anche in questo caso, si osserva un aumento dei valori di migrazione dei Diisodecil-ftalato e Diisononil-ftalato che, ancora una volta, rimangono entro i limiti di legge.

I risultati delle analisi chimiche ed organolettiche sull'olio stoccato nei mini-serbatoi rivestiti dai polimeri ricoperti con film barriera di maggiore spessore, infine, non sono significativamente diversi da quelli ottenuti per l'olio stoccato in analoghi serbatoi rivestiti con polimeri ricoperti con film barriera di minore spessore.



### 3. *COSTI DI INDUSTRIALIZZAZIONE*

#### *Industrializzazione del processo*

Lo sfruttamento industriale dei risultati ottenuti nel triennio delle attività previste dalla convenzione in essere, richiederebbe un investimento produttivo di circa 1000.000 euro + IVA per l'acquisizione di un reattore industriale (potenzialità circa 5 m/min) per il trattamento di bobine di polimero alto 150 cm.

Di seguito è riportata una descrizione dell'apparato industriale.

L'impianto sarà costituito da una camera per trattamenti al plasma e da due camere per l'avvolgimento e lo svolgimento della bobina di polimero, alloggiate su singolo rack, aventi in comune il quadro elettrico, il sistema hardware, il software per la gestione ed il controllo del reattore e dei processi, il sistema di controllo e gestione dei gas, il gas cabinet con le relative linee.

#### *CAMERA 1/3- camera di svolgimento/camera di avvolgimento*

Le camere n.1e 3 saranno due parallelepipedi in acciaio AISI 304L, di dimensioni interne pari a cm 200X180X170, dotate di una porta anteriore con flangia da 160 cm (standard ISO KF). Sul fondo del piatto di chiusura inferiore di ciascuna camera sarà posizionata una flangia di opportuno diametro per il pompaggio. All'interno della camera sarà presente un cilindro di alloggiamento delle bobine, con apposito sistema di guida del nastro e sensore laser di posizione. La movimentazione del nastro sarà gestita da software.

#### *CAMERA 2- camera di trattamento (figura 1)*

La camera n.2 sarà cilindrica, in acciaio AISI 304L, avrà diametro interno pari a 170 cm ed altezza 30 cm. Le estremità inferiore e superiore termineranno con due flange in acciaio AISI 304L, realizzate secondo lo standard ISO K e saldate alla camera mediante procedimento TIG. Sulla superficie cilindrica della camera saranno presenti 3 porte, aventi diametro interno pari a 25 o 40 mm, provviste di flange secondo lo standard ISO KF. In particolare una porta



da 40 mm avrà una finestra in vetro ed una porta da 25 mm una finestra in quarzo. Lateralmente, inoltre, saranno realizzate due flange da 160 cm (standard ISO K) di comunicazione con le camere di svolgimento ed avvolgimento. Tutte le porte saranno saldate mediante procedimento TIG. La camera sarà chiusa da coperchi flangiati in acciaio AISI 304L (standard ISO K). Sul fondo del piatto di chiusura inferiore sarà posizionata una flangia di opportuno diametro per il pompaggio di processo.

L'elettrodo superiore rettangolare, polarizzabile RF, avrà dimensioni di 160X160 cm, sarà raffreddato ad acqua e presenterà al suo interno un sistema di miscelazione gas a doppia camera con doccia in uscita. Sarà dotato di schermo atto a confinare il plasma ed equipaggiato di idonei passanti acqua, gas e radiofrequenza. Il tutto sarà realizzato in acciaio AISI 304L e saldato con procedimento TIG.

L'elettrodo inferiore (*ground*) avrà dimensioni di 160X160 cm e sarà posizionato sulla flangia inferiore della camera. Sarà possibile isolare elettricamente l'elettrodo mediante l'inserzione di boccole in *macor*.

La misura della pressione in camera sarà assicurata da una testa capacitiva MKS avente pressione di fondo scala pari a 1 torr.

Il *matching network* sarà di tipo automatico con configurazione ad "L", raffreddato ad acqua e posizionato sulla flangia superiore della camera, attaccato all'elettrodo RF. Controllo e gestione del matching avverranno via *software*.

Il sollevamento dell'insieme coperchio flangiato superiore – elettrodo – *matching network* verrà realizzato mediante pistone pneumatico corredato di tutto l'occorrente per un funzionamento in sicurezza, nonché del sistema di controllo e gestione *hardware* e *software*.

L'intero sistema sarà provvisto di schermo per la radiofrequenza.

#### *Sistema pneumatico*

Comprende il pistone di sollevamento per la camera n.2 e tutte le valvole di apertura – chiusura delle linee gas. Tutti i servocomandi pneumatici saranno connessi ad una centralina di controllo che sarà, a sua volta, gestita direttamente dal *software* di macchina.



### *Sistema di pompaggio*

Il vuoto all'interno delle camere di avvolgimento e svolgimento sarà realizzato con due pompe rotative doppio stadio con portata  $\geq 250 \text{ m}^3/\text{h}$ , una per camera. Il vuoto all'interno della camera di processo sarà assicurato da una pompa di tipo roots da  $500 \text{ m}^3/\text{h}$  supportata da una pompa rotativa doppio stadio con portata  $\geq 250 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Alla porta di pompaggio di ciascuna camera sarà collegata una valvola *gate* con regolazione automatica dell'otturatore al fine di variare la velocità di pompaggio e quindi la pressione di processo.

### *Sistema di alimentazione gas e gas cabinet*

L'alimentazione dei gas di processo sarà gestita da due flussimetri per gas ed un flussimetro per vapori con fondo scala pari a 10 l/min aventi accuratezza e risoluzione pari a  $\pm 1\%$  sul fondo scala. Le guarnizioni interne saranno in Viton. Ogni linea gas avrà propria valvola pneumatica di intercettazione controllata dal *software* di gestione e linea di *by-pass* del flussimetro con valvola manuale al fine di consentire il *purging* con azoto.

Tutte le linee, inclusi i pezzi speciali (raccordi, union, ecc.), saranno realizzate con tubazione in acciaio AISI 316 elettropulito.

In ingresso su ciascuna camera sarà presente una valvola pneumatica di apertura/chiusura al fine di isolare la camera di processo. Sarà presente, secondo le normative vigenti, la gabbia di contenimento per 2 bombole (*gas cabinet*), 2 riduttori di pressione (primo stadio), 2 regolatori di pressione (secondo stadio), 1 serbatoio per liquidi in acciaio dotato di valvole on/off, e tutte le tubazioni (lunghezza pari a 10 mt per linea) con innesti, raccordi, curve, pezzi speciali e supporti per l'ancoraggio..

### *Generatore di campo RF e Matching network*

Il generatore di radiofrequenza avrà potenza di picco pari a 15000 W, frequenza di lavoro pari a 13.56 MHz e potrà lavorare anche in *pulsato*. Il controllo e la gestione dei parametri di funzionamento saranno realizzati tramite il *software* di macchina.



### *Sistema di gestione software*

Tutto l'impianto sarà gestito tramite *software*. Sarà possibile impostare e monitorare in *real time* le portate dei gas di processo, la potenza RF erogata e la modalità di erogazione (pulsata/non pulsata), il tempo di accensione del plasma e la velocità di traslazione del nastro polimerico. Si potrà controllare l'accensione e lo spegnimento delle pompe da vuoto, l'apertura e la chiusura di tutte le valvole automatiche, il corretto adattamento di impedenza, il regolare funzionamento del circuito di raffreddamento dell'elettrodo, la pressione dell'aria compressa per l'impiego degli attuatori pneumatici, la corretta chiusura delle camere. Sarà inoltre prevista la possibilità di memorizzare i parametri di processo al fine di poter ripetere i trattamenti in modalità completamente automatica. Il *software*, infine, sarà dotato della modalità *service* che permetterà, escludendo tutte le sicurezze, di azionare manualmente tutti i componenti installati. Tale modalità sarà protetta da password al fine di renderla accessibile esclusivamente a personale autorizzato.

### *Processi*

Il sistema sarà fornito con la "ricetta" per il processo di deposizione di coating barriera a partire dalla miscela di TEOS, Argon ed Ossigeno.

### *Descrizione del processo plasmochimico*

La durata dell'intero processo per una bobina di polimero alta 150 cm e lunga 1000 m, comprese le operazioni di caricamento della bobina, trattamento plasmochimico, scarico della bobina trattata e tempi di raggiungimento della pressione di lavoro, è stimata essere di 3 h 30 min.

Il funzionamento avverrà secondo le seguenti modalità:

#### -fase di caricamento

La bobina alta 150 cm sarà caricata nella prima camera (di svolgimento) attraverso apposita apertura frontale.

Dalla prima camera, per mezzo di opportuno sistema di movimentazione della bobina, la stessa sarà fatta passare all'interno della camera di processo attraverso una flangia di comunicazione tra le due camere e quindi ancorata al rullo di riavvolgimento (camera di



riavvolgimento). Terminato il caricamento, si provvederà alla chiusura della flangia e, in automatico previo consenso, la camera sarà portata al grado di vuoto richiesto.

#### -fase di deposizione plasmochimica

Raggiunta la pressione di lavoro all'interno della camera di processo, verrà avviata la fase di deposizione, impiegando un plasma alimentato da una miscela di O<sub>2</sub>/Ar e TEOS.

A questo punto si procederà all'avvio del sistema di movimentazione del nastro di polimero.

La sequenza tempo, potenza, portata massima di monomero e velocità di trasferimento del nastro polimerico sarà completamente automatica.

Al termine, dopo procedura di “venting”, atta a riportare le camere a pressione atmosferica, sarà possibile estrarre la bobina dalla camera di riavvolgimento.

#### *Manutenzione*

La manutenzione ordinaria sarà effettuata ogni 15 giorni e comporterà un fermo macchina di 8 h. Sarà prevista anche la manutenzione straordinaria, con cadenza annuale, che causerà un fermo macchina di 7 giorni.

#### *Costi di produzione*

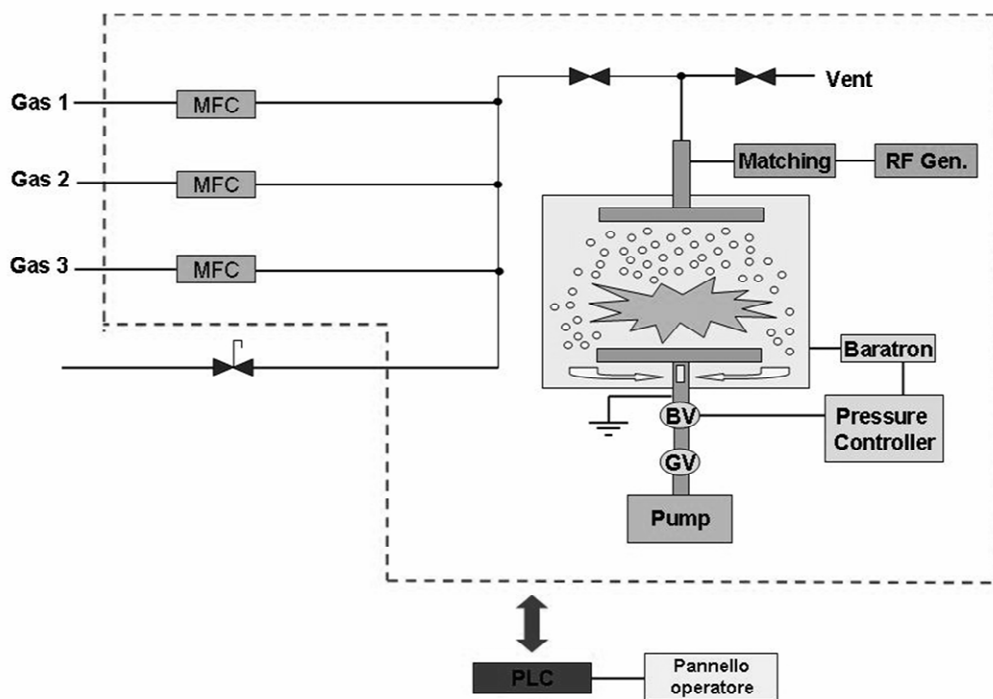
Per 1 m<sup>2</sup> di nastro polimerico:

1. Precursore del film: 0.15 euro
2. Reagenti gassosi: 0.05 euro
3. Energia elettrica: 1,8 – 2,0KW/h
4. Costo personale: saranno impiegati 2 operai qualificati
5. Costo corso di formazione di 16 h: 150 euro/h
6. Costo di manutenzione: 30 euro/h.

#### *Impatto ecologico*

Il processo di trattamento descritto non ha alcun impatto ambientale poiché, non prevede l'emissione in atmosfera di sostanze gassose dannose e non causa la produzione di rifiuti di natura liquida e/o solida.

**Figura 1:** Schema della camera di processo





## 4. CONCLUSIONI

Nelle pagine precedenti è stato riportato il lavoro svolto nel triennio di attività sperimentale prevista nell'ambito della convenzione in oggetto. In modo particolare sono stati messi a punto su scala *semi-industriale* processi di deposizione via plasma di coating a composizione SiOx a partire da miscele di TEOS, Argon ed Ossigeno.

In questo modo è stato possibile realizzare delle membrane polimeriche complesse, dotate di uno strato barriera, capaci di impermeabilizzare le pareti dei serbatoi dell'olio già esistenti, lasciando inalterate le qualità del liquido stoccato.

Particolare attenzione è stata rivolta allo studio dell'invecchiamento dell'olio stoccato. Nello specifico sono state effettuate misure delle proprietà organolettiche, spettrofotometriche e di acidità sul liquido conservato in tali membrane nelle condizioni più rappresentative dell'impiego reale. In questo caso i risultati sono più che soddisfacenti, infatti l'olio mantiene inalterate tutte le proprietà di partenza, anche considerando tempi lunghi di stoccaggio (8 mesi).

Sono state, inoltre, valutate eventuali migrazioni (globale e specifica) dei comuni inquinanti delle plastiche rivestite con i film barriera oggetto del presente studio, nell'olio stoccato al loro interno. Dall'analisi dei risultati sperimentali ottenuti, si può concludere che, nella maggior parte dei casi, la presenza di un film barriera sui polimeri PE e PP, riduce la quantità di sostanze rilasciate nell'olio e, tale effetto, nel caso degli ftalati più pericolosi per la salute umana (diesilftalato, diisobutil ftalato, etc.), aumenta con l'aumentare dello spessore del film depositato. I valori di migrazione più bassi sono stati ottenuti con polimeri di grado analitico ed in particolare con il PE. Bisogna, comunque, considerare che la presenza del film barriera non assicura mai l'abbattimento della migrazione di dietilesilftalato a valori inferiori ai limiti previsti per legge. Probabilmente, sulla base di quanto sin qui accertato, un ulteriore aumento dello spessore del film barriera consentirebbe un'efficace riduzione della cessione di tale ftalato.

In contrasto con quest'andamento generale, sono i valori di migrazione di diisodecil ftalato e diisononil ftalato che aumentano all'aumentare dello spessore del film barriera. La ragione di tale fenomeno non è chiara, gli ftalati non sono presenti nel film barriera e quindi il loro maggiore rilascio non può essere attribuito all'aumentato spessore del film, ma piuttosto ad un



effetto secondario sulla membrana polimerica che aumenta all'aumentare del tempo di esposizione al plasma, conseguenza del maggior spessore. Si evidenzia, comunque, che il rilascio di questi due ftalati è comunque sempre stato entro i limiti di legge.

In conclusione, sulla base di quanto accertato, per procedere all'industrializzazione del prodotto, sarà, dunque, necessario un ulteriore approfondimento finalizzato a ridurre la migrazione degli ftalati.