



ISTITUTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE GIULIO NATTA

## **Bioeconomy Dialogues 2024**

---

**Materiali Innovativi per una  
Economia Circolare e Sostenibile**

# **Resine bio-based da oli vegetali**

Selena Silvano

[selena.silvano@cnr.it](mailto:selena.silvano@cnr.it)

Lo sviluppo economico accompagnato dalla crescita della popolazione mondiale hanno portato alla crescente domanda di energia, chemicals e commodities

► Inquinamento ambientale;  
Esaurimento risorse naturali;  
Dipendenza da fonti non rinnovabili e di origine fossile;  
Elevato impatto sulle emissioni di gas serra.

**Strumenti per la protezione ambientale**

- Legislazioni stringenti
- Principi della Green Chemistry
- Modello di Economia Circolare

**Fondamentale**



**SVILUPPO SOSTENIBILE**

**RIDUZIONE DELLA DIPENDENZA DA PETROLIO**

**USO RISORSE RINNOVABILI O RI-USO DI PRODOTTI DI SCARTO**

**DIMINUZIONE DELL'IMPRONTA DI CARBONIO**

L' emissione di gas serra è considerata la causa primaria del cambiamento climatico



80% delle emissioni globali di CO<sub>2</sub> sono causate da attività umane

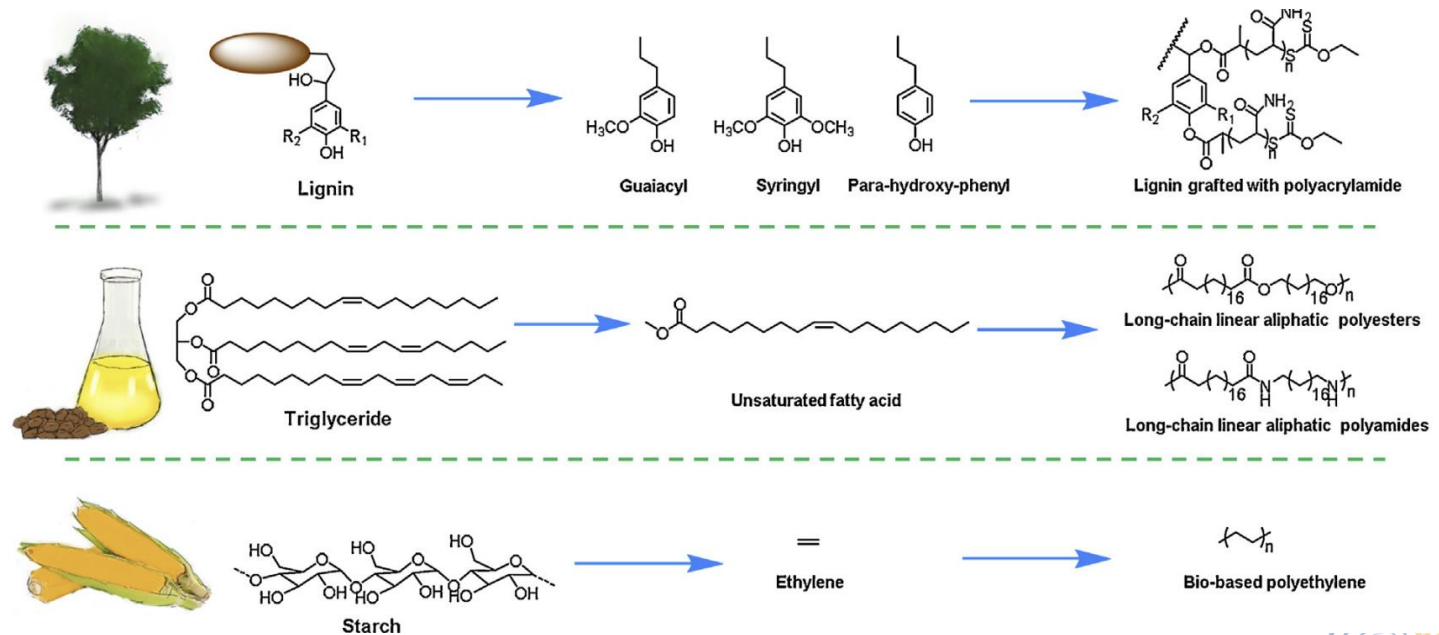


**Settore delle plastiche:** 624.8 miliardi di dollari (2023, CGAR +4.2% 2024-2030)<sup>1</sup> è il volume di affari coinvolto globalmente nel settore delle plastiche. **L'8% delle fonti fossili globali** viene utilizzato per produrre polimeri (valore che potrebbe aumentare al 20% entro il 2050).

**Diventa fondamentale l'uso di RISORSE RINNOVABILI e la valorizzazione dei PRODOTTI DI SCARTO**

Polimeri bio-based possono derivare da diverse biomasse come lignina, oli vegetali, acidi grassi, furano, terpeni, acidi di colofonia, polisaccaridi e aminoacidi. Si prevede che il mercato dei polimeri di origine biologica raggiungerà i **29,8 miliardi di dollari** entro il 2027 (CAGR del 18,2% 2022-2027)<sup>2</sup>

La natura offre strutture alifatiche aromatiche e cicloalifatiche da cui è possibile ottenere polimeri con un'ampia gamma di proprietà.



1. <https://www.grandviewresearch.com>

2. <https://www.industryarc.com/Research/Bio-based-Polymer-Market-Research>



## Vegetable oils (food and non-food)

- Mix di trigliceridi estratti da semi

Semi di Soia, Colza, Mais, Girasole, Canapa, Lino, Cotone, Camelina, Jatropha...



## Da residui industriali e coprodotti

- Mix di trigliceridi e acidi grassi liberi

Oli acidi (da raffinazione di oli commestibili),  
Tall Oil (industria cartiera),  
Da residui di filiere agroindustriali

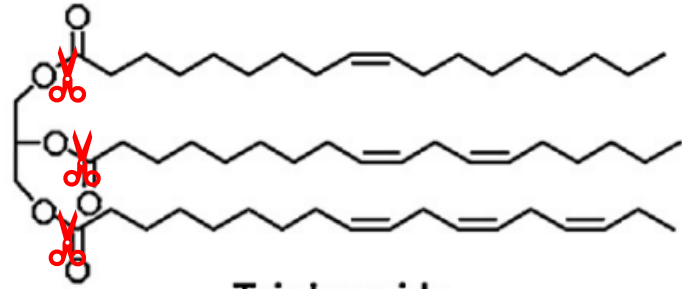


## Rifiuti industriali e municipali

- Mix di trigliceridi

Oli di scarto da cucina, Grasso bruno (mix di grassi, oli, lubrificanti galleggianti e solidi depositati di recupero)





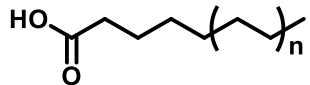
Triglyceride



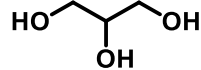
Idealmente consentono di ottenere **polimeri con diverse strutture e proprietà** in quanto offrono un'ampia **variabilità in termini di scheletro di carbonio, doppi legami e disponibilità di funzionalità**.

Alcuni oli contengono acidi grassi con **gruppi funzionali reattivi nelle polimerizzazioni** es. OH o epossidici (ac. Ricinoleico, ac. Lesquerolico, ac. Vernolico) ma le funzionalità sono in **quantità limitata**.

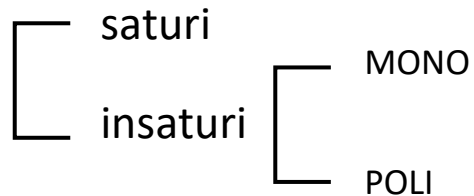
Acidi grassi

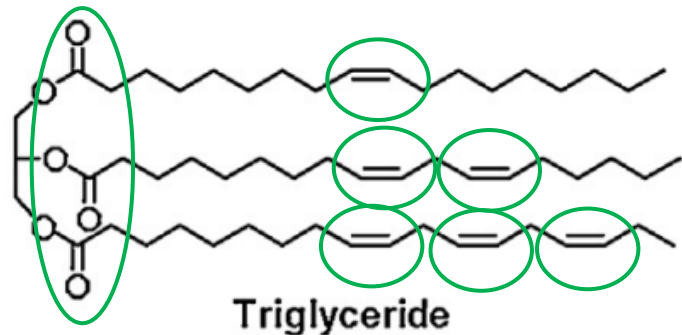


Glicerolo



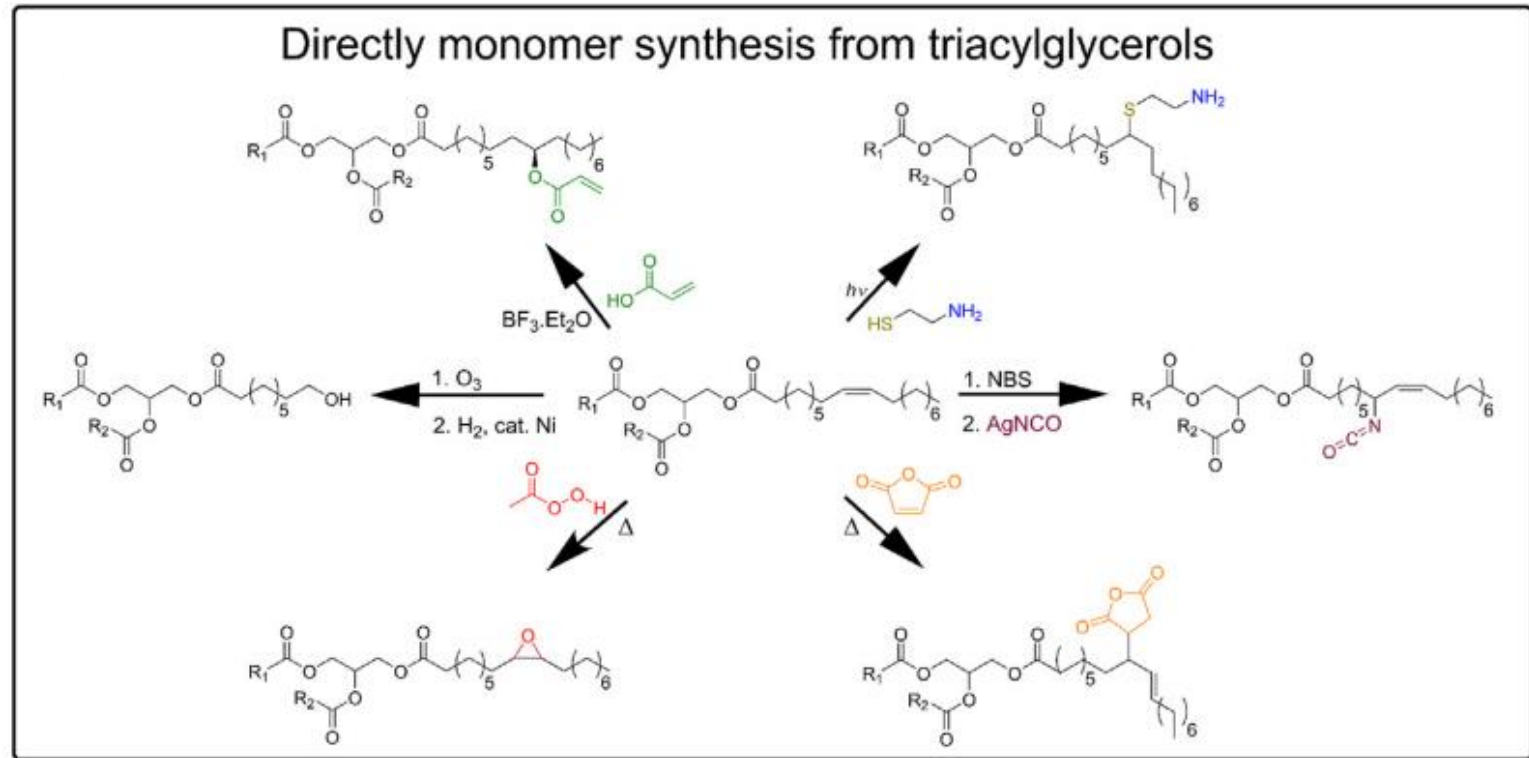
Acidi grassi C8-C24  
più comuni C14-C18



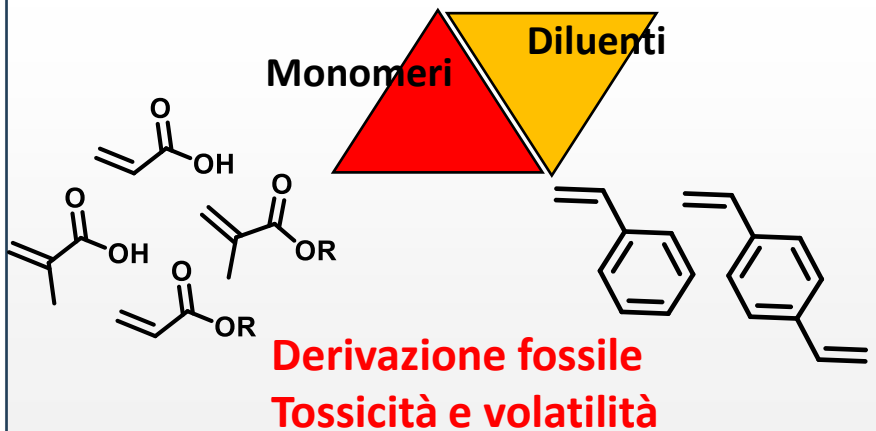


Idealmente consentono di ottenere **polimeri con diverse strutture e proprietà** in quanto offrono un'ampia **variabilità in termini di scheletro di carbonio, doppi legami e disponibilità di funzionalità**.

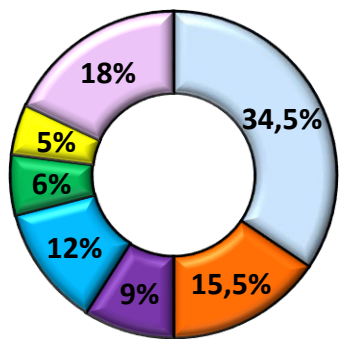
**Necessità di modifica chimica:** I siti reattivi per la loro funzionalizzazione (gr. estere e i doppi legami) possono essere modificati chimicamente mediante reazioni di acrilazione, transesterificazione, metatesi ed **eossidazione**, consentendo di trasformare i trigliceridi in monomeri polimerizzabili.



## Resine acriliche convenzionali



**Resine acriliche Termoidurenti:** utilizzo nei settori dei rivestimenti, adesivi, compositi e imballaggi elettronici. Eccellente stabilità dimensionale, buona resistenza chimica, alle elevate proprietà termiche e meccaniche.

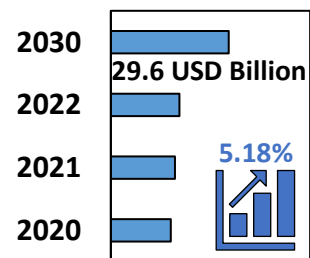


### Applicazioni (2023)

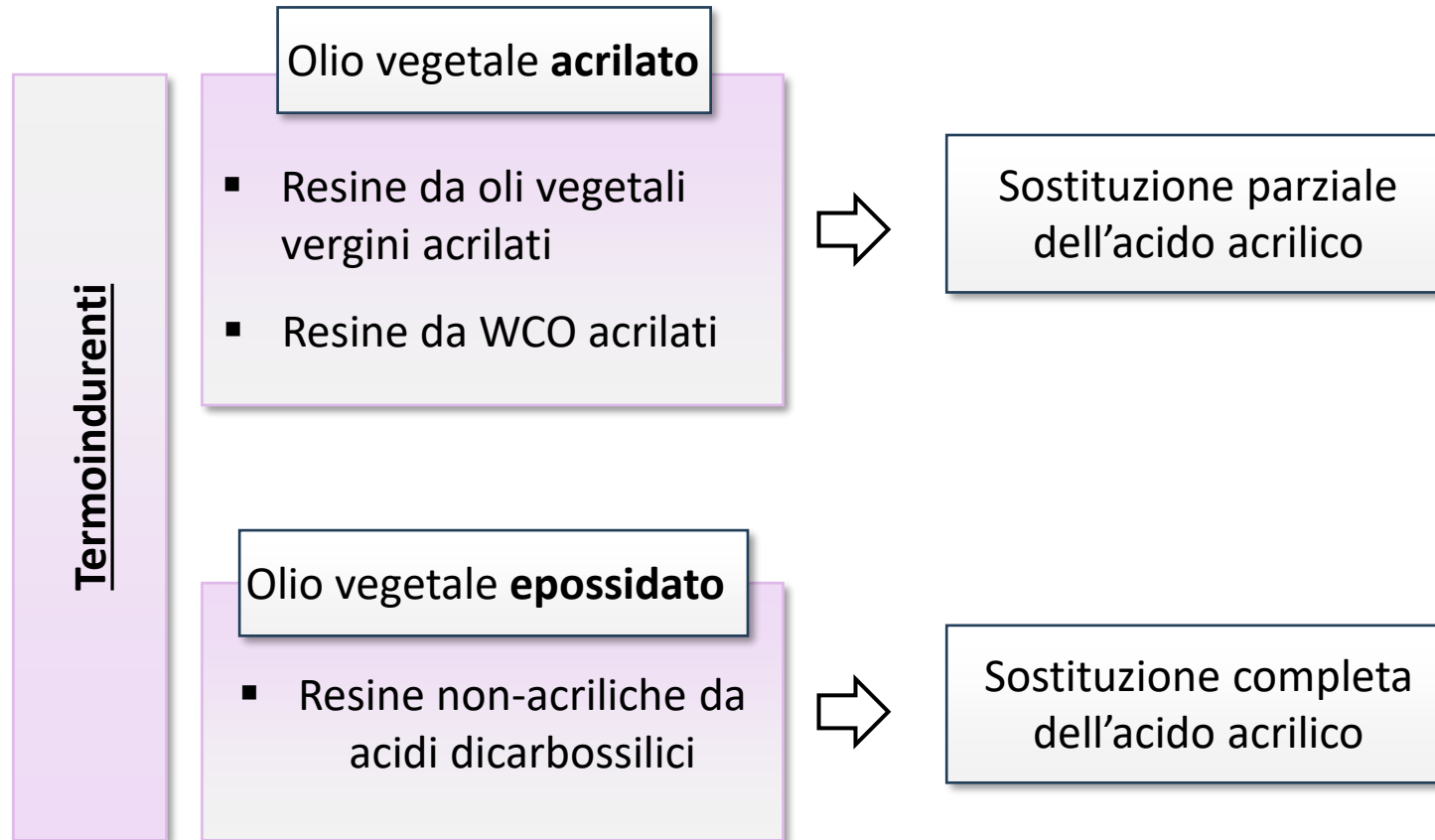
- Paints & Coating
- Building & Construction
- Adhesives & Sealents
- Plastics
- Textiles & Fibres
- Paper & Paperboard
- Others



**Obiettivo delle Resine ottenute da oli vegetali:**  
sostituzione dei componenti tossici e di derivazione fossile delle resine acriliche



**Obiettivo delle Resine ottenute da oli vegetali: sostituzione dei componenti tossici e di derivazione fossile delle resine acriliche**





Monomeri

Olio di semi di Soia



NI 130

Olio di semi di Canapa




NI 164

Olio di semi di Lino



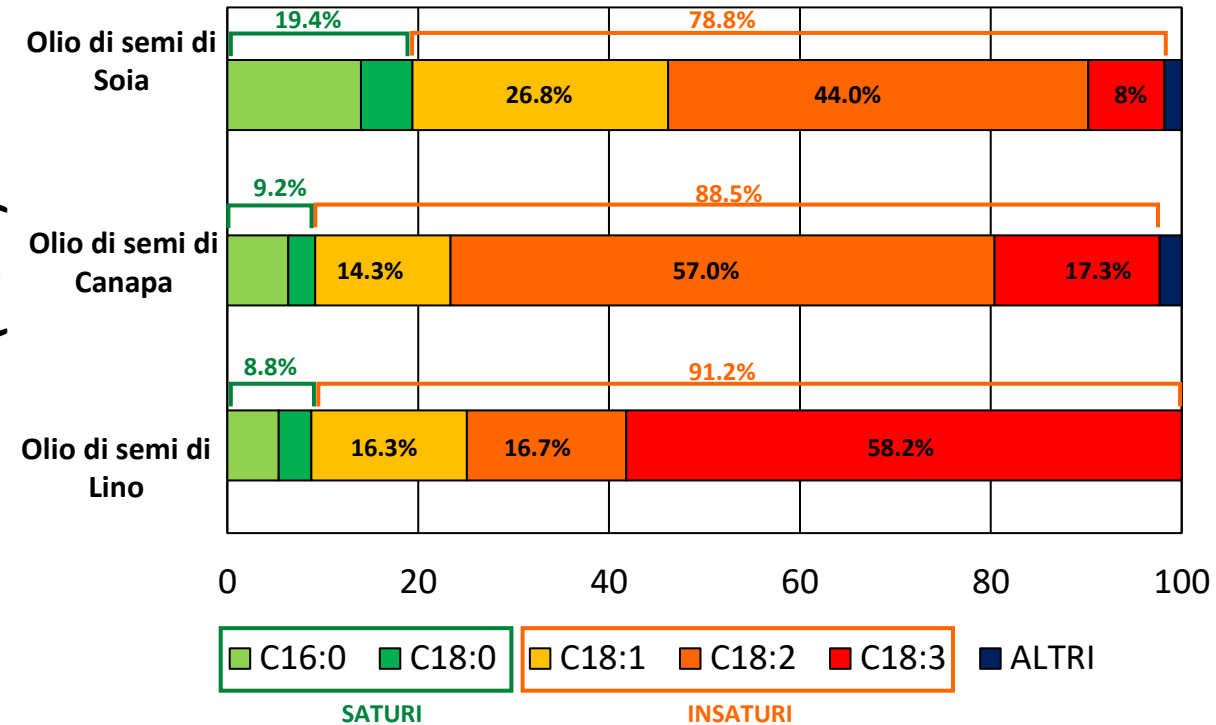
NI 186

Grado di insaturazione crescente

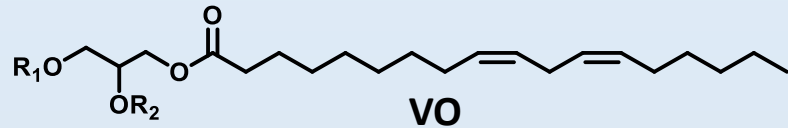


**Numero di iodio (NI):** è legato al numero di doppi legami (massa di iodio necessaria per la loro ossidazione), più alto è il numero di iodio, maggiore è il numero di doppi legami

Composizione acidi grassi (mol%)

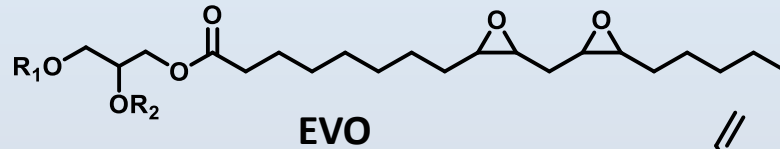


## Procedura di sintesi delle resine: 4 steps



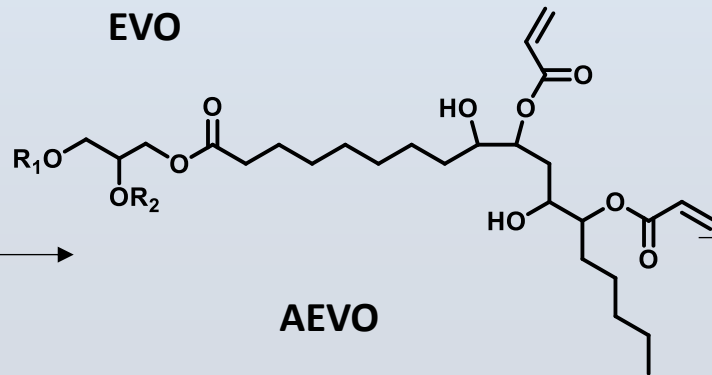
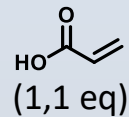
**(1) epossidazione**

$H_2O_2$ , 60 °C, 5 h



**(2) acrilazione**

DABCO, 80 °C, 11 h



**(3) addizione comonomero (20 wt%)**  
**(4) curing**

Iniziatore radicalico  
140°C, 2h-160°C, 2h-180°C, 4h



**Monomeri**

Olio di semi di Soia



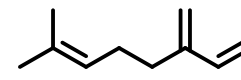
Olio di semi di Canapa



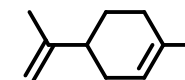
Olio di semi di Lino



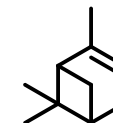
**Comonomeri**



**Mircene (My)**



**Limonene (Li)**



**Pinene (Pi)**



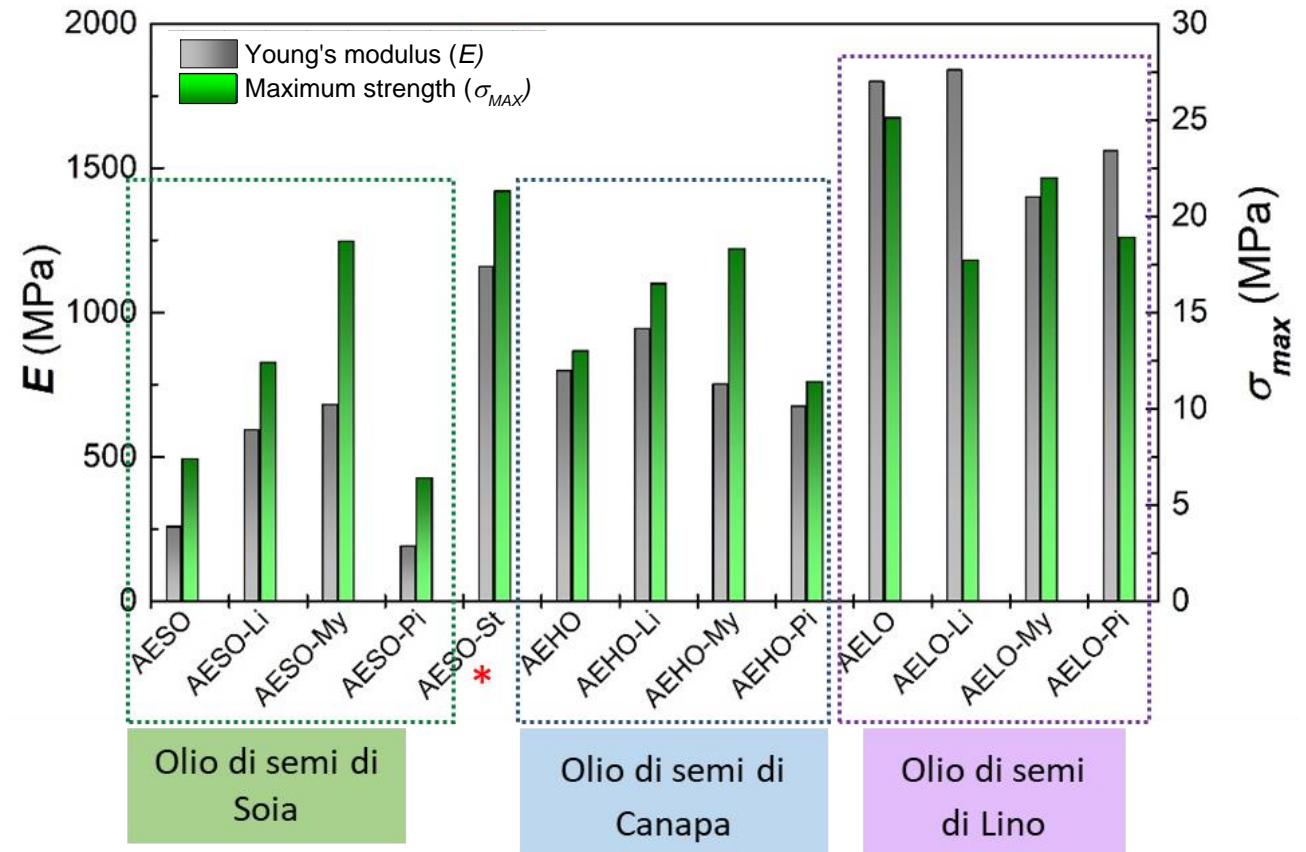
## Proprietà termiche

- L'analisi termogravimetrica (TGA) mostra che tutti i materiali iniziano a **degradare sopra 310 °C**.
- $T_g$  determinata con DMA, **varia da 40 °C a 80 °C** in funzione del grado di insaturazione dell'olio di partenza.

## Proprietà meccaniche

- Il corretto abbinamento tra olio e terpene consente di ottenere resine con proprietà meccaniche modulabili.
- Resine da AELO esibiscono le migliori proprietà meccaniche
- My contribuisce all'aumento della reticolazione

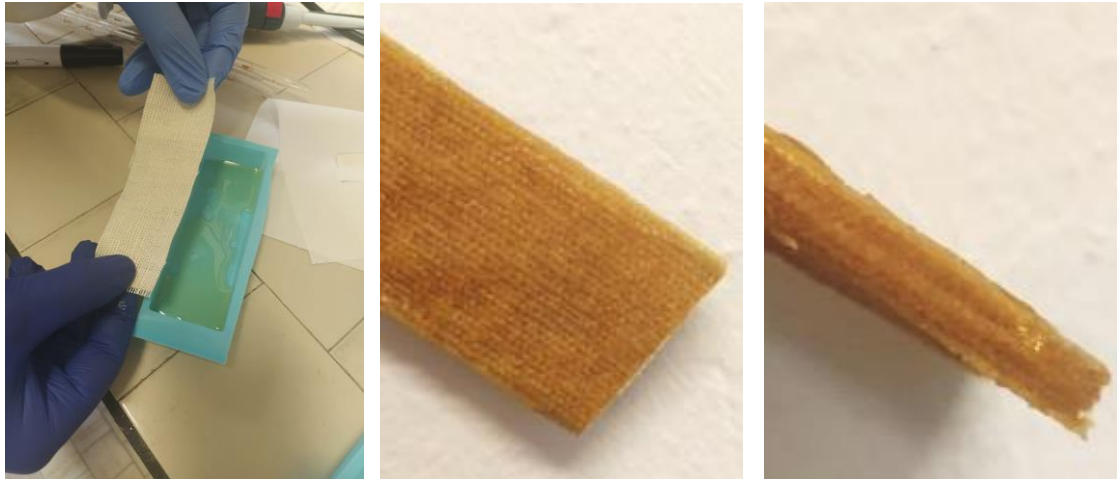
- **AELO-St 57% carbonio bio-based vs AELO-Li 84% carbonio bio-based**



\* Comonomero da fonte fossile (stirene)

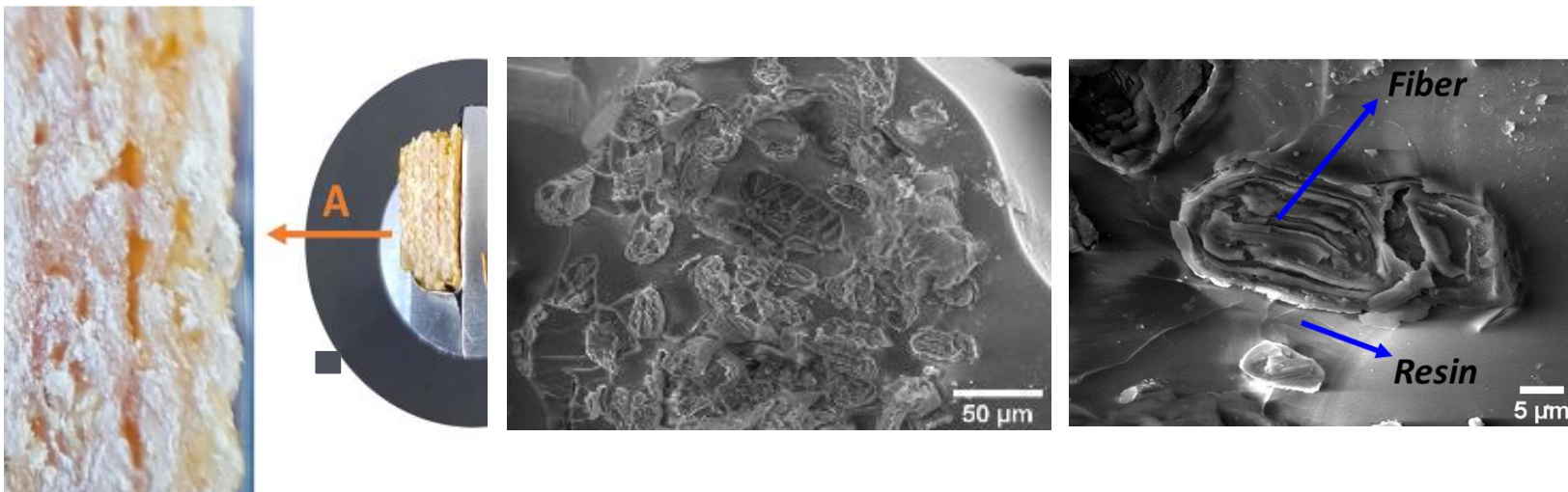


## Composito multistrato : fibre di canapa + AEHO/Limonene



7 strati

- ✓ Nessun trattamento di compatibilizzazione fibra-resina
- ✓ Buona adesione resina-fibra e impregnazione delle fibre



L'interfaccia resina-fibra non mostra vuoti e fibre "sfilate" dalla resina





Nei WCO si verificano reazioni di:

- Idrolisi: aumenta la concentrazione di glicerolo e acidi grassi liberi
- Ossidazione: alterazione nella concentrazione di diene e triene coniugati
- Polimerizzazione: generazione oligomeri e dimeri

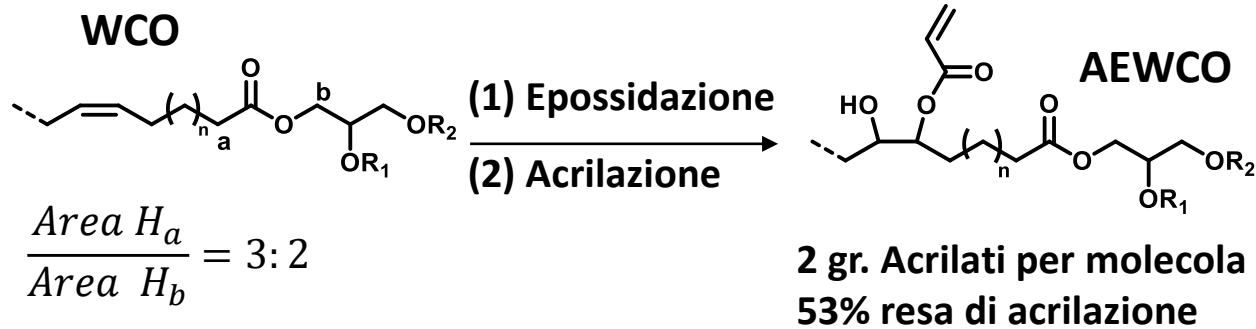
Onn M. *et al.* industrial Crops&Products 211 (2024) 118194

- **Italia: 1.400.000 t di oli vegetali consumati** per scopi alimentari (2018).
- **260.000 t oli smaltiti dopo il processo di cottura (Waste Cooking Oil)** prodotti in grandi quantità da comparto ristorazione e industria alimentare.
- **76.000 t sono WCO riutilizzati (circa 30%)** (90% biodiesel/ 10% lubrificanti, saponi, cere, inchiostri o cosmetici)
- **184.000 t di WCO non recuperate**



## Fondamentale la caratterizzazione della materia prima

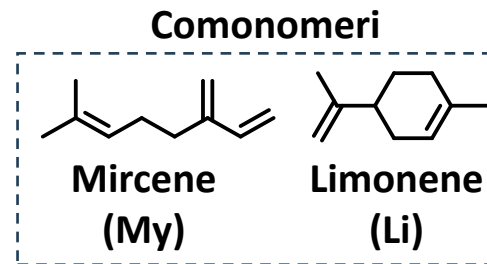
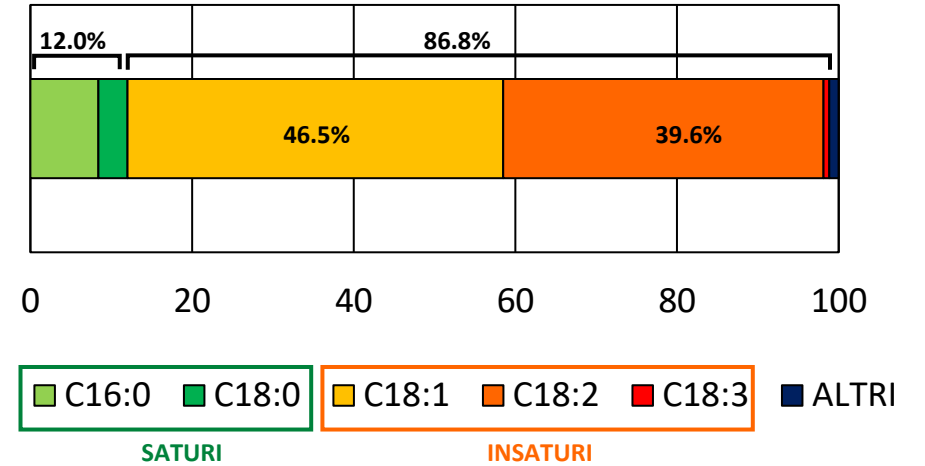
- Variazione composizionale
- Conferma della struttura
- Conteggio C=C per modifica chimica



$$\frac{\text{Area } H_a}{\text{Area } H_b} = 3:2$$

3.76 C=C per molecola

Composizione acidi grassi (wt%)



- (1) addizione di comonomero (20 wt%)
- (2) curing

Iniziatore radicalico  
140°C, 2h-160°C, 2h-180°C, 4h

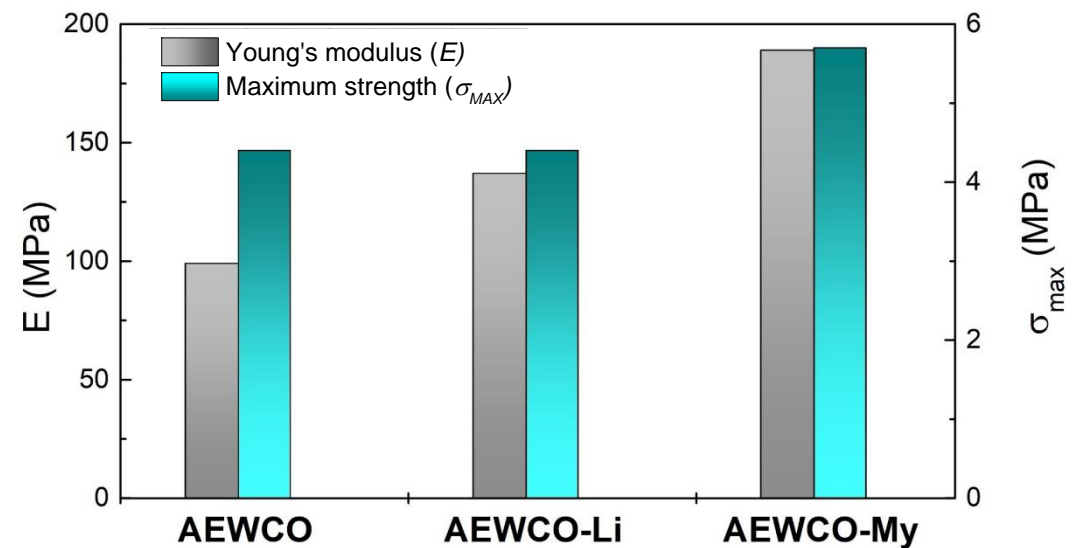


## Proprietà termiche

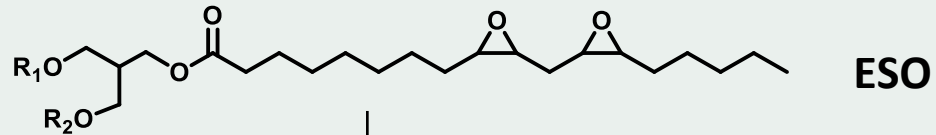
- L'analisi termogravimentrica (TGA) mostra che tutti i materiali iniziano a **degradare oltre 320 °C**.

## Proprietà meccaniche

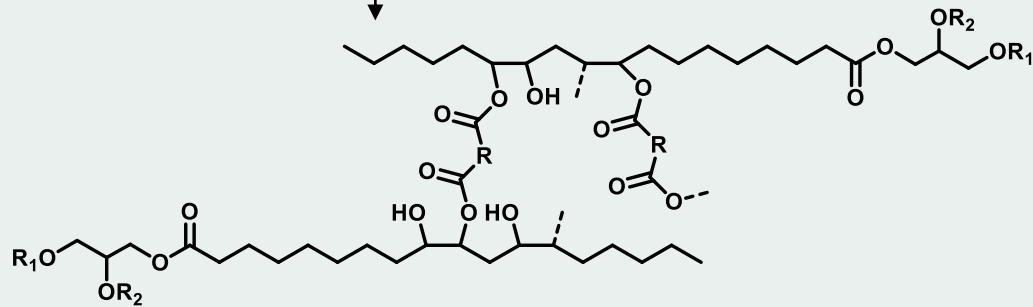
- **AEWCO-My** ha modulo di Young e resistenza alla trazione più elevate (dovuto alla presenza di My)
- **AEWCO-My vs AEWCO-Li**: la disponibilità di doppi legami (terminali C=C) sembra essere più importante rispetto alla rigidità della molecola per l'aumento delle proprietà meccaniche della resina finale
- **Proprietà termomeccaniche paragonabili con resine da olio di soia vergine**



About 4 epoxide per molecule



- (1) addizione acido dicarbossilico
- (2) polimerizzazione



ESO-SA



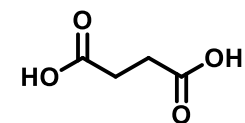
ESO-AA



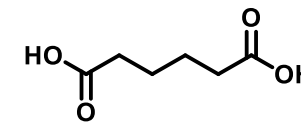
ESO-AzA



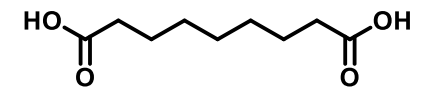
Acidi dicarbossilici



Acido Succinico  
(SA)



Acido Adipico  
(AA)

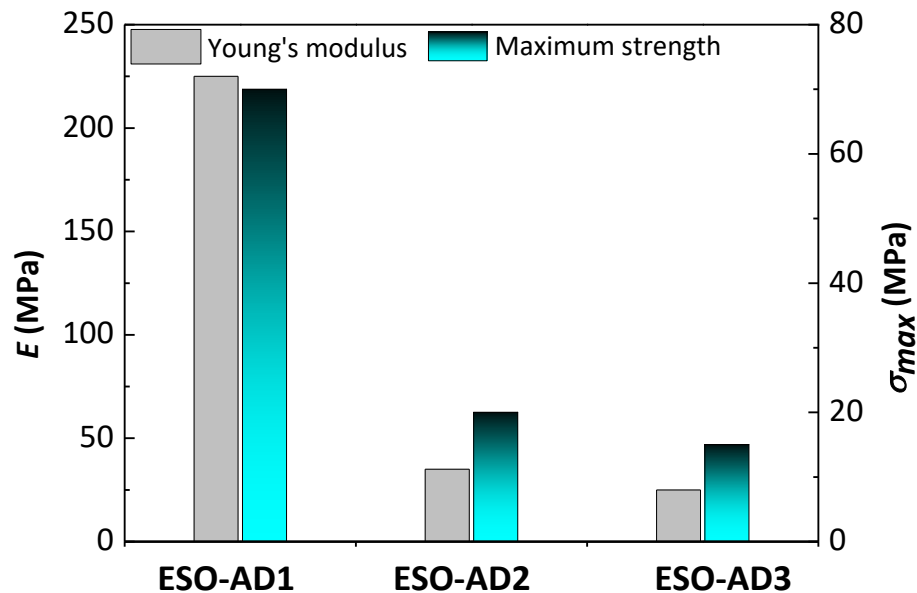


Acido Azelaico  
(AzA)



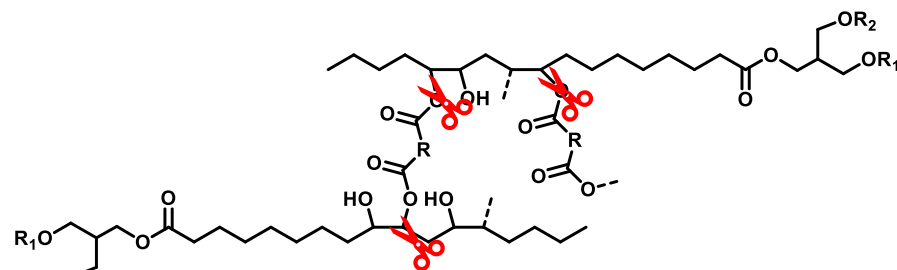


## Test preliminari di compressione

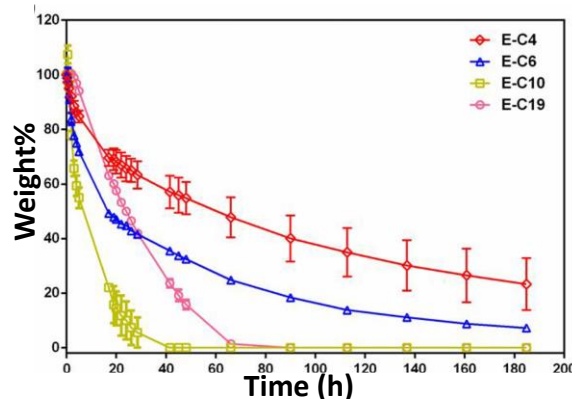


- Alta stabilità termica. T degradazione oltre i 340 °C (perdita di peso del 5%).
- ESO-AD1 mostra il modulo di Young più elevato dovuto alla presenza di C=C che partecipa alla formazione del reticolo.
- T<sub>g</sub>, determinata da DSC, è di **circa -20 °C** per tutti i campioni e a temperatura ambiente le resine appaiono flessibili.

## Potenzialità di riciclo chimico per idro/alcolisi



## Degradazione resine in NaOH (1M)



Resine ottenute con acidi lineari saturi C4, C6, C10 e C19

Diminuendo la densità di reticolazione da E-C4 a E-C10 aumenta del tasso di degradazione dei materiali.



## Resine ottenute da oli vegetali: sostituzione delle componenti tossiche e di derivazione fossile

### Olio vegetale **acrilato**

- Resine da oli vegetali vergini acrilati
- Resine da WCO acrilati

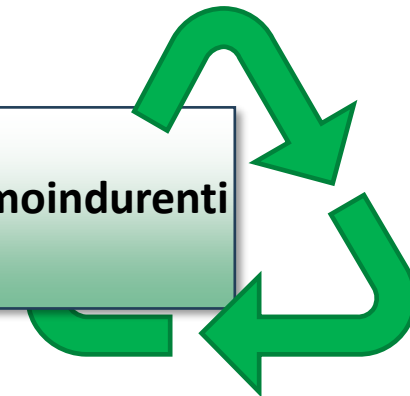
### Olio vegetale **epossidato**

- Resine non-acriliche da acidi dicarbossilici

Termoindurenti



**Vitrimeri: Rispondono alla problematica della non-riparabilità/rilavorazione dei termoindurenti**

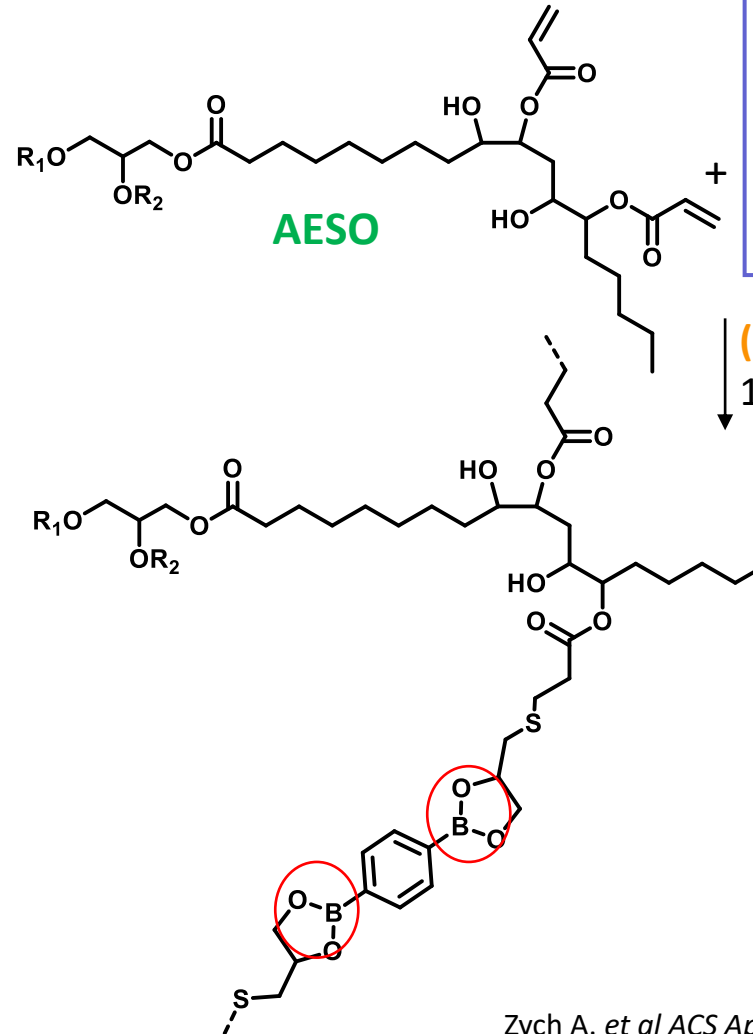


## Vitrimeri: **DUPLICE NATURA**

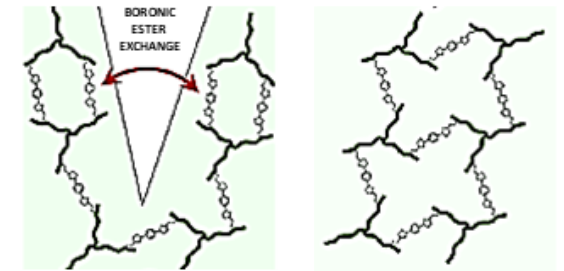
Polimeri reticolati con reticolo tridimensionale (**termoindurente**) che possono essere processati ad elevata temperatura (**termoplastico**)



hanno **legami covalenti dinamici** (capaci di reazioni di scambio) che consentono la riorganizzazione del reticolo.



### **B-O legami covalenti dinamici**



Sintesi crosslinker (DEBT)





ISTITUTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE GIULIO NATTA

## Ringraziamenti



MICS (Made in Italy—Circular and Sustainable) Partenariato esteso finanziato dall'Unione Europea nell'ambito del programma NextGenerationEU (PIANO NAZIONALE DI RIPRESA E RESILIENZA (PNRR)—MISSIONE 4 COMPONENTE 2, INVESTIMENTO 1.3—D.D. 1551.11-10-2022, PE00000004)

Persone di SCITEC coinvolte in questa ricerca:

Dott. Fabio Bertini  
Dott. ssa Laura Boggioni  
Dott. ssa Federica Zaccheria  
Dott. Ing. Adriano Vignali  
Dott. ssa Benedetta Palucci  
Dott. ssa Nicoletta Ravasio  
Dott. Ing. Salvatore Iannace