Author/Autore
Claudio Villa
EUROSYN

Biodegradable waxes: Deurex approach on microplastics

Have you ever spilled a drink on a wooden table? What you would expect is to see the wood being impregnated by a large, sticky, colored stain. Sometimes, though, one is surprised by the formation of many little droplets, which don't come to contact with the wood, and it almost seems like they are repelled by it; why's that? This phenomenon is given by an ingredient in the formulation, inserted to coat and protect the wood; but what is it exactly?

Waxes are a large family of additives characterized by different chemical natures, but similar physical properties. By the term 'wax' a general line of products is identified: it presents long aliphatic chains, or fatty acid esters with a molecular weight between 700 and 10.000u[1]. Another aspect to take in consideration when talking about waxes is temperature; they are solid at 20° C, their melting point is at least 40° C and once liquid they are characterized by a low viscosity[2].

The utilization of these products is wide. Thanks to their diversity and versatility they find use in varnishes, inks, and resins. In these fields, they are classified as surface conditioners thanks to their mechanism of action. In order to obtain significant properties in the formulation, waxes have to migrate to the surface at a sufficient quantity to impart the desired final properties[3].

Thanks to the differences in chemical natures, products with different chemical-physical parameters can be obtained, which take on various nuances depending on the format in which they are used. The choice should be taken considering the compatibility with the system and the benefits expected. A water-based wax dispersion, for example, would result easier to incorporate into a water-based system than a solid wax, which would have great difficulty dispersing, being hydrophobic. Another aspect to keep in mind is that waxes also have different particle sizes: this has a particular influence on the final textures and its ease of incorporation into a system. When the active surface of the wax is not sufficient to give certain characteristics, the micronizing process could be of help. This physical process leads to formation of even smaller particles increasing the total active surface area[4]. As a consequence, greater homogeneity and improved mechanical properties will be achieved in the formulation, in all fields of application.

Today there is a large variety of waxes, classified

Cere biodegradabili: l'approccio di Deurex alla microplastica

Vi è mai capitato di rovesciare una bevanda su un tavolo di legno? Quello che ci si aspetterebbe di vedere sarebbe il legno impregnato da una grande macchia colorata e appiccicosa. A volte però, si rimane sorpresi dalla formazione di tante goccioline, che non entrano a contatto con il legno, e ne sembrano quasi respinte; come mai? Questo fenomeno è dato da un ingrediente nel formulato, inserito al fine di rivestire e proteggere il legno; ma di cosa si tratta esattamente?

Le cere sono un'ampia famiglia di additivi caratterizzati da diverse nature chimiche, ma simili caratteristiche fisiche. Con il termine 'cera' identifichiamo in linea generale dei prodotti che presentano delle lunghe catene alifatiche o costituite da esteri di acidi grassi aventi un peso molecolare compreso tra i 700 e i 10.000u[1]. Un altro aspetto da tenere in considerazione quando si parla di cere è la temperatura; si presentano solide a 20° C, il loro punto di fusione è di almeno 40° C ed una volta liquide sono caratterizzate da una bassa viscosità[2].

L'utilizzo di questi prodotti è ampio. Grazie alla loro diversità e versatilità trovano impiego principalmente in pitture, inchiostri e resine. In questi settori, vengono classificate come condizionanti di superficie per via dei loro meccanismi d'azione; per avere degli effetti significativi sulle proprietà del formulato, la cera deve migrare in superficie ad una quantità tale da conferire le proprietà finali desirate[3].

Grazie alle differenze di natura chimica, si possono ottenere prodotti con parametri chimico-fisici diversi, che assumono varie sfumature applicative in funzione del formulato in cui vengono utilizzate. La scelta deve essere presa considerando la compatibilità con il sistema ed i benefici attesi. Una cera in dispersione acquosa, per esempio, risulta più facile da inserire in un sistema a base acqua, rispetto ad una cera solida, che essendo idrofoba, avrebbe non poche difficoltà a disperdersi.

È bene tenere presente che le cere hanno anche diverse dimensioni particellari: questo va ad influire particolarmente sulle texture finali e la facilità di inserimento in un sistema. Quando la superficie attiva di una cera non è sufficiente a conferirle determinate caratteristiche, si può ricorrere al processo di micronizzazione. Questo processo fisico porta alla formazione di particelle ancora più piccole aumentando la superficie attiva totale[4]. Di conseguenza, in formulazione si otterranno una maggiore omogeneità e migliorate caratteristiche meccaniche, in tutti i campi applicativi.

Oggigiorno esistono una grande varietà di cere, classificate in funzione della loro origine e della loro natura chimica; tra le

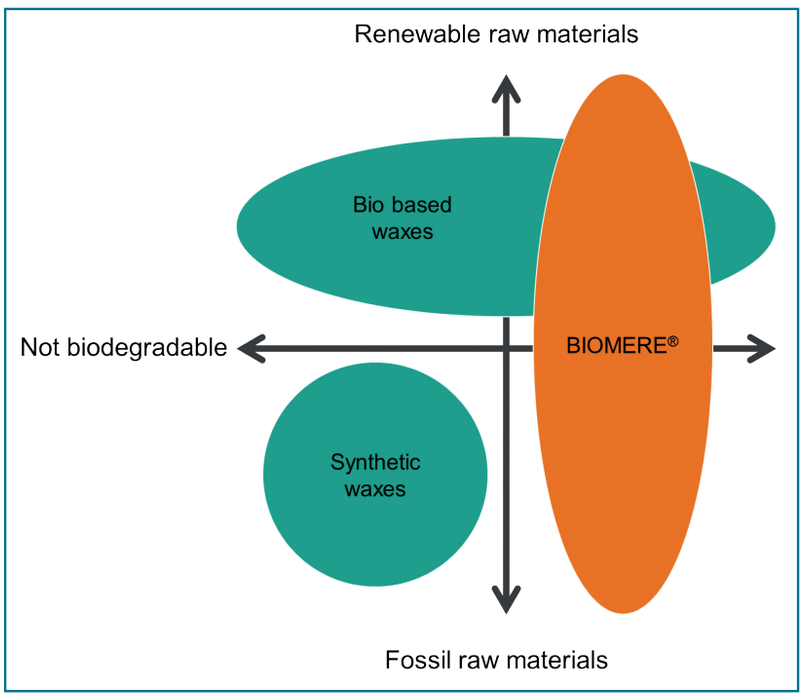

Fig. 1 - Relationship between biodegradable and bio-based in waxes and the category to which they belong
Relazione tra biodegradabile e bio-based nelle cere e la categoria a cui esse appartengono

according to their origin and chemical nature; the most common ones are the synthetic waxes (polyethylene, polypropylene, Fischer & Tropsch, PTFE, silica coated waxes, amine waxes, etc)[5] natural waxes (Carnauba, Candelilla, Beeswax, etc) and lately, a new category is emerging: the biodegradable waxes.

WAXES AND MICROPLASTICS

According to attachment XVII of the regulation (CE) n. 1907/2006, recently modified with the reform (UE) 2023/2055, microplastics are defined as synthetic polymer microparticles that meet the following requirements: they must contain at least 1% by weight of synthetic polymer or create a continuous surface coating on the particles themselves. Additionally, at least 1% by weight of the particles must meet one of the following conditions: all particle sizes must be 5 mm or less, or the length of the particles must be 15 mm or less, and the ratio of particle length to particle diameter must be greater than 3[6]. There are different types of microplastics depending on their origin: primary ones are released into the environment as small particles. Secondary ones, instead, are produced by the degradation of larger plastic products.
Since synthetic waxes of fossil origin fall into the category of microplastics, the most promising alternative is waxes of biological origin. Some companies have already

più comuni troviamo le cere sintetiche (polietileniche, polipropileniche, Fischer & Tropsch, PTFE, Siliconate, Ammidiche etc)[5], le cere naturali (Carnauba, Candelilla, cera d'api, etc) e nell'ultimo periodo sta nascendo una nuova categoria: le cere biodegradabili.

CERE E MICROPLASTICHE

Secondo l'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006, recentemente modificato con la riforma (UE) 2023/2055, le microplastiche sono definite come microparticelle di polimeri sintetici, che soddisfano i seguenti requisiti: devono contenere almeno l'1% in peso di polimero sintetico o creare un rivestimento superficiale continuo sulle particelle stesse. Inoltre, almeno l'1% in peso delle particelle deve soddisfare una delle seguenti condizioni: tutte le dimensioni delle particelle devono essere uguali o inferiori a 5 mm, oppure la lunghezza delle particelle deve essere uguale o inferiore a 15 mm e il rapporto tra lunghezza e diametro delle particelle deve essere superiore a 3[6]. Esistono due tipi di microplastiche in base alla loro origine: le primarie, che vengono rilasciate nell'ambiente sottoforma di piccole particelle. Le secondarie, invece, vengono prodotte dalla degradazione di prodotti in plastica più grandi.
L'alternativa più promettente alle cere sintetiche di origine fossile, poiché rientrano nelle microplastiche, è quella di derivazione bio-based. Alcune aziende hanno già fatto il loro ingresso nel mercato con queste tecnologie, in particolare con la cera di derivazione da canna da zucchero. La produzione di questa cera risale al 1840, quando il farmacista americano Avequin riuscì per la prima volta a estrarla dalla bagassa, il residuo della lavorazione della canna da zucchero, ottenendo un prodotto relativamente puro con un processo di 'upcycling'[7]. Oggi, il settore dello zucchero ha una portata notevole, con una produzione di canna da zucchero grezza che nel 2018 ha raggiunto 1,9 miliardi di tonnellate, promettendo una grande potenzialità produttiva per questa cera, date le alte quantità di materiale destinabile al recupero[8].

LE CERE BIOMERE

Le cere sotto il nome commerciale Biomere, prodotti dalla Deurex AG, sono cere biodegradabili, sia di origine sintetica che naturale. Spesso si confonde questo concetto con quello di biodegradabilità: seppur si tratta di concetti collegati, sono diversi. Per bio-based si intende l'origine da fonti rinnovabili della molecola[9]; mentre per biodegradabilità si intende l'attitudine di una molecola a prendere parte ad una serie di processi chimici, che portano ad una trasformazione irreversibile della molecola tale da renderla non nociva per l'ambiente, per mezzo di agenti batterici presenti in natura. Deurex AG ha deciso di unire questi due aspetti in un'unica

come to market with these technologies, particularly sugarcane-based wax. The production of this wax dates back to 1840, when the American pharmacist Avequin first succeeded in extracting it from "bagasse", the residue of sugarcane processing, resulting in a relatively pure product; thus, with a process of 'upcycling'[7]. Today, the sugar market is remarkable, with a raw sugarcane production reaching 1.9 billion tons in 2018, promising a great production potential for this wax, given the high amounts of material that can be destined for recovery[8].

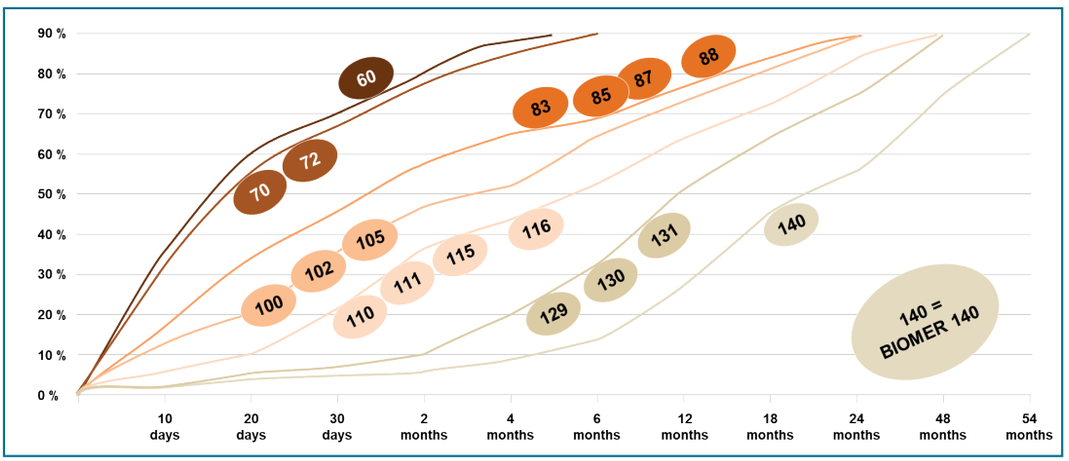

Fig. 2 - Compostability of Biomeres
Compostabilità delle cere Biomere

BIOMERE WAXES

The waxes under the commercial name of Biomere, produced by Deurex AG, are biodegradable waxes, of synthetic origin and naturally derived origin. Often there is some misconception between this concept and biodegradability: although correlated, they are different. With bio-based we mean the origin from renewable sources of the molecule; while for biodegradability we intend the aptitude of a molecule[9] to take part on a series of chemical processes, which lead to an irreversible transformation of the one, becoming innocuous for the environment, by means of bacteria present in nature. Deurex AG has decided to combine these two aspects into a single series of waxes that increasingly aim for biodegradable[10] and biobased waxes.

The figure 2 shows the test conducted according to the OECD 30[11] standard11 on various Biomere products. The test provides the guidelines and the mandatory conditions in order to evaluate the biodegradability. The graphic obtained shows on the x-axis the time in days, while on the y-axis there's shown the percentage of material that has biodegraded. Notice that various products have different biodegradability times, and this can be related to the average molecular weight; in fact, the higher the weight, the longer it takes for the chains to break down.

Biodegradability depends on many factors; sometimes, it is possible to 'program' molecules to have this property, however, this turns them into a synthetically derived product. Among the Biomers, not all of them are bio-based, as shown in Figure 3.

Each one of these waxes has different chemical and physical properties, among the most important to consider

serie di cere che puntino sempre di più ad avere cere biodegradabili[10] e biobased.

La Figura 2 mostra il test condotto secondo lo standard OECD 301[11] sui vari prodotti Biomere. Il test fornisce le linee guida e le condizioni necessarie affinché si possa valutarne la biodegradabilità. Il grafico ottenuto mostra sulle ascisse il tempo in giorni, mentre sulle ordinate viene riportata la percentuale di materiale che si è biodegradato. Si nota che vari prodotti hanno tempi di biodegradabilità diversi e questo lo si può ricondurre al peso molecolare medio; infatti, maggiore è il peso, maggiore sarà il tempo necessario alla disgregazione delle catene.

La biodegradabilità dipende da numerosi fattori, molte volte è possibile 'programmare' le molecole in modo tale che abbiano questa proprietà, rendendo però quest'ultime di origine sintetica. Tra le Biomere testate, è possibile notare che non tutte sono bio-based, come mostrato nella Figura 3.

Ognuna delle cere ha delle proprietà chimico-fisiche diverse, tra le più importanti da considerare in applicazione abbiamo: la resistenza chimica, il punto di fusione e il colore. Prendiamo in esame la Biomer 60 e la 140 che si trovano agli estremi della Figura 2.

Dai dati tecnici si evince che la Biomer 60 è una cera morbida, a basso peso molecolare e dal colore ambrato. Si tratta di una cera poco raffinata, per questo motivo le sue applicazioni variano dai fertilizzanti, alla pelle per l'industria tessile ed il rivestimento di elastomeri. Come tutte le cere sarà caratterizzata da una forte idrorepellenza, e con una bassa resistenza meccanica ed alta elasticità. La Biomer 140, invece, è una cera ad alto peso molecolare ed ossidata (quindi con forti caratteristiche meccaniche di resistenza). Le sue caratteristiche principali sono l'antiblocking, l'antistick e l'antistatico. Grazie all'alta resistenza alle temperature, può essere utilizzata come agente distaccante (in particolare nel formato in dispersione). Interessante è la sua

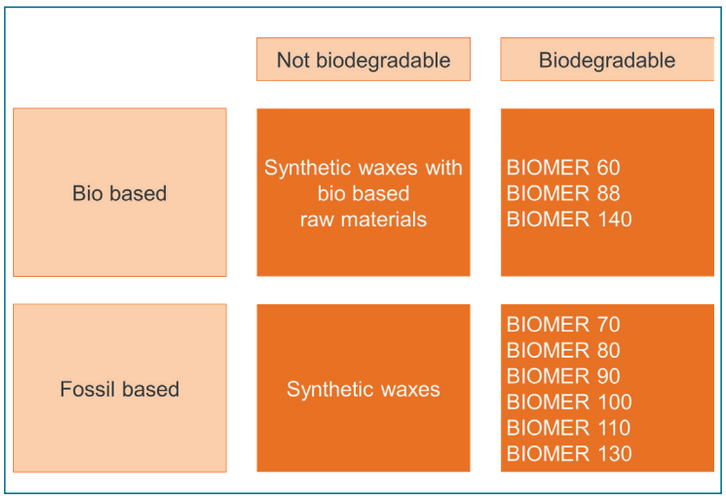

Fig. 3 - Biomere waxes in function of their origin[12)]
Cere Biomere in funzione della loro origine[12)]

in application we have: chemical resistance, melting point, and color. Let's consider Biomer 60 and 140, which are at the extremes of Figure 2.
The technical data show that Biomer 60 is a soft, low molecular weight, amber-colored wax. It is an unrefined wax, so his applications range from fertilizers to leather for the textile industry and elastomer coating. Just like all waxes, it will be characterized by strong water repellency, and with low mechanical strength and high elasticity.
Biomer 140, on the other hand, is a high molecular weight and oxidized wax (thus with strong mechanical strength characteristics) its main characteristics are the antiblocking, antistick and antistatic effect. Because of its high temperature resistance, it can be used as a release agent (particularly in dispersion format). Of interest is its ability to act as a matting agent in water-based acrylic systems, providing a commonality with Biomer 60.
From a technical point of view, the two products that are different from each other, both in performance and application. The common attribute of these waxes is their biodegradability, each of them with their own time.

CONCLUSIONS

The worlds of coatings, inks, and varnishes are constantly looking for alternative solutions, with a view to future regulations and environmental friendliness. Considering this, a rapid transition is taking place, requiring high-performance products in a short time. Biodegradable waxes are an excellent alternative, as they are comparable in performance to non-biodegradable synthetic waxes but also avoiding the range of problems inherent, contributing to a more sustainable future.

Deurex' products in Italy are distributed by Eurosyn

capacità di agire come agente opacizzante in sistemi acrilici a base acqua, fornendo un punto in comune con la Biomer 60. Sotto il punto di vista tecnico i due prodotti sono diversi tra di loro, sia in termini di performance, sia in applicazione. Il punto di unione di queste cere è la loro biodegradabilità, ognuna di esse con il proprio tempo.

CONCLUSIONI

I mondi del coating, degli inchiostri e delle vernici, sono alla continua ricerca di soluzioni alternative, in ottica delle normative future e del rispetto dell'ambiente. Alla luce di questo, si sta effettuando una transizione rapida, che richiede prodotti performanti in tempi brevi. Le cere biodegradabili sono un'ottima alternativa, poiché comparabili in termini di performance alle cere sintetiche non biodegradabili, ma evitando la serie di problemi intrinsechi di queste ultime, fornendo un contributo per un futuro più sostenibile.

I prodotti Deurex in Italia sono distribuiti da Eurosyn

BIBLIOGRAFIA

1) Units. Accessed May 15, 2024. https://moodle2.units.it/pluginfile.php/346886/mod_folder/content/0/Files%20ausiliari/Peso_molecolare_polimeri.pdf. Slide 4
2) "Cera." Dassault Systèmes, Accessed May 15, 2024. https://www.3ds.com/it/make/guide/material/wax.
3) "Analytical Investigation of Wax Migration in Rubber Compouds". ResearchGate. Accessed May 16, 2024. https://www.researchgate.net/publication/368937098_Analytical_Investigation_Of_Wax_Migration_In_Rubber_Compounds
4) "Micronizzazione." IMS srl Micronizzazioni. Accessed May 22, 2024. https://www.imsmicron.it/micronizzazione/
5) "Products." DEUREX. Accessed May 16, 2024. https://www.deurex.com/products/.
6) "Regulation - 2023/2055 - En - EUR-Lex." EUR. Accessed May 17, 2024. https://eurlex.europa.eu/eli/reg/2023/2055/oj.
7) "Significato Di Upcycling - Traduzione, Storia Del Termine e Alcuni ESEMPI." Reborn Ideas. Accessed May 17, 2024. https://www.rebornideas.com/pages/cosa-vuol-dire-upcycling.
8)"(PDF) Sugarcane Wax." ResearchGate. Acce sed May 17, 2024. https://www.researchgate.net publication/-365266019_Sugarcane_Wax.
9) "Bio-Based, Biodegradabile E Compostabile". Coffeefrom. Accessed May 17, 2024.https://coffeefrom.it/bio-based-biodegradabile-e-compostabile-quali-sono-le-differenze/.
10) "What Makes Something Biodegradable?" Chemistry Stack Exchange Accessed May 20, 2024 https:// chemistry.stackexchange.com/questions/19896/ what-makes-something-biodegradable.
11) "Test No. 301: Ready Biodegradability." OECD iLibrary. Accessed May 20, 2024. https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-301-ready-biodegradability_9789264070349-en.
12) "Biomere Products Presentation". Deurex. Accessed May 22, 2024