

Attualità

POLIMERI SOSTENIBILI ED ECONOMIA CIRCOLARE DELLE PLASTICHE

Claudio Pellecchia, Gaetano Guerra

Organizzato a Ischia dalla Sezione Campania della SCI e dall'Università di Salerno, il workshop ha visto alcuni tra i massimi esperti internazionali discutere su un tema di grande attualità. Il successo dell'evento, che ha avuto oltre 120 partecipanti, in prevalenza giovani, ha spinto la Sezione Campania a programmare già nel 2025 un nuovo workshop su un differente argomento di chimica sostenibile.

Sustainable polymers and circular economy of plastics

Organized in Ischia by the Campania Section of the SCI and by the University of Salerno, the workshop saw some of the leading international experts discuss a highly topical issue. The success of the event, which had over 120 participants, mostly young people, has prompted the Campania Section to schedule a new workshop on a different topic of sustainable chemistry as early as 2025.

A Ischia, dal 1° al 4 settembre 2024, si è tenuto il workshop "Sustainable Polymers and Circular Economy of Plastics - SusChem'24".

Il workshop è stato organizzato dalla Sezione Campania della Società Chimica Italiana e dall'Università di Salerno, in collaborazione con i principali Atenei campani: l'Università "Federico II" di Napoli, l'Università della Campania "L. Vanvitelli", l'Università del Sannio e la Scuola Superiore Meridionale. Ha visto la partecipazione di oltre 120 ricercatori, con prevalenza di dottorandi e post-doc. Il workshop è il primo di una serie di analoghi eventi promossi dalla Sezione Campania della SCI in collaborazione con gli atenei campani, per la diffusione dei progressi scientifici e tecnologici nel campo della sostenibilità dei processi e della circolarità dei prodotti dell'industria chimica, soprattutto presso dottorandi e giovani ricercatori.

Il programma del Workshop (<https://www.suschem24.org>) ha previsto 16 conferenze plenarie di eminenti scienziati tra i più influenti a livello internazionale, oltre a 29 comunicazioni orali e 53 poster.

Sono state trattate le principali tematiche connesse alla sostenibilità dei polimeri: polimeri da fonti rinnovabili e/o biodegradabili, nuovi monomeri e nuovi materiali polimerici, processi di polimerizzazione innovativi, riciclo meccanico e chimico. Una sessione è stata dedicata a *case histories* di aziende focalizzate sulla sostenibilità dei polimeri e alle connessioni tra scienza e tecnologia dei materiali polimerici e questioni socio-economiche e politiche.

Di seguito si descrivono i contributi più interessanti (a parere degli scriventi) emersi dalle relazioni plenarie: di queste, le prime otto sono focalizzate sul ruolo essenziale della catalisi per la conversione di risorse rinnovabili in materiali polimerici sostenibili e aventi proprietà competitive con quelli derivanti da fonti fossili.

Dopo gli interventi introduttivi del Prof. Claudio Pellecchia dell'Università di Salerno, Presidente del Comitato Organizzatore, e del Prof. Gaetano Guerra, Past-President della Società Chimica Italiana, il workshop si è aperto con la relazione plenaria del Prof. Robert M. Waymouth della Stanford University, intitolata "*Challenges and Opportunities for Sustainable Plastics: A*

Chemist's Perspective", in cui sono state presentate nuove classi di organocatalizzatori a base di uree e bis-uree anioniche per la polimerizzazione vivente di monomeri quali lattoni e carbonati organici, e lo sviluppo di strategie per la produzione di una varietà di materiali funzionali e sostenibili, anche utilizzando reattori a flusso.



La successiva relazione *“One-Pot Catalysis: A Privileged Approach for Sustainable Polymers”* del Prof. Christophe M. Thomas, della Chimie ParisTech, PSL University, ha presentato la catalisi *“one-pot”* come strumento per processi di polimerizzazione più sostenibili: in particolare, l’uso di catalizzatori metallici a base di Fe, Zn o Al ha consentito lo sviluppo di schemi sintetici *“one-pot”* per produrre poliesteri, polipeptidi e poli(met)acrilati a partire da fonti rinnovabili, contribuendo a ridurre il *“footprint”* ambientale.

L’intervento *“Sustainable mono-material product design with circular and biodegradable polymers”* del Prof. Eugene Y.-X. Chen della Colorado State University ha presentato diversi esempi di sintesi di nuovi polimeri circolari e/o biodegradabili, con proprietà modulabili variando opportunamente le strutture monomeriche e la stereochimica, l’architettura e la topologia delle macromolecole. I risultati più innovativi riguardano (i) la sintesi di nuovi monomeri basati sul γ -butirrolattone che forniscono mediante ROP polimeri ad alto peso molecolare che possono essere facilmente riciclati al monomero, e (ii) la sintesi di poli(idrossibutirrat) con una varietà di strutture opportunamente modificate e proprietà superiori rispetto a quelle dei polimeri ottenuti mediante fermentazione.

La Prof. Minna Hakkarainen, del KTH Royal Institute of Technology di Stoccolma, ha tenuto una relazione intitolata *“Polymers with inherent circularity”* in cui ha evidenziato la necessità di progettare i materiali a partire da fonti sostenibili e che abbiano un fine vita di facile gestione. Su questa linea, ha presentato materiali progettati per la riciclabilità meccanica e chimica, a partire da monomeri di origine biologica o da riciclo, contenenti legami covalenti dinamici, per

esempio poliesteri-immine e poliimmine-ammidi riciclabili, con buone proprietà meccaniche e termiche, ottenuti a partire da lignina e monomeri derivati dalla lignina o da monomeri ottenuti mediante amminolisi del PET.

Il prof. Bernhard Rieger, della Technical University of Munich, nella relazione intitolata *“The Hidden Champions: vi-PHB, Polycarbonates & Blends”* ha discusso gli approcci sintetici a due classi di polimeri da fonti rinnovabili: (i) policarbonati ottenibili dalla copolimerizzazione di CO₂ ed epossidi (per esempio ossido di limonene), e (ii) poliidrossibutirrato con isotatticità variabile (*vi-PHB*). In entrambi i casi, la scelta di catalizzatori opportunamente progettati gioca un ruolo chiave per ottenere polimeri con proprietà confrontabili con quelle di polimeri commerciali da fonti fossili.

Nella relazione intitolata *“Poly(lactic acid) - Circular Economy with New Catalysts”* il Prof. Moshe Kol, della Tel Aviv University, ha illustrato una varietà di nuovi catalizzatori per la ROP di esteri ciclici estremamente attivi, robusti, altamente stereoselettivi e viventi. Di particolare interesse sono complessi di metalli del gruppo 4 con leganti ammino-tris-fenolato ingombrati, che consentono la sintesi di PLA altamente sindiotattico dal meso-lattide e di copolimeri a steroblocchi o a stereogradienti con proprietà termiche variabili, nonché la depolimerizzazione del PLA a lattide.

Il Prof. Stefan Mecking, della University of Konstanz, ha presentato una relazione intitolata *“Circular and Non-Persistent Polyethylene-Like Materials from Catalysis”*, in cui ha discusso di polimeri di struttura simile al polietilene contenenti un certo numero di punti di rottura predeterminati per renderne possibile il riciclo chimico). Allo scopo si usano monomeri acidi α,ω -dicarbossilici a lunga catena, ottenibili da diverse fonti rinnovabili o da polietilene post-consumo, da cui si preparano poliesteri o policarbonati con lunghe sequenze polimetileniche, ma che possono essere riciclati ai monomeri per alcolisi e biodegradati enzimaticamente. In un diverso approccio, nuovi catalizzatori a base di complessi idrofili di Ni(II) con leganti fosfino-fenolato solfonati consentono di polimerizzare l'etilene in microemulsione acquosa e di ottenere copolimeri non alternati etilene-CO che, a basso contenuto di CO, sono fotodegradabili e non persistenti nell'ambiente.

Il Prof. Renaud Nicolaÿ, dell'ESPCI Paris, PSL University, nella relazione *“Phase Separation: an Effective Tool to Improve the Performance and Processability of Vitrimers”* ha introdotto un recente filone di ricerca relativo alla sostenibilità dei materiali termoindurenti, che prevede la sintesi di polimeri reticolati con legami covalenti dinamici (*“vitrimers”*), che possono essere riprocessati e riciclati in condizioni opportune. Vitrimers sono stati ottenuti per reticolazione di una matrice polimerica a bassa T_g con un polimero incompatibile ad alta T_g, mediante estrusione reattiva con diossaborolani: i materiali hanno buone proprietà meccaniche a temperatura ambiente, e una migliore lavorabilità ad alta temperatura, grazie alla separazione tra le fasi *soft* e *hard*, alla presenza di cross-links dinamici limitatamente alle zone interfacciali, e di una T_g della fase *hard* intermedia tra la temperatura d'uso e la temperatura di lavorazione.

Altre tre relazioni sono state dedicate soprattutto a materie plastiche da biomasse, evidenziandone aspetti di ricerca e di sviluppo industriale.

In particolare, il Prof. Gert-Jan M. Gruter, dell'Università di Amsterdam e della Società Avantium, ha presentato un'interessante relazione intitolata *“Future Plastics from Biomass and CO₂”*, che ha incluso risultati di ricerca fondamentale ed applicata ma anche aspetti di sviluppo industriale. La relazione ha trattato soprattutto monomeri di basso costo da biomasse (acido lattico, glicole etilenico, acido 2,5-furandicarbossilico e isosorbide) e da CO₂ (acidi ossalico e glicolico), come pure poliesteri derivati. Ci è parsa particolarmente condivisibile una tra le slides finali, che evidenzia come per un futuro circolare abbiamo bisogno di differenti polimeri, soprattutto di differenti poliesteri biodegradabili e non.

La relazione del Prof. Maurizio Galimberti, del Politecnico di Milano è stata l'unica rivolta alla sostenibilità di gomme reticolate e, nello specifico, a gomme utilizzate per la realizzazione di

pneumatici: *“Sustainable Rubbers”*. Sono stati discussi, con rilevanti esemplificazioni, i principali attuali obiettivi di sostenibilità: preparazione da fonti biologiche dei tanti ingredienti previsti dalle formulazioni, riduzione della dissipazione di energia durante l’uso dello pneumatico e riduzione dell’impatto delle particelle rilasciate dall’abrasione (seconda fonte di microplastiche nell’ambiente).

La Dott.ssa Mariagiovanna Vetere della Società NatureWorks ha presentato una relazione su aspetti industriali ed economici nella produzione dell’acido polilattico (PLA) e di altri biopolimeri: *“PLA and Innovative Biopolymers in the Circular Bioeconomy Context”*. L’attenzione è stata rivolta soprattutto al PLA che presenta molteplici opzioni per il fine vita, dal riciclo meccanico al riciclo chimico, al compostaggio. È stato anche evidenziato che le fonti rinnovabili devono essere ottenute da biomassa coltivata in modo sostenibile e che il ruolo delle certificazioni è fondamentale per garantire l’utilizzo di tecniche agricole per proteggere la biodiversità.

Molto interessanti sono stati anche tre contributi rivolti al riciclo (meccanico e chimico) di plastiche di larga produzione industriale.

In particolare, la relazione *“Top-Down Synthesis of Chemically Recyclable Polyolefins”*, del Dr. Massimiliano Delferro, ricercatore presso l’Argonne National Laboratory (USA), ha riportato studi di catalisi finalizzati alla valorizzazione di poliolefine di scarto. Gran parte della relazione è stata volta a catalizzatori a base di iridio che consentono di introdurre insaturazioni nelle catene di polietilene da rifiuti post-consumo, in condizioni senza accettore di idrogeno e a bassi carichi di catalizzatore. Più in generale, sono state presentate delle procedure per decostruire i rifiuti poliolefinici in blocchi macromolecolari, che potrebbero poi essere riassemblati in nuovi materiali plastici.

Il Dr. Nicola Fiorotto, ricercatore della Società Versalis del gruppo Eni ha presentato una relazione con un titolo che pienamente la rappresenta: *“Versalis’ Approach to Plastic Circularity through Complementary Solutions”*. È stato descritto lo sviluppo di tecnologie avanzate di riciclo meccanico e chimico, in collaborazione con partner di filiera. La combinazione dei due tipi di riciclo consente di valorizzare quella parte di plastica mista che al momento non è recuperabile tramite riciclo meccanico. Il Dr. Fiorotto ha anche riportato che Versalis ha avviato i lavori di costruzione di un impianto dimostrativo per l’olio di pirolisi (riciclo chimico), con una capacità di 6.000 t/anno.

La relazione del Dott. Filippo Longa intitolata *“PET as an Example of Sustainable Polymers for the Circular Economy of Plastics: the Plastipak Case”* ha fornito un’interessante descrizione degli sviluppi industriali nelle tecnologie di riciclo di maggior successo, che al momento sono particolarmente efficaci per il polietilentereftalato. In modo complementare alle già consolidate tecnologie di riciclo meccanico (anche a ciclo chiuso, da bottiglia a bottiglia), il riciclo chimico potrebbe essere la risposta per il recupero di materia prima dal PET “difficile da riciclare”.

Le ultime due relazioni hanno affrontato il problema della sostenibilità delle plastiche in modo globale, presentando dei punti di vista interessanti, anche contrastanti nelle conclusioni.

Infatti, di grande interesse ed originalità è stato il contributo del Prof. Antony Ryan della Università di “Sheffield: *“Neofossils: Carbon Sequestration by Plastics”*. La relazione, presentando accurate analisi quantitative, propone di capovolgere il problema del fine-vita delle plastiche, siano essi derivate da carbonio fossile o da biomassa e giunge alla conclusione che dobbiamo produrre più plastica monouso, ma utilizzando carbonio che è stato fissato dalla fotosintesi e prelevato dall’atmosfera quest’anno, non carbonio fissato millenni fa. La ricetta suggerita è quella di produrre plastiche durevoli da carbonio non fossile, per produrre plastica neo-fossile e rimetterla nel terreno tramite sepoltura curata.

La relazione conclusiva del Convegno è stata tenuta dal Prof. Michael Norton dello European Academies Science Advisory Council (EASAC), con il titolo *“How Can the Plastics Treaty Stimulate Plastics Sustainability and Circularity”*. Il relatore ha evidenziato come la preoccupazione per la sostenibilità della produzione e dell’uso della plastica è aumentata notevolmente nell’ultimo

Attualità

decennio, e che nel 2022 è stato concordato di sviluppare un trattato internazionale per promuovere un uso più sostenibile della plastica. L'obiettivo è quello di prevenire l'inquinamento dell'ambiente e possibili minacce per la salute umana. Il Prof. Norton, basandosi sul lavoro precedente dell'EASAC, ha descritto lo stato attuale dei negoziati e le questioni chiave da affrontare per la definizione del trattato internazionale.



Il Comitato Organizzatore: da sinistra il Prof. Emerito Gaetano Guerra dell'Università di Salerno, il Prof. Giovanni Talarico dell'Università Federico II di Napoli, la Prof.ssa Daniela Pappalardo dell'Università del Sannio il Prof. Claudio Pellecchia dell'Università di Salerno

Il successo dell'evento ha spinto la Sezione Campania della SCI a programmare già nel 2025 un nuovo workshop su un differente argomento di chimica sostenibile. SUSCHEM25 sarà dedicato a "Sustainable Recovery and Valorization of Polyphenols" e si terrà a Napoli dall'8 al 10 ottobre 2025, presso il centro congressi dell'Università di Napoli Federico II.