

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**TRASFORMAZIONE DI RIFIUTI PLASTICI A BASE DI  
POLIETILENE E POLIPROPILENE IN PRODOTTI CHIMICI AD  
ALTO VALORE AGGIUNTO**

**Relatore: Prof. Paolo Centomo**

**Laureando: Riccardo Zagolin  
2042112**

Anno accademico: 2023/2024



# Indice

<b>1. Introduzione .....</b>	<b>pag. 1</b>
<b>2. Scopo della tesi .....</b>	<b>pag. 6</b>
<b>3. Tecnologie di riciclo chimico di polietilene e polipropilene.....</b>	<b>pag. 6</b>
<b>3.1. Sintesi tradizionali e impieghi degli acidi grassi .....</b>	<b>pag. 6</b>
<b>3.2. Sintesi di acidi grassi da polietilene e polipropilene .....</b>	<b>pag. 7</b>
<b>3.3. Sintesi tradizionali e impieghi degli alcoli grassi .....</b>	<b>pag. 9</b>
<b>3.4. Sintesi di alcoli grassi da polietilene.....</b>	<b>pag. 9</b>
<b>3.5. Sintesi tradizionali e impieghi degli alchilbenzeni lineari.....</b>	<b>pag. 12</b>
<b>3.6. Sintesi di alchilbenzeni lineari da polietilene .....</b>	<b>pag. 13</b>
<b>4. Funzionalizzazione post-consumo di polietilene e polipropilene .....</b>	<b>pag. 15</b>
<b>4.1. Caratteristiche e impieghi dei vetrimeri .....</b>	<b>pag. 15</b>
<b>4.2. Processi di reticolazione di polietilene e polipropilene .....</b>	<b>pag. 16</b>
<b>5. Conclusioni .....</b>	<b>pag. 19</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>pag. 20</b>



## 1. Introduzione

Il termine “plastica” include al giorno d’oggi una varietà sconfinata di materiali diversi in termini di composizione chimica, caratteristiche strutturali e impieghi. Chimicamente parlando, tutte le plastiche sono polimeri, ovvero macromolecole organiche costituite da unità ripetitive (monomeri). Tuttavia, è bene evidenziare che il termine “polimeri” è molto più generale e comprende anche molecole presenti in natura, come ad esempio il DNA, le proteine, la cellulosa. Le plastiche sono quindi tutti quei polimeri o miscele di polimeri sintetici o semisintetici (eventualmente addizionati con additivi) che possono essere modellati e stampati nella forma voluta, per essere impiegati in molteplici applicazioni commerciali.

Una parte consistente delle materie plastiche di uso comune rientrano nella categoria delle poliolefine (PO), cioè macromolecole derivanti dalla polimerizzazione di monomeri olefinici. I principali rappresentanti della categoria delle poliolefine sono il polietilene (PE) e il polipropilene (PP) (*Figura 1*), derivanti rispettivamente dalla polimerizzazione dell’etilene e del propilene.



*Figura 1. Struttura del polietilene (a sinistra) e del polipropilene (a destra).*

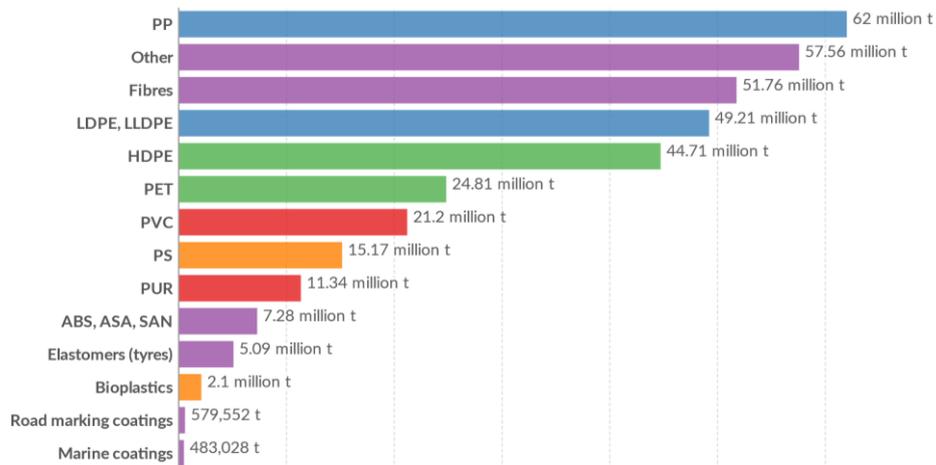
Il polietilene è la più comune delle materie plastiche (109 milioni di tonnellate prodotte nel 2019<sup>[1]</sup>) e viene commercializzato in varie forme, a seconda del grado di ramificazione delle catene e del peso molecolare. Le categorie principali di polietilene sono il polietilene ad alta densità (HDPE) e a bassa densità (LDPE).

Il polipropilene è secondo solo al polietilene in termini di quantità prodotte (72 milioni di tonnellate nel 2019<sup>[1]</sup>). I vari tipi di polipropilene si distinguono per la diversa tatticità, ovvero la configurazione stereochimica degli atomi di carbonio della catena principale. Tra questi, il più importante dal punto di vista commerciale è indubbiamente il polipropilene isotattico.

Il motivo della vastissima diffusione raggiunta da polietilene e polipropilene negli ultimi 70 anni è da ricercarsi in tre fattori principali. Il primo è la notevole inerzia chimica di questi polimeri, che li rende resistenti e durevoli. In secondo luogo, si tratta di materiali facili da lavorare ed estremamente versatili: variando le condizioni di polimerizzazione si possono ottenere prodotti con proprietà fisiche e reologiche completamente differenti. Infine, queste plastiche sono state e sono tuttora particolarmente economiche, grazie alla grande disponibilità e al basso costo dei monomeri (etilene e propilene), che si producono comunemente per steam cracking di distillati petroliferi.

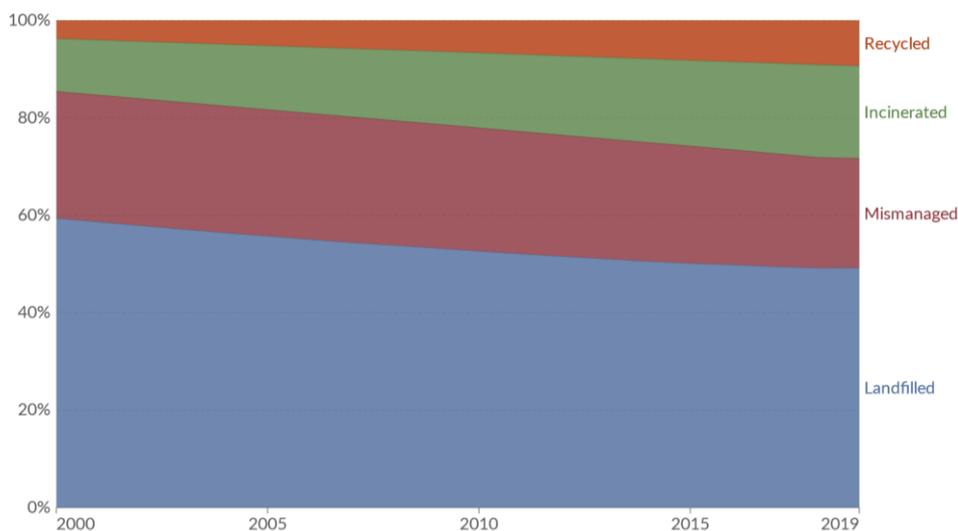
L’indiscutibile contributo dato da questi polimeri al miglioramento della qualità della vita e al progresso tecnologico rischia tuttavia di essere pagato a caro prezzo in termini di

inquinamento ambientale e generazione di rifiuti. Il polipropilene e i vari tipi di polietilene costituiscono, infatti, la maggior parte dei rifiuti plastici prodotti annualmente (*Figura 2*), sicuramente per via della loro massiccia produzione, ma anche perché si trovano principalmente in prodotti con un ciclo di vita molto breve.



**Figura 2.** *Quantità di rifiuti generati per tipo di polimero a livello mondiale nell'anno 2019* [2].

Questa ingente quantità di materiali plastici di scarto è però solo in piccola parte avviata ad un qualche tipo di riciclo. Infatti, lo stoccaggio in discarica e l'incenerimento sono ancora le tecniche di smaltimento più diffuse, mentre la frazione di plastica che viene riciclata, pur registrando un aumento negli ultimi 20 anni, costituisce solo il 9% del totale a livello mondiale (*Figura 3*).

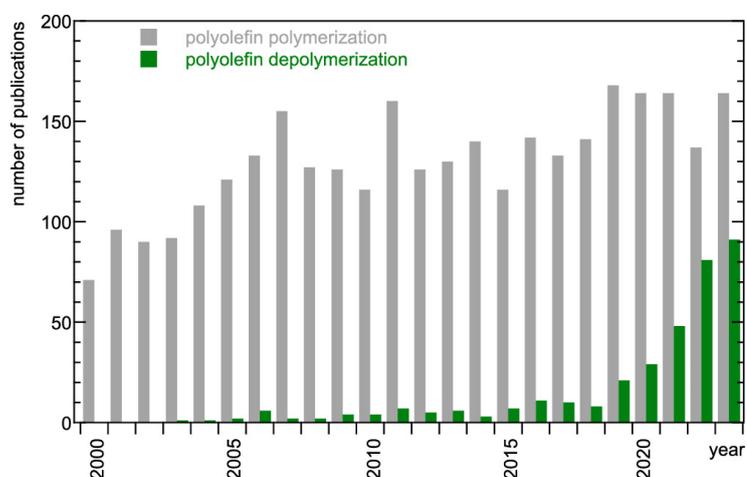


**Figura 3.** *Metodi di smaltimento dei rifiuti plastici a livello mondiale dal 2000 al 2019: in blu stoccaggio in discarica, in rosso dispersione nell'ambiente, in verde incenerimento e in arancione riciclo* [3].

Da polietilene e polipropilene è possibile ottenere nuovi materiali da reimmettere nei processi produttivi sfruttando le ben consolidate tecniche di riciclo meccanico. Il riciclo meccanico si basa sulla proprietà dei polimeri termoplastici (polimeri con catene non reticolate) di poter essere portati al di sopra del punto di fusione senza che ne venga alterata la struttura chimica. Questa caratteristica permette di scaldare il polimero di scarto e di introdurlo in un estrusore, per produrre pellet in linea di principio indistinguibili dal materiale vergine.

Tale processo è economico, non necessita di solventi ed è adatto a trattare grandi quantità di materiale. Tuttavia, l'effetto combinato degli sforzi di taglio e della temperatura elevata in fase di estrusione portano ad una progressiva degradazione delle proprietà meccaniche del polimero, che può essere limitata ottimizzando le condizioni di lavorazione, ma non può essere evitata. Dal punto di vista chimico, l'alta temperatura e la presenza di ossigeno promuovono la formazione di radicali lungo le catene polimeriche, che sono poi responsabili della rottura delle stesse (attraverso reazioni di  $\beta$ -eliminazione) e quindi della diminuzione del peso molecolare medio<sup>[4]</sup>. Inoltre, la presenza di contaminanti nel rifiuto da riciclare (come ad esempio coloranti, plasticizzanti, lubrificanti) pregiudica ulteriormente la qualità del prodotto estruso. Poiché il riciclo meccanico è un processo di "downcycling", il polimero riciclato ha un valore economico minore di quello originario. Perciò, molti oggetti di uso comune in PE o PP non sono mai realizzati interamente in plastica riciclata, ma vengono prodotti mescolando materiale vergine e riciclato in percentuali consone a non pregiudicarne le prestazioni.

Un secondo approccio al riciclo delle plastiche è il cosiddetto riciclo chimico, che prevede la depolimerizzazione delle macromolecole per produrre frammenti di piccole dimensioni, da utilizzare come materie prime secondarie per lavorazioni successive. Contrariamente al riciclo meccanico, il riciclo chimico di poliolefine risulta ancora poco diffuso su scala industriale. Si tratta, tuttavia, di un settore di ricerca sviluppatosi piuttosto di recente e in costante crescita, come è evidente dall'andamento nell'ultimo decennio del numero di pubblicazioni scientifiche sull'argomento (*Figura 4*).



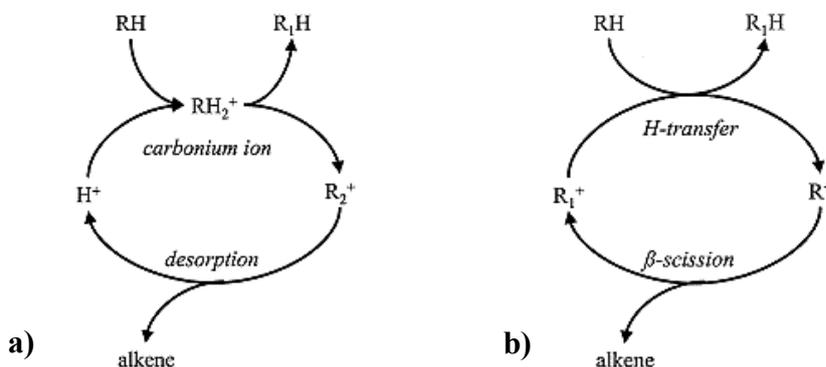
**Figura 4.** Confronto tra il numero di pubblicazioni concernenti la polimerizzazione di monomeri olefinici (serie grigia) e la depolimerizzazione di poliolefine (serie verde), dal 2000 al 2023 <sup>[5]</sup>.

Se le piccole molecole ottenute tramite riciclo chimico sono i monomeri stessi, è possibile sottoporli ad una nuova polimerizzazione, per ottenere il materiale di partenza: si parla in questo caso di riciclo a circuito chiuso. Nel caso delle poliolefine, l'assenza di eteroatomi o insaturazioni lungo la catena polimerica principale impedisce la rottura dei legami C-C  $sp^3$  in punti prefissati, con il risultato che non è mai possibile ottenere i monomeri in modo quantitativo. Il riciclo chimico di questi polimeri preclude quindi la rigenerazione del composto di partenza: si otterranno piuttosto prodotti chimici di base, da destinare ad altre industrie (riciclo a circuito aperto). Tecnologie di questo tipo sono economicamente vantaggiose solo qualora sia possibile ricavare molecole che abbiano un buon potenziale di mercato con costi di lavorazione contenuti: il riciclo chimico mira, in questo senso, a divenire un modello di "upcycling", ovvero di trasformazione di un rifiuto in prodotti ad alto valore aggiunto.

Per le poliolefine, gli approcci tradizionali di depolimerizzazione sono la gassificazione e la pirolisi termica o catalitica. Per gassificazione si intende la trasformazione di poliolefine in syngas condotta a temperature anche superiori ai 1000°C, aggiungendo in modo controllato un agente gassificante, come vapore, ossigeno o aria. La pirolisi termica consiste, invece, in un trattamento a temperature variabili tra i 400°C e i 700°C in assenza di ossigeno, e permette di ottenere una miscela di idrocarburi liquidi e gassosi sia saturi che insaturi, la cui composizione dipende dalle condizioni di processo. Se si desidera indirizzare la reazione verso la produzione di olefine a basso peso molecolare, e quindi recuperare molecole che possano essere nuovamente polimerizzate, occorre lavorare a temperature particolarmente elevate. A titolo di esempio, la formazione di etilene da PE alla temperatura di 273K presenta un  $\Delta H$  di +90 kJ/mol, dal momento che l'entalpia di dissociazione del legame C-C di tipo  $\sigma$  è di 346 kJ/mol, mentre la formazione di un legame C-C di tipo  $\pi$  libera 256 kJ/mol<sup>[6]</sup>. La reazione di pirolisi ha inizio con la scissione omolitica dei legami C-C, che avviene preferenzialmente in corrispondenza di doppi legami presenti come difetti del materiale in posizione casuale lungo le catene polimeriche. Successivamente, i radicali centrati su un carbonio primario possono riarrangiare, tramite reazioni di trasferimento di idrogeno, per formare radicali secondari e terziari, più stabili. L'ulteriore frammentazione delle catene è conseguenza delle reazioni di  $\beta$ -eliminazione, ovvero di eliminazione di un radicale a due legami C-C di distanza rispetto all'atomo di carbonio radicalico, con formazione di un'insaturazione<sup>[7]</sup>.

L'introduzione di un catalizzatore nel reattore di pirolisi permette di abbassare, anche notevolmente, le temperature di esercizio. I catalizzatori da impiegare sono tipicamente solidi acidi, principalmente zeoliti, e vengono scelti in base al tipo di prodotti verso cui si vuole indirizzare la reazione. Acidità e dimensioni dei pori delle zeoliti influenzano pesantemente la natura dei prodotti di reazione. La pirolisi catalizzata da solidi acidi segue un meccanismo di tipo carbocationico, a differenza del meccanismo radicalico che avviene nell'analogo processo non catalizzato. Lo schema di reazione è del tutto simile a quello dei ben consolidati processi di cracking catalitico di idrocarburi paraffinici, per i quali sono possibili i meccanismi monomolecolare o bimolecolare. Nel meccanismo monomolecolare (meccanismo Haag-Dessau) il solido acido protona un atomo di carbonio e si forma uno stato di transizione pentacoordinato, che collassa producendo un carbocatione e una paraffina di lunghezza minore. Successivamente, il carbocatione viene deprotonato a dare

un'olefina<sup>[6]</sup> (Figura 5a). Il meccanismo bimolecolare inizia con l'estrazione di un idruo dalla catena polimerica per mezzo di un sito acido di Lewis. Il carbocatione formatosi può poi estrarre un idruo da un altro sito e generare un nuovo intermedio carico positivamente, oppure può subire  $\beta$ -eliminazione e generare un alchene<sup>[6]</sup> (Figura 5b).



**Figura 5.** Meccanismi di reazione monomolecolare (a) e bimolecolare (b) per la degradazione di poliolefine catalizzata da solidi acidi<sup>[8]</sup>.

Le reazioni descritte sopra generano anche specie diolefiniche, che possono ciclizzare con un meccanismo di tipo Diels–Alder, oppure per attacco nucleofilo intramolecolare del doppio legame su un eventuale carbocatione all'estremità opposta<sup>[6]</sup>. Per successiva deidrogenazione, si originano anche composti aromatici. Composti naftenici e aromatici sono i principali precursori del coke, che è il maggiore responsabile dell'avvelenamento del catalizzatore.

Le tecniche di depolimerizzazione discusse presentano il grosso vantaggio, rispetto al riciclo meccanico, di essere maggiormente compatibili con materiale plastico di natura eterogenea e ricco di additivi. Come evidente dalla complessità dei meccanismi di reazione, si ottengono miscele eterogenee di prodotti, la cui separazione è molto onerosa in termini economici. Inoltre, la grande quantità di energia richiesta per lavorare ad alte temperature incide pesantemente sui costi del processo. Ciononostante, lo sviluppo di catalizzatori sempre più selettivi e in grado di operare a temperature relativamente blande sta rendendo le tecnologie di riciclo chimico sempre più competitive con le sintesi degli stessi prodotti chimici da risorse fossili.

Un'ulteriore strategia per valorizzare le poliolefine di scarto, emersa solo in questi ultimi anni e che si colloca a metà strada tra il riciclo meccanico e quello chimico, consiste nell'introduzione di gruppi funzionali lungo le catene polimeriche. Il materiale risultante resterà dunque un polimero, ma sarà chimicamente differente da quello di partenza: conseguentemente, anche questa strategia rappresenta una tecnica di riciclo a circuito aperto. L'introduzione di modificazioni chimiche alle poliolefine si pone l'obiettivo di generare polimeri con prestazioni elevate a partire da rifiuti con scarse proprietà meccaniche, che sarebbero altrimenti destinati a processi di "downcycling" o all'incenerimento.

## 2. Scopo della tesi

L'impossibilità di sostituire nel breve termine i materiali polimerici largamente più diffusi, ovvero il polietilene e il polipropilene, motiva lo sviluppo di nuove tecniche di riciclo delle enormi quantità di rifiuti da essi generati. La trasformazione di questi polimeri al termine del loro ciclo di vita in prodotti chimici di elevato valore e in materiali ad alte prestazioni permette al contempo di valorizzare un rifiuto largamente disponibile e a basso costo e di evitare le sintesi tradizionali, che sfruttano materie prime di origine fossile.

Nel presente lavoro di Tesi si intendono approfondire due approcci promettenti di "upcycling" di polietilene e polipropilene. Si tratterà in primo luogo la sintesi di alcune classi di composti impiegati nella produzione di tensioattivi tramite riciclo chimico e successivamente verrà descritta una tecnica di funzionalizzazione delle catene polimeriche per produrre una particolare classe di polimeri reticolati, i vetrimeri.

## 3. Tecnologie di riciclo chimico di polietilene e polipropilene

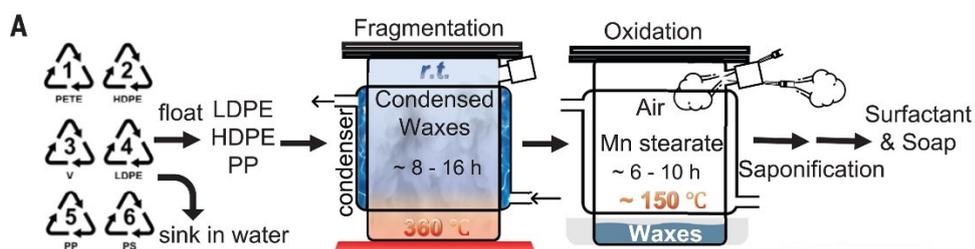
Lo sviluppo su larga scala di tecniche di riciclo chimico per le poliolefine di scarto è vincolato alla capacità di ottenere prodotti chimici che abbiano un elevato valore economico e un ampio spettro di applicazioni. I tensioattivi sono una classe di sostanze che soddisfa pienamente questi requisiti: se ne producono circa 17 milioni di tonnellate ogni anno, con un mercato globale che ammontava a 41,22 miliardi di dollari nel 2021<sup>[9]</sup>. Nella famiglia dei tensioattivi rientrano composti organici molto diversi tra loro, ma accomunati dalla caratteristica di essere anfifilici, ovvero di avere una testa polare e una coda apolare. Dal punto di vista chimico-fisico, i tensioattivi abbassano la tensione superficiale dei liquidi o riducono la tensione interfacciale tra due liquidi diversi. Queste sostanze sono i principali componenti di saponi, detersivi e detergenti, in quanto agiscono come agenti bagnanti, emulsionanti, schiumogeni. Inoltre, i tensioattivi sono contenuti nelle formulazioni di prodotti agrochimici, inchiostri, vernici, cosmetici, adesivi, prodotti anticorrosione e vengono impiegati anche nell'industria petrolchimica, alimentare e farmaceutica.

### 3.1. Sintesi tradizionali e impieghi degli acidi grassi

Gli acidi grassi sono impiegati dall'industria chimica principalmente nella sintesi di tensioattivi. I sali di sodio o potassio degli acidi grassi sono infatti i tensioattivi anionici che costituiscono i comuni saponi e presentano un buon potere detergente, ma basso potere microbicida. Tradizionalmente, questi sali si ottengono tramite la nota reazione di saponificazione di trigliceridi di origine vegetale o animale. Il fatto che questi tipi di tensioattivi derivino da materie prime naturali non implica, tuttavia, un'elevata ecosostenibilità del processo produttivo. La maggior parte dei tensioattivi di origine vegetale deriva, infatti, dallo sfruttamento di vaste piantagioni, in prevalenza di palma da olio, che implicano consumo di suolo, deforestazione, l'utilizzo di fertilizzanti e pesticidi e lo sfruttamento di manodopera.

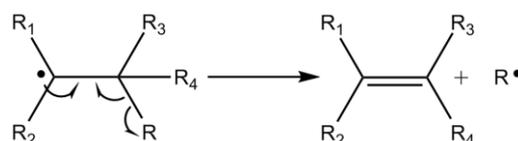
### 3.2. Sintesi di acidi grassi da polietilene e polipropilene

Uno studio recente di Xu et al. riporta la sintesi di acidi grassi a partire da polietilene e polipropilene<sup>[10]</sup>. Il primo stadio della reazione consiste nella termolisi delle catene polimeriche, a formare una miscela di alcani e alcheni. In un secondo passaggio, questi prodotti intermedi vengono ossidati ad acidi monocarbossilici e dicarbossilici utilizzando stearato di manganese come catalizzatore (*Figura 6*).



**Figura 6.** Schema generale del processo di ottenimento di tensioattivi anionici da polietilene e polipropilene <sup>[10]</sup>.

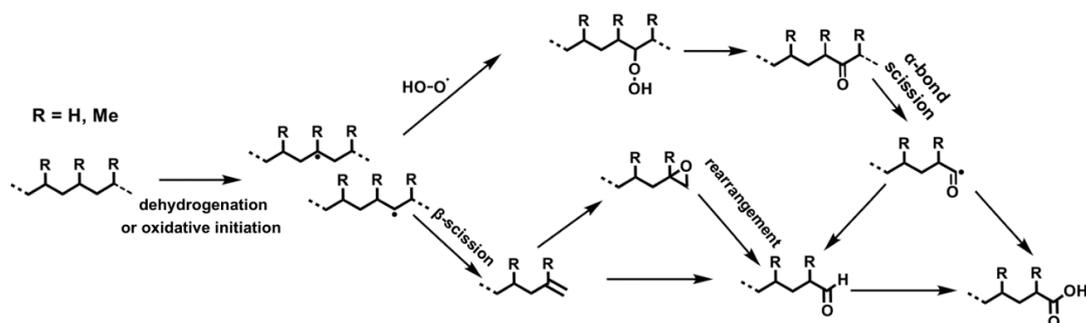
Il principale vantaggio rispetto ad una pirolisi termica tradizionale consiste nell'impiego di un gradiente di temperatura all'interno del reattore. La degradazione termica avviene nella parte bassa del reattore, in cui la temperatura è di 360°C. I frammenti risultanti vaporizzano e raggiungono la zona più fredda (la parte alta del reattore è a temperatura ambiente), dove condensano. Con questa tecnica viene inibita l'ulteriore degradazione a idrocarburi a basso peso molecolare ed è possibile raggiungere una buona selettività verso l'intervallo di pesi molecolari voluto. Impiegando PE e conducendo il processo in atmosfera di N<sub>2</sub> si ottiene una resa in idrocarburi paraffinici dell'86%. Dalla caratterizzazione APCI-MS (spettrometria di massa con ionizzazione chimica a pressione atmosferica) risulta una distribuzione dei prodotti centrata su idrocarburi con 45 atomi di carbonio, con una polidispersione inferiore a 1,1. L'analisi NMR suggerisce, inoltre, che gli idrocarburi risultanti sono principalmente alcheni terminali e alcani. La degradazione termica del polimero avviene attraverso la formazione di radicali e le successive reazioni di β-eliminazione, in accordo con il meccanismo riportato in *Figura 7*.



**Figura 7.** Meccanismo della reazione di β-eliminazione di radicali al carbonio.

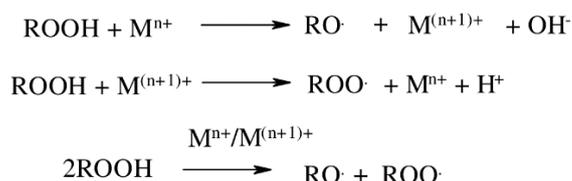
L'ossidazione quantitativa dei composti intermedi, catalizzata da stearato di manganese, è stata condotta all'aria a 150°C. L'utilizzo di un complesso di Mn<sup>2+</sup> con leganti stearato è motivato dalla necessità di solubilizzare il catalizzatore in un ambiente di reazione

fortemente idrofobico quale una miscela di idrocarburi. Gli alcani vengono ossidati mediante un meccanismo di tipo radicalico, con formazione di idroperossidi per azione dell'ossigeno molecolare (*Figura 8*).



**Figura 8.** Possibili percorsi di reazione per la conversione di PE e PP in acidi grassi <sup>[10]</sup>.

Secondo uno studio di Roy et al.<sup>[11]</sup>, la capacità del manganese di passare rapidamente dallo stato  $Mn^{2+}$  (configurazione  $[Ar]3d^5$ ) allo stato  $Mn^{3+}$  (configurazione  $[Ar]3d^4$ , di stabilità simile) e viceversa favorisce la decomposizione degli idroperossidi, sulla base dello schema riportato in *Figura 9*. L'ossidante non è dunque il manganese, come nel caso di  $KMnO_4$ , bensì l'ossigeno atmosferico.



**Figura 9.** Schema della reazione di decomposizione di idroperossidi catalizzata da un metallo con due stati di ossidazione adiacenti facilmente accessibili <sup>[11]</sup>.

La decomposizione degli idroperossidi genera chetoni, aldeidi e alcoli e queste ultime due specie sono facilmente ossidabili ad acidi carbossilici. Nel caso dei chetoni è favorita, invece, la scissione omolitica in posizione  $\alpha$ , con formazione di ulteriori aldeidi o acidi carbossilici (*Figura 8*). Gli alcheni terminali, che risultano dalla  $\beta$ -eliminazione, possono essere convertiti in aldeidi e successivamente acidi carbossilici direttamente, oppure attraverso uno processo a due stadi di epossidazione e riarrangiamento (*Figura 8*).

Per trattamento degli acidi grassi con una soluzione acquosa di KOH si ottengono i corrispondenti sali potassici, che sono i tensioattivi anionici impiegati nella preparazione dei saponi e non solo.

Inoltre, Xu et al. hanno applicato nuovamente il medesimo procedimento al PP, ottenendo una resa del 90% e idrocarburi con la catena principale costituita mediamente da 30 atomi di carbonio. In questo caso, la resa rimane elevata (87%) anche conducendo la termolisi all'aria.

L'applicabilità del procedimento a rifiuti plastici reali (quindi contenenti impurezze e additivi) è stata valutata introducendo nel reattore una miscela di PE, HDPE e LDPE provenienti dalla raccolta urbana, ottenendo una resa media in idrocarburi paraffinici dell'82% in atmosfera di N<sub>2</sub>.

La tecnologia sviluppata in questo studio ha il notevole vantaggio di permettere il trattamento di rifiuti poliolefinici misti e ricchi di contaminanti, trasformandoli in prodotti che hanno un valore di mercato più che doppio rispetto alla materia prima di partenza<sup>[10]</sup>. Tuttavia, la maggiore lunghezza di catena dei carbossilati ottenuti con questo metodo (C30-C40) rispetto a quelli di origine naturale (C16-C22), implica un potere detergente leggermente inferiore a parità di peso.

### 3.3. Sintesi tradizionali e impieghi degli alcoli grassi

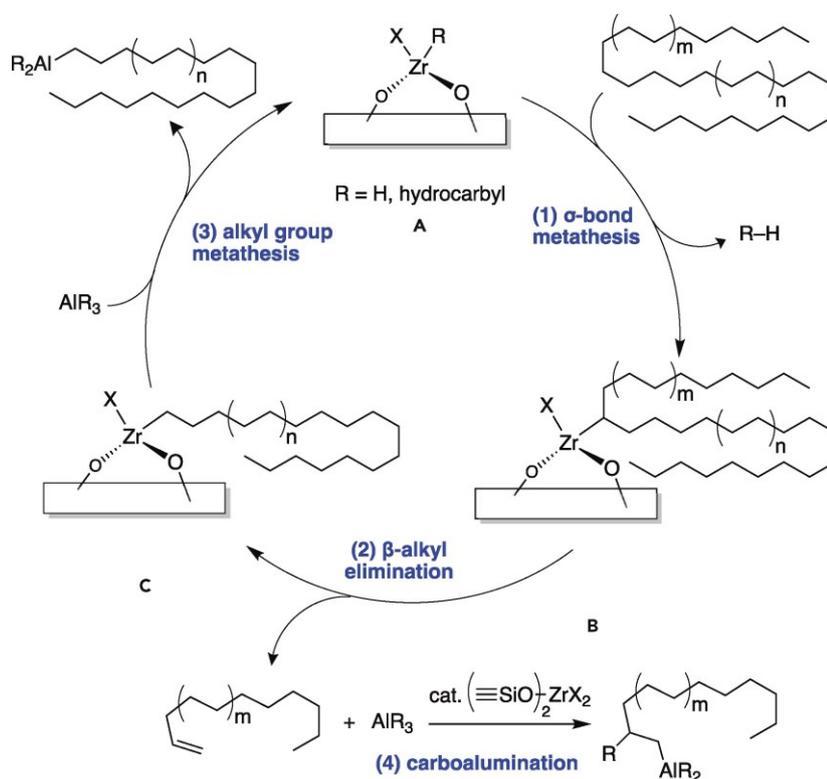
Gli alcoli grassi sono alcoli primari ad alto peso molecolare, impiegati principalmente nella sintesi di tensioattivi non ionici e anionici estremamente diffusi, quali rispettivamente alcoli grassi etossilati e alchil solfati. I primi si producono per reazione degli alcoli grassi con ossido di etilene, mentre i secondi si ottengono per reazione con acido clorosolfonico.

Circa il 50% degli alcoli grassi viene prodotto da materie prime vegetali, mentre la restante metà deriva da fonti petrolchimiche. La sintesi da oli vegetali prevede la transesterificazione dei trigliceridi con metanolo a dare esteri metilici, seguita da uno stadio di idrogenazione. Nell'industria petrolchimica, gli alcoli grassi possono essere prodotti tramite il processo Ziegler: l'etilene viene oligomerizzato per coordinazione con una specie trietilalluminio, il composto trialchilalluminio risultante viene ossidato ad alcossido di alluminio e infine si ha l'idrolisi a dare alcoli grassi. Più comunemente, si sfrutta il processo SHOP (Shell Higher Olefins Process), sviluppato da Shell nel 1968<sup>[12]</sup>, per ottenere  $\alpha$ -olefine lineari di lunghezza compresa tra 4 e 40 atomi di carbonio, mediante l'oligomerizzazione dell'etilene, catalizzata da un complesso di nichel(II) con un legante diarilfosfinocarbossilato. Di queste, quelle con lunghezza desiderata (solitamente compresa tra C12 e C18) sono convertite in alcoli grassi tramite idroformilazione e successiva riduzione. Il processo SHOP permette di produrre alcoli grassi anche dalle  $\alpha$ -olefine più corte di C12 e più lunghe di C18. Queste olefine vengono, infatti, introdotte in un reattore di isomerizzazione, che permette di spostare l'insaturazione in posizione interna. Successivamente, avviene uno stadio di metatesi, che genera olefine interne nuovamente nell'intervallo C12-C18. L'idroformilazione e la riduzione ad alcoli grassi di questa ulteriore frazione è possibile grazie all'impiego di un catalizzatore a base di cobalto, che permette la migrazione del doppio legame in posizione terminale.

### 3.4. Sintesi di alcoli grassi da polietilene

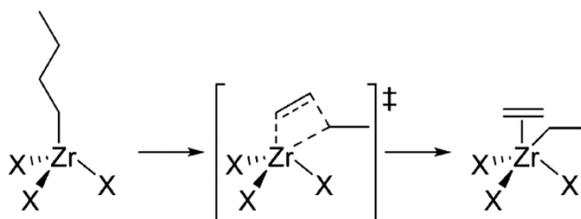
Uno dei principali ostacoli allo sviluppo di metodi di degradazione delle poliolefine, ovvero l'assenza di gruppi funzionali idrolizzabili lungo le catene polimeriche, può essere aggirato sfruttando le reazioni di metallazione dei legami C-H. Questo approccio è alla

base di uno studio di Kanbur et al.<sup>[13]</sup>, che propone di frammentare HDPE in specie alchilalluminio terminali, mediante l'aggiunta di circa un grammo di reagente organoalluminio ogni 10 grammi di polimero. Le specie alchilalluminio terminali possono essere facilmente derivatizzate per produrre alcoli o acidi grassi. Il processo è catalizzato da un composto metallorganico di zirconio,  $Zr(CH_2CMe_3)_2$ , supportato su alluminosilicati parzialmente deidrossilati ( $SiAlO_x$ ). Il meccanismo proposto per la reazione in esame è schematizzato in *Figura 10*.



**Figura 10.** Possibile meccanismo di depolimerizzazione e successiva alluminazione di HDPE <sup>[13]</sup>.

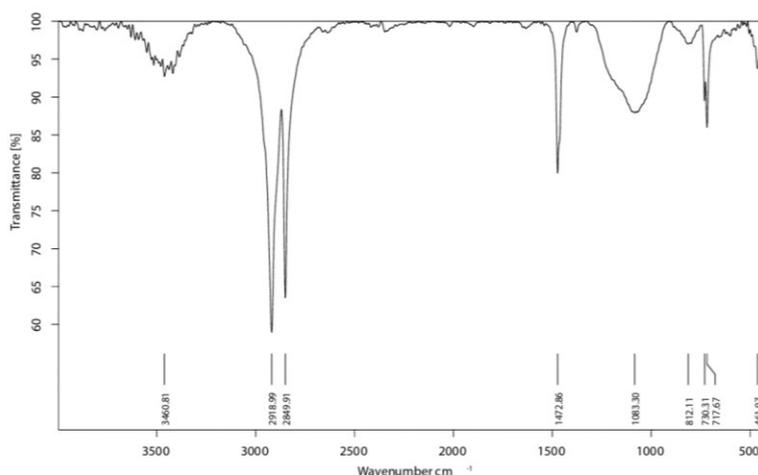
Il primo stadio (1) consiste nell'attivazione di un qualsiasi legame C-H metilenico lungo la catena polimerica, con formazione di una nuova specie organozirconio in cui il metallo è coordinato al polimero stesso. Avviene quindi uno scambio di legante sullo zirconio, in cui un gruppo alchilico originario (tipicamente un neopentile) viene sostituito con il polimero. La reazione di β-eliminazione di un legante alchilico (2) genera poi un'olefina terminale e una ulteriore specie metallorganica di zirconio, con un oligomero dell'HDPE come legante. Più nel dettaglio, questo stadio è concettualmente analogo alla più comune eliminazione di un β-idruro. Si forma uno stato di transizione a quattro centri e si ottiene un'olefina coordinata al centro metallico, con l'atomo di carbonio in posizione  $\gamma$  a formare il nuovo legame C-Zr (*Figura 11*). L'olefina viene quindi rilasciata, ripristinando la valenza originaria del centro di Zr(IV). La reazione è possibile grazie alla presenza di un sito di coordinazione libero per il metallo centrale.



**Figura 11.** Meccanismo della reazione di  $\beta$ -eliminazione di gruppo alchilico da un complesso di zirconio <sup>[14]</sup>.

A questo punto avviene una reazione di metatesi eterobimetallica di gruppo alchilico tra il complesso alchilzirconio e il reagente alchilalluminio ( $\text{AlR}_3$ , dove R è un gruppo alchilico o un atomo H) (3). Questa reazione consiste nello scambio del metallo legato alla catena idrocarburica (Al al posto di Zr), con il conseguente ripristino del catalizzatore e la formazione di un oligomero  $-\text{AlR}_2$  terminale. Infine, le  $\alpha$ -olefine formatesi nel passaggio (2) subiscono la carboalluminazione (o idroalluminazione, se  $\text{R}=\text{H}$ ) per mezzo di  $\text{AlR}_3$ , catalizzata da Zr (4). La reazione è del tutto simile all'idroborazione degli alcheni e procede attraverso un attacco nucleofilo degli elettroni  $\pi$  olefinici sull'alluminio. Anche in questo caso i prodotti risultanti sono oligomeri  $-\text{AlR}_2$  terminali. Gli alcoli grassi si ottengono dai composti alchilalluminio per quenching con ossigeno molecolare.

La resa della reazione è stata valutata in funzione della temperatura e della natura di  $\text{AlR}_3$ . I risultati migliori si ottengono utilizzando triisobutil alluminio come reattivo organoalluminio e operando a  $200^\circ\text{C}$  in atmosfera inerte. L'aggiunta di tre aliquote di catalizzatore e triisobutil alluminio, a distanza di 12 ore ciascuna, porta a una conversione completa dell'HDPE, con una resa in prodotti liquidi dell'84%. Nello spettro FT-IR dei prodotti isolati compaiono solo segnali assegnabili a idrocarburi saturi e alcoli (*Figura 12*), a conferma che l'impiego di reazioni di metallazione garantisce selettività molto più elevate rispetto alla pirolisi. In particolare, sono evidenti le bande relative agli stretching dei legami O-H e C-O primario, rispettivamente a  $3460$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 12.** Spettro FT-IR dei prodotti di reazione <sup>[13]</sup>.

Circa il 66% delle catene idrocarburiche risulta funzionalizzato con gruppi -OH. Gli alcoli grassi così ottenuti presentano una distribuzione di lunghezze di catena tra C28 e C55 e centrata a C40 e sono composti di elevato valore economico, dal momento che possono essere trasformati in tensioattivi ionici e non ionici secondo i processi citati nel paragrafo 3.3. I restanti idrocarburi sono paraffine lineari di lunghezza compresa tra C20 e C45, con una distribuzione centrata a C40, che trovano impiego come additivi lubrificanti.

La strategia adottata in questo studio garantisce indubbiamente un maggiore controllo della selettività della reazione rispetto a processi in cui entrano in gioco meccanismi radicalici o carbocationici: agendo infatti sul catalizzatore e sul reagente  $AlR_3$  è possibile indirizzare la reazione verso i prodotti desiderati. Tuttavia, la possibilità di trattare con questo metodo materiale poliolefinico misto e ricco di contaminanti, che sono potenziali veleni per il catalizzatore, è ancora tutta da dimostrare. Inoltre, va evidenziato che questa tecnologia richiede l'impiego di reagenti organometallici molto reattivi e dunque potenzialmente pericolosi.

### 3.5. Sintesi tradizionali e impieghi degli alchilbenzeni lineari

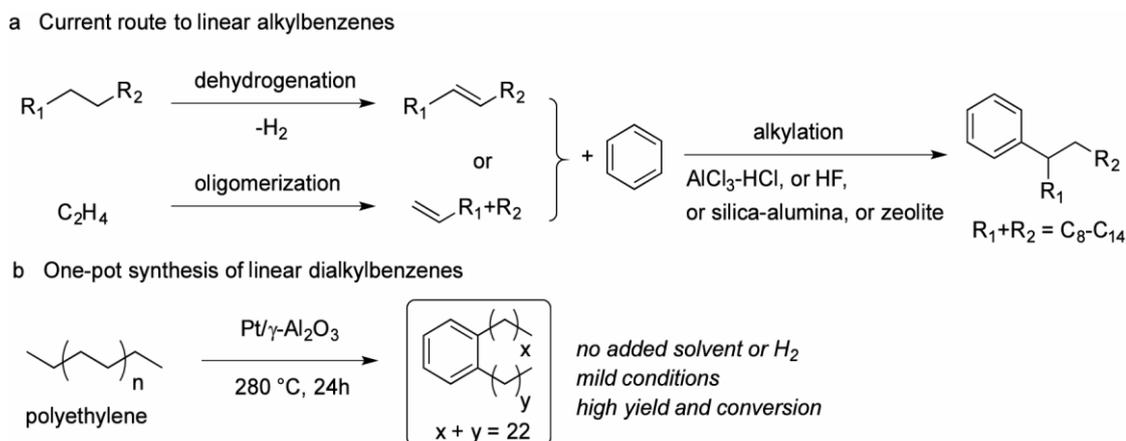
Gli alchilbenzeni lineari (LAB) sono una classe di composti aromatici sostituiti con catene alifatiche lineari lunghe in media 12 atomi di carbonio. Queste sostanze vengono ampiamente impiegate come solventi, fluidi refrigeranti e soprattutto precursori di tensioattivi.

La loro produzione passa attraverso l'alchilazione di Friedel-Crafts del benzene (ma anche toluene e xileni) con alogenuri alchilici lineari oppure, più comunemente, olefine lineari. Il metodo convenzionale per la produzione di composti aromatici è il reforming della nafta, condotto a temperature di 500/600°C e catalizzato da  $Re-Pt/\gamma-Al_2O_3$ , con l'ottenimento di una miscela nota come BTX (benzene, toluene, xileni)<sup>[15]</sup>. Si tratta di un processo piuttosto oneroso in termini economici, per via dell'elevata temperatura e del catalizzatore a base di metalli nobili. Le olefine lineari, se terminali, sono sintetizzate tramite gli stessi processi di oligomerizzazione dell'etilene citati nel paragrafo 3.3. L'alchilazione dei BTX con olefine è uno stadio ad alto impatto ambientale, dal momento che impiega come catalizzatore HF, un reagente tossico, corrosivo e inquinante. Sebbene recentemente siano stati proposti metodi di alchilazione catalizzati da solidi acidi, il processo che impiega acido fluoridrico rimane ad oggi ancora il più diffuso<sup>[16]</sup>.

Trattando i LAB con acido solforico fumante si ottengono i corrispondenti acidi benzensolfonici. Per neutralizzazione con soda caustica di questi composti si producono poi gli alchilbenzeni solfonati lineari (LAS), che sono tra i più diffusi tensioattivi anionici.

### 3.6. Sintesi di alchilbenzeni lineari da polietilene

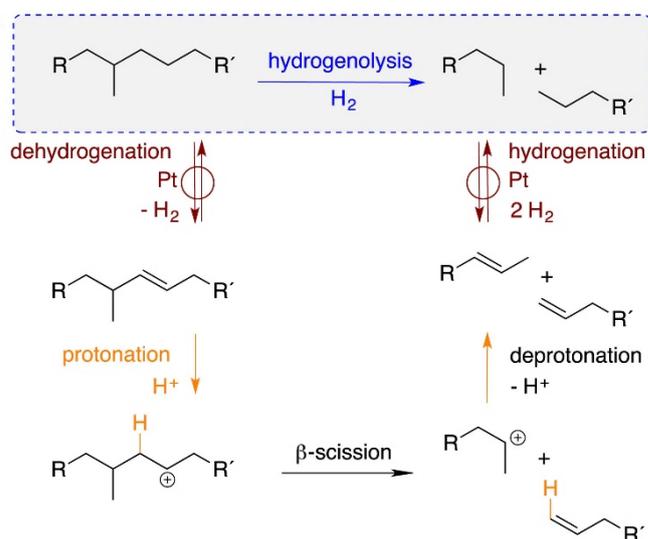
La conversione di polietilene in alchilbenzeni lineari può essere raggiunta in un unico stadio combinando la reazione di idrogenolisi delle catene polimeriche con la contestuale aromatizzazione. In uno studio di Zhang et al.<sup>[15]</sup> è stato introdotto per la prima volta questo approccio per la degradazione del PE, operando a 280°C e impiegando come catalizzatore Pt supportato su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 13).



**Figura 13.** Strategie di sintesi di LAB tradizionale (a) e da polietilene (b) <sup>[15]</sup>.

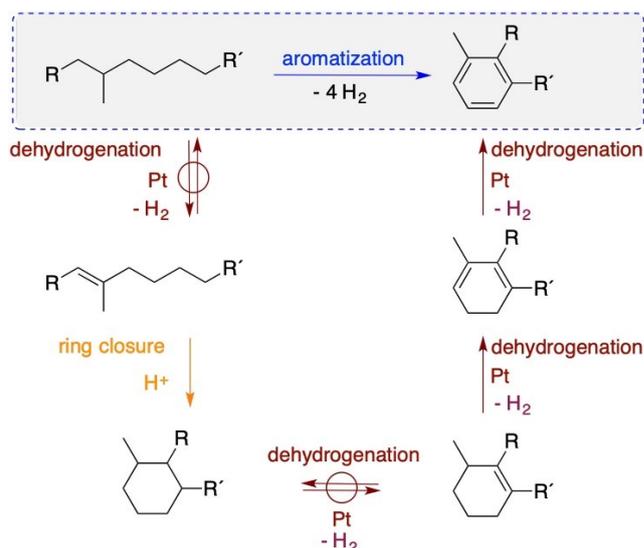
In queste condizioni, si ottiene una resa in idrocarburi liquidi/solidi del 69% per l'LDPE e del 55% per l'HDPE. Sulla base dell'integrazione dei protoni aromatici negli spettri <sup>1</sup>H-NMR e dell'analisi GPC con rilevatore UV, è possibile stimare una selettività in composti alchilaromatici, rispetto al totale di idrocarburi liquidi/solidi recuperati, del 44% e 50% rispettivamente per LDPE e HDPE. Più recentemente, Sun et al.<sup>[17]</sup> hanno elaborato un processo simile, ma utilizzando Pt supportato su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificata per un 1-2% in peso con F o Cl, al fine di aumentare l'acidità del supporto. Le quantità di LAB prodotte con quest'ultimo catalizzatore risultano leggermente superiori al caso dell'allumina non alogenata.

L'accoppiamento in un unico reattore di reazioni di idrogenolisi (esotermiche) e di aromatizzazione (endotermiche) è la chiave per ottenere un processo complessivo che sia termodinamicamente favorito anche a temperature relativamente blande. Il meccanismo di idrogenolisi platino catalizzata prevede l'iniziale formazione di un'insaturazione (Figura 14). Successivamente, un sito acido di Brønsted protona il doppio legame e il carbocatione risultante subisce  $\beta$ -eliminazione. La deidrogenazione del legame  $\alpha$ - $\beta$  è termodinamicamente favorita rispetto ad una ramificazione, perché porta ad un carbocatione secondario, in luogo di uno primario, a seguito della scissione. A questo punto si ha il ripristino dell'insaturazione e l'idrogenazione Pt-catalizzata a dare una miscela di alcani.



**Figura 14.** Meccanismo della reazione di idrogenolisi di polietilene catalizzata da  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  [17].

Il catalizzatore bifunzionale  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  catalizza anche reazioni di isomerizzazione degli idrocarburi, contribuendo ad aumentare la quantità di iso-alcanti. Per la reazione di aromatizzazione viene proposto un meccanismo che prevede inizialmente la deidrogenazione Pt-catalizzata degli alcani in prossimità di una ramificazione, seguita dalla ciclizzazione acido-catalizzata (Figura 15).



**Figura 15.** Meccanismo della reazione di aromatizzazione di alcani catalizzata da  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  [17].

Più nello specifico, i siti acidi di Brønsted protonano l'alchene: quando si forma un carbocatione in posizione  $\delta$  rispetto al doppio legame quest'ultimo conduce un attacco nucleofilo intramolecolare sul carbonio carico positivamente, con conseguente formazione di un ciclo alifatico a sei termini. Il centro metallico catalizza poi la deidrogenazione del

cicloalcano a produrre un composto aromatico. Alternativamente, possono formarsi anche anelli a cinque termini, che isomerizzano in un secondo momento a benzeni grazie alla driving-force della formazione di un sistema aromatico.

L'elemento di novità apportato dai processi di sintesi di LAB da polietilene consiste nello sfruttare la termodinamica delle due reazioni coinvolte per abbassare notevolmente il valore di  $\Delta G^\circ$  della reazione complessiva, rispetto alle tradizionali tecniche di pirolisi. La selettività verso i prodotti desiderati, ad oggi ancora insoddisfacente, potrebbe essere aumentata operando un maggiore controllo sulla pressione parziale di  $H_2$ , che viene generato nell'aromatizzazione e consumato nell'idrogenolisi. Infatti, la pressione di  $H_2$  deve risultare sufficientemente elevata da promuovere la rottura delle catene di PE, ma al contempo sufficientemente bassa da evitare l'idrogenazione dei sistemi aromatici<sup>[15]</sup>. La selettività può essere aumentata anche modulando l'acidità dell'allumina e la distanza tra siti acidi e centri metallici. I siti acidi devono infatti intercettare le specie insature prima che vengano nuovamente idrogenate, mentre i centri di platino devono idrogenare gli intermedi prima che avvenga l'oligomerizzazione acido-catalizzata<sup>[17]</sup>.

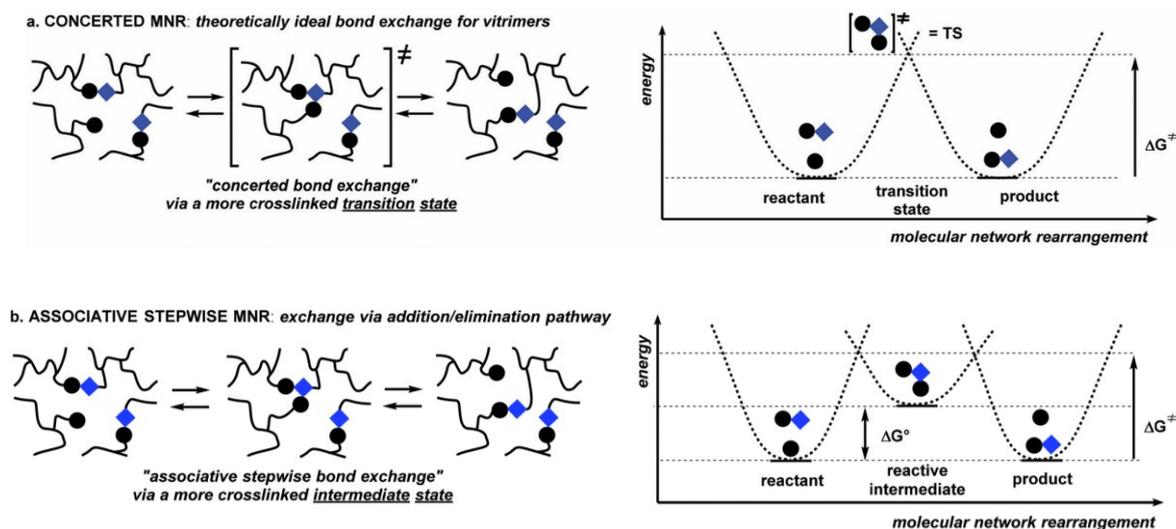
## 4. Funzionalizzazione post-consumo di polietilene e polipropilene

### 4.1. Caratteristiche e impieghi dei vetrimeri

I polimeri termoplastici, come le poliolefine, possono essere fusi ad alte temperature e rimodellati, perché le singole catene di atomi di carbonio vengono tenute insieme da interazioni idrofobiche di tipo Van der Waals. I polimeri termoindurenti sono invece reticolati, ovvero contraddistinti dalla presenza di legami covalenti tra le catene polimeriche, cosicché l'intero materiale può essere considerato un'unica grande macromolecola. Questa caratteristica conferisce ai polimeri termoindurenti maggiore stabilità termica e meccanica, ma ne pregiudica il riciclo meccanico, dal momento che essi tendono a decomporsi ad alte temperature, piuttosto che a fondere. Per risolvere il problema del riciclo dei polimeri termoindurenti sono stati sviluppati i Covalent Adaptable Networks (CAN's), polimeri reticolati attraverso legami covalenti che diventano reversibili a seguito di un preciso stimolo, ad esempio una variazione della temperatura<sup>[18]</sup>. Nei CAN's la cinetica di scambio (ovvero rottura e formazione in posizione diversa) dei legami covalenti è molto lenta a temperatura ambiente, mentre accelera notevolmente a temperature elevate. Di conseguenza, questi materiali risultano riciclabili, perché le reticolazioni perdono di rigidità ad alte temperature.

Il termine "vetrimeri" è stato coniato da Ludwik Leibler nel 2011 per indicare un gruppo di CAN's in cui la dipendenza della viscosità dalla temperatura è molto simile a quella dei vetri di silice, ovvero segue un andamento di tipo Arrhenius<sup>[19]</sup>. I vetrimeri sono materiali viscoelastici ad alte temperature, proprio come il comune vetro soda-lime, e sono stati per questo i primi vetrificanti organici ad essere prodotti. Tale caratteristica è diretta conseguenza della presenza nei vetrimeri di reticolazioni di tipo associativo, ovvero in cui

un legame covalente si rompe solamente nel momento in cui se ne forma uno nuovo. Il riarrangiamento associativo può avvenire con un meccanismo concertato, oppure attraverso un meccanismo di addizione-eliminazione (Figura 16). In entrambi i casi, il grado di reticolazione è mantenuto costante.



**Figura 16.** Meccanismo concertato (a) e meccanismo di addizione eliminazione (b) per riarrangiamento di tipo associativo, con relativi profili energetici [20].

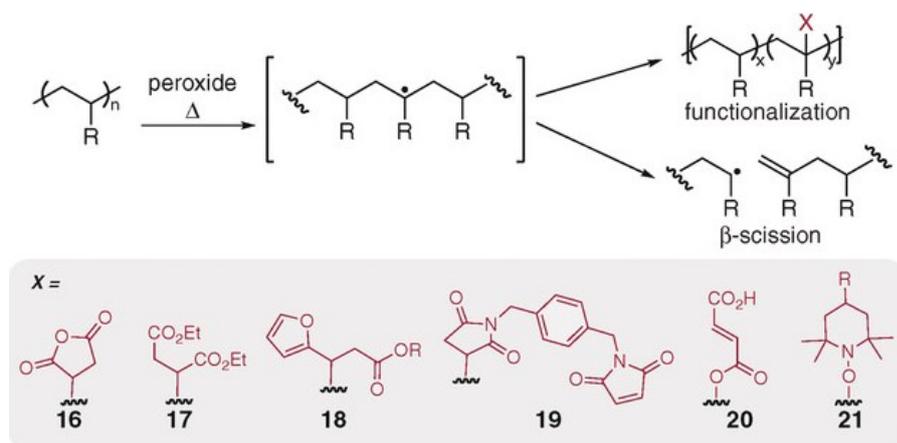
I vetrimeri sono materiali molto promettenti, dal momento che presentano proprietà simili a quelle dei polimeri termoindurenti, ma possono al contempo essere riprocessati con un'efficienza pari o addirittura superiore ai polimeri termoplastici.

#### 4.2. Processi di reticolazione di polietilene e polipropilene

Nonostante i vetrimeri abbiano suscitato notevole interesse nella comunità scientifica fin dal 2011, la possibilità di una loro sintesi a partire da poliolefine di scarto, anziché da materie prime di origine fossile, è emersa in letteratura solo di recente. La principale difficoltà da superare per creare delle reticolazioni tra le catene poliolefiniche consiste ancora una volta nell'assenza di gruppi funzionali lungo di esse. Occorre dunque funzionalizzare tali catene con opportune piccole molecole, attraverso reazioni di tipo radicalico.

Il metodo convenzionale per l'attivazione dei legami C-H è il trasferimento di idrogeno iniziato dall'omolisi indotta termicamente di perossidi organici[21]. La rottura omolitica del legame perossidico genera radicali alcossido, che estraggono H• dalle catene polimeriche. I radicali al carbonio formati vengono fatti reagire con anidride maleica, ma anche esteri  $\alpha,\beta$ -insaturi o radicali nitrossido, portando alla formazione di vari gruppi funzionali lungo le catene poliolefiniche. Per le poliolefine ramificate, è favorita la formazione di radicali al carbonio terziario, maggiormente stabili. Questi ultimi subiscono reazioni radicaliche

incontrollabili (scissione, isomerizzazione, trasferimento di catena) più rapidamente di quanto reagiscano con l'anidride maleica<sup>[21]</sup> (Figura 17).

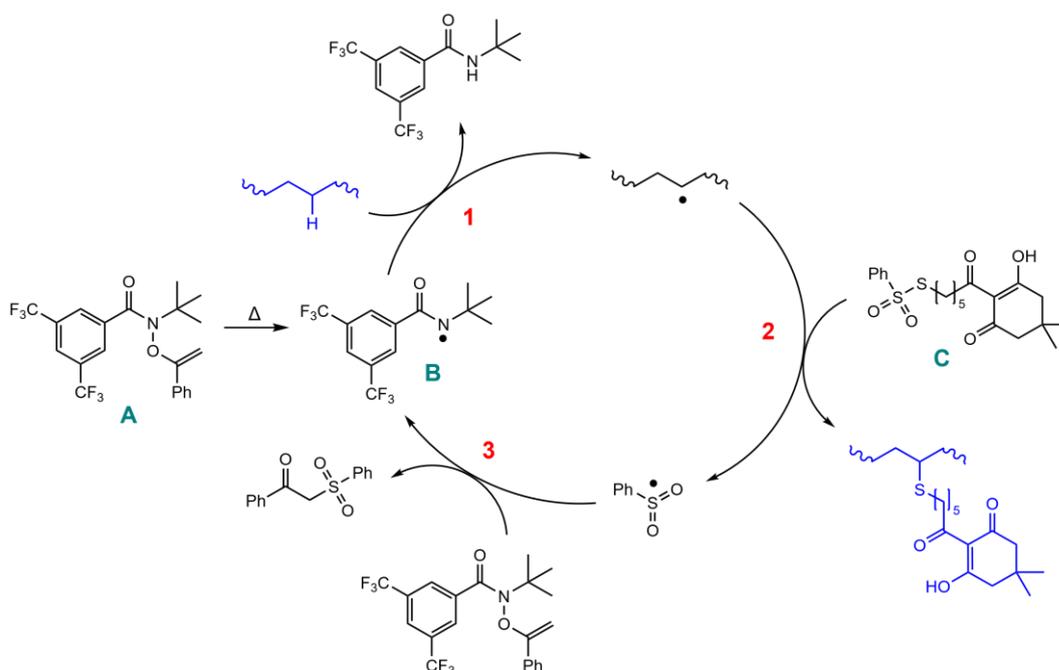


**Figura 17.** Funzionalizzazione di poliolefine iniziata da perossidi<sup>[21]</sup>.

Le reazioni di scissione delle catene poliolefiniche, in particolare, comportano una diminuzione del peso molecolare del polimero durante la reazione con anidride maleica, causando un significativo deterioramento delle proprietà meccaniche. Si osserva sperimentalmente che il peso molecolare del polimero funzionalizzato risulta inversamente proporzionale al grado di funzionalizzazione<sup>[22]</sup>.

Ciononostante, diverse tecnologie di conversione di poliolefine di scarto in vetrimeri si basano sull'inserimento di anidride maleica lungo le catene polimeriche. Una volta funzionalizzato il polimero, lo si fa reagire con una molecola reticolante (esempi impiegati con successo sono il bisfenolo A diglicidil etere o l'1,6-esandiolo), per ottenere una rete covalente che scambia attraverso reazioni di transesterificazione<sup>[23,24]</sup>.

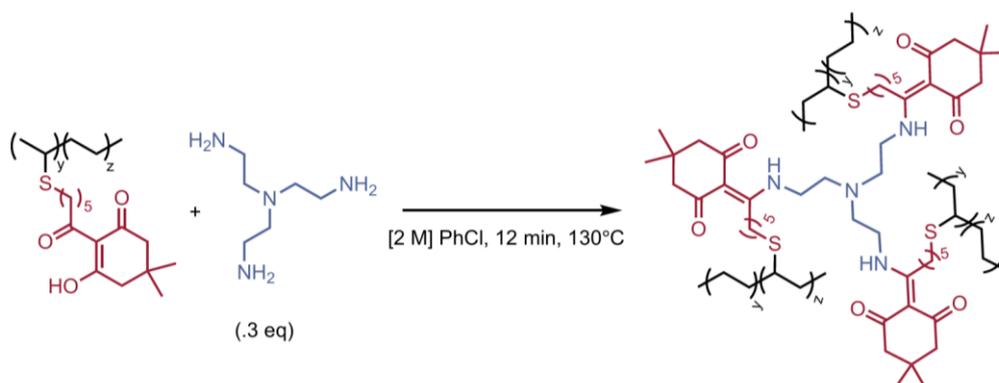
Una strategia alternativa per la funzionalizzazione post-consumo di poliolefine si basa sull'impiego di un reagente O-alchenil idrossammato<sup>[25]</sup> (composto A in Figura 18). Questo reagente può dare rottura omolitica indotta termicamente del legame C-N, con formazione di un radicale amidilico (composto B). Similmente al caso della reazione iniziata da perossidi, il radicale all'azoto estrae un H• dalla catena polimerica (stadio 1 in Figura 18). Il radicale al carbonio risultante viene fatto reagire con il composto C, contenente un gruppo tiosolfonato e un gruppo trichetonico (il ruolo di quest'ultimo verrà discusso in seguito), separati da una catena di cinque atomi di carbonio (stadio 2). La reazione avviene attraverso l'omolisi del legame S-S e permette di funzionalizzare il polimero con un gruppo tioetereo, formando un radicale solfonilico. Infine, il radicale solfonilico può indurre la rottura omolitica del legame N-O in una nuova molecola di O-alchenil idrossammato, con formazione di un ulteriore radicale amidilico e di α-solfone fenil chetone come sottoprodotto (stadio 3).



**Figura 18.** Meccanismo di funzionalizzazione di poliolefine iniziata da radicali amidilici.

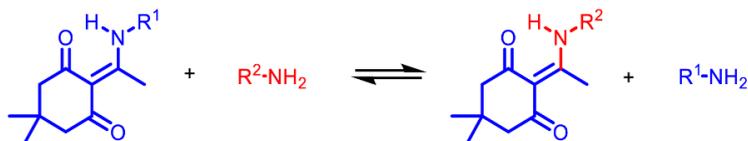
Il punto di forza di questo processo, rispetto alle reazioni iniziate da perossidi, risiede nell'elevata regioselettività delle funzionalizzazioni. Il radicale amidilico è infatti in grado di estrarre H• esclusivamente da gruppi metilenici, perché l'impedimento sterico del gruppo t-butile preclude l'estrazione di idrogeni metinici<sup>[26,27]</sup>. Di conseguenza, vengono fortemente inibite le reazioni parassite a carico dei radicali al carbonio terziario, che portano ad un deterioramento delle proprietà meccaniche del polimero.

Polietilene e polipropilene funzionalizzati secondo lo schema di *Figura 18* possono essere convertiti in vetrimeri mediante reazione con tris(2-amminoetil)ammina, un agente reticolante trifunzionale<sup>[25]</sup>. L'ammina reagisce con il gruppo trichetonico, introdotto in precedenza come funzionalità laterale nelle catene polimeriche, per formare una dichetoenammina (*Figura 19*).



**Figura 19.** Reazione di reticolazione mediante formazione di un legame enamminico<sup>[25]</sup>.

Lo scambio di legami enamminici nella rete covalente, che rende il polimero viscoelastico ad alte temperature, avviene attraverso reazioni di transamminazione (Figura 20).



**Figura 20.** Reazione di scambio tramite transamminazione [18].

In ambiente neutro o acido questa reazione decorre attraverso la formazione di uno ione imminio, che subisce addizione nucleofila dall'ammina  $R^2-NH_2$ . Successivamente si ha l'eliminazione dell'ammina  $R^1NH_2$  e il ripristino del doppio legame. In condizioni basiche o a temperature particolarmente elevate il meccanismo è invece un'addizione coniugata ad un chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo (reazione di Michael) ad opera di  $R^2-NH_2$ , seguita dall'eliminazione di  $R^1NH_2$ .

Sia la funzionalizzazione post-consumo di poliolefine che la reticolazione possono essere condotte a temperature blande ( $130^\circ C$ ) e vanno a completamento in tempi brevi. La natura dinamica dei legami dichetoenamminici garantisce il rilassamento viscoelastico del materiale ad alte temperature, che si riflette nella possibilità di sottoporlo a molteplici cicli di riciclo senza comprometterne significativamente le proprietà meccaniche. Dalla caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X, risulta la presenza di domini dichetoenamminici dispersi nella fase amorfa della matrice poliolefinica semicristallina. Senza entrare nel dettaglio, è opportuno sottolineare che l'effetto combinato della presenza di un reticolo dinamico e della separazione di fase comporta un notevole miglioramento nelle proprietà meccaniche rispetto alle poliolefine di partenza, tra cui ad esempio un aumento della tenacità (di circa 4,5 volte), della resistenza alla deformazione e della stabilità strutturale ad alte temperature<sup>[25]</sup>.

## 5. Conclusioni

Le tecniche tradizionali di pirolisi termica e gassificazione, sviluppate da tempo a livello di laboratorio, non hanno mai conosciuto una vera e propria implementazione su larga scala, a causa della mancanza di controllo sulla reazione (e quindi della scarsa selettività), del basso valore dei prodotti e dell'elevato consumo energetico. La depolimerizzazione controllata di poliolefine, invece, è stata considerata per decenni impraticabile su scala industriale, a causa dell'assenza di punti di rottura predeterminati lungo le catene polimeriche. Negli ultimi anni, tuttavia, i progressi nel campo della catalisi e dell'impiantistica di processo hanno aperto la strada a tecnologie di degradazione di poliolefine altamente controllate e selettive.

Nel presente elaborato è stato descritto come sia possibile ottenere, a partire da polietilene e polipropilene, vari tipi di tensioattivi. È opportuno far presente che sono in fase di studio anche molti altri processi di riciclo chimico di poliolefine, come, ad esempio, quelli volti alla sintesi di monomeri polimerizzabili tramite policondensazione<sup>[28]</sup>. Ad oggi, le sintesi da risorse fossili di tutti questi composti restano in buona parte più convenienti dal punto di vista economico rispetto ai corrispondenti processi da poliolefine. Occorre tuttavia evidenziare, prescindendo dalla questione ambientale, che il prezzo del petrolio è influenzato dalla crescente instabilità geopolitica, e pertanto non è da escludere che le tecnologie di depolimerizzazione possano divenire presto vantaggiose.

Parallelamente alle tecniche di riciclo chimico, lo sviluppo delle reazioni radicaliche di attivazione del legame C-H ha reso accessibile una vasta gamma di modificazioni chimiche alla struttura delle poliolefine. Tramite funzionalizzazione di polietilene e polipropilene di scarto si possono produrre polimeri reticolati altamente riciclabili. Questa strategia può però essere utile anche per aumentare la capacità di riciclo di materiale plastico misto, ad esempio inserendo dei gruppi funzionali in grado di compatibilizzare polimeri immiscibili<sup>[29,30]</sup>, oppure dei gruppi fluorofori che permettano di marcare selettivamente alcuni polimeri<sup>[29]</sup>. Rispetto alla depolimerizzazione, i processi di funzionalizzazione sono mediamente meno energivori e generano prodotti con un valore economico più elevato, ma che hanno un potenziale di mercato ad oggi ancora limitato.

Le strategie di “upcycling” di polietilene e polipropilene qui descritte si propongono come vie di sintesi sostenibili per prodotti chimici di uso comune, assicurando contestualmente una seconda vita a rifiuti estremamente abbondanti. Tuttavia, esse non sono da intendersi come la soluzione definitiva all’immenso problema dell’inquinamento da plastica, quanto piuttosto come uno strumento da affiancare ad altri fronti su cui agire. Tra questi, resta di primaria importanza la messa a punto di materiali plastici con prestazioni pari a quelle delle attuali poliolefine, ma progettati per essere depolimerizzabili facilmente a monomeri, secondo lo schema del riciclo a circuito chiuso.

## Bibliografia

- [1] <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-production-polymer>; accesso in rete 05/08/2024
- [2] <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-waste-polymer>; accesso in rete 14/07/2024
- [3] <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-fate>; accesso in rete 14/07/2024
- [4] Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromol. Rapid Commun.* 2021, 42, No. 2000415
- [5] Sun, J.; Dong, J.; Gao, L.; Zhao, Y.; Moon, H.; Scott, S.L. Catalytic Upcycling of Polyolefins *Chem. Rev.* 2024

- [6] Abbas-Abadi, M. S.; Ureel, Y.; Eschenbacher, A.; Vermeire, F. H.; Varghese, R. J.; Oenema, J.; Stefanidis, G. D.; Van Geem, K. M. Challenges and opportunities of light olefin production via thermal and catalytic pyrolysis of end-of-life polyolefins: Towards full recyclability. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2023, 96, No. 101046
- [7] Zhang, Y.; Fu, Z.; Wang, W.; Ji, G.; Zhao, M.; Li, A. Kinetics, Product Evolution, and Mechanism for the Pyrolysis of Typical Plastic Waste. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022, 10 (1), 91–103
- [8] Kotrel, S.; Knözinger, H.; Gates, B. C. The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35–36, 11–20
- [9] Nagtode, V. S.; Cardoza, C.; Yasin, H. K. A.; Mali, S. N.; Tambe, S. M.; Roy, P.; Singh, K.; Goel, A.; Amin, P. D.; Thorat, B. R.; et al. Green Surfactants (Biosurfactants): A Petroleum-Free Substitute for Sustainability-Comparison, Applications, Market, and Future Prospects. *ACS Omega* 2023, 8, 11674–11699
- [10] Xu, Z.; Munyaneza, N. E.; Zhang, Q.; Sun, M.; Posada, C.; Ventura, P.; Rorrer, N. A.; Miscall, J.; Sumpter, B. G.; Liu, G. Chemical upcycling of polyethylene, polypropylene, and mixtures to high-value surfactants. *Science* 2023, 381 (6658), 666–671
- [11] Roy, P. K.; Surekha, P.; Raman, R.; Rajagopal, C. Investigating the Role of Metal Oxidation State on the Degradation Behaviour of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 1033–1039
- [12] Reuben, B.; Wittcoff, H. The SHOP process: An example of industrial creativity. *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 605
- [13] Kanbur, U.; Zang, G.; Paterson, A. L.; Chatterjee, P.; Hackler, R. A.; Delferro, M.; Slowing, I. I.; Perras, F. A.; Sun, P.; Sadow, A. D. Catalytic Carbon-Carbon Bond Cleavage and Carbon-Element Bond Formation Give New Life for Polyolefins as Biodegradable Surfactants. *Chem.* 2021, 7 (5), 1347–1362
- [14] O'Reilly, M. E.; Dutta, S.; Veige, A. S.  $\beta$ -Alkyl Elimination: Fundamental Principles and Some Applications. *Chem. Rev.* 2016, 116, 8105–8145
- [15] Zhang, F.; Zeng, M.; Yappert, R. D.; Sun, J.; Lee, Y.-H.; LaPointe, A. M.; Peters, B.; Abu-Omar, M. M.; Scott, S. L. Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization. *Science* 2020, 370, 437–441
- [16] Shokri, A.; Karimi, S. A Review in Linear Alkylbenzene (LAB) Production Processes in the Petrochemical Industry. *Russ. J. Appl. Chem.* 2021, 94, 1546–1559
- [17] Sun, J.; Lee, Y.-H.; Yappert, R. D.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W.; Peters, B.; Abu-Omar, M. M.; Scott, S. L. Bifunctional Tandem Catalytic Upcycling of Polyethylene to Surfactant-Range Alkylaromatics. *Chem.* 2023, 9 (8), 2318–2336
- [18] Zheng, J.; Png, Z. M.; Ng, S. H.; Tham, G. X.; Ye, E.; Goh, S. S.; Loh, X. J.; Li, Z. Vitrimers: Current Research Trends and Their Emerging Applications. *Mater. Today* 2021, 51, 586–625
- [19] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* 2011, 334, 965–968
- [20] Winne, J. M.; Leibler, L.; Du Prez, F. E. Dynamic Covalent Chemistry in Polymer Networks: A Mechanistic Perspective. *Polym. Chem.* 2019, 10 (45), 6091–6108

- [21] Williamson, J. B.; Lewis, S. E.; Johnson, R. R., III; Manning, I. M.; Leibfarth, F. A. C–H Functionalization of Commodity Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019, 58, 8654–8668
- [22] Zhang, M.; Colby, R. H.; Milner, S. T.; Chung, T. M.; Huang, T.; Degroot, W. Synthesis and characterization of maleic anhydride grafted polypropylene with a well-defined molecular structure. *Macromolecules* 2013, 46 (11), 4313–4323
- [23] Kar, G. P.; Saed, M. O.; Terentjev, E. M. Scalable Upcycling of Thermoplastic Polyolefins into Vitrimers through Transesterification. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8 (45), 24137–24147
- [24] Gao, Y.; Niu, H. Polypropylene-Based Transesterification Covalent Adaptable Networks with Internal Catalysis. *Polym. Chem.* 2024, 15 (9), 884–895
- [25] Neidhart, E. K.; Hua, M.; Peng, Z.; Kearney, L. T.; Bhat, V.; Vashahi, F.; Alexanian, E. J.; Sheiko, S. S.; Wang, C.; Helms, B. A.; Leibfarth, F. A. C-H Functionalization of Polyolefins to Access Reprocessable Polyolefin Thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 27450–27458
- [26] Fazekas, T. J.; Alty, J. W.; Neidhart, E. K.; Miller, A. S.; Leibfarth, F. A.; Alexanian, E. J. Diversification of Aliphatic C–H Bonds in Small Molecules and Polyolefins Through Radical Chain Transfer. *Science* 2022, 375, 545–550
- [27] Williamson, J. B.; Czaplyski, W. L.; Alexanian, E. J.; Leibfarth, F. A. Regioselective C-H Xanthylation as a Platform for Polyolefin Functionalization. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 6261–6265
- [28] Schwab, S. T.; Baur, M.; Nelson, T. F.; Mecking, S. Synthesis and Deconstruction of Polyethylene-Type Materials. *Chem. Rev.* 2024, 124 (5), 2327–2351
- [29] Zhang, Y.; Li, X.; Zhu, W.; Liu P, Ren, J.; Chen, S.; Hu, Y.; Zhou, G. A multi-functional chromone modified polyethylene obtained by metal-free C–H activation. *Polym. Chem.* 2022, 13, 1437–45
- [30] Plummer, C. M.; Zhou, H.; Li, S.; Zhong, H.; Sun, Z.; Bariashir, C.; Sun, W.-H.; Huang, H.; Liu, L.; Chen, Y. Direct Functionalization of Polyolefins for Blend Compatibilization by an Insertion of 1,1-Bis(Phenylsulfonyl)Ethylene (BPSE). *Polym. Chem.* 2019, 10, 3325–3333