Anno Accademico
2021-2022

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

# PEF:

# L'ALTERNATIVA SOSTENIBILE AL PET

**Laureando:** Pietro Leone Germano, matricola: 1216605

**Relatore:** Prof. Edmondo Maria Benetti

# Indice dei contenuti

**1.0: Introduzione** ..... 1
**1.1: Il PET: origine, produzione e proprietà** ..... 1
**1.2 Le possibili alternative: Bio-PET, PLA e PHA** ..... 5
**2.0 Il PEF: L'alternativa definitiva al PET?** ..... 7
**2.1 Sintesi del PEF** ..... 9
**2.2 Proprietà cristallografiche del PEF** ..... 16
**3.0 Conclusioni** ..... 17
**4.0 Bibliografia** ..... 18

## 1.0 Introduzione

Sin dalla loro introduzione a metà del secolo scorso, i polimeri sintetici hanno cambiato molti aspetti della vita quotidiana. Tra il 1950 e il 2020, la produzione globale di materie plastiche ha raggiunto le 367 milioni di tonnellate annue[1](Figura 1), viste le innumerevoli applicazioni nell'industria delle costruzioni, nel packaging e nell'elettronica. I polimeri sintetici sono prodotti a partire da fonti fossili (in particolare dal petrolio) e sono caratterizzati generalmente da un'ottima durabilità e persistenza, che rendono questi ultimi una delle principali fonti di inquinamento nel momento in cui vengano dispersi nell'ambiente. Di conseguenza, nel corso degli ultimi anni si è lavorato molto per trovare dei materiali plastici alternativi, biodegradabili e *biosourced* che possano sostituire quelle attualmente in uso. Ad esempio, uno dei polimeri più diffusi è il PET (Polietilen-tereftalato). Quest'ultimo, sebbene presenti delle ottime caratteristiche meccaniche e sia relativamente economico da produrre, rimane uno dei polimeri più inquinanti a livello mondiale. Infatti, la produzione di una tonnellata di PET necessita di circa 2 tonnellate di petrolio e di 17,5 tonnellate di acqua[53]. Inoltre una volta disperso in ambiente, il PET necessita fino a 450 anni per decomporsi[54]. Di conseguenza, per cercare di limitare l'uso del PET, si sta concentrando la ricerca sullo sviluppo del PEF (Polietilen-furanoato), che è più sostenibile e meno inquinante.

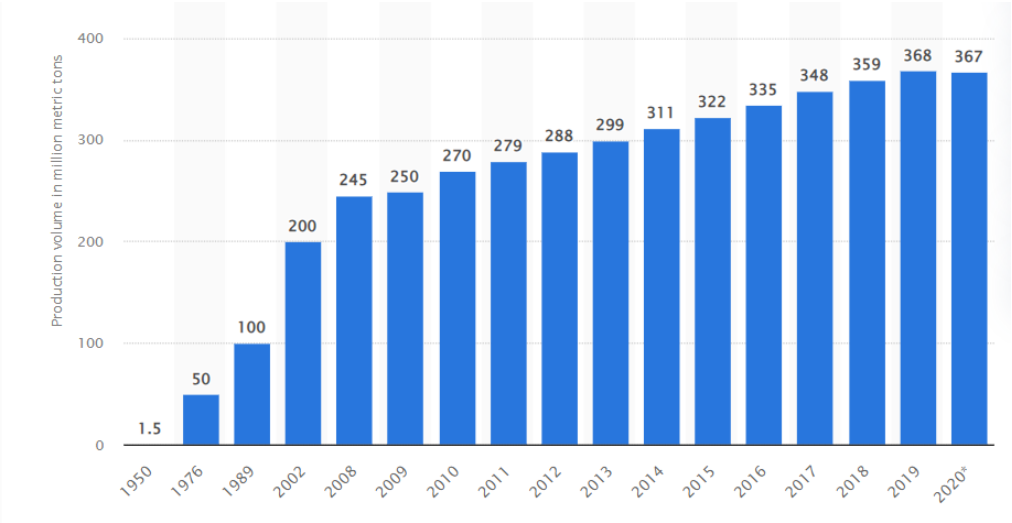


*Figura 1: Produzione globale di plastica dal 1950 al 2020 in milioni di tonnellate[1].*

## 1.1 Il PET: Origine, produzione e proprietà

Il PET è uno dei principali polimeri termoplastici utilizzati su vasta scala al giorno d'oggi. Fu inventato da Whinfield e Dickson della Calico Printers' Association Ltd. nel periodo 1939-41 come alternativa alla seta[2] e fu uno delle prime macromolecole prodotte mediante il meccanismo di condensazione studiato assiduamente da Carothers nel 1929[3,4]. Successivamente, il PET fu commercializzato dalla Dupont Company sotto forma di film ("Mylar", usato principalmente per la produzione di bottiglie) o di fibra ("Dracon")[5]. Le due forme commerciali differiscono tra di loro per la loro composizione. Infatti, la fibra di PET contiene lo 0.03-0.4% in peso di ossido di titanio ($TiO_2$) come agente opacizzante ed è caratterizzata da un peso molecolare medio ($M_n$) che oscilla tra 15000-20000 g $mol^{-1}$, che si traduce in una viscosità intrinseca ([$\eta$]) di 0.55-0.67 dl $g^{-1}$. Contrariamente, il film di PET è caratterizzato da un peso molecolare medio che va da 24000 a 36000 g $mol^{-1}$, con una viscosità intrinseca di 0.75-1.00 dl $g^{-1}$ [6].

Dal punto di vista sintetico, il PET viene prodotto per policondensazione del glicole etilenico (EG) con acido tereftalico purificato (PTA), o con il di-metil tereftalato (DMT) (Figura 2). Il DMT ha una temperatura di fusione di 140°C mentre il PTA è un solido insolubile e sublima a 404°C (quindi passa direttamente da fase solida a fase gassosa)[7]. In entrambi i casi, prima si produce un "pre-polimero" (di-idrossietilentereftalato, detto BHET) via esterificazione (per PTA) o via transesterificazione (per DMT). Successivamente, il BHET viene polimerizzato a pressione ridotta, ad alta temperatura ed in presenza di un catalizzatore ($Sb_2O_3$, Ge)[8]. Il prodotto finale ottenuto può essere ad alta o a bassa viscosità, in funzione delle condizioni di reazione e in particolare del solvente. Infatti, in funzione di quest'ultimo la viscosità intrinseca varia in accordo con l'equazione di Mark-Houwink:

$$\log [\eta] = \log K_{MH} + a \log M_n$$

in cui $K_{MH}$ ed a sono parametri rilevati sperimentalmente (Tabella 1)[9].

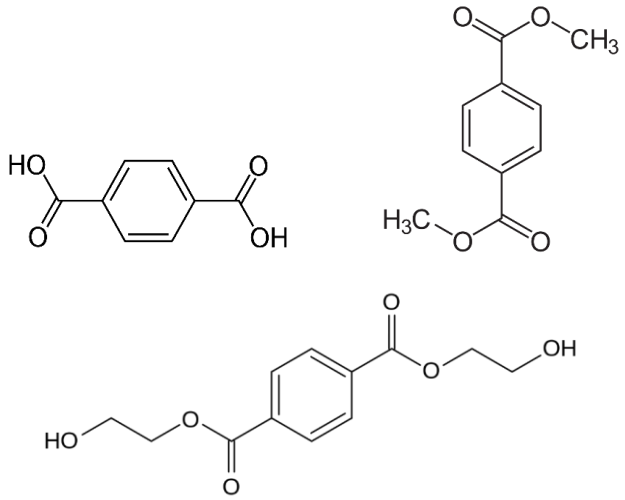


*Figura 2: In ordine orario: acido tereftalico, dimetil-tereftalato, bis(2-idrossietil)tereftalato.*

| Solvente | T(°C) | $K_{MH}$ | a | Metodo di analisi |
|---|---|---|---|---|
| Tetracloro etano/Fenolo (1:1) | 20 | 0.0755 | 0.685 | *End group determination* |
| Tetracloro etano/Fenolo (2:3) | 25 | 0.0468 | 0.68 | Light scattering |
| 2-Clorofenolo | 25 | 0.030 | 0,74 | *End group determination* |
| 1,2 diclorobenzene/Fenolo (1:1) | 25 | 0.0469 | 0.68 | *Light scattering* |

[Tabella 1: valori di $K_{MH}$ ed a per diversi solventi per la produzione di PET.]

Dal punto di vista chimico, entrambe le vie sintetiche presentano molte reazioni secondarie, tra le quali le principali sono[10]:

- Scambio tra gruppi esterei ("ester exchange").
- Acidolisi (tra gruppi carbossilici e esterei).
- Formazione di oligomeri ciclici (in particolare dimeri e trimeri) attaverso reazioni di *back-biting*.

- Formazione di legami eterei (e non esterei) tra due -OH terminali.
- Scissione termica del polimero, con conseguente produzione di gruppi carbossilici terminali e acetaldeide.

Quest'ultima è senza dubbio la più importante, in quanto è responsabile della degradazione delle proprietà fisiche del polimero (ad esempio: scolorimento) ed è favorita all'aumentare della temperatura. Il principale sotto-prodotto del processo PTA è l'acqua, mentre per il processo DMT è il metanolo, che deve essere rimosso costantemente dall'ambiente di reazione e che rappresenta una fonte di inquinamento.

Al giorno d'oggi, il 70% del PET prodotto è ottenuto mediante il processo PTA in quanto, rispetto al DMT[8]:

- La sotto-reazione di esterificazione è auto-catalizzata e in generale la reazione complessiva è più veloce.
- Si limitano le emissioni di VOC (composti organici volatili).
- Si possono ottenere pesi molecolari più alti.

Allo stesso tempo però, permangono dei problemi in quanto:

- Il PTA è scarsamente solubile nell'etilen-glicole.
- Il PTA tende ad agglomerarsi.

Di conseguenza, normalmente si innalza la temperatura e si lavora sotto pressione (per evitare che il glicole etilenico evapori). Lo schema dei due processi è riportato in Figura 3[10]:

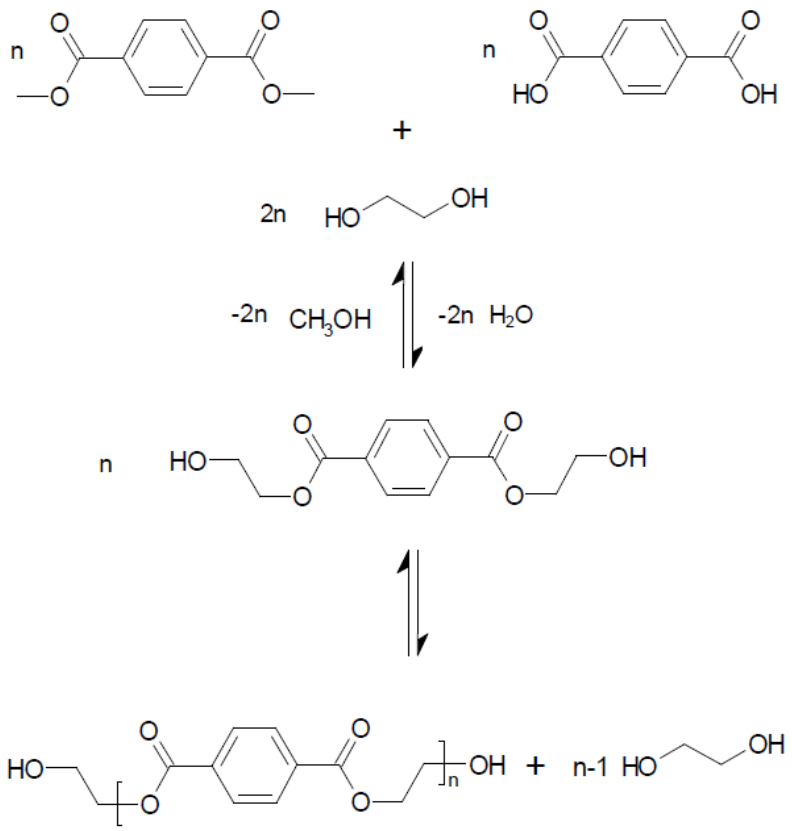


*Figura 3: Produzione del PET secondo il processo DMT (via transesterificazione, a sinistra) e PTA (via esterificazione, a destra).*

Per quanto riguarda le proprietà[10](Tabella 2), il PET è un materiale estremamente versatile e le sue caratteristiche possono essere modulate mediante l'introduzione di co-monomeri. Questi normalmente sono acidi dicarbossilici (ad esempio: acido isoftalico) o dioli come il glicole dietilenico, il cicloesanolo ed il dimetanolo. Allo stesso tempo, il PET è ricco di vari additivi, sotto forma di antiossidanti, stabilizzanti alla luce ultravioletta, coadiuvanti per l'estrusione, coloranti, pigmenti e agenti ramificanti. In particolare, gli agenti ramificanti possono essere presenti a qualsiasi stadio della produzione del polimero in modo da massimizzare il peso molecolare; i più comuni sono il pentaeritritolo, l'acido dimetil propionico e l'acido trimesico.

| Proprietà | Unità | Valore |
|---|---|---|
| Densità: | | |
| - PET amorfo | $g/cm^3$ | 1.33 |
| - PET cristallino | $g/cm^3$ | 1.45 |
| - PET semicristallino | $g/cm^3$ | 1.38-1.40 |
| Punto di rottura | | |
| - Resistenza alla trazione | MPa | 172 |
| - Forza trasversale | MPa | 50-70 |
| - Resistenza alla compressione | MPa | 80-120 |
| Modulo di elasticità | MPa | 1.41*10^4 |
| Assorbimento di acqua dopo 24 ore | % | 0.3 |
| Punto di fusione | °C | 255-265 |
| Punto di rammollimento | °C | 245-248 |
| Punto di degradazione | °C | 350 |
| Resistenza al gelo | °C | -50 |
| Temperatura di transizione vetrosa (Tg) | °C | 71-75 |

[Tabella 2: Proprietà del PET[11].]

Quindi in generale, i vantaggi dell'utilizzo del PET rispetto ad altri polimeri sono:

- È facilmente disponibile e relativamente economico.
- Ha una elevata resistenza meccanica in rapporto al peso.
- È molto resistente all'umidità.
- È molto inerte nei confronti di acqua e composti organici.

Dall'altro lato però, gli svantaggi sono molteplici:

- È molto suscettibile alla ossidazione e necessita di additivi.
- Ha un'alta permeabilità ai gas.
- Non è biodegradabile.

Per far fronte alle problematiche elencate, nel corso degli anni sono stati individuati dei composti alternativi che possano fungere da sostituti, quali il Bio-PET, il PLA/PHA e il PEF.

## 1.2 Le possibili alternative: Bio-PET, PLA e PHA

Uno dei principi generali nello sviluppo di polimeri alternativi al PET[12] si basa sull'utilizzo di materie prime non derivanti dal petrolio per produrre almeno uno dei due monomeri di partenza (EG, PTA/DMT).

Ad oggi, si è arrivati a produrre Bio-PET a partire da EG ottenuto dalla fermentazione del mais, dalla melassa o dagli scarti della canna da zucchero dopo che è stato rimosso il succo. Il polimero ottenuto possiede le stesse proprietà fisiche del PET tradizionale e ha il vantaggio di abbattere del 30% l'uso di fonti fossili, ma rimane comunque una possibile fonte di inquinamento dal momento che non è biodegradabile. Inoltre, non si è ancora riusciti a produrre Bio-Pet da PTA ottenuto da fonti rinnovabili, sebbene gran parte della ricerca sia orientata in questa direzione. Un primo risultato in questo senso è stato ottenuto dalla Toray Industrial Inc, che nel 2012 ha lanciato la produzione di Bio-PET a partire da PTA riciclato, sebbene il prodotto finale sia adatto solo per applicazioni tessili[13]. Parallelamente, nel 2015 la divisione di Scienze Molecolari della Università Gumma del Giappone ha sviluppato un nuovo metodo di sintesi del Bio-PET a partire da biomassa a base di cellulosa, che però rimane ancora ad un livello di scala laboratoriale[14]. Il mercato del Bio-Pet è quindi in grande ascesa e si suppone che possa arrivare a valere oltre 6,5 miliardi di dollari entro il 2026[15].

Oltre al Bio-PET, nel corso degli anni una grande attenzione è stata rivolta nei confronti dell'acido polilattico (PLA) e dei poli-idrossialcanoati (PHA)[12]. Il PLA è un polimero biodegradabile che viene prodotto a partire dall'amido di mais, dalla tapioca e dalla canna da zucchero attraverso un meccanismo ad apertura ad anello catalizzato da metalli (tipicamente, lo stagno (II) 2-etilesanoato) (Figura 4). È molto diffuso a livello industriale (ad esempio, le bottiglie di acqua Sant'Anna) e ha il pregio di essere biodegradabile in 45-60 giorni in determinate condizioni di temperatura e umidità (50-60 °C ad alta umidità), in mancanza delle quali il polimero tende a persistere. Rispetto al PET è più flessibile, ha un punto di fusione più basso (130-175 °C vs 255-265 °C), ma ha minor resistenza meccanica e durabilità. Il limite principale all'applicazione su larga scala del PLA è il fatto che gli scarti, una volta raccolti, possano contaminare il processo di recupero del PET, che viene riciclato ad alte temperature per un tempo prolungato. In queste condizioni infatti, il PLA si degrada termicamente (Figura 5) producendo acido propenoico, acetaldeide e monossido di carbonio[16]. Di conseguenza, ad oggi l'uso esteso del polimero in ambito industriale è ancora limitato, in quanto richiederebbe l'introduzione di un metodo di raccolta e smaltimento dedicato, che però ad oggi non è disponibile sul mercato.

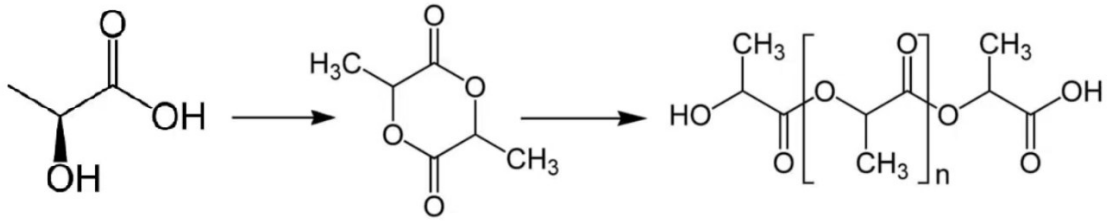


*Figura 4: Sintesi del PLA. Come reagente viene utilizzato o il diestere ciclico dell'acido lattico (lattide), o direttamente l'acido lattico. La polimerizzazione avviene in soluzione o in sospensione ed è catalizzata generalmente da $Sn(Oct)_2$.*

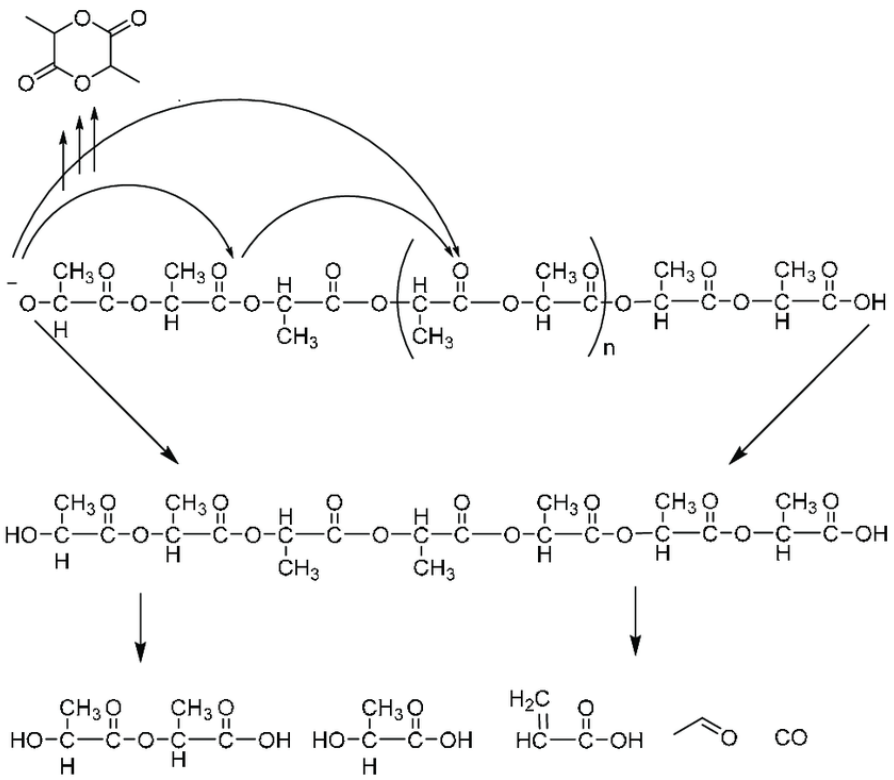

*Figura 5: Degradazione termica del PLA. La depolimerizzazione è innescata dal calore e può evolvere direttamente al lattide di partenza, oppure attraverso transesterificazioni intramolecolari si può produrre una miscela di prodotti, tra cui acido propenoico (m/z: 72), acetaldeide e monossido di carbonio (entrambi m/z= 44).[16]*

Infine, i PHA sono polimeri completamente naturali ottenuti come sottoprodotto della digestione di componente cellulosica da parte di batteri selezionati (e.g: Bacillus Subtilis)[17]. Sono caratterizzati da proprietà meccaniche estremamente scarse, ma a differenza dei polimeri precedenti sono completamente biodegradabili in qualsiasi ambiente naturale (Figura 6-7). Ad oggi, sono oggetto di grande sviluppo e nel 2019 la Danimer Scientific (una delle più grandi aziende produttrici di PHA in USA) ha firmato una partnership globale con Nestlé per lo sviluppo di bottiglie a base di PHA[18].

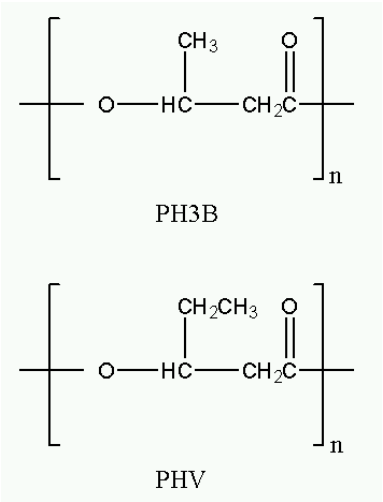

*Figura 6-7: Strutture dei due PHA più diffusi (poliidrossi-butirrato e poliidrossi-valerato). Esempio di degradazione naturale di una bottiglia di PHA.[18]*

## 2.0 Il PEF: L'alternativa definitiva al PET?

Il PEF (2,5 polietilen-furanoato) è un polimero sintetico prodotto a partire dall'acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA, Figura 8) e glicole etilenico. Dal punto di vista storico, fu brevettato nel 1951 da parte di Drewitt James Gordon Napier e Lincoln James della Celanese Group, nel corso di ricerche sulla produzione di poliesteri e poliammidi a partire da eterocicli[19]. Dopodiché, la ricerca e lo sviluppo del polimero si sono arrestati fino a quando nel 2004 il Dipartimento per l'Energia degli Stati Uniti ha dichiarato l'FDCA un possibile sostituto del PTA, nel suo rapporto "Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas"[20].

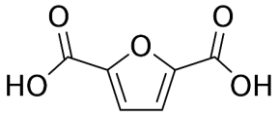


*Figura 8: FDCA.*

A partire dall'FDCA, oltre al PEF si possono produrre molti altri polimeri che rientrano quindi nella classe dei "furanoati". Tra questi, il PEF è il poliestere con le caratteristiche termiche e meccaniche più simili a quelle del PET. Infatti, la temperatura di transizione vetrosa ($T_g$) del PEF è compresa tra 82 e 87 °C (superiore a quella di 71-75 °C del PET) e ciò è vantaggioso quando questi materiali vengono applicati per produrre imballaggi, dove è richiesta un'alta resistenza al calore. Allo stesso tempo, la minor temperatura di fusione (di 40°C più bassa) facilita la lavorazione del materiale, in particolare i processi di soffiaggio e di estrusione. Nonostante questo, il PEF presenta una stabilità termica minore rispetto al PET (temperatura di degradazione di 328 °C vs 340 °C per il PET) e questo fa sì che in fase di sintesi uno dei problemi principali sia lo scolorimento e la degradazione del prodotto stesso, attraverso reazioni di β-H scissione (favorite sotto i 500 °C)[21] e di rottura omolitica (oltre i 500°C). Dal punto di vista meccanico, il maggior modulo elastico del PEF e la maggior resistenza alla trazione (67-85 Mpa) fanno sì che i manufatti in PEF (ad esempio, bottiglie e confezioni) siano caratterizzati da pareti più fini rispetto ai corrispettivi in PET, permettendo di diminuire il peso delle confezioni e la quantità di polimero usato per singolo imballaggio. Infine, il PEF possiede proprietà di barriera ai gas molto maggiori rispetto a quelle del PET[22]. Nello specifico, la permeabilità di un materiale dipende dal prodotto di un contributo di assorbimento ed uno di diffusione (P=A*D). Considerando PET e PEF alla stessa temperatura, sperimentalmente si è trovato che entrambi presentano lo stesso contributo di assorbimento, mentre quello relativo alla diffusione varia a causa delle diverse strutture chimiche dei due polimeri. In particolare, si è trovato che mentre nel PET l'angolo tra due gruppi carbossilici è di 180°, nel PEF l'angolo risulta di circa 129°[23] e questo aspetto, assieme alla rigidità e alla polarità dei gruppi furanici è responsabile della difficoltà di diffusione nel PEF[24]. Per il PEF, la permeabilità ai gas risulta di 19 volte inferiore[25] rispetto a quella del PET, mentre l'assorbimento di acqua risulta 1,8 volte maggiore[26] (il che testimonia la marcata polarità degli anelli furanici). Di conseguenza il PEF risulta estremamente adatto al confezionamento delle bibite gassate (birra, Coca Cola, Fanta ecc.). In quest'ottica, nel 2011 la Coca Cola Company ha firmato una partnership con Avantium (azienda olandese all'avanguardia nella produzione di bioplastiche) per lo sviluppo di bottiglie di PEF su scala industriale che prevede di mettere in commercio le prime bottiglie nel 2024[27].

Considerando l'aspetto ambientale e la sostenibilità del PEF, attraverso l'applicazione del *"Life Cycle Assesment"* con il metodo di modellizzazione ASPEN, nel 2012 Eerhart et al[28] trovarono che la produzione del PEF (rispetto al PET) potrebbe diminuire il consumo di fonti non rinnovabili del 40/50% e le emissioni di gas serra del 45-55%. In altre parole, ipotizzando solo di sostituire tutte le bottiglie di PET con analoghe in PEF, si risparmierebbero circa 440−520 PJ di energia e circa 20−35 Mt di $CO_2$. Il PEF è quindi un materiale più "sostenibile" del PET e il suo precursore (FDCA) non presenta rischi ambientali se disperso nell'ambiente[29]. Inoltre, nel 2014 l'Agenzia Europea per la Sicurezza Alimentare dimostrò che il PEF può anche essere usato per confezionare cibi, in quanto non presenta rischi di tossicità e la migrazione di FDCA all'interno degli alimenti è estremamente limitata (circa di 5 mg/kg)[30].

Infine, dal punto di vista del riciclo (che ad oggi rimane ancora il punto più critico per le plastiche in generale) il PEF può essere riciclato sia meccanicamente (ri-estrusione) che chimicamente (attraverso metanolisi o idrolisi per via enzimatica). Inoltre le proprietà del materiale vengono influenzate limitatamente dalle operazioni di riciclo, aumentando così la vita utile dei manufatti derivati[31].

Quindi, il PEF è potenzialmente il sostituto ideale per il PET e in generale l'intera classe dei furanoati ha ricevuto grande attenzione negli ultimi 15 anni date le loro ottime proprietà (Tabella 3).

| Nome | Temperatura di transizione vetrosa (Tg) °C | Punto di fusione (°C) | Modulo tensile (GPa) | $M_n$ (10^3 g/mol) |
|---|---|---|---|---|
| polietilen-furanoato (PEF) | 82−89 | 210−215 | 2.5−2.8 | 83−105 |
| polipropilen-furanoato (PPF) | 51−58 | 172−176 | 1.6−2.7 | 10.1−30 |
| polibutilen-furanoato (PBF) | 36−44 | 169−172 | 1.8−2.0 | 11.8−17.8 |
| poli (neopentil glicole 2,5 furanoato) (PNF) | 70 | 197 | 1.6 | 34 |
| Poli (pentametilene 2,5 furanoato) (PPeF) | 13 | / | 0.009 | 29.6 |

[Tabella 3: Proprietà salienti dei principali furanoati[32].]

Dal 2004 ad oggi si sono sviluppato diversi metodi per l'industrializzazione dell'FDCA. Tra questi i principali sono (Figura 9)[33,34,35]:

- Ossidazione dell'aldeide e del gruppo metilolo del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ottenuto a partire dal fruttosio, mediante metodi chimici o biologici.
- Conversione dell'acido 2-furoico (ottenuto dal trattamento della lignocellulosa) in 2,5-FDCA tramite la reazione di Henkel (disproporzionamento).
- Ciclo-disidratazione dell'acido esarico ottenuto dalla pectina.
- Ciclo-disidratazione dello xilosio ottenuto dalla cellulosa.

Tra queste strategie, la prima è la più diffusa, sebbene implichi la produzione di prodotti secondari e l'HMF sia instabile come prodotto intermedio (in condizioni acide). A questo proposito, nel 2018 Barwe et al dell'Università di Bochum (Germania) scoprirono una nuova via di ossidazione elettro-catalitica dell'HMF per produrre FDCA con altissime rese (98,5%) mediante l'ausilio di schiuma di NI arricchita di boruro di nichel ($Ni_xB$)[51].

Attualmente quindi, non esiste una via sintetica collaudata ed univoca per la sintesi del PEF e questo fa sì che la produzione del polimero sia molto costosa e limitata. Un'eccezione in questo contesto è rappresentata dai recenti progressi fatti da Avantium, che all'inizio del 2022 ha iniziato i lavori di costruzione di una nuova unità sintetica *"pilot scale"* presso il Chemie Park Delfzijl (Olanda) che punta a produrre entro il 2024 circa 5000 tonnellate annue di FDCA attraverso l'ausilio del meccanismo brevettato XYX, a cui seguirà la commercializzazione delle prime resine di PEF. Inoltre, nel 2015 nacque Synvina, una joint venture tra BASF e Avantium finalizzata allo sviluppo di applicazioni del PEF. Synvina ad oggi ha accordi con Mitsui (con sede in Giappone) per la commercializzazione di film di PEF in Asia, con Toyobo per lo sviluppo di imballaggi in PEF e lo studio di applicazioni a livello di pannelli solari e con molte altre aziende (e.g: Coca Cola, Danone).

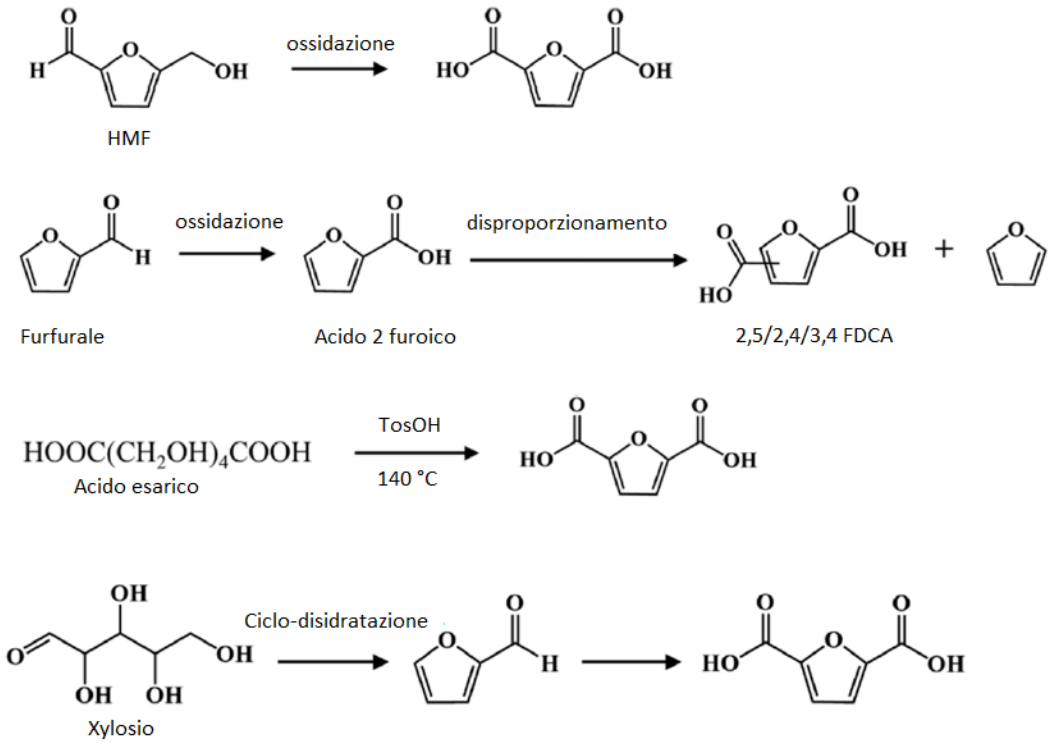


*Figura 9: Vie sintetiche per la preparazione dell'FDCA: ossidazione HMF, reazione di Henkel a partire dal furfurale, ciclo-disidratazione dell'acido esarico, ciclo-disidratazione dello xylosio[32].*

## 2.1 Sintesi del PEF

Il primo esempio di sintesi del PEF risale al 1978 quando Moore e i suoi collaboratori prepararono una serie di poliesteri a partire dal 2,5-furandicarbonile cloruro[37]. I prodotti ottenuti però si rivelarono di bassa qualità, in quanto erano caratterizzati da un marcata instabilità termica e da un accentuato scolorimento se sottoposti ad alte temperature. Di conseguenza, visto l'alto costo dell'FDCA e le difficoltà in fase di purificazione, lo sviluppo dei suoi derivati fu interrotto fino al 2009, quando Gandini et al presentarono una ricerca[38] nella quale venivano testati due approcci sintetici:

- Transesterificazione del diestere diolo dell'acido furandicarbossilico con eccesso di etilen glicole (Figura 10).
- Polimerizzazione in soluzione del dicloruro dell'acido furandicarbossilico con etilen glicole.

Gandini et al conclusero che il primo approccio in condizioni di vuoto, in presenza di $Sb_2O_3$, ad alta temperatura (200 °C) e per tempi prolungati (6 ore) fosse il metodo migliore, con rese superiori al 98%. I limiti della sintesi però erano molteplici, tra i quali:

- Condizioni di reazione poco accessibili.
- Tempi prolungati.
- Tossicità dell'ossido di antimonio
- Necessità di un eccesso di EG.

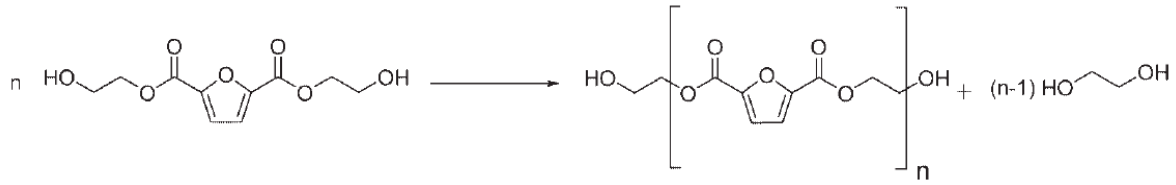


*Figura 10: Transesterificazione per la produzione di PEF[38].*

Lo studio ebbe il pregio di provare sperimentalmente che era possibile produrre catene di PEF le cui proprietà erano simili a quelle del PET. Ad oggi però si è scoperto che la transesterificazione presenta un problema fondamentale, ovvero la formazione di DEG (dietilen-glicole) a partire dalla disidratazione dei dioli in eccesso nell'ambiente di reazione. Nello specifico, la formazione di DEG ha un effetto negativo sul PEF prodotto, in quanto va a compromettere la temperatura di transizione vetrosa, il punto di fusione, le proprietà meccaniche, la stabilità alla luce e, soprattutto, la proprietà di barriera ai gas a causa della mobilità del gruppo etereo (che influenza la cristallinità)[39]. Per far fronte a questa problematica, si agisce sul tenore di FDCA e sul catalizzatore (DBU, acetato di zinco, DBTO, TBT, TIS) in modo da limitare il DEG prodotto. In particolare, si è osservato che il catalizzatore ha grande rilevanza nella determinazione del $M_n$ finale del PEF e che il migliore è il TIS, che permette di raggiungere $M_n$ di 5500 g/mol al termine della prima policondensazione. Il peso molecolare può essere inoltre aggiustato mediante policondensazioni successive e l'aggiunta di DBTO e TBT[39].

Considerando la via dell'esterificazione diretta, nel 2014 Codou et al[40] trovarono che il PEF preparato per esterificazione presentava un'alta velocità di cristallizzazione dallo stato vetroso. Quindi, attraverso una successiva polimerizzazione in fase solida (SSP) con catalizzatore di stagno, si ottenne PEF ad alto peso molecolare (83000 g/mol). Analogamente a quanto accade per il PET, dal punto di vista operativo l'SSP prevede di trattare i pellet di PEF preformati ad una temperatura compresa tra la $T_g$ e la temperatura di fusione, in modo da eliminare eventuali molecole di scarto e migliorare le proprietà reologiche. Successivamente, Papageorgiou et al nel 2019[41] mediante SSP a 205 °C per 5 ore produssero PEF con $M_n$ di 33900 g/mol attraverso l'ausilio di TIS come catalizzatore. Lo studio quindi confermò che la SSP fosse una metodica utile per produrre PEF con qualità "standard" adatte all'imballaggio o alla produzione di fibre. L'esterificazione è quindi ad oggi una via percorribile per produrre PEF, ma richiede la presenza di vuoto e di alte temperature in modo da rimuovere i prodotti di scarto che altrimenti si accumulerebbero nell'ambiente di

reazione a causa della crescente viscosità del mezzo (che aumenta all'aumentare del peso molecolare del polimero formato).

Per quanto riguarda la polimerizzazione in soluzione, nel 2011 Gomes et al testarono la policondensazione del 2,5 furandicarbonil-cloruro con EG in 1,1,2,2-tetracloro-etano, producendo PEF a bassissimo peso molecolare (2000 g/mol). A causa quindi dei bassi pesi molecolari ottenibili, del dispendio di solvente necessario e dei lunghi tempi di reazione, ad oggi questa via sintetica è trascurata[42].

Oltre alle metodiche sopracitate, il PEF può anche essere prodotto attraverso polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) in modo da minimizzare le reazioni secondarie e avere maggior controllo della polidispersione e del peso molecolare. Il meccanismo della ROP in questo caso è molto semplice: inizialmente si producono gli oligomeri che sono poi aperti da un iniziatore e legati alle catene in crescita, innescando così una *living polymerization*. Inoltre, si opera normalmente in *"bulk"* e la reazione risulta molto veloce, in quanto non ci sono sottoprodotti che vanno rimossi. Quindi, per produrre un polimero ad alto peso molecolare è fondamentale partire da oligomeri quanto più puri possibile, ma ciò è generalmente molto difficile in quanto è sempre presente una minima parte residua di catene lineari all'interno della miscela oligomerica. Di conseguenza, gli oligomeri vanno purificati o mediante cromatografia *"flash"* su gel, o mediante ri-precipitazione con solventi organici (ad esempio: cloroformio e diossano). Questi metodi vengono però applicati ancora in scala laboratoriale e il problema della produzione di oligomeri puri su scala industriale è ad oggi irrisolto. Nel 2016 Huerta et al[43] produssero oligomeri ciclici di PEF (oligo(etilen-2,5-furandicarbossilato)) ottenuti o via ciclodepolimerizzazione termica o attraverso condensazione ad alte diluizioni, con $M_n$ compresi tra 50000 e 60000 g/mol. In particolare, come catalizzatore venne utilizzato l'$Sn(Oct)_2$ seguendo lo schema di reazione riassunto in Figura 11:

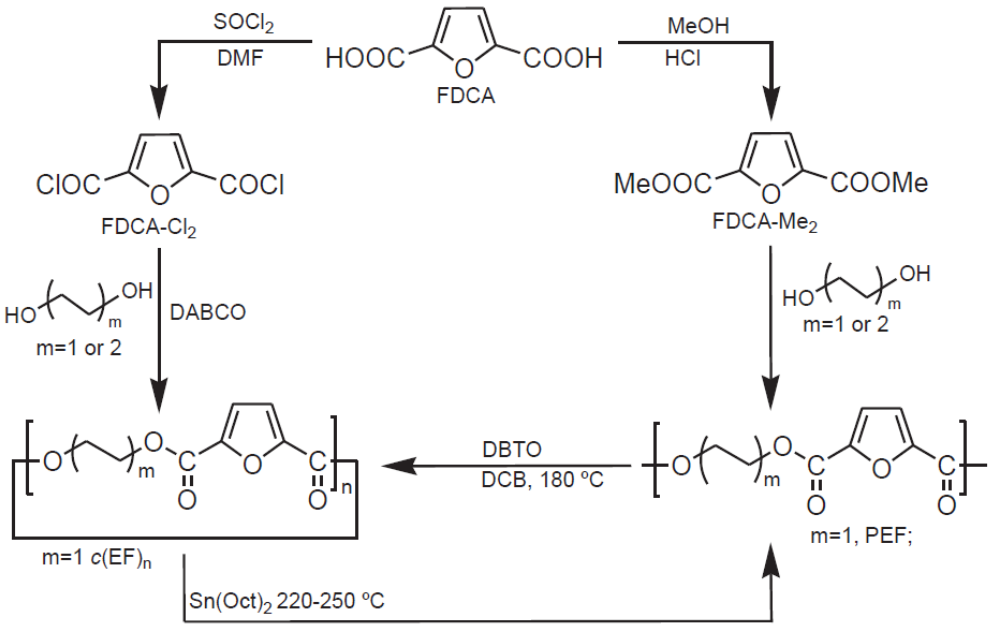


*Figura 11: Produzione di oligomeri ciclici di PEF via ciclodepolimerizzazione o condensazione ad alte diluizioni[43].*

Sebbene la resa di reazione fosse solo del 60% e i tempi di reazione fossero molto lunghi (~1 giorno per la formazione degli oligomeri e ~7 giorni di depolimerizzazione), il PEF

prodotto risultò privo di imperfezioni di catena e “puro” dal punto di vista termico, come confermato dall’analisi DSC e dallo spettro H-NMR (Figura 12 e 13). Lo studio quindi gettò le basi per lo sviluppo della ROP, che venne migliorata nel 2018 dal team di Morbidelli presso l’ETH di Zurigo[44]. In particolare, Morbidelli et al studiarono l’effetto di diversi solventi sulla ciclodepolimerizzazione concludendo che il solvente ideale dovesse avere le seguenti caratteristiche:

- Capacità di dissolvere il polimero alla temperatura di reazione.
- Selettività nei confronti del polimero in modo da evitare il verificarsi di reazioni secondarie (di idrolisi, ad esempio).

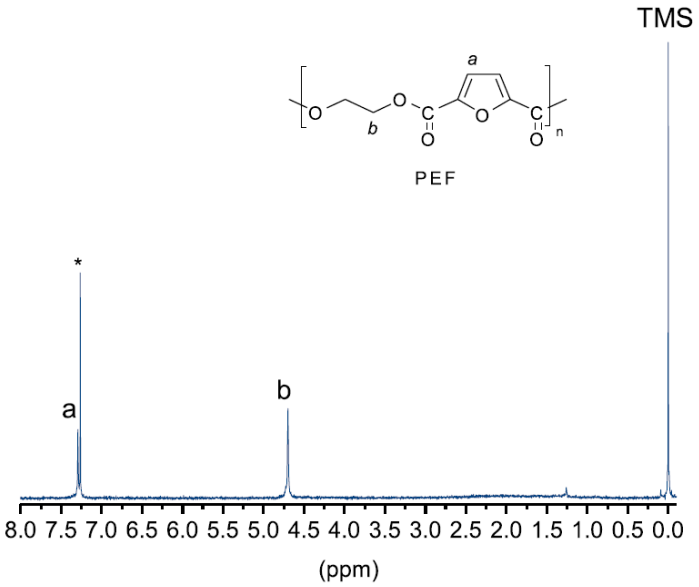


*Figura 12: Tipico spettro H-NMR del PEF in cloroformio. A 7.43 è si nota la risonanza dei due protoni furanici (integrazione 1), mentre a 4.78 si ha la risonanza del protone del CH2 (integrazione 2). Il picco asteriscato è relativo al cloroformio[38].*

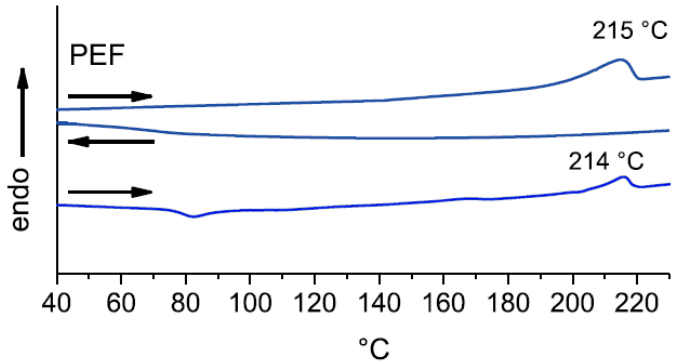


*Figura 13: Analisi DSC del PEF sintetizzato (primo riscaldamento, raffreddamento, secondo riscaldamento)[44].*

Sulla base di questi requisiti, si trovò che la solubilità degli oligomeri di PEF fosse minima a bassa temperatura in solventi aromatici e ionici e massima in solventi polari aprotici (Tabella 4). Inoltre, si trovò che a temperature oltre i 200°C gli oligomeri si degradavano producendo frammenti più piccoli (rilevati tramite HPLC) e il 2-MN risultò il solvente migliore in quanto permetteva una buona solubilità di reagenti e prodotti ad alta temperatura (Figura 14). Successivamente quindi, vennero studiati gli equilibri di reazione riportati in Figura 15 in 2-

MN, trovando che la purezza degli oligomeri prodotti era compresa tra il 60-90% in funzione delle condizioni di reazione e che gli oligomeri potevano essere purificati ulteriormente mediante la precipitazione selettiva, che sfrutta il diverso comportamento termico dei cicli in base al peso molecolare degli stessi.

| Solvente | $T_b$ (°C) | 110 (°C) | 140 (°C) | 170 (°C) | 200 (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ph-E | 258 | / | / | 8 g/L | >400 g/L |
| 2-MN | 241 | / | / | 8 g/L | >400 g/L |
| Nitrobenzene | 210 | / | / | 8 g/L | >400 g/L |
| o-DCB | 180 | / | / | 5 g/L | $T>T_b$ |
| p-xylene | 138 | 4 g/L | $T>T_b$ | $T>T_b$ | $T>T_b$ |
| T-glyme | 275 | 25 g/L | 25 g/L | 25 g/L | >400 g/L |
| DMSO | 189 | 200 g/L | 400 g/L | 1250 g/L | $T>T_b$ |
| DMF | 153 | 200 g/L | 350 g/L | $T>T_b$ | $T>T_b$ |
| Pyr13TFSI | 300 | / | / | 8 g/L | >400 g/L |

[Tabella 4: Valori di solubilità di diversi solventi al variare della temperatura[44].]

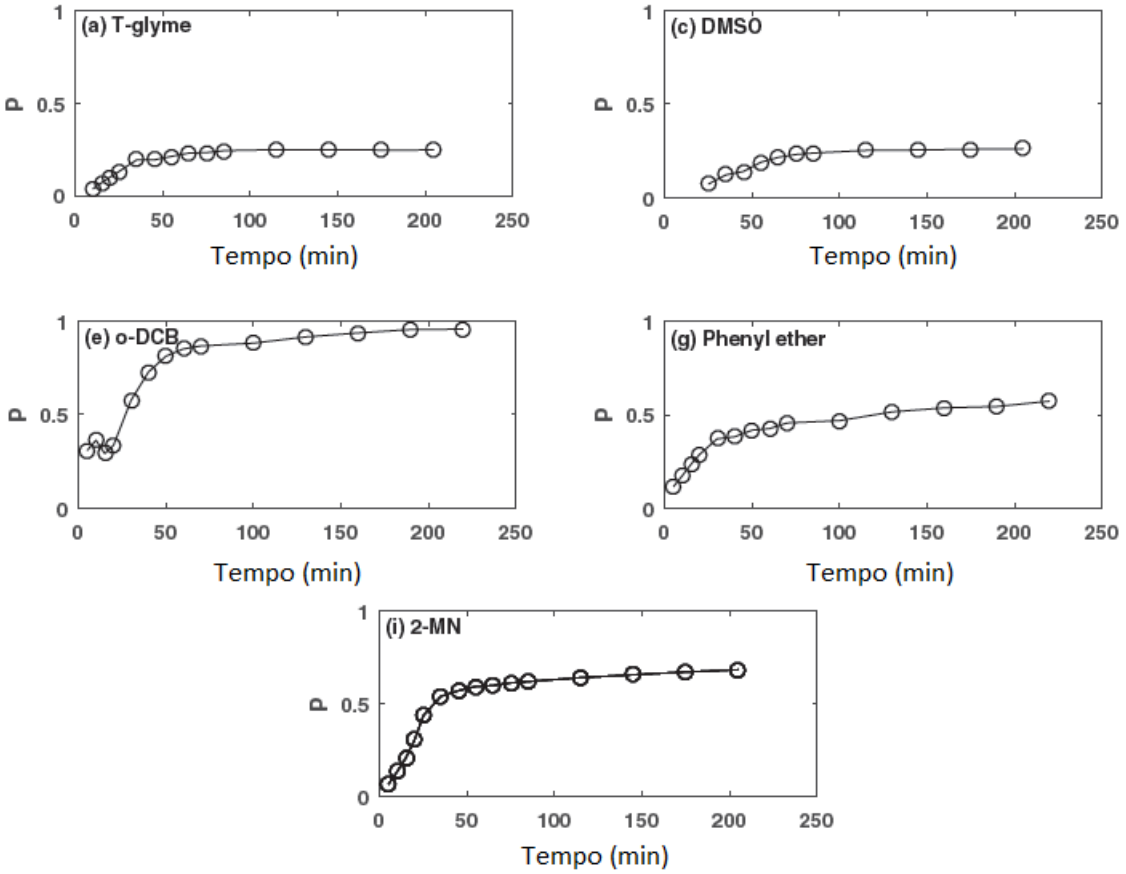


*Figura 14: Andamento della purezza degli oligomeri in funzione del tempo di reazione per diversi solventi[44].*

Nello stesso anno[45], lo stesso gruppo di ricerca pubblicò un ulteriore studio dove veniva proposto un metodo veloce ed efficiente per la produzione di *"bottle grade PEF"* tramite ROP. Al posto di produrre oligomeri ciclici come fatto in passato, vennero

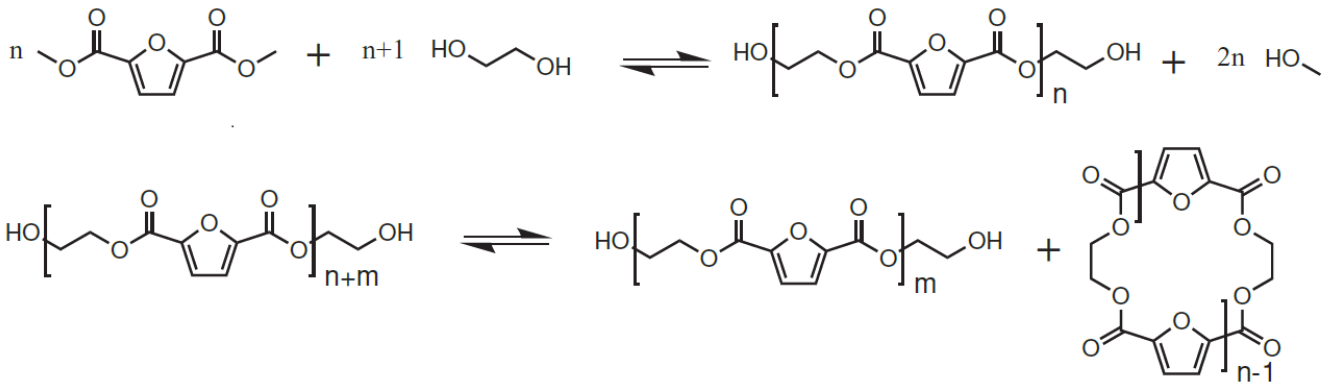


*Figura 15: Meccanismo di ciclodepolimerizzazione. Prima il DMFDCA reagisce con l'EG e produce catene di PEF e metanolo (che è rimosso per via del vuoto). Poi, le catene di PEF sono dissolte ad alta temperatura e causa di reazioni di "back-biting" si producono gli oligomeri ciclici[44].*

preparati oligomeri macrociclici, che non presentavano gruppi terminali e che risultavano stabili data la bassissima tensione di anello. Di conseguenza, nel corso della reazione non era necessario eliminare i prodotti di scarto (in quanto non venivano formati) e la reazione risultava entropicamente favorita. Operativamente, prima si prepararono catene lineari di PEF facendo reagire DMFDCA con EG a 180 °C per circa 2 ore, con catalizzatore $Bu_2SnO$. Poi, mediante ciclodepolimerizzazione, nel giro di 6 ore (a 200 °C) vennero preparati i macrocicli. Attraverso l'analisi SEC (size exclusion chromatography) si trovò che i dimeri e i tetrameri erano le molecole più abbondanti nella miscela oligomerica (nello specifico: 62% C2, 2% C3, 27% C4, 5% C5, 4% C7) e tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) si trovò che i dimeri fondevano a 370 °C, mentre il resto dei macrocicli a circa 270°C. Quindi, il comportamento termico della miscela oligomerica non risultava omogeneo e di conseguenza la scelta della temperatura a cui fare avvenire la successiva ROP risultò di cruciale importanza. Infatti, ad una temperatura di 280 °C (inferiore alla temperatura di degradazione del PEF) si osservò una polimerizzazione molto lenta innescata dai residui di alcol e di catalizzatore presenti nella miscela, in cui le specie reattive erano i macrocicicli più instabili (C3, C4 e successivi). Nel giro di 1 ora si produsse PEF, ma il grado di conversione della reazione risultò minore del 95% e nel prodotto finito risultavano presenti tutti i dimeri non reagiti. Quindi, si provò a far procedere la reazione per un tempo maggiore e in particolare si trovò che dopo 10 ore a 280 °C i dimeri riuscivano a reagire, ma il prodotto finito risultava alterato (nel peso molecolare e nel colore) a causa della degradazione termica avvenuta nel corso delle 10 ore. Di conseguenza, alla miscela oligomerica vennero aggiunti due elementi fondamentali: stannosano ciclico e dimetil-etere (33% in peso). Il primo servì come catalizzatore per favorire la conversione dei dimeri in tempi più brevi e venne aggiunto alla miscela sotto forma di polvere fina (in modo da massimizzare la superficie di contatto). Il secondo servì come agente plasticizzante per favorire la pseudo-fusione dei macrocicli necessaria per innescare la polimerizzazione. Il dimetil-etere inoltre avendo una temperatura di evaporazione di 275 °C, nel corso della reazione abbandonava la miscela stessa, permettendo di produrre un PEF incontaminato. Infine la temperatura venne diminuita a 260°C, in modo da avere una buona velocità di reazione ed evitare al contempo lo scolorimento del prodotto (Figura 16). Di conseguenza, grazie alle modifiche apportate il tempo di reazione venne abbattuto a 30 minuti e la conversione risultò maggiore del 95%, permettendo di raggiungere pesi molecolari di 40 kg/mol, perfettamente adatti per la produzione di bottiglie. Inoltre, il PEF prodotto risultò avere proprietà migliori rispetto al *"bottle-grade PET"* (si veda paragrafo 2.0).

*Figura 16: Da sinistra a destra: PEF prodotto via policondensazione ($M_n$:15 kg/mol), PEF prodotto attraverso ROP non ottimizzata usando oligomeri con purezza del 97%, a 280 °C per 60 min, PEF prodotto attraverso ROP ottimizzata ($M_n$>30 kg/mol). Si noti la differenza di colore tra i prodotti.*

Dati gli ottimi risultati raggiunti, attualmente lo stesso team di scienziati sta lavorando con Sulzer per ingegnerizzare il processo messo appunto in laboratorio (Figura 17) su scala industriale.

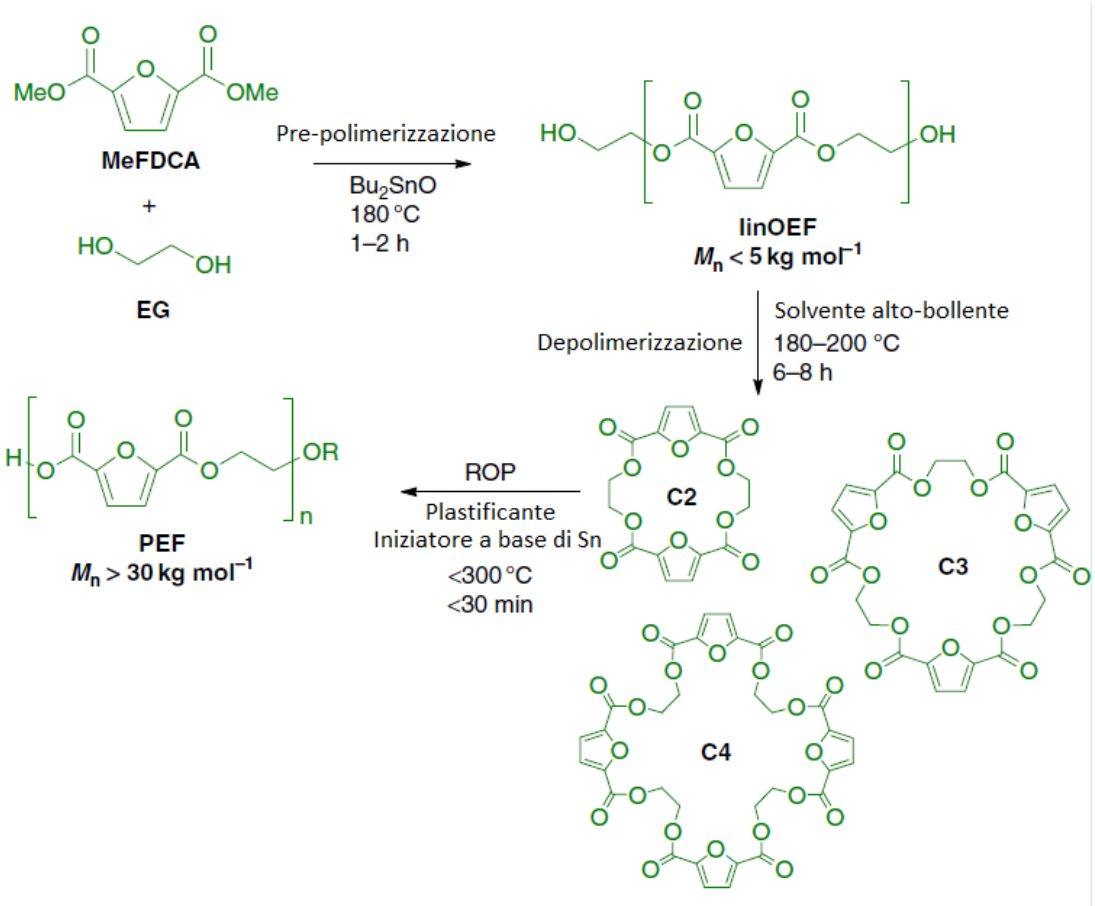


*Figura 17: Sintesi del PEF secondo il metodo di Rosenboom et al[45].*

Oltre agli approcci sintetici fin qui analizzati, nel 2018 Huerta et al pubblicarono uno studio innovativo in cui veniva preparato il poli(caprolattone-co-butilene 2,5 furandicarbossilato) attraverso ROP catalizzata da CALB ("Candida Antarctica") a partire da oligomeri ottenuti per condensazione ad alta diluizione[52](Figura 18). Però, sebbene i risultati fossero incoraggianti, ad oggi l'utilizzo di enzimi per la catalisi e la sintesi di PEF è ancora nelle fasi iniziali di sviluppo.

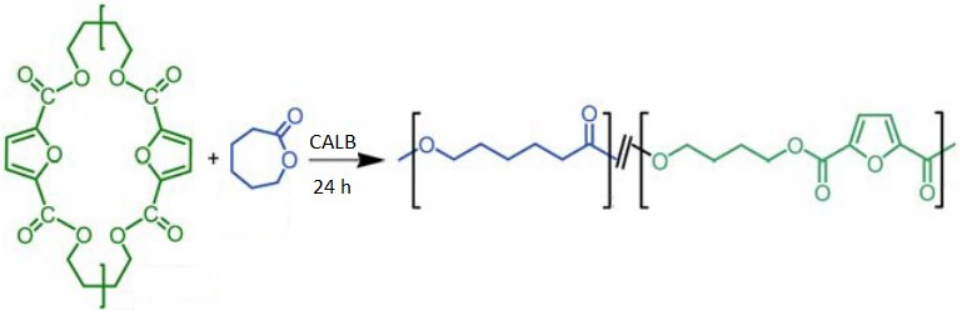


*Figura 18: Sintesi biocatalizzata del poli(caprolattone-co-butilene 2,5 furandicarbossilato)[52].*

## 2.2 Proprietà strutturali del PEF

Nell'ambito dello studio di possibili applicazioni industriali del PEF (imballaggi, film, fibre) è fondamentale indagare le proprietà strutturali del polimero stesso. Nel 2013, Knoop et al indagarono la cristallizzazione isoterma del PEF nell'intervallo 110°- 200° C, trovando che la velocità massima di cristallizzazione si aveva a 155 °C e che il punto di fusione primario era compreso tra 195°-212 °C[46]. Questo comportamento discontinuo (MMP: *multiple melting points*) fu attribuito alla fusione di cristalli imperfetti e di diversa grandezza presenti nel polimero. Lo studio quindi suggeriva che all'interno del PEF potessero coesistere diverse strutture cristalline e questa ipotesi fu effettivamente verificata nel 2015, quando Stocklet et al[47] osservarono la formazione di diversi sferuliti (chiamati α, α' e β) man mano che la temperatura veniva diminuita a partire da 170°C. Nel 2018, Maini et al[48] studiarono in modo approfondito il processo di raffreddamento del PEF amorfo e trovarono che la fase α si formava per ricottura a 195°C, la fase α' si formava per cristallizzazione isoterma e la fase β per evaporazione del solvente. Tutte e tre le fasi erano caratterizzate da unità monocliniche e, se confrontate rispetto al PET, presentavano parametri di cella diversi a causa della maggior rigidità dell'anello furanico e della minore mobilità di catena.

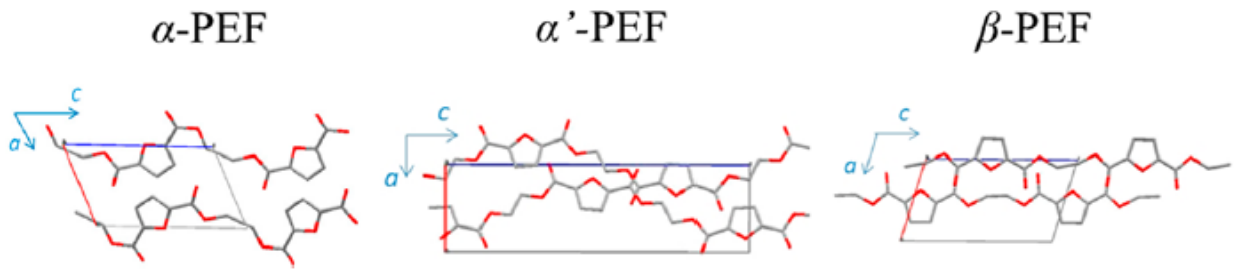


*Figura 19: Le 3 microstrutture del PEF[48].*

Con riferimento alla Figura 19, nella fase α le catene si allungavano nella direzione opposta dell'anello furanico a causa dell'orientamento dei due gruppi esterei, mentre nella fase α' le due catene erano "intersecate" e infatti il volume di cella risultava doppio rispetto a quello della fase α (385.85 vs 780.84 Å$^3$). La fase β infine risultava simile alla fase α in quanto l'unità monoclinica "inglobava" due catene planari e presentava un volume di cella di poco maggiore rispetto alla fase α (394,30 Å$^3$). Il modello proposto però non era coerente con i risultati ottenuti dagli esperimenti di spettroscopia vibrazionale (Raman, IR) e infatti nello stesso anno Araujo et al[49] dimostrarono che il PEF cristallino presentava una struttura a zig zag, mentre in fase amorfa (a causa delle deboli interazioni intermolecolari) le catene tendevano a spiralizzare creando una varietà di strutture (Figura 20).

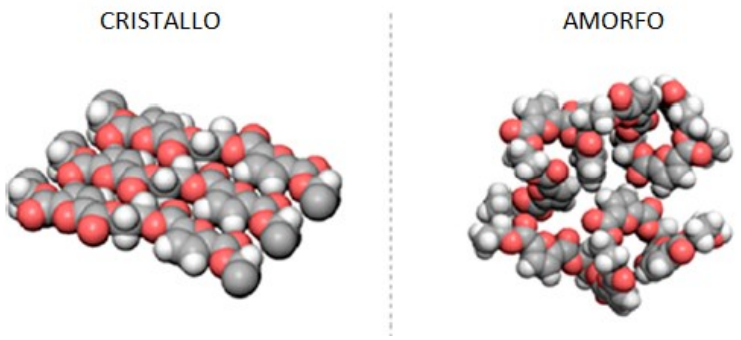


*Figura 20: Modelli 3D della struttura del PEF[49].*

Attualmente, quest'ultimo modello è quello accettato, sebbene il comportamento del polimero in fase di cristallizzazione debba essere ancora definito in modo univoco. In merito a questo, nel 2022 Papageorgiou et al[50] indagarono la velocità di cristallizzazione di diversi campioni di PEF con diversi pesi molecolari, trovando che in condizioni isotermiche i campioni con pesi molecolari maggiori presentavano le velocità di cristallizzazione inferiori. Inoltre, si notò che il fenomeno della ri-cristallizzazione avveniva solo per i campioni a peso molecolare inferiore e che l'energia di attivazione del PEF risultava negativa (con valori compresi tra −143 e −61 kJ/mol) se il polimero era sottoposto a raffreddamento dal fuso, mentre risultava positiva (tra i 92 e i 73 kJ/mol) se il polimero veniva cristallizzato a partire dallo stato vetroso (per riscaldamento) (Figura 21).

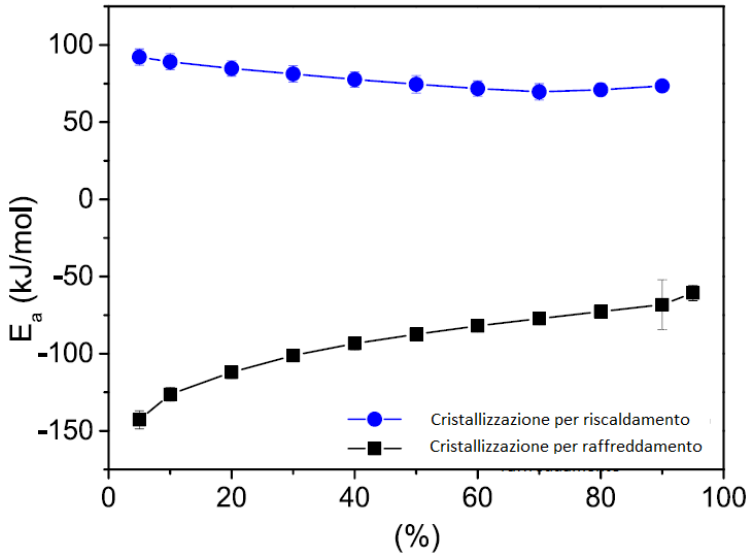


*Figura 21: Variazione dell'energia di attivazione al variare de metodo di cristallizzazione[50]. In ascissa si ha la conversione (%).*

## 3.0 Conclusioni

Tra le varie alternative al PET, il PEF è la più promettente viste le sue ottime proprietà, la sua bio-sostenibilità e la sua eccellente barriera ai gas. La possibilità di produrre PEF industrialmente è sempre più concreta (soprattutto attraverso il meccanismo di esterificazione), sebbene ad oggi alcuni aspetti (sintesi e cristallizzazione) necessitino di ulteriori approfondimenti. Il potenziale di crescita dell'applicazione del PEF è innegabile e nel futuro le proprietà del polimero potranno essere ulteriormente migliorate attraverso la funzionalizzazione della struttura molecolare, contribuendo così allo sviluppo e alla diffusione di questo materiale su scala globale.

## 4.0 Bibliografia


[1]:https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/ (Ultimo accesso 20/08/2022).

[2]: J. R. Whinfield and J. T. Dickson, Br. Patent 578 079, **1941**.

[3]: W. H. Carothers and J. A. Arvin, *J.* Am. Chem. Soc., **1929**, 51, 2560.

[4]: W. H. Carothers and J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 1557.

[5]: Leonard E. Amborski, Donald W. Flierl, J. Ind. Eng. Chem*.,* **1953,** Vol 45, n°10, 2290-2295.

[6]: J. Scheirs and T. E. Long, "*Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters"*, John Wiley & Sons, **2003**.

[7]: Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4th Edt., **2000**, Wiley.

[8]: Office of Air Quality Planning And Standard Office Of Air And Radiation, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, "*Compilation of air pollutants emission factors. Volume 1: Stationary point and area sources",* capitol 6.6.2, **1995**.

[9]: G. Grause, *PhD Thesis*, Hamburg University, **2003**.

[10]: Faissal-Ali El-Toufaili, "*Catalytic and Mechanistic Studies of Polyethylene Terephthalate Synthesis",* pp. 25-28, Berlin University, **2006**.

[11]: Sudakov, A.K. & Chudyk, Ihor & Sudakova, Diana & Dziubyk, Liudmyla. " *Innovative technology for insulating the borehole absorbing horizons with thermoplastic materials*." E3S Web of Conferences. 123. 01033. 10.1051/e3sconf/201912301033, **2019.**

[12]:https://matmatch.com/resources/blog/alternatives-to-pet-new-materials-for-a-food-packaging-revolution/

(Ultimo accesso 20/08/2022).

[13]: Toray Industries, Inc, "*Toray and Gevo Sign Bio-Paraxylene Offtake Agreement for the World's 1st Pilot-scale Fully Renewable, Bio-based Polyethylene Terephthalate (PET) Production*", **Jun. 27, 2012.**

[14]: Y. Tachibana, S. Kimura and K. Kasuya, "Synthesis and verification of biobased terephthalic Acid from furfural" in Scientific reports, Vol 5, pp. 8249, **2015**.

[15]: Global Industry Analysts Inc., "Bio-based Polyethylene Terephthalate (PET) - Global Market Trajectory & Analytics", 9th edition, **2021**.

[16]: Chrysafi, Iouliana & Ainali, Nina Maria & Bikiaris, Dimitrios. "*Thermal Degradation Mechanism and Decomposition Kinetic Studies of Poly(Lactic Acid) and Its Copolymers with Poly(Hexylene Succinate).*" Polymers. 13. 10.3390/polym13091365, **2021.**

[17]: H.J. Endres and A. Siebert-Raths, "*Basics of PHA*", Bioplastic Magazine, Vol.6, pp- 42-25, **2011**.

[18]: Nestlè Group, "*Nestlé and Danimer Scientific to develop biodegradable water bottle*", Jan. 15, **2019,**

[19]: Drewitt James Gordon Napier, Lincoln James, Celanese Group, Patent US2551731A, **1951**.

[20]: Werpy, T.; Petersen, G. "*Top value added chemicals from biomass: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*." https://www.Osti.Gov/servlets/purl/926125 **2004**.

[21]: Terzopoulou Z., Tsanaktsis V., Nerantzaki M. Achilias, D. S. Vaimakis T.; Papageorgiou G. Z.; Bikiaris D. N. "*Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and longchain aliphatic diols.*" J. Anal. Appl. Pyrolysis **2016**, 117, 162−175.

[22]: Sipos, L.; Gruter, G. J. M.; Kolstad, J.; Dam, M. A.; Kolstad, J.J.; Mariagruter, G. J. "*Preparing polyethylenefurandicarboxylate polymer, useful in drawn fiber, comprises e.g. transesterification of dimethylfurandicarboxylate ester with ethylene glycol, polycondensing at reduced pressure, and drying and/or crystallizing*". Patent WO2013062408-A1, **2015**.

[23]: Wu J., Eduard P., Thiyagarajan S., van Haveren J., van Es D.S., Koning C. E., Lutz M., Fonseca Guerra C. "*Isohexide derivatives from renewable resources as chiral building blocks*". ChemSusChem **2011**, 4, 599−603.

[24]: Burgess S. K., Leisen J. E., Kraftschik B. E., Mubarak C. R., Kriegel R. M., Koros W. J. "*Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate).*" Macromolecules **2014**, 47, 1383−1391.

[25]: Burgess S. K., Kriegel R. M., Koros W. J. "*Carbon dioxide sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate).*" Macromolecules **2015**, 48, 2184−2193.

[26]: Burgess S. K., Mikkilineni D. S., Yu D. B., Kim D. J., Mubarak C. R., Kriegel R. M., Koros W. J. "*Water sorption in poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate). Part 1: Equilibrium sorption.*" Polymer **2014**, 55, 6861−6869.

[27]:https://www.plasticstoday.com/coca-cola-gives-pef-chance

(Ultimo accesso 20/08/2022).

[28]: Eerhart A., Faaij A. P. C., Patel M. K. "*Replacing fossil basedPET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance.*" Energy Environ. Sci. **2012**, 5, 6407−6422.

[29]: Chen G. Q., van Straalen N. M., Roelofs D."*The ecotoxicogenomic assessment of soil toxicity associated with the production chain of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), a candidate bio-based green chemical building block.*" Green Chem. **2016**, 18, 4420−4431.

[30]:https://www.efsa.europa.eu/it/efsajournal/pub/3866

(Ultimo accesso 20/08/2022).

[31]: De J. E., Dam M. A., Sipos L., Gruter G. J. M. "*Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a very interesting class of polyesters*"; Polymers and Materials, **2012**.

[32]: Xuan Fei, Jinggang Wang, Jin Zhu, Xuezhen Wang, Xiaoqing Liu "*Biobased Poly(ethylene 2,5-furancoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable Polyester in the Polymer Industry*" ACS Sustainable Chem. Eng. **2020**, 8, 8471−8485.

[33]: Dijkman W. P., Groothuis D. E., Fraaije M. W. "*Enzyme catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to furan-2,5-dicarboxylic acid.*" Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53, 6515−8.

[34]: Pan T., Deng J., Xu Q., Zuo Y., Guo Q.-X., Fu Y. "*Catalytic conversion of furfural into a 2,5-furandicarboxylic acid-based polyester with total carbon utilization*." ChemSusChem **2013**, 6, 47−50.

[35]: (5) Taguchi Y., Oishi A., Lida H. "*One-step synthesis of dibutyl furandicarboxylates from galactaric acid*". Chem. Lett. **2008**, 37, 50−51.

[36]: Yuan H. B., Liu H. L., Du J. K., Liu K. Q., Wang T. F., Liu L. "*Biocatalytic production of 2,5-furandicarboxylic acid: recent advances and future perspectives*." Appl. Microbiol. Biotechnol. **2020**, 104, 527−543.

[37]: Moore J. A.; Kelly J. E. "*Polyesters derived from furan andtetrahydrofuran nuclei.*" Macromolecules **1978**, 11, 568−573.

[38]: Gandini A., Silvestre A. J. D., Neto C. P., Sousa A. F., Gomes M. "*The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): an alternative material based on renewable resources*." J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem. **2009**, 47, 295−298.

[39]: Terzopoulou T., Karakatsianopoulou E., Kasmi N., et al "*Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly(ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation.*" Polym. Chem. **2017**, 8, 6895−6908.

[40]: Codou A., Guigo N., van Berkel J., de Jong E., Sbirrazzuoli N. "*Non-isothermal crystallization kinetics of biobased poly(ethylene2,5-furandicarboxylate) synthesized via the direct esterification process.*" Macromol. Chem. Phys. **2014**, 215, 2065−2074.

[41]: Chebbi Y., Kasmi N., Majdoub M., Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Bikiaris D. N. "*Solid-state polymerization of poly(ethylene furanoate) biobased polyester, iii: extended study on effect of catalyst type on molecular weight increase.*" Polymers **2019**,11, 438.

[42]: Gomes M., Gandini A., Silvestre A. J. D., Reis, B. "*Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols.*" J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2011**, 49, 3759−3768.

[43]: Carlos Morales-Huerta J., Martinez de Ilarduya A., Munoz-Guerra S. "*Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by ring opening polymerization.*" Polymer **2016**, 87, 148−158.

[44]: Peter Fleckenstein, Jan-Georg Rosenboom, Giuseppe Storti, Massimo Morbidelli "*Synthesis of Cyclic (Ethylene Furanoate) Oligomers via Cyclodepolymerization*." Macromol. React. Eng. **2018**, 12, 1800018.

[45]: Rosenboom J.-G., Hohl D. K., Fleckenstein P., Storti G., Morbidelli, M. "*Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers*." Nat. Commun. **2018**, 9, 2701.

[46]: Knoop R. J. I., Vogelzang W., van Haveren J., van Es D. S. "*High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); Critical aspects in synthesis and mechanical property determination.*" J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2013**, 51, 4191−4199.

[47]: Stoclet G., du Sart G. G., Yeniad B., de Vos S., Lefebvre J.M. "*Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2,5-furanoate).*" Polymer, **2015**, 72, 165−176.

[48]: Maini L., Gigli M., Gazzano M., Lotti N., Bikiaris D. N., Papageorgiou G. Z. "*Structural investigation of poly(ethylenefuranoate) polymorphs.*" Polymers, **2018**, 10, 296.

[49]: Araujo C. F., Nolasco M. M., Ribeiro-Claro P. J. A., Rudic S., Silvestre A. J. D., Vaz P. D., Sousa A. F. "*Inside PEF: chain conformation and dynamics in crystalline and amorphous domains.*" Macromolecules **2018**, 51, 3515−3526.

[50]: George Z. Papageorgiou, George N. Nikolaidis, Rafael O. Ioannidis, Konstantinos Rinis, Dimitrios G. Papageorgiou, Panagiotis A. Klonos, Dimitris S. Achilias, Maria Kapnisti, Zoi Terzopoulou, Dimitrios N. Bikiaris "*A Step Forward in Thermoplastic Polyesters: Understanding the Crystallization and Melting of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF).*" ACS Sustainable Chem. Eng. **2022**, 10, 7050−7064.

[51]: Stefan Barwe, Jonas Weidner, Steffen Cychy, Dulce M. Morales, Stefan Dieckhçfer, Dennis Hiltrop, Justus Masa, Martin Muhler, Wolfgang Schuhmann "*Electrocatalytic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)furfural Using High-Surface-Area Nickel Boride."* Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 11460 –11464.

[52]: Morales-Huerta J. C., Martinez de Ilarduya A., Munoz-Guerra S. Blocky "*poly(-caprolactone-co-butylene 2,5-furandicarboxylate) copolyesters via enzymatic ring opening polymerization*." J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2018**, 56, 290−299.

[53]:https://www.reloaderitalia.it/quanto-inquina-bottiglia-acqua/#:~:text=La%20produzione%20di%20una%20tonnellata,di%2017.500%20litri%20di%20acqua. (Ultimo accesso 23/08/2022).

[54]:https://www.savemoneycutcarbon.com/learn-save/how-long-does-it-take-for-plastic-to-biodegrade/ (Ultimo accesso 23/08/2022).