

Labec Design srl

Start up Innovativa

www.labecdesign.com

labecdesign@gmail.com



RELAZIONE

LUMEN CENTER ITALIA S.r.l.

**Indagine bibliografica e di mercato inerente i
materiali bio-based potenzialmente utilizzabili
nella stampa rotazionale**

Indice

1. Il processo di stampaggio rotazionale.....	3
I vantaggi dello stampaggio rotazionale	6
Gli svantaggi dello stampaggio rotazionale	6
Condizioni di lavorazione e proprietà del manufatto	7
L'importanza del raffreddamento.....	8
Proprietà dei materiali per lo stampaggio rotazionale.....	9
I polimeri attualmente utilizzati nello stampaggio rotazionale.....	11
2. I polimeri bio-based	13
Polimeri bio-based di origine naturale.....	16
Polimeri prodotti da microorganismi o batteri geneticamente modificati: i poliidrossialcanoati.....	18
Polimeri bio-derivati ottenuti per sintesi chimica/modifiche.....	19
Altri biopolimeri sintetici bio-derivati (bioplastiche).....	23
Produttori principali dei polimeri bio-based.....	25
3. Bibliografia	28

1. La stampa rotazionale

Lo stampaggio rotazionale, o rotostampaggio, è un metodo di produzione a bassa pressione e temperatura elevata per la fabbricazione di manufatti cavi, che non richiedono fasi successive di saldatura e montaggio, pressoché privi di tensioni. Il processo può essere utilizzato per realizzare corpi di forme semplici (contenitori cilindrici o serbatoi) o più complesse (complementi d'arredo o componenti automobilistici) con pareti di spessore variabile tra 2 e 15 millimetri. In questo tipo di applicazioni la tecnologia è una valida alternativa a soffiaggio, termoformatura e stampaggio a iniezione, che permette di realizzare, a costi contenuti, oggetti in piccole e medie serie (circa 2.500 pezzi l'anno per singolo stampo) anche di dimensioni molto elevate. Le moderne macchine dotate di bracci multipli, che consentono di installare contemporaneamente stampi di forme e dimensioni differenti, rendono possibile la produzione simultanea di articoli diversi e quindi di ottimizzare la produttività [1-9].

Il processo di stampaggio rotazionale

La tecnologia di stampaggio rotazionale prevede quattro fasi: caricamento dello stampo, riscaldamento dello stampo, raffreddamento dello stampo ed estrazione del pezzo. Durante la prima (Figura 1 a sinistra), uno stampo cavo in metallo (a temperatura ambiente) viene caricato con una quantità predefinita di materiale plastico in polvere (o fluidificato), equivalente al peso del prodotto che si desidera ottenere. La polvere può essere premiscelata con il colore desiderato. L'entità della carica viene determinata in base alla superficie dello stampo, allo spessore previsto per le pareti del componente finale e alla densità del polimero impiegato. Un importante vantaggio dello stampaggio rotazionale è l'assenza di sprechi di materiale: tutta la plastica caricata nello stampo viene utilizzata per fabbricare il manufatto.

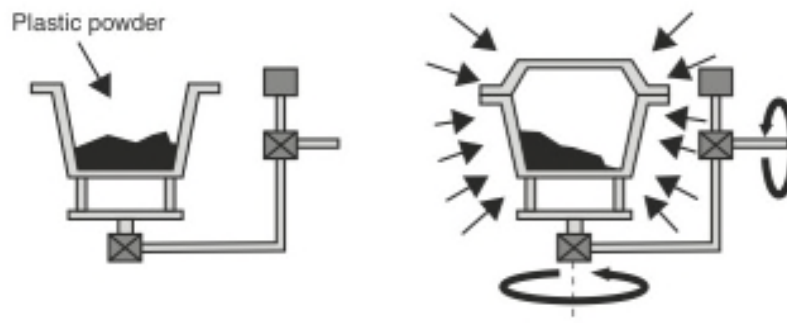


Figura 1: Prima e seconda fase dello stampaggio rotazionale: carica del polimero in polvere (a sinistra) e riscaldamento (a destra).

Nella seconda fase, dopo la chiusura, lo stampo inizia a ruotare in un ambiente riscaldato (Figura 1 a destra). Spesso si tratta di un forno a convezione o conduzione, ma è possibile utilizzare una varietà di metodi che spaziano dall'elettricità ai raggi infrarossi. È importante sottolineare che lo stampo ruota a velocità relativamente bassa, generalmente inferiore a 20 giri/min; il processo non va confuso quindi con la colata per centrifugazione, che prevede la rotazione dello stampo ad alta velocità, in modo da spingere il materiale plastico contro le pareti dello stampo. Sebbene l'idea di accelerare la rotazione dello stampo per incrementare la produttività possa sembrare allettante, lo sbilanciamento delle forze coinvolte derivante dalla geometria complessa e dalle dimensioni degli stampi non consente di procedere in questo modo.

All'inizio del processo il polimero si trova sul fondo dello stampo, ma quando viene avviata la rotazione l'intera superficie dello stampo riscaldato entra in contatto con la polvere e si riveste di fuso plastico. Modificando la velocità dei due assi di rotazione, perpendicolari fra loro, è possibile regolare lo spessore delle pareti del manufatto: le aree in cui si desidera ottenere uno spessore maggiore dovranno entrare in contatto con la polvere più spesso rispetto alle altre parti della superficie dello stampo. Il rapporto tra le velocità di rotazione attorno ai due assi può essere impostato a valori differenti in base alla geometria del manufatto da realizzare. Tale rapporto è dato dalla divisione della velocità dell'asse maggiore (braccio) per la velocità dell'asse minore (piano portastampo). Solitamente, per ottenere pareti di spessore uniforme viene impiegato un rapporto tra le velocità pari a 4:1. Se si desidera realizzare un manufatto con pareti di spessore uniforme, un

metodo pratico per determinare il rapporto corretto tra le velocità consiste nel caricare nello stampo soltanto una quantità di polvere sufficiente a formare un sottile strato che ricopra l'intera superficie dello stampo. Il passo successivo è testare diversi rapporti tra le velocità, fino a riuscire a garantire una copertura adeguata della superficie dello stampo in ogni sua area. In alternativa, è possibile ricorrere a programmi di simulazione computerizzata per determinare il rapporto corretto tra le velocità prima che lo stampo venga installato sulla macchina.

Fondamentalmente, il processo di stampaggio rotazionale prevede il riscaldamento del polimero in polvere, o liquido, attraverso un incremento della temperatura dello stampo in rotazione. Quando la temperatura della superficie interna dello stampo risulta sufficientemente elevata, il materiale plastico inizia ad aderirvi. Con la rotazione, l'impronta entra quindi ripetutamente in contatto con il materiale, fino a quando il polimero non si deposita interamente sulla sua superficie interna.

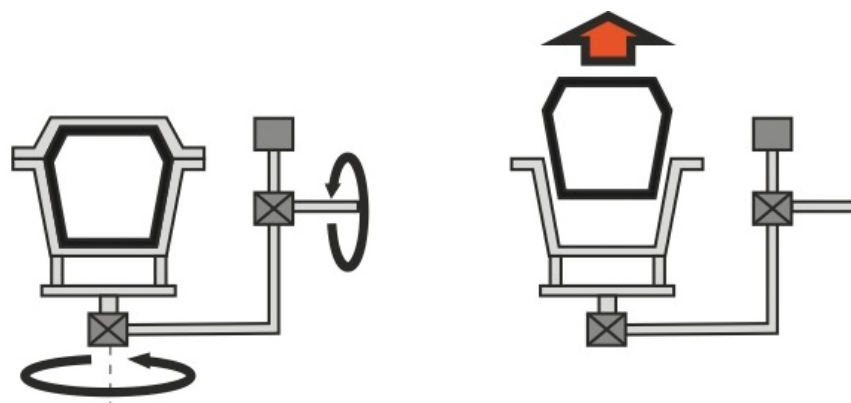


Figura 2: Terza e quarta fase dello stampaggio rotazionale: raffreddamento (a sinistra) e rimozione del pezzo dallo stampo (a destra)

Durante la terza fase, lo stampo caldo viene estratto dal forno e ha inizio il ciclo di raffreddamento (Figura 2 a sinistra). Lo stampo continua a ruotare anche in questa fase, nel corso della quale viene solitamente esposto a getti d'aria ad alta velocità e, in alcuni casi, di acqua nebulizzata. Si tenga presente che qualora il raffreddamento venisse effettuato troppo velocemente, il manufatto potrebbe deformarsi. Quando il materiale plastico si raffredda, passa da uno stato liquido viscoso a uno semi-solido, trasformandosi infine in un manufatto solido. Una volta sufficientemente

raffreddato, lo stampo può essere aperto e il manufatto rimosso (ultima fase, Figura 2 a destra). A questo punto, la polvere può nuovamente essere posizionata nello stampo e il ciclo ripetuto.

I vantaggi dello stampaggio rotazionale

Come già anticipato, lo stampaggio rotazionale si svolge a pressione atmosferica e utilizza polimeri in polvere fine. Prerequisito fondamentale è che il materiale plastico sia in grado di resistere a temperature elevate per tempi relativamente lunghi. Dal momento che, durante la formatura del polimero, non viene applicata alcuna pressione, gli stampi rotazionali presentano generalmente pareti sottili e, pertanto, la loro realizzazione risulta relativamente economica perché, al contrario dello stampaggio a iniezione, non richiede costose leghe metalliche.

Con uno stampo progettato in modo idoneo è possibile realizzare componenti complessi, difficili se non impossibili con qualsiasi altra tecnologia. Uno stampo e un controllo di processo adeguati consentono di eliminare linee di giunzione e saldature, e anche di ottenere uno spessore delle pareti più uniforme rispetto ad altre tecnologie, spessore che può essere modificato senza apportare modifiche allo stampo. La tecnologia è adeguata anche per realizzare componenti complessi con sottosquadri e contorni elaborati senza particolari difficoltà, oltre che articoli con pareti doppie. E, finire, il processo genera scarti relativamente ridotti, dal momento che nello stampo viene introdotta una quantità di materiale corrispondente al peso del manufatto finito.

Gli svantaggi dello stampaggio rotazionale

Sebbene il rotostampaggio presenta numerosi vantaggi, ha anche qualche inconveniente. Il più significativo consiste nel numero limitato di materiali disponibili – che hanno spesso anche un costo più elevato – rispetto ad altri metodi di lavorazione delle materie plastiche. Altri possibili svantaggi sono i tempi di ciclo relativamente lunghi, che non lo rendono adeguato alla produzione di massa, e l'elevata incidenza della manodopera nelle operazioni di carico e scarico. Dato lo scarso livello di riempimento dell'impronta durante la rotazione e il riscaldamento, inoltre, è difficoltoso stampare articoli con aggetti e nervature, che peraltro comportano una serie di ostacoli anche in sede di estrazione dallo stampo.

Un'ultima sfida che l'industria del rotostampaggio deve affrontare è la difficoltà a reperire progettisti con una buona padronanza dei principi fondamentali di questa tecnica, oggi relativamente poco diffusa. La maggior parte di essi, infatti, ha una buona conoscenza di stampaggio a iniezione, soffiaggio e termoformatura, e sa come progettare manufatti e stampi per questi processi.

Condizioni di lavorazione e proprietà del manufatto

Attraverso un controllo di processo adeguato come in tutte le altre tecnologie di lavorazione delle materie plastiche è possibile ottenere un manufatto privo di difetti. Generalmente, gli unici parametri che vengono controllati nello stampaggio rotazionale sono la temperatura del forno, il tempo di riscaldamento e la velocità di raffreddamento, perché ciascuna di queste variabili influisce in maniera significativa sulle proprietà del prodotto finale. Riguardo alla fase di riscaldamento, è importante sapere che se il tempo trascorso nel forno è troppo breve o la temperatura del forno è troppo bassa, il materiale plastico non riuscirà a fondersi e consolidarsi completamente e darà origine a un pezzo caratterizzato da resistenza, rigidità e solidità ridotte. Per contro, se il polimero viene surriscaldato, subirà un deterioramento che ne aumenterà la fragilità.

Un altro concetto da tenere presente è che il rotostampaggio non si avvale delle forze centrifughe per spingere il polimero contro le pareti dello stampo. Le velocità di rotazione sono ridotte e la polvere viene sottoposta a un'azione di costante rotolamento e miscelazione. In realtà, la polvere si trova sul fondo dello stampo, ed è la superficie dello stampo a muoversi per entrare in contatto con essa. La regolarità con cui ciò accade dipende dal rapporto tra le velocità di rotazione attorno all'asse maggiore (braccio) e all'asse minore (piano portastampo). Il rapporto tra le velocità utilizzato più comunemente corrisponde a 4:1, dal momento che tale valore garantisce una copertura uniforme della superficie interna per la maggior parte delle geometrie.

Quando lo stampo ruota all'interno del forno, la parete metallica si riscalda e la superficie dei granelli di polvere diventa appiccicosa. Di conseguenza, le particelle aderiscono l'una all'altra e alle pareti dello stampo, formando su di esse una massa polverosa che tende a sfaldarsi. Gran parte del ciclo ha lo scopo di sinterizzare quella massa polverosa fino a ottenere un fuso omogeneo. Le sacche d'aria distribuite in maniera irregolare tra i granelli di polvere si trasformano lentamente in bolle

che, sottoposte al calore per un determinato periodo di tempo, scompaiono. Queste bolle non si muovono all'interno del fuso: il materiale presenta infatti una viscosità troppo elevata perché ciò accada, e pertanto rimangono nel punto in cui si sono formate, riducendo lentamente le proprie dimensioni.

In alcuni casi, gli stampatori osservano la densità delle bolle nella sezione trasversale di un manufatto stampato per determinarne la qualità. Se il numero di bolle è troppo elevato, il componente non è stato riscaldato a sufficienza; se invece non vi sono bolle, è probabile che il pezzo sia stato riscaldato in maniera eccessiva. Una sezione trasversale con un numero ridotto di bolle vicine a una superficie interna libera viene di norma considerata la condizione ottimale.

Altri indicatori della qualità degli articoli rotostampati in polietilene riguardano l'aspetto e l'odore della superficie interna del manufatto, che dovrebbe risultare liscia e priva di odori, eccetto quello tipico del polietilene. Se la superficie interna appare polverosa o ruvida, il manufatto potrebbe aver trascorso nel forno un tempo insufficiente, impedendo alle particelle di fondersi tra loro. Se invece la superficie interna presenta una brillantezza elevata, unita a un odore acre, il componente è rimasto nel forno troppo a lungo e la plastica ha iniziato a deteriorarsi a causa dell'interazione tra calore e aria (ossigeno).

L'importanza del raffreddamento

Anche quando il manufatto ha trascorso nel forno un periodo di tempo ottimale, tuttavia, la qualità del prodotto finito può essere compromessa da un metodo di raffreddamento inadeguato. Il problema principale risiede nel fatto che, nel rotazionale, lo stampo viene raffreddato esclusivamente dall'esterno, riducendo la velocità di raffreddamento; un'esecuzione asimmetrica del processo può invece provocare la deformazione del manufatto stampato. La struttura del polimero viene definita proprio durante la fase di raffreddamento: se rapido (mediante acqua) è destinato a dare origine, di fatto, a un materiale differente rispetto a quello ottenuto raffreddando più lentamente (mediante l'azione dell'aria) la medesima resina. In entrambi i casi, il materiale plastico presenterà proprietà meccaniche alquanto diverse. Un raffreddamento più lento tende a migliorare la resistenza meccanica e la rigidità della plastica, ma ne riduce la resistenza ai carichi dinamici. Un raffreddamento rapido, d'altro canto, genera un manufatto più resistente, ma meno

rigido. La velocità di raffreddamento, infine, influisce anche sulla geometria e sulle dimensioni dell'articolo stampato.

Questa breve introduzione alle interrelazioni tra condizioni di lavorazione e proprietà sottolinea l'importanza di conoscere a fondo la tecnologia dello stampaggio rotazionale. Sebbene possa apparire un processo semplice, implica invece problematiche complesse, che costringono lo stampatore a comprendere cosa accade in ogni fase di lavorazione.

Proprietà dei materiali per lo stampaggio rotazionale

Le proprietà che devono possedere le polveri per il rotazionale sono 4:

- 1) Granulometria
- 2) Densità apparente (massa volumica)
- 3) Scorrevolezza
- 4) Fluidità (Melt Flow Index)

Granulometria

Essa è valutata con la norma ASTM D-1921 che prevede una serie di setacci con numero unificato di maglie per pollice lineare, disposti impilati con quello più grossolano in alto. Dopo aver versato in questo un campione di 100 g di polimero si pone in vibrazione il tutto e si misura, dopo un tempo prestabilito, la quantità di polvere trattenuta da ogni setaccio. La *granulometria* è calcolata con la formula:

$$MPS = \frac{\sum(P_i \times D_i)}{100} \quad \mu\text{m}$$

essendo:

- P_i percentuale di polvere trattenuta da ogni setaccio;
- D_i Dimensione media delle particelle presenti in ogni setaccio.

Quest'ultima è definita dalla dimensione nominale della maglia del setaccio generico, addizionata della metà della stessa dimensione relativa a quello sovrastante. Generalmente le granulometrie

utilizzate sono 150-500 μm e la forma migliore dei granuli si è dimostrata la cubica con spigoli generosamente arrotondati. Aumentando la dimensione media dei granuli peggiora la finitura superficiale e si allunga il tempo-ciclo.

Densità apparente

Questa grandezza è misurata in base alla norma ASTM D-1895 mediante un recipiente a forma d'imbuto, chiuso inferiormente, nel quale viene posta la polvere; rimossa la chiusura, il polimero è raccolto in un recipiente cilindrico di volume noto che si trova a una distanza prefissata dal piano inferiore dell'imbuto.

La *densità apparente* è calcolata come rapporto tra la massa di materiale nel cilindro e il suo volume. I valori consigliati per PE sono nell'intervallo 0,35-0,40 g/cm³.

Scorrevolezza alla temperatura ambiente

Si utilizza la stessa attrezzatura del caso precedente, misurando il tempo di deflusso di una massa nota di polvere.

Si calcola infine la scorrevolezza P con la formula:

$$P = \frac{M \times 60}{t} \quad \text{g/min}$$

Dove:

- M massa di polvere in g

- t tempo di deflusso in s

L'esperienza suggerisce valori nell'intervallo 188-240 g/min.

Fluidità (Melt Flow Index)

La norma di riferimento è l'ISO-ASTM D-1238-62T. Per misurare la fluidità di un polimero e quindi valutare quanto è viscoso e quindi quanto facilmente è in grado di riempire uno stampo, si misura il "melt flow index", cioè la massa di polimero, in grammi, che scorre durante il tempo di dieci minuti attraverso un capillare di specifico diametro e lunghezza (vedi schema in Figura 3).

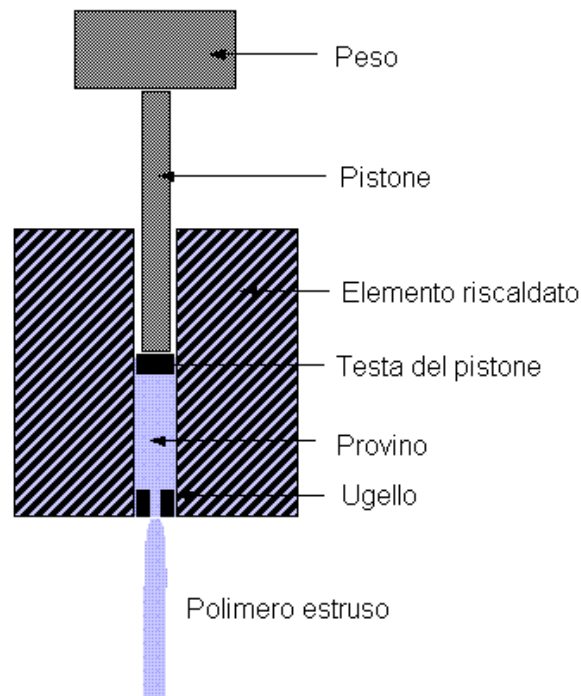


Figura 3: Schematizzazione sistema per la determinazione del “melt flow index”

E viene calcolato con la formula:

$$MFI = M \text{ g/10min}$$

con M la massa del polimero estruso dopo 10 minuti.

Per la rotoformatura del polietilene i valori consigliati sono 2-8 gr/10min.

I polimeri attualmente utilizzati nello stampaggio rotazionale

Tra vari polimeri usati per la produzione di manufatti con la tecnologia dello stampaggio rotazionale il polietilene, nelle sue versioni, è di gran lunga quello più utilizzato, per una serie di motivi:

- facilità di conversione dei granuli in polvere, forma fisica preferibile per la lavorazione con questa tecnologia;
- maggior stabilità del polietilene durante la fase di riscaldamento;

- in particolare, il polietilene a bassa densità lineare (LLDPE), di gran lunga il materiale più usato, ha un ritiro di circa il 2%, che facilita l'estrazione del pezzo dallo stampo. Va rilevato che durante la fase di raffreddamento si verifica una variazione della densità apparente del materiale polimerico, che, nel caso del polietilene a bassa densità lineare, passa da un valore iniziale (allo stato di polvere) di circa 420 g/dm³ ad un valore finale mediamente di circa 930 – 940 g/m³.

Più in dettaglio le tipologie di polimeri usati sono:

- polietilene a bassa densità lineare (LLDPE): rappresenta circa il 60% dei materiali usati (vedi tabella 4);
- polietilene ad alta densità lineare (HDPE);
- polietilene reticolato (XLPE). L'XLPE differisce dal PVC per il fatto che l'XLPE ha collegamenti incrociati tra catene polimeriche, mentre il PVC non ha legami incrociati tra catene polimeriche;
- polietilene a media densità (MDPE);
- polietilene a bassa densità (LDPE);
- sospensione di PVC (plastisol);
- altri vari: rappresentano una quota decisamente minoritaria del totale polimeri utilizzati nello stampaggio rotazionale e comprendono: polipropilene, poliesteri insaturi, [policarbonato](#), [poliammidi](#) caricate, [ABS](#), polistirolo, polimeri acrilici, polibutilene, e in piccolissima misura anche polimeri specialty oppure resine termoindurenti (es. resine epossidiche e fenoliche).

2. I polimeri bio-based

Tra il 1950 e il 2015 sono stati smaltiti in discarica circa 4900 milioni di tonnellate di plastica a livello globale. Si prevede che la massa di rifiuti di plastica raggiungerà i 12.000 milioni di tonnellate entro il 2050 [10-11]. Purtroppo, la plastica è persistente e resistente alla biodegradazione e impiega da centinaia a migliaia di anni per decomporsi [12-13]. Quando i rifiuti di plastica invecchiano in ambienti terrestri o marini, presentano un potenziale rischio chimico dovuto alla lisciviazione di inquinanti organici persistenti (POP) dalla plastica e dalla degradazione [14-15]. La maggior parte delle plastiche industriali rientra tra i polietileni, le poliolefine, i polipropileni e i polistireni derivati dal petrolio. I prodotti e le applicazioni con cicli di vita a breve termine includono pellicole pacciamanti per l'agricoltura, la sanità, i pannolini per bambini, le tovaglie, i sedili di copertura, gli imballaggi, ecc. Per evitare che le plastiche dannose finiscano nelle discariche, i polimeri biodegradabili e compostabili possono essere una soluzione alternativa e sostenibile per queste applicazioni. Le piattaforme di polimeri e fibre bio-based sostitutive dei polimeri a base di petrolio includono l'acetato di cellulosa, l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA) come i poli-idrossibutirati (PHB), l'amido e le miscele di biopolimeri e plastica. Anche diversi polimeri derivati dal petrolio, come il policaprolattone (PCL) e il poli(alcool vinilico) (PVOH), sono in lizza come polimeri biodegradabili e/o compostabili.

In linea del tutto generale la definizione di biopolimero viene intesa come un polimero prodotto da organismi viventi, interamente *bio-based*, derivato da biomassa (piante) e biodegradabile; da non confondersi con la bioplastica, che, secondo la *European Bioplastics*, si riferisce ad un materiale che deriva, anche parzialmente, da risorse rinnovabili, o è biodegradabile. Con il termine bioplastica si intendono quindi sostanzialmente tre famiglie di polimeri:

1. Polimeri derivati da fonti rinnovabili ma non biodegradabili;
2. Polimeri derivati da fonti non rinnovabili (petrolio) ma biodegradabili;
3. Polimeri derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili (biopolimeri).

Da quest'ultimi i polimeri derivanti possono essere suddivisi in tre categorie principali basate sulla loro origine e sulla loro produzione:

- Polimeri direttamente estratti da materiale naturale (principalmente piante): i polisaccaridi come amidi e cellulosa (acetato di cellulosa), le proteine come caseina e glutine.

- Polimeri prodotti da microorganismi o batteri geneticamente modificati: i poliidrossialcanoati.
- Polimeri chimicamente modificati o prodotti tramite sintesi chimica “classica” usando monomeri ottenuti da fonti bio-based e/o rinnovabili, come ad esempio l’acetato di cellulosa, l’acido polilattico (PLA), il polietilene bio-based (PE), il poliuretano termoplastico (TPU) ecc.

La principale caratteristica dei biopolimeri è che quest’ultima si degrada senza lasciare residui inquinanti ed in base alla composizione chimica la sua completa degradazione può necessitare da pochi giorni a 4-5 anni, in opposto ai 400 anni di decomposizione necessari per materie plastiche tradizionali. Col termine biodegradabile invece ci si riferisce al processo chimico durante il quale i microorganismi presenti nell’ambiente trasformano i materiali in sostanze naturali come acqua, anidride carbonica e biomassa. Il processo di biodegradazione è influenzato dalle condizioni ambientali (esempio luogo e temperatura), dal materiale e dall’applicazione. I tempi di biodegradazione devono essere il più possibile ristretti, esistono pertanto degli standard che indicano le condizioni (temporali e chimico-fisiche) della degradazione [16-17].

Ogni volta che un nuovo polimero bio-based viene lanciato come “biodegradabile”, la conformità può essere valutata utilizzando metodi standard appropriati come ASTM (American Society for Testing and Materials), ISO (International Organization for Standardization), standard europei o australiani, a seconda dei sistemi normativi locali

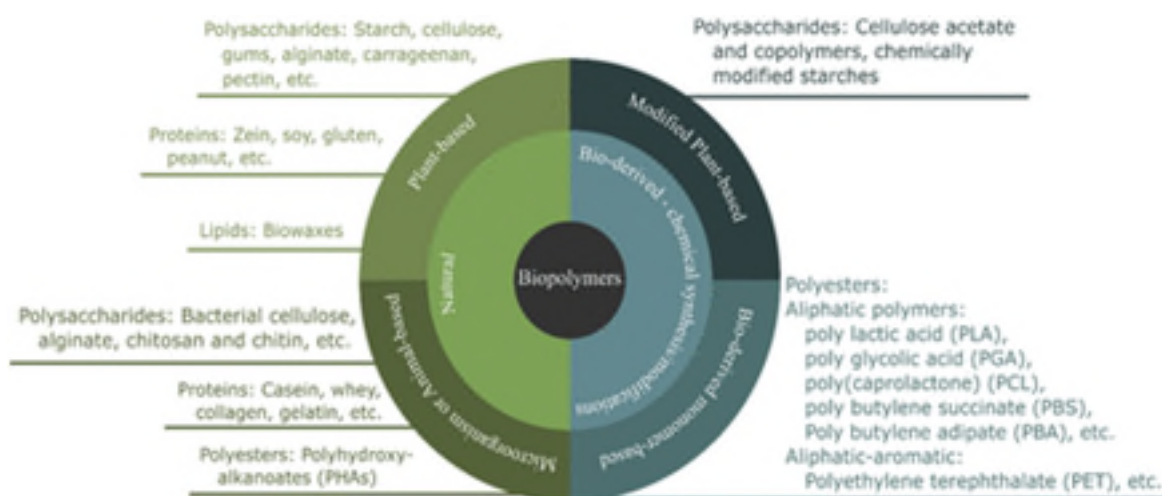


Figure 4. Tipi di biopolimeri and loro provenienza.

Le industrie, in particolare i prodotti di consumo e la biomedicina, stanno cercando di sostituire i polimeri a base di petrolio con polimeri più sostenibili e bio-based, perseguendo un appropriato percorso di fine vita che li renda riciclabili e/o biodegradabili. Sono stati riportati studi sui polimeri biodegradabili e/o compostabili più promettenti, come la cellulosa, l'acetato di cellulosa, i PHA, il PLA e il PCL, utilizzati per sostituire i polimeri derivati dal petrolio [18-19]. Ad esempio, è stato dimostrato che i PHA a base biologica e il PCL a base di petrolio si biodegradano in meno di 10 settimane [16-17].

D'altra parte, il PLA non si biodegrada in meno di 100 giorni in ambiente naturale [20-21]. La biodegradazione del PLA, in confronto, richiede un compostaggio industriale intensivo a una temperatura più elevata rispetto alle condizioni generali di compostaggio [22]. La biodegradabilità dei biopolimeri è di reale importanza solo se il processo avviene rapidamente (~12 settimane) e fornisce quindi nutrienti per la crescita delle piante, escludendo gli inquinanti tossici [23]. Pertanto, molte bioplastiche, come il PE e il PET bio-based disponibili in commercio, potrebbero non essere realmente degradabili se non ingegnerizzate [24].

I polimeri bio-based o naturali ingegnerizzati vengono frammentati da forze fisiche prima di essere assimilati in modo simile ai polimeri sintetici e potrebbero risultare in micro-frammenti come le microplastiche generate dai polimeri sintetici a base di petrolio che possono danneggiare l'ambiente circostante [25-26].

A nostra conoscenza, non sono stati condotti studi per comprendere il destino dei prodotti finali dei cosiddetti polimeri biodegradabili provenienti da applicazioni industriali, ma la ricerca in tale settore è ancora in "work-in-progress".

Nei paragrafi che seguono si riportano i polimeri bio-based industrialmente utilizzati e le loro caratteristiche. L'uso dei biopolimeri si ritrova in diversi settori industriali e di consumo; di seguito vengono dettagliati però solo le tipologie di biopolimeri che dal punto di vista della ricerca scientifica sono molto avanzati ed hanno già un ampio mercato.

Polimeri bio-based di origine naturale

L'**amido** è uno dei polisaccaridi naturali più sfruttati a livello industriale per diverse applicazioni nella categoria dei biodegradabili. Gli amidi sono utilizzati per varie applicazioni come colle, agenti apprettanti, modificatori di rigidità, modificatori di viscosità, compatibilizzanti e agenti di formazione di film [27].

Dal punto di vista prestazionale tali polimeri presentano proprietà meccaniche non eccellenti e sono poco stabili termicamente, inoltre soprattutto biopolimeri polisaccaridici ottenuti da piante, alberi e alghe, si biodegradano in tempi relativamente brevi nel terreno.

Infatti allo stato nativo o puro, l'**amido** è altamente biodegradabile e diversi studi di settore hanno dimostrato che il tasso di biodegradazione dei film a base di amido è molto più alto di quello dei film a base di cellulosa. Tuttavia, nella sua forma pura, l'amido manca di funzionalità per rivestimenti, imballaggi alimentari, dispositivi medici, ecc. Per superare le carenze dei materiali puri a base di amido, tra cui le proprietà meccaniche e la sensibilità all'umidità, negli ultimi due decenni sono stati sviluppati diversi compositi e miscele. In pratica, l'incorporazione di qualsiasi additivo favorisce lo sviluppo di materiali a base di amido talvolta non completamente biodegradabile.

Per tale motivo, dal **punto di vista tecnologico**, questa tipologia di materiale trova applicazione essenzialmente in mercati come quello del *food* e del *food-packaging*, per applicazioni di tipo ingegneristico o del settore dell'arredo ad oggi i prodotti già disponibili sul mercato non rappresentano dei candidati ideali in quanto non possiedono le proprietà richieste per talune applicazioni.

Dal punto di vista scientifico, invece, la ricerca sta facendo passi da gigante nel modificare tali materiali al fine di renderli idonei per utilizzi diversi da quello del *food* e del *food-packaging*.

Un altro esempio di polimero che rientra nella categoria dei biopolimeri naturali è la **cellulosa**. La **cellulosa** è un polisaccaride costituito da una catena lineare di diverse centinaia o migliaia di unità di $\beta(1 \rightarrow 4)$ d-glucosio legate tra loro. La cellulosa è un componente strutturale essenziale della parete cellulare primaria delle piante verdi e di molte forme di alghe e batteri. Nella sua forma non modificata, la cellulosa è utilizzata per la formazione di carta e tessuti. Tuttavia, le modifiche

chimiche e fisiche sono più utili nelle moderne applicazioni farmaceutiche, del food packaging e se opportunamente modificati anche in applicazioni ingegneristiche. Gli esteri di cellulosa sono trasparenti e possono mostrare termoplasticità. Con gli acetati di cellulosa ed i suoi derivati, invece, si ottengono pellicole, membrane, filtri e prodotti stampati [28]. Le applicazioni di queste cellulose modificate sono nel settore dell'arredamento, farmaci, rivestimenti, modificatori di viscosità, idrogel, ecc. In forma nitrata, la cellulosa può essere utilizzata come polvere da sparo senza fumo, come lacca e per la preparazione di celluloidi per pellicole fotografiche [29]. La cellulosa rigenerata viene utilizzata per la creazione di pellicole da imballaggio, fibre e tessuti e membrane [30].

Dal punto di vista della sostenibilità e biodegradabilità, la cellulosa chimicamente non modificata si biodegrada in tempi relativamente brevi nel terreno. Ad esempio, un panno di cotone leggero composto per lo più da cellulosa può biodegradarsi efficacemente in condizioni di compost in 1-6 mesi, a seconda della temperatura e dell'umidità. Il processo di degradazione della cellulosa inizia con lo scioglimento o idrolisi del legame glicosidico attraverso l'azione di enzimi come la cellulasi; i microbi consumano quindi i prodotti di glucosio zuccherino risultanti e producono CO₂ e biomassa. La cellulosa modificata chimicamente richiede più tempo per la biodegradazione e il tasso di degradazione dipende dall'intensità della modifica della struttura di base cellulosa.

Tali proprietà di sostenibilità ambientale insieme alle elevate caratteristiche meccaniche (soprattutto a trazione), di stabilità sia termica che chimica la trasparenza etc., fanno di tale polimero un ottimo candidato in applicazioni ingegneristiche complesse.

Dal **punto di vista tecnologico** la lavorazione, i.e. stampaggio iniezione/rotazionale, per fusione dei polimeri termoplastici a base di cellulosa rappresenta una vera e propria sfida. Un problema è l'esistenza di una stretta finestra tra il punto di fusione e le temperature di degradazione della cellulosa con un grado di sostituzione (DS) intorno a 2,45. Di conseguenza, la sua lavorazione può essere considerata solo con una quantità sufficiente di plastificante esterno. Sono state condotte numerose ricerche per identificare plastificanti efficienti, ma il loro effetto sulla lavorazione e sulle proprietà non è stato studiato in dettaglio. Le corrispondenti miscele polimero/plastificante sono amorfe e le loro proprietà meccaniche sono principalmente governate dalla presenza di un'elevata frazione volumetrica di forti legami idrogeno. Sono stati condotti molti studi per caratterizzare la

miscibilità, la plastificazione e le proprietà meccaniche di tali prodotti a livello scientifico, ma dal punto di vista industriale, sul mercato non ci sono blends/compounds con proprietà meccaniche/funzionali già definite e pronti per poter essere utilizzati.

Polimeri prodotti da microorganismi o batteri geneticamente modificati: i poliidrossialcanoati

Tra i polimeri prodotti da microorganismi o batteri geneticamente modificati si annoverano **poliidrossi alcanoati (PHA)** una famiglia diversificata di bio-poliesteri intracellulari sintetizzati da un'ampia gamma di microrganismi in condizioni di stress nutrizionale.

Uno dei PHA più comuni è il poliidrossibutirrato (**PHB**), biosintetizzato in batteri come *Alcaligenes eutrophus* e *Azotobacter vinelandii* [31]. Nei microbi, i PHA svolgono un ruolo importante nell'incistamento e nella sporulazione [32]. L'incistamento può essere definito come il processo attraverso il quale i microbi adottano lo stadio di cisti dormiente e altamente resistente, che precede il rilascio di uno stadio riproduttivo e porta alla sporulazione. I PHA sono sintetizzati dai batteri come materiali di accumulo cellulare ed energetico. I PHA hanno proprietà simili alle plastiche convenzionali. Pertanto, i PHA sono un materiale promettente con ampie applicazioni, tra cui bioplastiche, materiali da imballaggio, materiali per impianti, vettori di farmaci, precursori di sintesi di farmaci e biocarburanti. I polimeri PHA hanno un elevato potenziale come additivi e riempitivi per sostituire soprattutto le plastiche convenzionali nei cosmetici.

Dal punto di vista di sostenibilità ambientale e biodegradabilità, si ritiene che il PHA, come il PHB e il poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato) (PHBV), mostrino un comportamento biodegradabile in tutti gli ambienti aerobici e anaerobici e possano essere utilizzati per realizzare prodotti completamente compostabili (suolo e marini) e biodegradabili. Diversi sono i microbi responsabili della degradazione dei PHA in diversi ambienti [33-34].

Come altri biopolimeri naturali, i PHA presentano due limiti: una finestra di lavorabilità ristretta e una resistenza agli urti relativamente bassa a causa dell'elevata cristallinità. Le miscele di PHA con altri polimeri offrono l'opportunità di estendere ed esplorare il loro utilizzo in molte applicazioni industriali. Ad esempio, il PHB è stato miscelato con poli(ossido di etilene), poli(butirrale di vinile), poli(acetato di vinile), poli(vinilfenolo), acetato di cellulosa butirrato, chitina e chitosano per

migliorarne le proprietà meccaniche e funzionali rendendo tale tipologia di materiale idonea in diverse applicazioni ingegneristiche e non solo.

Tali modifiche (additivi chimici o le miscele) però, influiscono sulla biodegradazione del PHA su scala chimica e fisica, inibiscono la degradazione enzimatica [35-36].

Dal **punto di vista tecnologico** oggi esiste un'ampia gamma di materiali bio-based adatti allo stampaggio a iniezione e/o rotazionale. Tra queste il PHA, oltre ai polimeri quali il PBAT, il PCL ed il PLA. Tali polimeri potrebbero però non presentare proprietà finali idonee a specifiche applicazioni (oggetti di arredo o di tipo ingegneristico) cioè equivalenti ai materiali plastici convenzionali per superare tali limitazioni tali polimeri possono essere legati e miscelati per ottenere un'ampia gamma di proprietà fisiche, dalla maggiore resistenza alla trazione, al modulo di flessione o alla forza d'urto. Talvolta sono proprio i produttori di materiali bio-based che personalizzano miscele e leghe di polimeri comuni per ottenere le caratteristiche prestazionali richieste da un prodotto o da un'applicazione specifici.

Polimeri bio-derivati ottenuti per sintesi chimica/modifiche

Come già descritto in precedenza un'altra categoria importante di materiali polimerici bio-based sono quelli ottenuti per sintesi chimica/modifiche usando building-block ottenuti da fonti bio-based e/o rinnovabili. Di seguito si riportano alcuni esempi.

L'**acetato di cellulosa** è un derivato ottenuto per acetilazione della cellulosa. I polimeri naturali possono essere derivatizzati per fornire vantaggi migliori, come la modifica dell'idrofilia, delle proprietà reologiche, ottiche, meccaniche, della struttura fisica o di qualsiasi altra proprietà di interesse. A seconda del modo in cui è stato lavorato, l'acetato di cellulosa può essere utilizzato per una grande varietà di applicazioni, ad esempio per la produzione di fibre, plastiche, pellicole fotografiche, lacche, membrane per osmosi inversa o dialisi, prodotti per il settore dell'arredamento *in-&-out door* etc. [37].

La cellulosa viene biodegradata da organismi che utilizzano enzimi cellulastici, ma l'acetato di cellulosa richiede esterasi per la prima fase della biodegradazione a causa dei gruppi acetilici

aggiuntivi. La spina dorsale di cellulosa del polimero è prontamente biodegradata una volta che la parziale deacetilazione è stata realizzata dagli enzimi o da una parziale idrolisi chimica [38]. Se si raggiunge la massima acetilazione, come nel triacetato di cellulosa (CTA), il prodotto risultante non può essere dissolto in solventi come l'acetone [39]. Tuttavia, con un grado di sostituzione (DS) = 2,45, il materiale è solubile in acetone, sebbene la degradazione batterica richieda che sia inferiore a 1 [40]. Pertanto, al polimero possono essere aggiunti catalizzatori acidi come il solfato di cellulosa e l'acido citrico incapsulato in rivestimenti protettivi. Dopo l'uso, quando il materiale fa parte di un impianto di compostaggio, questi catalizzatori vengono rilasciati in presenza di umidità, causando la degradazione del materiale [40]. La biodegradazione aerobica dell'acetato di cellulosa è possibile se il grado di sostituzione non è troppo elevato. Nell'ambiente delle acque reflue, l'acetato di cellulosa ha mostrato tassi di degradazione più elevati per gradi di sostituzione (DS) più bassi. Con un DS di 1,7, può degradarsi fino al 70% in 4 settimane, mentre con un DS di 2,5 può superare le 10 settimane. Il CTA, invece, non si è biodegradato in ambiente aerobico, probabilmente a causa della distribuzione dei sostituenti. In effetti, una sola sostituzione per gruppo aggiunge resistenza. Il rayon è un'altra fibra di cellulosa rigenerata derivatizzata la cui degradazione è relativamente più facile rispetto alla cellulosa di cotone a causa della minore cristallinità [41-42].

Dal **punto di vista tecnologico** la lavorazione, i.e. stampaggio iniezione/rotazionale dell'acetato di cellulosa dei suoi derivati e/o compositi ha superato i gap e le limitazioni che erano dei derivati della cellulosa.

Dal punto di vista industriale, sul mercato già sono presenti compounds a base di acetato di cellulosa ottenuti sia a partire da biomassa/legno che da scarti di cellulosa/esteri di cellulosa. Le proprietà tecniche (di tipo reologico idonee per la stampa ad iniezione e/o rotazionale) e prestazionali di tali sistemi sono paragonabili a quelle delle plastiche/polimeri ottenuti da fonti petrolchimiche. Alcuni prodotti ottenuti da compounds di acetato di cellulosa possono essere utilizzati in applicazioni attualmente realizzate con tecnopolimeri come il polimetilmetacrilato (PMMA), l'acrilonitrile butadiene stirene (ABS) e i policarbonati (PC).

Rispetto ad altre tipologie di bio-polimeri, l'acetato di cellulosa polimerico presenta, inoltre, una migliore resistenza meccanica e termica, una maggiore trasparenza e un'eccezionale lavorabilità.

Questo gli consente di poter essere facilmente stampato e quindi progettato per un'ampia gamma di utilizzi finali dei beni di consumo, come oggetti di arredo, contenitori per cosmetici, imballaggi per alimenti, dispositivi elettronici, giocattoli, telefoni cellulari etc.

Tradotto con www.DeepL.com/Translator (versione gratuita)

Oltre all'acetato di cellulosa un altro biopolimero che rientra in tale categoria è il polimero dell'acido lattico, il **PLA**.

Il poli-(acido lattico), **PLA**, è uno dei poliesteri bio-based più promettenti per gli imballaggi alimentari. È un termoplastico biocompatibile con una temperatura di fusione di 175 °C e una temperatura di transizione vetrosa di 60 °C, prodotto come coprodotto della macinazione a umido del mais durante la fermentazione dell'amido di mais. Ha buone proprietà meccaniche, di trasparenza, di facilità di lavorazione e di barriera.

Il PLA è un polimero bio-based molto resistente rispetto agli amidi e alla cellulosa pura. Contenitori per alimenti e non solo, tessuti non tessuti, fibre, materiali per la stampa 3D, pellicole, prodotti stampati e giocattoli possono essere realizzati in PLA. Per lungo tempo, i derivati del PLA sono stati studiati per la realizzazione di dispositivi medici ed ingegneristici [43-46].

Così come descritto per le altre tipologie di polimeri bio-based anche il PLA è un materiale sostenibile dal punto di vista ambientale ed è compostabile [45], ma potrebbe non biodegradarsi se disseminato casualmente nell'ambiente. I legami esteri del PLA sono piuttosto sensibili sia all'idrolisi chimica che alla scissione enzimatica della catena. Possono essere idrolizzati con la lipasi di *Rhizopus delemar*, la proteinasi K di *Tritirachium album* e anche con la depolimerasi del poliuretano poliestere di *Comamonas acidovorans* [47].

I film o i tessuti non tessuti prodotti con PLA sono fragili e hanno una scarsa stabilità termica; la modifica attraverso la copolimerizzazione è un modo per migliorare queste proprietà. Un altro modo è l'utilizzo di additivi come plastificanti, agenti indurenti, cariche rinforzanti e compatibilizzanti. Sono stati studiati diversi additivi per migliorare le proprietà meccaniche e funzionali del PLA [48].

Rispetto ai poliesteri, la degradabilità del PLA è difficile e richiede tempo ed energia. La completa degradazione del PLA può essere effettuata solo in un'operazione su larga scala con temperature

>60 °C. Poiché la temperatura di transizione vetrosa del PLA è vicina ai 60 °C, non può essere degradato al di sotto di questi. Il primo stadio di degradazione del PLA è l'idrolisi dell'acido lattico, che dura circa 2 settimane. Successivamente, avviene la catabolizzazione di questi prodotti idrolizzati in CO₂, acqua e biomassa da parte di una varietà di microrganismi. Grazie alla natura idrofobica del PLA, esso è più resistente all'idrolisi per l'impossibilità di penetrare l'acqua [49]. Tuttavia, è possibile migliorare le proprietà fisiche e la biodegradabilità del PLA impiegando componenti comonomeri di acidi idrossilici o attraverso la racemizzazione degli isomeri *d*- e *l*-. [50]. Una variante per dotare il PLA di queste proprietà è il PLLA con cristallinità del 37%, ottenuto dall'acido *l*-lattico. D'altra parte, il PLA ottenuto con l'acido *d*-lattico è chiamato **PDLA** ed è un polimero amorfo [51]. Le due strutture chimiche del PLLA e del PDLA sono riportate nella Figura 5.

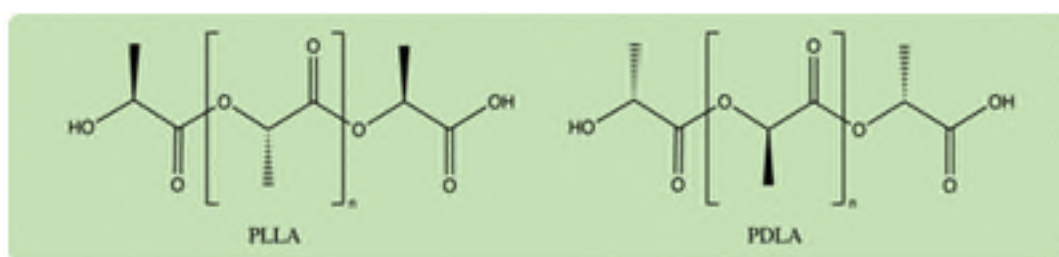


Figura 5: struttura chimica del PLLA e del PDLA

Le differenze chimiche strutturali di questi due prodotti (amorfismo/cristallinità) ne influenzano le temperature di transizione vetrosa e non solo. Il PLLA ha una T_g ~ 63 °C ed ha una degradazione più lenta rispetto al PDLA (con T_g ~ 55 °C) a causa di una temperatura di transizione vetrosa più elevata. Per migliorare la biodegradabilità, proprietà funzionali e ridurre il costo di produzione del PLA, questo può essere miscelato con altri biopolimeri come l'amido [52] e il chitosano, con l'inclusione di altri additivi come i pro-ossidanti (ad esempio, ferro, manganese, cobalto, ecc.). Il PLA può anche essere copolimerizzato con il PCL per migliorarne le proprietà meccaniche a trazione, le proprietà reologiche oltre alla stessa biodegradabilità [53].

Dal **punto di vista tecnologico**, la vasta gamma di prodotti già presenti sul mercato a base PLA, in termini di proprietà reologiche, meccaniche, termiche e di trasparenza, tale polimero (in

formulazione blend/composito etc) può essere considerato tra i materiali adatti ad essere processato con stampa rotazionale per l'ottenimento di prodotti di arredo con specifiche proprietà.

Un altro importante polimero che rientra in tale categoria è il **poli(ε-Caprolattone)**, PCL, non è un biopolimero, ma un poliestere alifatico sintetico biodegradabile ottenuto dalla polimerizzazione ad apertura anulare del caprolattone ((CH₂)₅CO₂). Il punto di fusione del PCL è compreso tra 58 e 60 °C con bassa viscosità [54]. Il PCL è utilizzato in varie forme, come particelle, fibre e film. Il PCL è stato identificato come utile nelle applicazioni biomedicali, soprattutto per la preparazione di dispositivi impiantabili a lungo termine e per le applicazioni di rilascio di farmaci, grazie alla sua degradazione che è ancora più lenta di quella del polilattide. I film di PCL non modificati possiedono basse proprietà barriera per applicazioni commerciali dove viene richiesta tale proprietà, ma l'aggiunta di nanoparticelle o di non rinforzi si è dimostrata un modo eccellente per migliorare le proprietà di stabilità termica, funzionali etc del PCL [55].

Sebbene il PCL non sia prodotto da materie prime rinnovabili, è completamente biodegradabile. Il principale vantaggio del PCL è il suo basso punto di fusione, che lo rende adatto al compostaggio. Il PCL è biodegradabile anche quando viene utilizzato nella produzione di compositi con altri additivi [56].

Come già descritto nel paragrafo relativo al PHA, dal **punto di vista tecnologico** il PCL rientra tra i materiali potenzialmente processabile con stampaggio per l'ottenimento di prodotti di arredo, se utilizzato in miscela/blend con altri polimeri o filler funzionali.

Altri biopolimeri sintetici bio-derivati (bioplastiche)

I polimeri sintetici bio-based, come il bio-PE, il PP, il PET, il PA e il polibutilene tereftalato (PBT), noti anche come bio-plastiche, ottenuti da monomeri bio-derivati come l'amido di mais, la canna da zucchero e altri, sono ampiamente utilizzati, ma dal punto di vista della biodegradabilità sono inerti e non sono diversi dai polimeri a base di petrolio. Questi polimeri sintetici bio-based sono sostenibili dal punto di vista ambientale perché sono bio-derivati ma non sono biodegradabili a fine vita.

L'ottenimento di tali polimeri da fonti rinnovabili, però, consente di ottenere materiali a basso costo e ad alte prestazioni senza incidere nell'uso di petrolio.

Inoltre, la degradabilità di questi biopolimeri può essere migliorata introducendo un componente acido alifatico nelle catene di poliestere aromatico. Tra i vari legami chimici, gli eteri, le ammidi e gli esteri aromatici sono suscettibili di attacco idrolitico. Queste modifiche chimiche portano a una riduzione del peso molecolare dei polimeri e li rendono intermedi solubili in acqua, che li rendono più suscettibili di essere assorbiti dalle membrane biologiche per la biodegradazione. Müller et al. [57] hanno sviluppato i copoliesteri alifatico-aromatici e ne hanno studiato la potenziale degradabilità.

I copoliesteri possono essere sintetizzati mediante copolimerizzazione di società aromatiche come PET, PBT, polipropilene tereftalato (PPT), poli(1,2-propandiilftalato) (PPP) ecc. e società alifatiche come ossimetilene diolo, ossibutilene diolo, ϵ -caprolattone, acido glicolico, acido ossalico ecc. Il tasso di degradazione di questi copolimeri diminuisce con l'aumentare del carattere aromatico, che di conseguenza aumenta il punto di fusione e diminuisce l'accessibilità all'umidità [58].

Per quanto riguarda le bio-plastiche sintetiche, la degradazione è principalmente affidata agli enzimi extracellulari. Dopo la secrezione di questi enzimi extracellulari, inizia la scissione delle catene polimeriche, facilitando la solubilizzazione dell'acqua e l'interazione con il suolo.

La degradazione dei biopolimeri sintetici è spesso di natura abiotica, come quella del polimero PLA, idrolizzato in condizioni naturali mediante un processo non enzimatico, come discusso nella sezione precedente. La degradazione della plastica sintetica bio-based è un processo lento che coinvolge diversi fattori ambientali come luce, calore, umidità, attacchi chimici e biologici, che possono provocare cambiamenti fisici e chimici nei polimeri, portando alla degradazione della catena molecolare. L'irraggiamento, la degradazione termica e l'idrolisi chimica potrebbero essere alcuni degli effetti non biotici (abiotici) da considerare [59-60].

Per questo tipo di polimeri, la degradazione da raggi UV è più comune e più rapida con l'irradiazione da raggi UVA e UVB. Mentre i raggi UV portano alla degradazione diretta, la radiazione visibile (400-700 nm) ad alta temperatura (100 °C) è responsabile della degradazione termica e la radiazione infrarossa (760-2500 nm) è responsabile dell'ossidazione termica [61-63]. I meccanismi di fotodegradazione possono essere molteplici e agire su un determinato polimero. La ionizzazione UV

e la formazione di radicali possono avviare la reazione, ma le reazioni successive sono simili alla degradazione termica [63]. Il polimero va incontro a scissione della catena, reticolazione e ossidazione secondaria. Tuttavia, l'ossigeno elettronicamente eccitato induce la degradazione per ossidazione diretta, come si può osservare nelle poliolefine il cui idrogeno allilico subisce la scissione della catena e termina con la formazione di gruppi chetonici terminali. I polimeri cambiano le loro proprietà fisiche e ottiche, nonché il peso molecolare, la duttilità, l'infragilimento, lo sfarinamento, la fessurazione e i cambiamenti di colore quando si fotodegradano [64].

Come già descritto nel paragrafo relativo al PHA e PCL, dal **punto di vista tecnologico** tali bioplastiche rientrano a pieno tra i materiali potenzialmente processabile con stampaggio ad iniezione e/o rotazionale per l'ottenimento di prodotti di arredo, in quanto le loro proprietà chemoreologiche e finali sono confrontabili con gli equivalenti di origine petrolchimica.

Produttori principali dei polimeri bio-based

POLIMERI DA AMIDO

Novamont (I)	Mater-Bi
Biotec (D)	Bioplast
Biop (NL)	Biopar
Rodenburg (D)	Solanyl
Végéplast (F)	Végémat
Plantic (AU)	Plantic
Cardia Bioplastics (AU)	Cardia compostable

DERIVATI DELLA CELLULOSA, PCL

Acetato di cellulosa	GibaPlast
Propionato di cellulosa	GibaPlast
Aceto butirrato di cellulosa	GibaPlast
PCL-CAPA Series	Solvay

PLA

NatureWorks LLC	Ingeo
Mitsui	Lacea
Hisun Biomaterials	Revoda
Futero	Futero pla
Unitika	Terramac
Teijin	Biofront
Pyramid Bioplastics	Pyramid
Synbra (captive use)	

PHA

Telles (Metabolix)	Mirel
Meredian (tecnologia P&G) (USA)	
PHB Industrial (BR)	Biocycle
Biomer (D)	Biomer
BioMatera (CDN)	BioMatera PHA
Kaneka (J)	PHBHx
Mitsubishi Gas Chemical	BioGreen
Tianan Biologic Material (RCH)	Enmat
DSM-Tianjin Green Bioscience	
Shenzen Ecomann Biotechnology Co	EM

POLIESTERI DA MONOMERO BIO-BASED

TIPO DI POLIMERO	MARCHIO	PRODUTTORE
Polibutilentereftalato	Vari	
Politrimetilentereftalato, PTT	Biomax, Sorona	DuPont
Polibutilen succinato, PBS	Bionolle 1000	Showa Denko
Polibutilen succinato, PBS	Bicosafe	Xinfu
Polibutilen succinato, colattato, PBS	GSPla	Mitsubishi Chemicals
Polibutilen succinato adipato, PBSA	Bionolle 3000	Showa Denko
Polibutilen succinato tereftalato, PBST	Biomax	DuPont
Polietilenadipato tereftalato	Ecoflex	BASF

3. Bibliografia

1. Crawford, R.J.; Kearns, M. P. Practical Guide to Rotational Moulding, 2nd edition, RAPRA Technology, Shawbury, Shrewsbury, UK 2012.
2. Nugent, P. Rotational Molding: A Practical Guide., www.paulnugent.com 2001
3. Carvani, M.; Mondini, F.; Romboli, E. Rotational Moulding: Theory & Practice., Association of Rotational Moulders Australasia 2006
4. Beall, G.L. Rotational Molding – Design, Materials, Tooling and Processing 1998, Munich: Hanser. 245.
5. Beall, G. A Designer's Guide to Rotationally Molding, SPE RETEC 1999, Cleveland, Ohio, USA.
6. Dodge, P.T. Rotational Molding – The Basic Process 1995, The Association of Rotational Molders: Chicago, Illinois. 14.
7. Crawford, R.J. and Throne, J.L. Rotational Molding Technology 2002, William Andrew Publishing (now Elsevier).
8. Crawford, R.J. Rotational Moulding of Plastics 1996, 2nd edition, Research Studies Press, UK.
9. De Filippi, A. M. Fabbricazione di componenti in materiali polimerici 2004, Hoepli.
10. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. Sci. Adv. 2017, 3 (7), 25– 29.
11. Mohee, R.; Unmar, G. Determining Biodegradability of Plastic Materials under Controlled and Natural Composting Environments. Waste Manag. 2007, 27 (11), 1486– 1493.
12. Webb, H. K.; Arnott, J.; Crawford, R. J.; Ivanova, E. P. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(Ethylene Terephthalate). MDPI Polymers 2013, 5 (1), 1– 18.
13. Gewert, B.; Plassmann, M. M.; Macleod, M. Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment. Environ. Sci. Process. Impacts 2015, 17 (9), 1513– 1521.
14. Deanin, R. D. Additives in Plastics. Environ. Health Perspect. 1975, 11 (6), 35– 39.
15. Wojtowicz, A. Biodegradability and Compostability of Biopolymers. In Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries; Janssen, L. P. B. M., Moscicki, L., Eds.; Weinheim, Germany, 2010; 55– 76.
16. Qi, X.; Ren, Y.; Wang, X. New Advances in the Biodegradation of Poly(Lactic) Acid. Int. Biodeterior. Biodegrad. 2017, 117, 215– 223.
17. Shin, P. K.; Kirn, M. H.; Kim, J. M. Biodegradability of Degradable Plastics Exposed to Anaerobic Digested Sludge and Simulated Landfill Conditions. J. Environ. Polym. Degrad. 1997, 5 (1), 33– 39.

18. Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *MDPI Mater.* 2009, 2 (2), 307– 344.
19. Puls, J.; Wilson, S. A.; Hölter, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *J. Polym. Environ.* 2011, 19 (1), 152– 165.
20. Goldberg, D. A Review of the Biodegradability and Utility of Poly(Caprolactone). *J. Environ. Polym. Degrad.* 1995, 3 (2), 61– 67,
21. Emadian, S. M.; Onay, T. T.; Demirel, B. Biodegradation of Bioplastics in Natural Environments. *Waste Manag.* 2017, 59, 526– 536.
22. Luo, Y.; Lin, Z.; Guo, G. Biodegradation Assessment of Poly (Lactic Acid) Filled with Functionalized Titania Nanoparticles (PLA/TiO₂) under Compost Conditions. *Nanoscale Res. Lett.* 2019, 14 (56), 1– 10.
23. Song, J. H.; Murphy, R. J.; Narayan, R.; Davies, G. B. H. Biodegradable and Compostable Alternatives to Conventional Plastics. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 2009, 364 (1526), 2127– 2139.
24. Wynkoop, M. Commercial Composting, “Green-Washing” and Eco Labels; Petaluma, CA, 2017.
25. Cole, M.; Lindeque, P.; Fileman, E.; Halsband, C.; Goodhead, R.; Moger, J.; Galloway, T. S. Microplastic Ingestion by Zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 (12), 6646– 6655.
26. Raddadi, N.; Fava, F. Biodegradation of Oil-Based Plastics in the Environment: Existing Knowledge and Needs of Research and Innovation. *Sci. Total Environ.* 2019, 679, 148– 158.
27. L. Santana, Á.; Angela, A.; Meireles, M. New Starches Are the Trend for Industry Applications: A Review. *Food Public Heal.* 2014, 4 (5), 229– 241.
28. Shokri, J.; Additional, K. A. Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries. In *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications to 2016*, 47– 64.
29. Mattar, H.; Baz, Z.; Saleh, A.; Shalaby, A. S. A.; Azzazy, A. E.; Salah, H. Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications. *Water, Energy, Food Environ. J.* 2020, 3 (November), 1– 15.
30. Felgueiras, C.; Azoia, N. G.; Gonçalves, C.; Gama, M.; Dourado, F. Trends on the Cellulose-Based Textiles: Raw Materials and Technologies. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021, 9 (March), 1– 20.
31. Siracusa, V. Microbial Degradation of Synthetic Biopolymers Waste. *MDPI Polym.* 2019, 11 (6), 1– 18.
32. Visakh, P. M. Polyhydroxyalkanoates (PHAs), Their Blends, Composites and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities. *RSC Green Chem.* 2015, 30 (1), 1– 17.

33. Suzuki, M.; Tachibana, Y.; Kasuya, K. *ichi Biodegradability of Poly(3-Hydroxyalkanoate) and Poly(ϵ -Caprolactone) via Biological Carbon Cycles in Marine Environments.* Nat. Polym. J. 2021, 53 (1), 47– 66.
34. Meereboer, K. W.; Misra, M.; Mohanty, A. K. *Review of Recent Advances in the Biodegradability of Polyhydroxyalkanoate (PHA) Bioplastics and Their Composites.* Green Chem. 2020, 22 (17), 5519– 5558.
35. Leja, K.; Lewandowicz, G. *Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - A Review.* Po. J. Environ. Stud. 2010, 19 (2), 255– 266.
36. De Lima, J. A.; Felisberti, M. I. *Poly(Hydroxybutyrate) and Epichlorohydrin Elastomers Blends: Phase Behavior and Morphology.* Eur. Polym. J. 2006, 42 (3), 602– 614.
37. Fischer, S.; Thummler, K.; Volkert, B.; Hettrich, K.; Schmidt, I.; Fischer, K. *Properties and Applications of Cellulose Acetate.* Macromol. Symp. 2008, 262, 89– 96.
38. Puls, J.; Wilson, S. A.; Hölter, D. *Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review.* J. Polym. Environ. 2011, 19 (1), 152– 165.
39. Cowie, J. M. G.; Ranso, R. J. *The Dissolution and Stability of Cellulose Triacetate in Acetone.* Die Makromol. Chemie 1971, 143, 105– 114.
40. Robertson, R. M.; Thomas, W. C.; Suthar, J. N.; Brown, D. M. *Accelerated Degradation of Cellulose Acetate Cigarette Filters Using Controlled-Release Acid Catalysis.* Green Chem. 2012, 14 (8), 2266– 2272.
41. de Gruijl, F. R.; van der Leun, J. C. *Environment and Health: 3. Ozone Depletion and Ultraviolet Radiation.* CMAJ. 2000, 163 (7), 851– 855.
42. Park, C. H.; Kang, Y. K.; Im, S. S. *Biodegradability of Cellulose Fabrics.* J. Appl. Polym. Sci. 2004, 94 (1), 248– 253.
43. Arrieta, M. P.; Fortunati, E.; Dominici, F.; López, J.; Kenny, J. M. *Bionanocomposite Films Based on Plasticized PLA-PHB/Cellulose Nanocrystal Blends.* Carbohydr. Polym. 2015, 121, 265– 275.
44. Rastogi, V. K.; Samyn, P.; Resources, N. *Bio-Based Coatings for Paper Applications.* 2015, 5, 887– 930.
45. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. *Poly(Lactic Acid)–Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life.* Adv. Drug Delivery Rev. 2016, 107, 333– 366.
46. DeStefano, V.; Khan, S.; Tabada, A. *Applications of PLA in Modern Medicine.* Eng. Regen. 2020, 1, 76– 87.
47. Kim, J. M.; Jeon, C. O. *Isolation and Characterization of a New Benzene, Toluene, and Ethylbenzene Degrading Bacterium, Acinetobacter Sp. B113.* Curr. Microbiol. 2009, 58 (1), 70– 75.

-
48. Hassan, E.; Wei, Y.; Jiao, H.; Muhuo, Y. Dynamic Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly(Lactic Acid) and Poly(Butylene Succinate) Blends Composites. *J. Fiber Bioeng. Inf.* 2013, 6 (1), 85– 94.
49. Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *MDPI Mater.* 2009, 2 (2), 307– 344.
50. Briassoulis, D. An Overview on the Mechanical Behaviour of Biodegradable Agricultural Films. *J. Polym. Environ.* 2004, 12 (2), 65– 81.
51. Vert, M. Polymères de Fermentation. Les Poly(Acide Lactique)s et Leurs Précurseurs, Les Acides Lactiques. *Actual. Chim.* 2002, (11), 79– 82.
52. Wojtowicz, A. Biodegradability and Compostability of Biopolymers. In *Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries*; Janssen, L. P. B. M., Moscicki, L., Eds.; Weinheim, Germany, 2010; 55– 76.
53. Matta, A. K.; Rao, R. U.; Suman, K. N. S.; Rambabu, V. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Mater. Sci.* 2014, 6 (Icmpe), 1266– 1270.
54. Bartnikowski, M.; Dargaville, T. R.; Ivanovski, S.; Hutmacher, D. W. Degradation Mechanisms of Polycaprolactone in the Context of Chemistry, Geometry and Environment. *Prog. Polym. Sci.* 2019, 96, 1– 20.
55. Benhacine, F.; Ouargli, A.; Hadj-Hamou, A. S. Preparation and Characterization of Novel Food Packaging Materials Based on Biodegradable PCL/Ag-Kaolinite Nanocomposites with Controlled Release Properties. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 2019, 58 (3), 328– 340.
56. Rutkowska, M.; Krasowska, K.; Heimowska, A.; Śmiechowska, M.; Janik, H. The Influence of Different Processing Additives on Biodegradation of Poly(ϵ -Caprolactone). *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 2000, 9 (4), 221– 227.
57. Müller, R. J.; Kleeberg, I.; Deckwer, W. D. Biodegradation of Polyesters Containing Aromatic Constituents. *J. Biotechnol.* 2001, 86 (2), 87– 95.
58. Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *MDPI Mater.* 2009, 2 (2), 307– 344.
59. Rånby, B. Photodegradation and Photo-Oxidation of Synthetic Polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1989, 15 (C), 237– 247.
60. Gardette, M.; Perthue, A.; Gardette, J. L.; Janecska, T.; Földes, E.; Pukánszky, B.; Therias, S. Photo- and Thermal-Oxidation of Polyethylene: Comparison of Mechanisms and Influence of Unsaturation Content. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98 (11), 2383– 2390.
61. Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N. S.; Fontan, E. Photooxidative and Thermal Degradation of Polyethylenes: Interrelationship by Chemiluminescence, Thermal Gravimetric Analysis and FTIR Data. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2002, 147 (3), 213– 224.



-
62. George, G. A.; Celina, M.; Vassallo, A. M.; Cole-Clarke, P. A. Real-Time Analysis of the Thermal Oxidation of Polyolefins by FT-IR Emission. *Polym. Degrad. Stab.* 1995, 48 (2), 199–210.
63. Rugg, F. M.; Smith, J. J.; Bacon, R. C. Infrared Spectrophotometric Studies on Polyethylene. II. Oxidation. *J. Polym. Sci.* 1954, 13 (72), 535– 547.
64. Pathak, V. M.; Navneet. Review on the Current Status of Polymer Degradation: A Microbial Approach. *Bioresour. Bioprocess.* 2017, 4 (1).

LABEC DESIGN S.R.L.
Via Caserta, 18
84091 Battipaglia (SA)
P. IVA 05809270654

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Emanuele', is written over the company name and address.