

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Biomedica



Tesi di laurea magistrale

UTILIZZO DI BIOPLASTICHE IN AMBITO OSPEDALIERO

Relatore:
Prof. Umberto Lucia

Candidato:
Chiara Serra

Correlatore:
Giulia Grisolia

Anno accademico: 2021/2022

SOMMARIO

1. Introduzione.....	3
2. La plastica in ambito ospedaliero: analisi di uso e di rifiuti plastici in ambito clinico.....	5
3. Lo smaltimento della plastica in ambiente sanitario	
3.1 normativa.....	7
3.2 procedure.....	10
3.3 tecnologie.....	13
4. Dalla riduzione termica della plastica all'energia termica ed elettrica in ambito ospedaliero.....	19
5. Le bioplastiche e il loro ruolo sulla riduzione dell'impatto ambientale degli ospedali.....	27
6. Lo smaltimento delle bioplastiche rispetto alla plastica tradizionale.....	35
7. Batteri e cianobatteri per bioraffinerie dedicate al settore sanitario.....	43
8. Impianti e soluzioni attuali nel mondo e progettazione impiantistica per una bioplastica a km 0 in ambito ospedaliero.....	49
9. Conclusioni.....	53

1.INTRODUZIONE

La produzione di plastiche sintetiche rappresenta uno dei campi maggiormente in espansione nell'industria globale. Nello specifico, l'inizio della produzione su larga scala della plastica risale al 1950 [1] e deve il suo successo alle numerose proprietà che la rendono un materiale superiore rispetto ad altri in diverse applicazioni. A partire dagli anni 60' si registra un vero e proprio boom della plastica, che diventa un materiale molto presente nella vita di tutti i giorni, domestica e industriale, a partire dall'usa e getta, ai telai dei macchinari fino ad arrivare a pezzi di arredamento e ad accessori quotidiani di vario tipo.[2]

Tuttavia la produzione della plastica ha un impatto ambientale considerevole e lo smaltimento completo di questo materiale richiede decenni o addirittura secoli. [3]

I numeri registrati da allora in modo quasi costante sino al 2015, viaggiano sui 300 milioni di tonnellate annue (PlasticsEurope 2017); nel 2018, in Italia, i rifiuti sanitari sono stati pari a circa 180mila tonnellate. Si stima comunque che nei prossimi vent'anni la produzione della plastica si duplicherà e addirittura nel 2050 sarà quattro volte quella attuale (Ellen MacArthur Foundation 2016). Attualmente quasi l'80% della plastica totale globale è prodotta a partire da componenti petrolchimici come nel caso delle plastiche più utilizzate quali il polivinilcloruro (PVC), polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS) e polietilene tereftalato (PET); il packaging occupa approssimativamente il 40% del mercato della plastica e una gran parte è destinata proprio al monouso.

La maggior parte dei rifiuti (il 78% del totale) sono pericolosi a rischio infettivo, e provengono principalmente da strutture ospedaliere pubbliche, soprattutto di medio-grandi dimensioni (a partire da 150 posti letto). In base ai risultati dell'analisi realizzata da Ecocerved, la società consorziale della Camere di commercio che opera nel campo dei sistemi informativi per l'ambiente, le regioni in cui si generano le quantità più ingenti di rifiuti sanitari sono la Lombardia con quasi 34mila tonnellate, il Lazio con 25mila tonnellate e l'Emilia Romagna con 16mila tonnellate. [4]

In America si stima che ogni anno i rifiuti medico-ospedalieri raggiungano oltre 2 milioni e mezzo di tonnellate. [5]

Lo scoppio imprevisto della pandemia per COVID-19 non ha fatto altro che aggravare la situazione, aggiungendo tonnellate di rifiuti plastici medici. Questa situazione di emergenza ha visto un drammatico aumento della domanda di dispositivi per la protezione individuale, come mascherine, occhiali protettivi, scudi visivi, copriscarpe etc e tutti realizzati in plastiche tra cui PET, policarbonato (PC), polietilene a bassa densità (LDPE) etc. Persino i respiratori, di cui si è fatto largo uso per far fronte ai sintomi del virus, contengono fibre non intrecciate di polipropilene. A Wuhan, quando è stato registrato per la prima volta il virus, i rifiuti medici sono aumentati drammaticamente da 4 tonnellate al giorno (ton/day) a ben 240 ton/day; questo perché alle usuali sorgenti di rifiuti medici come ospedali, ambulatori e altri tipi di strutture sanitarie si sono aggiunte le strutture/case di quarantena. Inoltre, le discariche, gli inceneritori e le autoclavi normalmente utilizzate per trattare i rifiuti in periodo pre-pandemico, sono state affiancate da inceneritori per rifiuti solidi municipali e forni industriali che hanno cercato di sopprimere al sovraccarico di rifiuti correlato alla pandemia.

I livelli di contaminazione da diossina, furani e policlorobifenili, nonché da ftalati (usati come plasticizzanti), in gran parte attribuibili ai processi di manifattura e pirolisi dei rifiuti plastici, hanno raggiunto dei livelli tali da porre a rischio su larga scala e a lungo termine la salute pubblica.[6]

Gli inceneritori per rifiuti medico-ospedalieri rappresentano una delle sorgenti maggiori di diossina. In aggiunta le plastiche a base di PVC, difficile da smaltire con le classiche tecniche di incenerimento a causa dell'elevata concentrazione di cloruro, trovano largo utilizzo in ambito sanitario.

L'European Union Scientific Committee for Food stima che il limite tollerabile di diossina per l'uomo sia di 14pg/kg, rendendo questa sostanza paragonabile a un veleno. [7]

Studi su animali hanno mostrato, tra gli effetti di una particolare diossina, la 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), una modifica dell'endotelio nei reni, nel cuore e nell'aorta causata dal superossido. Il superossido è una forma anionica dell'ossigeno che causa un danno all'endotelio e porta a una disfunzione cellulare, con conseguente rischio di ipertensione, ictus, aumento della pressione sistemica arteriosa e malattie alle arterie coronarie. [8]

La diossina è inoltre estremamente resistente anche nei tessuti umani, dove sopravvive dai 5 ai 10 anni. Una gamma di tali tossine è stata riscontrata, nella popolazione di America e Canada, nel grasso, nel sangue, nel latte materno e la provenienza va imputata prevalentemente agli alimenti di origine animale. [9]

Inoltre bisogna tener conto che non tutte le patologie causate da questi composti possono essere curate o trattate efficacemente.

Appare chiaro che una soluzione ottimale consisterebbe proprio nel sostituire tali materiali sintetici con altri a minor impatto ambientale, sia dal punto di vista della produzione che dello smaltimento, e dotati della stessa efficienza.

2. LA PLASTICA IN AMBITO OSPEDALIERO

Come detto sopra, sin dagli anni 60' la plastica è stata impiegata per la produzione di una vasta gamma di prodotti e strumenti e l'ambito sanitario è uno di quelli in cui è più presente in assoluto.

L'esteso utilizzo di questo materiale deriva dal fatto che risulta particolarmente adatto al mono-utilizzo (usa e getta), impedisce la contaminazione e la trasmissione di germi, infezioni e batteri. Alcuni esempi di dispositivi medici mono-uso sono i guanti utilizzati per le visite o per gli interventi, le siringhe sterili, sacche per il sangue ma anche tubi, cateteri, alcuni tipi di provette e tanti altri strumenti come apparecchi per la misurazione della pressione e camici medici mono-uso, che ogni giorno vengono impiegati da medici, infermieri e operatori socio-sanitari in strutture ospedaliere e ambulatori.

Inoltre, i materiali tradizionali come vetro, ceramica e metallo richiedono tecnologie di sterilizzazione come vaporizzazione o autoclave mentre le plastiche si prestano a nuove metodiche come la sterilizzazione a raggi gamma.

I polimeri più utilizzati per applicazioni mediche sono:

1. Polivinilcloruro(PVC)
2. Polietilene (PE)
3. Polistirene (PS)
4. Polipropilene (PP)
5. Policarbonato (PC)
6. Polietilene tereftalato (PET)
7. Poliammide (PA)
8. Poliuretano (PU)
9. acrilonitrile butadiene stirene (ABS)

Il PC è molto utilizzato per la sua biocompatibilità e proprietà meccaniche in siringhe, tubi, stents, etc. Suture in PP sono comunemente usate in chirurgia cardiotoracica. Il PVC semi-rigido è impiegato in camere di gocciolamento (flebo), vasche di raccolta termoformate, imballaggio in blister etc. Il PVC flessibile altamente plasticizzato è usato per mascherine di protezione, sacche per farmaci, soluzioni renali/peritoneali, bypass cardiopolmonari e circuiti di circolazione extracorporea (ECMO).

La plastica monouso è un'opzione molto attraente per gli ospedali, anche sotto un altro punto di vista: costa poco, è durevole e si butta facilmente. E ogni nuovo contenitore o copertura di plastica garantisce un ambiente di nuovo sterile. Tutti questi fattori la rendono particolarmente adatta all'utilizzo in questo settore.

Durante una procedura cardio-chirurgica viene prodotta una media di quasi 13 kg di rifiuti medici, inclusi 6.8 kg di rifiuti composti principalmente di PVC e policarbonato. Questo rende le sale operatorie una fonte considerevole di rifiuti medici, senza che siano in atto degli standard che controllino il fenomeno e incentivino il riutilizzo o il riciclaggio.[10]

Questo nuovo regime ha aumentato esponenzialmente l'output delle strutture ospedaliere in termini di rifiuti, tanto che sempre più si è sentito parlare di "factories of medical garbage". [11]

Nelle Valutazioni quali-quantitative sulla produzione e gestione dei rifiuti speciali sanitari, riportate sul Rapporto Tecnico del 2008 svolto dall'APAT (ente per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici), la determinazione dei fattori di produzione dei rifiuti per struttura sanitaria è effettuata in base ai due seguenti parametri:

- ⇒ quantità giornaliera di rifiuti per posto letto utilizzato, espressa in kg/posto letto * giorno;

⇒ quantità di rifiuti per giornata di degenza, espressa in kg/paziente * giorno;

Per quanto riguarda la determinazione dei fattori di produzione dei rifiuti speciali riferita al numero dei posti letto utilizzati nella struttura sanitaria e del numero delle giornate di degenza, bisogna tener presente che da una parte vi sono i posti letto per degenza ordinaria, in cui il degente ricoverato è presente per tutto l'arco delle 24 ore, e dall'altra vi sono i posti letto in day hospital, in cui il degente è presente solo per il tempo strettamente necessario per la somministrazione della terapia (dialisi o terapia oncologica, della durata di circa 4-8 ore) o per l'effettuazione di piccoli interventi chirurgici. Vista l'impossibilità di poter attribuire separatamente una percentuale della produzione dei rifiuti alla degenza ordinaria e alla degenza in day hospital, in quanto non si dispone di dati rilevati in campo, i fattori di produzione sono stati ottenuti dividendo la produzione stessa per la somma dei posti letto in degenza ordinaria e in day hospital, con l'assunzione che in una stessa struttura sanitaria la produzione dei rifiuti per paziente o per giornata di degenza sia quali-quantitativamente la stessa sia in regime ordinario che in regime di day hospital.

A livello territoriale vi è una netta differenza tra la produzione specifica di rifiuti per posto letto e giornata di degenza nelle tre macroaree italiane, infatti i valori del Nord e del Sud sono rispettivamente circa 1,5 e 0,5 volte la produzione specifica media nazionale, mentre quella del Centro Italia è all'incirca simile a quella media nazionale. [12]

E' emerso che tra il 2001 e il 2004 le regioni maggiormente produttrici di rifiuti sono state Lombardia, Lazio, Emilia Romagna, Veneto e Piemonte, che producono oltre il 50% del totale. Inoltre, le regioni del Nord Italia producono oltre il 50% dei rifiuti sanitari totali.

La produzione media pro-capite annua di rifiuti sanitari totali, riferita alla popolazione residente nazionale, nel periodo 2001-2004 risulta stabile su un quantitativo all'incirca di 2,3-2,5 kg/abitante*anno. Esistono delle differenze nei valori a livello regionale, con valori più elevati nelle regioni del Nord Italia e valori più bassi nelle regioni del Sud.

3.Lo smaltimento della plastica in ambiente sanitario

3.1 Normativa

La gestione dei rifiuti sanitari è tuttora disciplinata dal DPR n. 254 del 15 luglio 2003, “Regolamento recante disciplina della gestione dei rifiuti sanitari a norma dell’art. 24 della legge 31 luglio 2002, n. 179”. [13]

Per “rifiuti sanitari” si intendono quei rifiuti, indicati a titolo esemplificativo negli Allegati I e II del DPR 254, derivanti dalle strutture pubbliche e private, che svolgono attività medica e veterinaria, di prevenzione, diagnosi, cura, riabilitazione e ricerca. Non rientrano nella categoria dei rifiuti sanitari: i microrganismi geneticamente modificati di cui al D.Lgs n. 206 del 12 aprile 2001; i materiali normati dal Regolamento CE n. 1774/2002, recante norme relative ai sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano, quali le carcasse degli animali da esperimento, le carcasse intere e le parti anatomiche, provenienti dalle attività diagnostiche degli Istituti Zooprofilattici Sperimentali delle Facoltà di Medicina Veterinaria ed Agraria e degli Istituti Scientifici di ricerca, ad eccezione dei piccoli animali da esperimento e relativi tessuti e parti anatomiche, provenienti da strutture pubbliche e private, che svolgono attività medica e veterinaria di prevenzione, diagnosi, cura, riabilitazione e ricerca;

Va sottolineato che le tipologie di rifiuti classificate come rifiuti sanitari dalla normativa vigente, vengono prodotte oltre che dalle strutture che esercitano professionalmente attività sanitaria, anche da aziende appartenenti ad altri settori produttivi, di servizio e della Pubblica Amministrazione, che dispongono di alcuni locali adibiti ad attività mediche ed infermieristiche per controlli sanitari o per prestazioni di pronto soccorso, di medicina del lavoro, etc.

Nel capo I del regolamento (Disposizioni generali, art.1) è prescritto che le autorità competenti e le strutture sanitarie adottino iniziative dirette per favorire la prevenzione e la riduzione della produzione di rifiuti. I rifiuti sanitari devono essere gestiti in modo da diminuirne la pericolosità, da favorirne il reimpiego, il riciclaggio e il recupero e da ottimizzare la raccolta, il trasporto e lo smaltimento. Questi obiettivi devono essere portati avanti incentivando operazioni di organizzazione di corsi di formazione del personale delle strutture sanitarie per una corretta gestione dei rifiuti sanitari, di utilizzo preferenziale, ove possibile, di plastiche non clorurate e prodotti a minor contenuto di sostanze pericolose e di adozione di tecnologie di trattamento dei rifiuti sanitari volte a favorire il recupero di materia ed energia.

Nell’articolo 2, comma 1, sono riportate le tipologie di rifiuti sanitari e loro classificazione.

La maggior parte dei rifiuti plastici ospedalieri rientrano nella classe dei rifiuti a rischio infettivo (lettera d), individuati dalle voci CER 18.01.03 e 18.02.02, sono definiti a regime giuridico come pericolosi a rischio infettivo e includono, con particolare riferimento a dispositivi a base di plastiche:

- Deflussori
- Cannule e drenaggi
- Cateteri (vescicali, venosi, arteriosi per drenaggi pleurici, etc.), raccordi, sonde
- Circuiti per circolazione extracorporea
- Cuvette monouso per prelievo biotico endometriale
- Guanti monouso
- Materiale monouso: pipette, provette, occhiali, calzari, soprascarpe
- Sacche (per trasfusioni, urina stomia, nutrizione parenterale)
- Speculum auricolare monouso
- Sondini (nasografici per broncoaspirazione, per ossigenoterapia, ecc.)
- Sonde rettali e gastriche
- Set di infusione

- Speculum vaginale
- Contenitori vuoti

Il codice CER riporta la classe 18, come definito nell'elenco dei rifiuti istituito dalla Decisione della Commissione 2000/532/CE del 3 maggio 2000, e riferisce a questo codice i "Rifiuti prodotti dal settore sanitario e veterinario o da attività di ricerca collegate (tranne i rifiuti di cucina e di ristorazione che non derivino direttamente da trattamento terapeutico)".

Per quanto riguarda, invece, i rifiuti definiti giuridicamente assimilati agli urbani, se conformi alle caratteristiche dell'articolo 5, questi rientrano in classe 4: Contenitori vuoti, in base al materiale costitutivo dell'imballaggio (codice CER della categoria 1501: 150101 - 150102 - 150103 - 150104 - 150105 - 150106 - 150107 - 150109), che include contenitori vuoti di farmaci, di prodotti ad azione disinfettante, di vaccini ad antigene spento, di alimenti e di bevande e di soluzioni per infusione.

Il decreto stabilisce all'Art 4, che le Regioni devono istituire dei sistemi di monitoraggio e di analisi dei costi e della congruità degli stessi relativamente alla gestione ed allo smaltimento dei rifiuti sanitari e devono trasmettere annualmente, al fine della loro elaborazione, i dati risultanti da dette attività all'Osservatorio Nazionale sui Rifiuti, che a sua volta li deve trasmettere al Ministero dell'Ambiente e Territorio e al Ministero della Salute.

L'Art.5 sancisce che, al fine di ridurre i quantitativi di rifiuti avviati allo smaltimento, deve essere incentivato il recupero di materia da un certo numero di tipologie di rifiuti sanitari, tra cui rifiuti di imballaggi in plastica (non pericolosi) e che i Comuni possono stipulare, a questi fini, convenzioni con le strutture sanitarie.

In accordo con gli standard i rifiuti pericolosi devono essere inceneriti o sterilizzati prima di essere scaricati negli appositi contenitori municipali.

Per i rifiuti sanitari l'operazione di smaltimento maggiormente adottata è la D10 (Allegato D), che consiste nell'incenerimento in impianti dedicati e/o in inceneritori per rifiuti solidi urbani, con o senza recupero energetico.

Nel rapporto tecnico emanato dall'APAT (Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici) nel 2008 è stata effettuata una valutazione dei costi di gestione dei rifiuti sostenuti dal Servizio Sanitario Nazionale, mediante l'impiego dei dati relativi ai rifiuti prodotti dalle ASL e dalle Aziende Ospedaliere e dei costi dichiarati dalle stesse come "Smaltimento dei rifiuti" nel capitolo di spesa B0660 dei Bilanci Consuntivi, disponibili anche sul sito web del Ministero della Salute.

Le tariffe generalmente applicate dai gestori operanti nel settore dello smaltimento dei rifiuti per le tipologie di rifiuti prodotte in maggiore quantità, e che, quindi, risultano avere un mercato più vasto, sono in genere le seguenti:

- rifiuti sanitari pericolosi a rischio infettivo: 0,60-1,20 euro/kg;
- medicinali scaduti: 0,90-1,10 euro/kg;
- soluzioni fissative e di sviluppo stampa: 0,40-0,50 euro/kg;
- sostanze chimiche di laboratorio: 0,30-0,50 euro/kg;
- altre sostanze chimiche pericolose: 0,90-1,00 euro/kg;

Per le altre tipologie di rifiuti pericolosi e non pericolosi le tariffe applicate possono risultare diverse da zona a zona del Paese. [12]

Nel regolamento (UE) 2021/522 del parlamento europeo e del consiglio del 24 marzo 2021, che istituisce un programma d'azione dell'Unione in materia di salute per il periodo 2021-2027 («programma UE per la salute») (EU4Health), al capo I (disposizioni generali) individua tra gli obiettivi specifici il miglioramento dei dispositivi medici, incoraggiando catene di produzione e di fornitura sostenibili e l'innovazione nell'Unione e, al contempo, il sostegno all'uso prudente ed efficiente dei medicinali e dispositivi medici e alla produzione e smaltimento rispettosi dell'ambiente. Ai fini di prevenire la produzione di rifiuti derivanti da prodotti di plastica monouso e di quella dei materiali di origine fossile, di prevenire l'abbandono e di favorire la loro raccolta differenziata e il relativo riciclaggio di materia, di facilitare e promuovere l'utilizzo di beni di consumo ecocompatibili coerentemente con gli obiettivi indicati nella comunicazione della Commissione europea "Strategia europea per la plastica nell'economia circolare", COM(2018) 28 definitivo, l'Art. 226-quater (Plastiche monouso) invita i produttori, su base volontaria e in via sperimentale dal 1° gennaio 2019 fino al 31 dicembre 2023, all'utilizzo di biopolimeri, con particolare attenzione alle fonti di approvvigionamento nazionale. Si consiglia di elaborare di standard pone qualitativi per la:

- 1) determinazione delle caratteristiche qualitative delle materie prime e degli additivi impiegabili in fase di produzione;
- 2) determinazione delle prestazioni minime del prodotto durante le fasi di impiego, compreso il trasporto, lo stoccaggio e l'utilizzo;
- 3) sviluppo di tecnologie innovative per il riciclo dei prodotti in plastica monouso;
- 4) informazione sui sistemi di restituzione dei prodotti in plastica monouso usati da parte del consumatore;

Al fine di rafforzare la prevenzione e facilitare l'utilizzo efficiente delle risorse durante l'intero ciclo di vita, comprese le fasi di riutilizzo, riciclaggio e recupero dei rifiuti, secondo Articolo 178-bis (Responsabilità estesa del produttore) possono essere adottate modalità e criteri di introduzione della responsabilità estesa del produttore del prodotto, inteso come qualsiasi persona fisica o giuridica che professionalmente sviluppi, fabbrichi, trasformi, tratti, venda o importi prodotti, nell'organizzazione del sistema di gestione dei rifiuti e nell'accettazione dei prodotti restituiti e dei rifiuti che restano dopo il loro utilizzo. I criteri adottati pongono l'attenzione su:

- a. gestione dei rifiuti e della relativa responsabilità finanziaria dei produttori del prodotto;
- b. pubblicizzazione delle informazioni relative alla misura in cui il prodotto è riutilizzabile e riciclabile;
- c. progettazione dei prodotti volta a ridurre i loro impatti ambientali;
- d. progettazione dei prodotti volta a diminuire o eliminare i rifiuti durante la produzione e il successivo utilizzo dei prodotti, assicurando che il recupero e lo smaltimento dei prodotti che sono diventati rifiuti avvengano in conformità ai criteri di cui agli articoli 177 e 179;
- e. incoraggiamento allo sviluppo, produzione e commercializzazione di prodotti adatti all'uso multiplo, tecnicamente durevoli, e che, dopo essere diventati rifiuti, sono adatti ad un recupero adeguato e sicuro e a uno smaltimento compatibile con l'ambiente;

L'Art. 179 (Criteri di priorità nella gestione dei rifiuti) definisce che la gestione dei rifiuti deve avvenire nel rispetto della seguente gerarchia: a) prevenzione; b) preparazione per il riutilizzo; c) riciclaggio; d) recupero di altro tipo, per esempio il recupero di energia; e) smaltimento.

La gerarchia stabilisce, in generale, un ordine di priorità di ciò che costituisce la migliore opzione ambientale ma devono essere adottate misure volte a incoraggiare le opzioni che garantiscono il

miglior risultato complessivo, tenendo conto degli impatti sanitari, sociali ed economici, ivi compresa la fattibilità tecnica e la praticabilità economica.

Le pubbliche amministrazioni perseguono, nell'esercizio delle rispettive competenze, iniziative dirette a favorire il rispetto della gerarchia del trattamento dei rifiuti di cui al comma 1, in particolare mediante:

- a) la promozione dello sviluppo di tecnologie pulite che permettano un uso più razionale e un maggiore risparmio di risorse naturali;
- b) la promozione della messa a punto tecnica e dell'immissione sul mercato di prodotti concepiti in modo da non contribuire o da contribuire il meno possibile, per la loro fabbricazione, il loro uso o il loro smaltimento, ad incrementare la quantità o la nocività dei rifiuti e i rischi di inquinamento;
- c) la promozione dello sviluppo di tecniche appropriate per l'eliminazione di sostanze pericolose contenute nei rifiuti al fine di favorirne il recupero;
- d) la determinazione di condizioni di appalto che prevedano l'impiego dei materiali recuperati dai rifiuti e di sostanze e oggetti prodotti, anche solo in parte, con materiali recuperati dai rifiuti al fine di favorire il mercato dei materiali medesimi;
- e) l'impiego dei rifiuti per la produzione di combustibili e il successivo utilizzo e, più in generale, l'impiego dei rifiuti come altro mezzo per produrre energia;

Infine, nell'Art. 183 sono riportate alcune definizioni di termini spesso citati e recanti una valenza specifica:

- "prevenzione": misure adottate prima che una sostanza, un materiale o un prodotto diventi rifiuto e che riducono:
 - 1) la quantità dei rifiuti, anche attraverso il riutilizzo dei prodotti o l'estensione del loro ciclo di vita;
 - 2) gli impatti negativi dei rifiuti prodotti sull'ambiente e la salute umana;
 - 3) il contenuto di sostanze pericolose in materiali e prodotti;
- "gestione": la raccolta, il trasporto, il recupero e lo smaltimento dei rifiuti, compresi il controllo di tali operazioni e gli interventi successivi alla chiusura dei siti di smaltimento, incluse le operazioni effettuate in qualità di commerciante o intermediario;
- "smaltimento": qualsiasi operazione diversa dal recupero anche quando l'operazione ha come conseguenza secondaria il recupero di sostanze o di energia;

3.2 Procedure

L'Art.8 del D.P.R. 254/2003 stabilisce che i rifiuti devono essere tenuti adeguatamente separati e raccolti in contenitori che riducono il rischio di esposizione per gli utilizzatori e che soddisfano le specifiche minime. Tutti i rifiuti devono essere etichettati con la marcatura internazionale, eventualmente di rischio biologico, e non essere troppo pieni.

Gli imballaggi esterni utilizzati devono avere caratteristiche adeguate, atte alla resistenza agli urti e alle sollecitazioni subite durante la loro movimentazione e trasporto, e devono essere realizzati con colore idoneo a distinguerli da imballaggi utilizzati per il conferimento di altri rifiuti.

Per i rifiuti solidi da attività biomediche, non taglienti, si raccomanda l'utilizzo di una busta in materiale plastico, impermeabile, di colore rosso o giallo, progettata per prevenire strappi, lacerazioni o rotture durante l'utilizzo consueto. La busta in plastica deve essere inserita all'interno di un contenitore rigido, impermeabile, durevole, etichettato con il simbolo del rischio biologico o di colore rosso o giallo. I rifiuti derivanti dall'assistenza come padelle, contenitori per urine e arcelle reniformi devono essere trasportate e gestite nelle condizioni di maggior sicurezza e di minor rischio possibile; le padelle riutilizzabili devono essere pulite e disinfettate in maniera completa e tempestiva dopo l'utilizzo.

Il deposito temporaneo dei rifiuti sanitari pericolosi a rischio infettivo deve essere effettuato in condizioni tali da non causare alterazioni che comportino rischi per la salute e può avere una durata massima di cinque giorni dal momento di chiusura del contenitore.

In tutte le strutture di assistenza sanitaria i rifiuti derivanti dalle attività sanitarie devono essere tenuti adeguatamente separati da quelli derivanti dalle altre attività (non sanitarie) e dalla comune spazzatura. Devono essere posti, nel punto di produzione, in contenitori di raccolta speciali e vanno tenuti separati dagli altri rifiuti, in particolare da quelli non pericolosi. I contenitori etichettati devono essere posti nelle zone in cui tali rifiuti sono specificamente generati, insieme con contenitori per i rifiuti urbani ("generali"). I rifiuti non infettivi e non pericolosi devono essere smaltiti insieme ai rifiuti normali, riciclati o trasformati in compost, secondo il caso.

I rifiuti sanitari sterilizzati devono essere raccolti e trasportati utilizzando appositi imballaggi a perdere, anche flessibili, di colore diverso da quello degli altri rifiuti e recanti la nomenclatura seguita dalla data di sterilizzazione. Questi rifiuti possono essere smaltiti presso impianti di incenerimento, se assimilati a rifiuti urbani, oppure, essere inviati in impianti di produzione di combustibile derivato da rifiuti (CDR) o in strutture che li utilizzano per la produzione di energia.

I rifiuti sanitari pericolosi a rischio infettivo devono essere smaltiti mediante termodistruzione in impianti autorizzati ai sensi del decreto 5/02/1997, n.22.

Gli addetti al trasporto dei rifiuti devono indossare dispositivi di protezione individuali (DPI); carrelli per il trasporto dei rifiuti speciali all'interno della struttura devono essere completamente chiusi e dovrebbero essere utilizzati solo per tale scopo e non per i rifiuti urbani. Inoltre dovrebbero essere regolarmente puliti e disinfettati.

L'area dedicata al deposito dei rifiuti (cassone, capannone, ecc.) dovrebbe soddisfare i seguenti requisiti:

- essere protetta da acqua, pioggia o vento;
- ridurre al minimo l'impatto degli odori dei rifiuti putrescenti e non conservare il materiale per più di 3 giorni. I rifiuti putrescenti dovrebbero essere immediatamente trasportati in discarica e subito sepolti in apposite fosse;

- essere accessibili al personale autorizzato e chiusi, per prevenire l'accesso di personale non autorizzato;
- essere protetti dagli animali e non essere terreno fertile o fonte di cibo per insetti e roditori;
- essere mantenuti puliti e sempre liberi da qualsiasi tipologia di detriti e da acqua stagnante. L'area di deposito deve essere disinfettata settimanalmente ed ogni volta che si verifica una perdita;
- essere ben separata dal Deposito Materiale Pulito;

Sono disponibili molte metodiche per trattare con il calore i rifiuti derivanti da attività sanitaria; sono parecchie le variabili che possono influire sulla scelta della metodica da utilizzare, in primo luogo le risorse economiche necessarie.

L'Ente Health Care Without Harm (HCWH) ha sviluppato un database web sulle tecnologie di trattamento, che è stato reso disponibile a febbraio 2015. Il sito web (<http://medwastetech.info/>) riporta l'elenco aggiornato delle tecnologie di trattamento delle varie categorie di rifiuti sanitari, per Paesi con differente livello socio-economico e di sviluppo.

L'uso di un piccolo inceneritore locale, il crematorio locale, ed i più recenti inceneritori di grandi dimensioni per rifiuti sanitari devono essere oggetto di stretto controllo per quanto attiene l'inquinamento ambientale e, ove possibile, dovrebbero essere sostituiti da sistemi più puliti, secondo lo stato dell'arte delle tecnologie per il trattamento senza combustione. I sistemi di trattamento possono essere utilizzati in combinazione.

I rifiuti sanitari provenienti da zone periferiche potrebbero essere trasferiti ad un impianto centralizzato. I rifiuti, raccolti in sacchi di plastica sigillati e/o in contenitori per oggetti taglienti, devono essere immessi in scatole di cartone ondulato rigido o in contenitori di plastica riutilizzabili per il trasporto all'impianto centrale; il trasporto deve essere effettuato entro pochi giorni dalla produzione (il prima possibile per i rifiuti putrescenti) o quando si è accumulata una quantità sufficiente di rifiuti. I contenitori devono avere il simbolo di rifiuto biologico a rischio o essere identificati dal codice colore, ad esempio rosso o giallo o come indica la legislazione locale.

Tutti i rifiuti a rischio infettivo ad eccezione delle colture e delle parti anatomiche, nelle grandi strutture (es ospedali) devono seguire il confezionamento, trasporto e trattamento per incenerimento (o altra tecnologia differente). Ove non disponibile, è praticato il seppellimento in speciali discariche interrate; in centri di assistenza sanitaria lontani dalle zone costiere e da pozzi (o punti di prelievo), in aree non soggette ad allagamento ed in zone nelle quali la falda freatica è posta ad almeno 1.5 m al di sotto del fondo del pozzetto possono essere adoperati pozzetti per il seppellimento (di piccole dimensioni).

La formazione iniziale del personale ospedaliero dovrebbe enfatizzare le pratiche di gestione sicura dei rifiuti e fornire i temi correlati ad un piano globale a lungo termine. La formazione pratica deve essere fornita a tutti gli operatori coinvolti nel trattamento, imballaggio, trasporto e smaltimento dei rifiuti sanitari.

Tutte le strutture sanitarie devono avere una persona (o un gruppo) responsabile della gestione dei rifiuti derivanti dalle attività sanitarie e dei piani di gestione dei rifiuti. La gestione dei rifiuti dovrebbe essere integrata nelle politiche, procedure e programmi per ridurre al minimo il rischio di diffondere

infezioni all'interno ed all'esterno delle strutture sanitarie, per proteggere pazienti, operatori sanitari ed il pubblico. Il programma di gestione dei rifiuti derivanti dalle attività sanitarie deve comprendere, ove possibile, la prevenzione della produzione di rifiuti e strategie per la riduzione al minimo dei rifiuti prodotti, oltre a pratiche di audit periodico.

Sono disponibili una serie di risorse, per sviluppare un programma di gestione dei rifiuti e il "Programma di Valutazione Rapida", reso disponibile dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, ne è un esempio. Questo strumento può fornire una visione d'insieme dei punti di forza e di debolezza di un programma di gestione dei rifiuti e dare indicazioni per ulteriori sviluppi di pianificazione e delle fasi di implementazione. [14]

3.3 Tecnologie

Le tecnologie maggiormente impiegate nel trattamento dei rifiuti sanitari pericolosi a rischio infettivo si possono distinguere in quelle impiegate per un pretrattamento dei rifiuti prima del trattamento finale, al fine di facilitare la loro manipolazione, e in quelle che possono essere impiegate come trattamento finale di smaltimento. Tra le prime sono incluse quelle chimico-fisiche di disinfezione e sterilizzazione, mentre tra le seconde vi è da considerare l'incenerimento. Lo smaltimento in discarica, invece, è consentito solo quando sussistono particolari condizioni.

- *Disinfezione e sterilizzazione*

Come definito dalla lettera l dell'Art 2, i trattamenti di disinfezione e di sterilizzazione mirano entrambi alla riduzione della carica microbica ma il primo impiega sostanze chimiche disinfettanti, al contrario del secondo che sfrutta fenomeni chimici (sterilizzazione con agenti chimici) e fisici (mediante irraggiamento con raggi gamma o fascio di elettroni).

Possono essere sterilizzati unicamente i rifiuti sanitari pericolosi a solo rischio infettivo.

La sterilizzazione è effettuata secondo la norma UNI 10384/94 e l'efficacia viene verificata secondo l'allegato III del regolamento.

Il direttore o responsabile sanitario della struttura è responsabile dell'attivazione degli impianti, della convalida degli stessi (che deve essere ripetuta ogni 24 mesi e successivamente ad ogni sessione di manutenzione straordinaria) e della verifica dell'efficacia del trattamento. La documentazione deve essere conservata per cinque anni presso la sede della struttura sanitaria o presso l'impianto e deve essere esibita ad ogni richiesta delle autorità competenti, incaricate di effettuare adeguati controlli periodici.

Il trattamento di disinfezione consiste nell'impiego del calore o di particolari sostanze chimiche allo scopo di ottenere una drastica riduzione della carica microbica. Allo stato attuale tale trattamento non può più essere applicato ai rifiuti sanitari in sostituzione della sterilizzazione, ma solo nel trattamento dei contenitori impiegati per la raccolta e il trasporto dei rifiuti sanitari, al fine del loro successivo

riutilizzo come contenitori. In ogni caso la disinfezione può essere applicata ai rifiuti sanitari per consentire agli operatori una maggiore sicurezza nella manipolazione degli stessi. Il trattamento di sterilizzazione, d'altra parte, è il solo in grado di assicurare un abbattimento della carica microbica tale da garantire un S.A.L. (Sterility Assurance Level) non inferiore a 10^{-6} .

Per la sterilizzazione dei rifiuti sanitari in ambito ospedaliero, i processi maggiormente impiegati sono i seguenti:

- sterilizzazione a vapore in autoclave;
- sterilizzazione mediante ossido di etilene;
- sterilizzazione mediante radiazioni ionizzanti;

La sterilizzazione a vapore in autoclave si basa sull'azione del calore che può essere secco o umido. L'azione del calore umido sui microrganismi patogeni risulta maggiormente efficace rispetto all'impiego del calore secco. Il calore secco si basa su un metodo più lento che richiede temperature operative più elevate e trova impiego nel trattamento di piccole quantità di rifiuti. La temperatura di sterilizzazione varia tra i 160 ed i 190°C, mentre la durata dell'applicazione varia da 1 ora alle 2,5 ore e i parametri dipendono dal tipo di materiale e dalla quantità e modalità di confezionamento del rifiuto.

Il calore umido può essere costituito dall'acqua bollente o dal vapore saturo. Attualmente per la sterilizzazione dei rifiuti sanitari vengono utilizzati soprattutto impianti che impiegano vapore d'acqua satura, disaerata e sotto pressione. Il metodo di sterilizzazione con vapore umido è in grado di garantire l'eliminazione dei microrganismi patogeni ed anche la distruzione delle spore in tempi brevi, a costi ridotti e a temperature inferiori, data la maggiore conducibilità termica dell'acqua o del vapore rispetto all'aria secca.

L'economicità è ascrivibile alle sensibili quantità di calore ceduto per condensazione, da parte del vapore al materiale da trattare. L'apparecchiatura è costituita sostanzialmente da un serbatoio in pressione, detto autoclave, di volume variabile da 15 a 3.000 litri, dotato di una o più porte di accesso per il carico e lo scarico del materiale che deve essere sterilizzato. I rifiuti vengono immessi all'interno di contenitori, in modo da permettere al vapore di raggiungere tutti i punti. Affinché questo sia possibile, al ciclo di sterilizzazione vero e proprio, si fa precedere una serie di estrazioni pulsate dell'aria e di immissione del vapore che, oltre ad effettuare un preriscaldamento dei rifiuti contribuisce a rimuovere l'aria residua dagli interstizi. Alla fine della fase di rimozione dell'aria, inizia la fase di riscaldamento vera e propria, con l'immissione di vapore saturo fino al raggiungimento della temperatura operativa prevista. I parametri operativi da cui dipende l'efficacia del processo sono: temperatura, tempo di esposizione e pressione. La temperatura ed il tempo di contatto sono dipendenti tra loro, in quanto esiste un tempo di contatto ottimale per ogni temperatura operativa, infatti il numero dei sopravvissuti di una colonia batterica assoggettata al trattamento termico diminuisce in modo esponenziale con la durata del riscaldamento, per cui il tempo di contatto aumenta in dipendenza della densità di colonie batteriche presenti nel rifiuto tal quale. Poiché non è possibile specificare una temperatura alla quale una sospensione di batteri sia completamente distrutta, viene impiegato il termine "tempo di riduzione decimale", che definisce il tempo, espresso in minuti, necessario per ridurre una popolazione vitale di batteri del 90%, cioè di un logaritmo, determinati attraverso studi di sopravvivenza su particolari microrganismi o spore. Le autoclavi, in genere, sono predisposte su due valori di temperatura: 121 e 134°C. In ambito europeo è stabilito che le autoclavi operino con i seguenti tempi di sterilizzazione: 6-8 minuti a 134°C oppure 15-20 minuti a 121°C. Rispetto a tali tempi, che ricerche condotte negli Stati Uniti hanno definito non sufficienti per assicurare una buona sterilizzazione dei rifiuti infetti, sembra che condizioni operative, quali il trattamento per 40-45 minuti a 121°C oppure 15-20 minuti a 134°C, risultino più efficaci.

La sterilizzazione mediante ossido di etilene si basa sull'azione del gas che, a contatto con microrganismi patogeni in presenza di umidità relativa all'incirca del 50%, migliora l'efficienza del processo; le temperature operative sono comprese tra i 40 ed i 60°C. Tale processo è in fase di abbandono a causa delle difficoltà connesse all'impiego dell'ossido di etilene che è un gas tossico, infiammabile ed esplosivo. Infatti, per evitare il rischio di esplosioni, l'ossido di etilene viene miscelato con un gas inerte (attualmente CO₂ in luogo del CFC-12) per ottenere una miscela non infiammabile.

La sterilizzazione mediante radiazioni ionizzanti si basa sull'azione inibitrice che esse sono in grado di esercitare sulle molecole del DNA e, in alcuni casi, di RNA dei microrganismi patogeni. Tali meccanismi di riduzione della carica batterica e virale sono comunque associati ad una eliminazione diretta dei microrganismi colpiti dalle radiazioni e non in grado di attivare meccanismi di recupero e di ripristino funzionale contro i danni subiti. Inoltre, le radiazioni esercitano un'azione distruttiva nei confronti delle membrane citoplasmatiche, le quali essendo sede degli enzimi in grado di riparare i danni cromosomici subiti dalle cellule, accresce l'efficacia di inibizione della divisione cellulare da parte delle radiazioni. Da un punto di vista impiantistico, il sistema di irraggiamento è costituito da un complesso di locali schermati, all'interno dei quali sono posti il generatore di radiazioni (il tubo e la finestra della macchina acceleratrice, nel caso dell'acceleratore lineare di elettroni, o la sorgente di isotopi radioattivi emettitori gamma Co-60 o Cs-137) collegati con la sala controllo e una serie di sistemi ausiliari. I materiali da trattare giungono alla sezione di irraggiamento, imballati in contenitori adatti, di dimensioni standardizzate, trasportati su un nastro a velocità variabile, che consente di regolare il tempo di irraggiamento in base all'efficacia che si vuole ottenere dal trattamento. Il fascio di elettroni colpisce la sostanza, ionizza il mezzo attraversato e forma ioni e molecole eccitate che tendono a ricomporsi, dando luogo alla formazione di molecole stabili e/o radicali liberi. Questi processi di trasformazione molecolare, applicati a microrganismi responsabili della contaminazione, hanno come effetto l'inibizione dei meccanismi di ripristino del danno biologico subito dalle cellule costituenti il microrganismo stesso. Il trattamento con elettroni accelerati, oltre che favorire la letalità di numerosi ceppi di microrganismi patogeni, riesce a produrre effetti di decomposizione di sostanze tossiche. L'efficienza del sistema di trattamento mediante irraggiamento dipende da: potenza dell'irraggiamento, tempo di permanenza della sostanza sotto il fascio di elettroni e legge di assorbimento, caratteristica di ciascuna sostanza. Dopo il trattamento di irraggiamento, attraverso un labirinto di uscita, i contenitori contenenti i materiali trattati vengono convogliati all'esterno ed avviati al sistema di stoccaggio temporaneo, dove verranno analizzati per la verifica dell'abbattimento della carica batterica. Un esempio di impianto di sterilizzazione, che impiega il processo di irraggiamento mediante acceleratore di elettroni, è l'impianto IRIS, realizzato dall'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) presso il Centro di Ricerca della Trisaia a Rotondella (MT).

- *Incenerimento*

Lo smaltimento dei rifiuti sanitari pericolosi a rischio infettivo deve avvenire mediante termodistruzione in impianti autorizzati ai sensi del decreto legislativo n. 22 del 5 febbraio 1997.

In particolare, i rifiuti sanitari a rischio infettivo che presentano anche altre caratteristiche di pericolo devono essere smaltiti solo in impianti per rifiuti pericolosi, mentre quelli che presentano solo rischio infettivo possono essere smaltiti, nel rispetto del decreto del Ministero dell'Ambiente n. 503 del 19 novembre 1997, anche nei seguenti impianti:

- impianti di incenerimento di rifiuti urbani o di incenerimento di rifiuti speciali, che prevedono l'introduzione direttamente nel forno, senza mescolazione preventiva con altre categorie di rifiuti (il caricamento contemporaneo con altre tipologie di rifiuti è ammesso solo alla bocca del forno);
- impianti di incenerimento dedicati;

L'incenerimento in impianti dedicati, per lo più a tamburo rotante, presenta i seguenti vantaggi:

- la sezione di combustione a tamburo rotante permette di trattare completamente anche la parte liquida dei rifiuti ospedalieri che ne può costituire mediamente anche il 30% in peso;
- non essendoci commistione tra rifiuto ospedaliero e rifiuto urbano è possibile operare con tempi ottimali di permanenza e di temperatura nella camera di combustione, garantendo un completo incenerimento anche nel caso di rifiuti particolarmente difficili da incenerire;
- è possibile dotare tali impianti di tecnologie sofisticate per l'abbattimento di inquinanti caratteristici dei rifiuti ospedalieri (cloro, mercurio, ecc.), mediante il trattamento ad umido e l'adsorbimento su carboni attivi;

Di seguito viene descritto il processo, con riferimento all'impianto di termodistruzione dell'AMA spa di Roma, sito in località Ponte Malnome.

Il processo di termodistruzione avviene nel tamburo rotante, dove i rifiuti subiscono una combustione ad una temperatura di circa 1.000°C; i fumi prodotti passano attraverso una camera di post-combustione dove vengono mantenuti per almeno 2 secondi a 950°C con un tenore di ossigeno residuo non inferiore al 6%. L'impianto è dimensionato anche per il funzionamento a 1.200°C nel caso in cui i rifiuti contengano cloro organico in percentuale superiore al 2%. Le scorie vengono estratte e spente, sotto battente idraulico per mezzo di un trasportatore a catene, prima di essere temporaneamente stoccate in appositi containers per il successivo invio a smaltimento.

I fumi in uscita dalla sezione di post-combustione entrano in una caldaia a tubi d'acqua a circolazione naturale, e successivamente quando fuoriescono da questo, ad una temperatura compresa tra 220°C e 320°C, vengono inviati ad una torre di condizionamento a fondo secco, dove tramite l'iniezione di acqua atomizzata, vengono raffreddati fino a circa 170°C con una percentuale di umidità ottimale per la reazione con gli additivi successivi previsti. Il calore sensibile viene ceduto alla caldaia per produrre vapore saturo a 40 bar e 250°C. Il salto entalpico del vapore prodotto viene sfruttato per la produzione di energia elettrica in un gruppo turboalternatore avente una potenza di 2.150 kW.

I fumi in uscita dalla caldaia passano attraverso una torre di condizionamento dove la temperatura viene abbattuta mediante iniezione di acqua e successivamente vengono fatti defluire attraverso un reattore a secco ed un filtro a maniche. All'ingresso del reattore, in corrispondenza della sezione Venturi, vengono iniettati i reagenti (calce idrata mescolata con una piccola quantità di carbone attivo in polvere) che hanno la funzione di assorbire e neutralizzare parte degli inquinanti presenti nei fumi. La totalità delle polveri, dei prodotti di reazione e della parte di reagenti non reagita, viene poi estratta dai fumi per mezzo di un filtro a maniche posto in coda al reattore dove le maniche del tessuto, ricoperte permanentemente da uno strato di calce adesiva, con tenore di carbone attivo, completano la reazione e l'abbattimento di polveri e metalli pesanti.

A valle del filtro a maniche, previo flussaggio forzato attraverso un gruppo moto-ventilatore, i fumi passano attraverso una sezione di trattamento finale, costituita da torri ad umido e, infine, inviati al camino.

L'inserimento di una torre di lavaggio ad umido, con corpi di riempimento e con impiego di reagente sodico in soluzione acquosa, consente di controllare ed intervenire sul contenuto di HCl in uscita, sul surplus stechiometrico di ammoniaca derivata dal sistema di abbattimento di NOx (ossidi di azoto derivanti da combustione) e sul contenuto di mercurio in uscita. Lo spurgo finale della torre ad umido consente di non evacuare il prodotto, quale refluo del processo, ma di reimpiegarlo quale acqua di condizionamento nella zona "quench", realizzando un processo di depurazione a ciclo chiuso.

Come detto, la tecnologia attualmente più adottata per lo smaltimento è l'inceneritore, sebbene questo comporti il rilascio nell'atmosfera di diossine cancerogene, che vanno a danneggiare, anche tramite i fenomeni atmosferici, l'intero ecosistema. E l'effetto di questo inquinamento si manifesta con piogge acide, che incidono soprattutto sugli ambienti marini e sugli animali che vi abitano.

Da considerare, ad esempio, i plasticizzanti come lo ftalato e alcuni metalli pesanti quali il cadmio che vengono anch'essi rilasciati durante lo smaltimento.

Nonostante questo processo porti a completo incenerimento il PVC, sembra non sfuggire al rilascio di diossina e non si adatta per l'utilizzo su larga scala a causa del calore e dei tempi richiesti dalla procedura. Secondo l'EPA (Environmental Protection Agency) i rifiuti solidi in PVC richiedono ore per essere portati a combustione e temperature che vanno dai 450°C ai 1600°C.

Inoltre alla completa combustione è associato il rilascio di acido idroclorico che tende a distruggere l'integrità del forno.[15]

La carbonizzazione idrotermica, ottenuta mediante elevata temperatura e pressione dell'acqua, è utilizzata per convertire i rifiuti in biomassa combustibile. Quando il PVC e la lignocellulosa, comunemente trovata nelle piante e costituita da una matrice elicoidale mantenuta da microfibre cristalline, vengono mixati in un rapporto 1:1 e portati a 250°C, il PVC viene dechlorurato oltre l'89.5%. In questo stato esso rappresenta una possibilità di carburante solido alternativo al carbone. Questo processo promettente, tuttavia è ancora lontano dall'essere commercializzato.

Le tre principali tipologie di inceneritori per rifiuti medici (MWI) sono: [16, 17]

- Ad aria controllata (>95%): la tecnologia più diffusa e attualmente presente sul mercato, anche detta incenerimento a doppio stadio o combustione modulare. Durante la prima fase il materiale è inserito nella camera primaria, in cui è presente meno aria stechiometrica di quella necessaria alla combustione e dove il basso rapporto aria/combustibile asciuga i rifiuti, semplificandone la volatilizzazione, mentre la gran parte dei residui di carbonio bruciano nelle ceneri. In queste condizioni la temperatura è relativamente bassa (760-980°C). La seconda fase vede l'introduzione di aria aggiuntiva nella prima camera per completare la combustione, con un aumento della temperatura fino a 1095°C; a seconda dell'umidità e dal valore calorifico dei rifiuti può essere richiesto del calore aggiuntivo, fornito da un forno ausiliario posto all'ingresso della seconda camera. Il processo consente di gestire da 0.6 kg/min a 50 kg/min di rifiuti, considerando un potere calorifico del combustibile pari a 19700kJ/kg. Il materiale di scarto e le ceneri vengono rimossi manualmente o automaticamente a seconda della misura del sistema e degli optional.
- Con eccesso di aria (<2%): tipicamente si tratta di unità modulari più piccole anche dette inceneritori 'batch' o a camera multipla; normalmente sono composti da un tubo compatto con una serie di camere e diaframmi in serie. Può essere operata in modo continuo o lottizzato.

Il materiale viene posto nella camera di combustione e poi portato a una temperatura target compresa tra i 870°C e i 980°C, raggiunta la quale, la prima camera viene accesa. I rifiuti vengono asciugati, scaldati e portati a combustione tramite il calore della prima camera e quello radiante derivante dalle pareti. Gli scarti e le componenti volatili vengono vaporizzati e passano, insieme ai gas di combustione, attraverso un'apertura ardente che conduce alla seconda camera, detta di mixing. Viene aggiunta aria ed effettuato uno step di mixing per permettere la combustione. I gas che fuoriescono dalla camera di mixing vengono indirizzati alla ciminiera o ad un sistema di controllo dell'inquinamento dell'aria. Quando i rifiuti vengono consumati la prima camera viene spenta, generalmente dopo un certo set time, e una volta fredda vengono rimosse manualmente le ceneri e si può dar via a un nuovo carico.

Si lavora con un eccesso di aria fino al 300%; nel caso di soli rifiuti patologici è comune usare un eccesso di aria del 100%. Un minor eccesso di aria consente, d'altra parte, di mantenere la camera a temperature più alte quando i rifiuti hanno alto tasso di umidità. Il rate di materiale processato si aggira sui 3.8 kg/min o meno.

- A forno rotante (<1%): anche in questo caso una prima camera è destinata al riscaldamento e alla volatilizzazione mentre una seconda per il completamento della combustione. La prima camera è costituita da un forno leggermente inclinato, rotante in cui entra il materiale per poi procedere verso l'estremità di scarico delle ceneri. Le camere sono collegate tramite dei mattoni refrattari acido-resistenti; sono presenti forni ausiliari per controllare meglio la temperatura durante il processo. Il rate di materiale varia a seconda della velocità di rotazione del forno e dell'angolo di inclinazione ma, grazie al moto turbolento operato, i tassi di consumo dei solidi e di intrappolamento di particolato nei gas di condotto è maggiore che con le altre tecnologie. Gli inceneritori a forno rotante sono spesso dotati di strumenti aggiuntivi di depurazione dei gas.

Questi inceneritori possono emettere significanti quantità di sostanze inquinanti nell'atmosfera, tra cui: particolato (PM), metalli, gas acidi, ossidi di azoto, monossido di carbonio e altri materiali presenti nei rifiuti medici come patogeni e citotossine.

Il PM viene rilasciato come risultato di un'incompleta combustione delle componenti organiche e a causa della diffusione di ceneri non combustibili durante il moto turbolento di combustione gassosa. Può essere sotto forma di solido o di aerosol e può contenere metalli pesanti e acidi. L'emissione varia a seconda del tipo di impianto, della composizione dei rifiuti e delle pratiche operative applicate. Gli inceneritori ad aria controllata hanno il minor tasso di emissione di PM; al contrario, per quelli a forno rotante il problema ha molta più rilevanza.

Il monossido di carbonio può derivare da una quantità insufficiente di ossigeno, dal tempo di combustione, dalla temperatura e dalla turbolenza.

Sono stati introdotti dei dispositivi di controllo delle emissioni (APCDs: Add-on Air Pollution Control) ma solo il 2% circa dei MWI li adottano; più frequentemente viene fatto ricorso a spugne bagnate o filtri di tessuto (FFs). Questi ultimi permettono prevalentemente di controllare l'emissione di PM; in alternativa altre tecnologie sfruttano spugne Venturi e precipitatori elettrostatici (ESP). Per limitare i gas acidi si ricorre alle spugne bagnate oppure ad assorbenti di tipo spray dryer (SD) o dry sorbent injection (DSI). [18]

4. Dalla riduzione termica della plastica all'energia termica ed elettrica in ambito ospedaliero

In Piemonte il consumo medio annuo di energia primaria per la totalità dei presidi ospedalieri regionali dal 2010 al 2016 ammonta a circa 110.5 ktep/anno (tep=Tonnellata Equivalente di Petrolio). La ripartizione percentuale tra energia elettrica e termica rimane quasi costante nel tempo con valori che si distribuiscono equamente tra le due forme energetiche. Si intende sottolineare che i presidi ospedalieri pesano per il 90% sul totale dei consumi, mentre la restante parte è attribuibile alle Strutture Sanitarie Territoriali [19].

È quindi possibile ottenere una quota consistente di risparmio energetico implementando progetti che mirano ad incrementare l'efficienza delle strutture più grandi ed energivore. Tale programma è coadiuvato dalla Legge 10/91 che prevede la nomina di un energy manager per tutte le aziende ospedaliere pubbliche o private, con consumo superiore a 1,000 tep/anno.

I trattamenti di end-of-life delle plastiche consentono, dunque, il recupero di energia e, allo stesso tempo, la riduzione dell'ammontare dei rifiuti plastici destinati alle discariche.

Le cosiddette plastiche NRP sono non riciclabili a causa del contenuto di sostanze tossiche ma hanno anche un alto contenuto di energia che può essere convertito in altre forme di energia o combustibile [20].

Sono le proprietà chimiche e fisiche dei rifiuti plastici a determinare quali si prestano ad un riciclo chimico o meccanico o al recupero di energia. Non esiste a priori un metodo migliore per trattare questi rifiuti per cui, al di là del fattore economico, bisogna formulare una scelta sulla base del tipo di polimero (polietilene a bassa densità (LDPE), HDPE, PET, polivinilcloruro (PVC), polipropilene (PP), etc.) e del contenuto non polimerico della plastica.

Pirolisi, gassificazione e combustione sono i 3 metodi principali solitamente utilizzati, ai quali possono essere aggiunti in fase preliminare pretrattamenti di depurazione.

Pre-trattamento per combustibile solido 'pulito'

1. Trattamento chimico-meccanico (MCT)

La mecano-chimica si riferisce al concetto di trasformazione fisico-chimica di una sostanza, in tutti gli stati di aggregazione, prodotta per effetto di energia termica. [21]

L'energia richiesta per l'attivazione dei processi fisico-chimici e la loro propagazione richiede un elevato quantitativo di energia meccanica, ottenuta mediante macine con differente regime di lavoro. Il processo dipende da numerose variabili come il tipo di strumento specifico utilizzato, il materiale di lavorazione, il rapporto sfere macinanti/polvere, le condizioni ambientali della camera, la velocità e il tempo di macinazione. [22, 23]

L'ideale sarebbe concentrare il massimo contenuto energetico all'interno del solido in lavorazione, favorendo un efficiente passaggio di energia dal liquido di lavorazione al bulk del materiale trattato.

Sollecitazioni termiche, elettriche o basate sulla luce non mostrano una sufficiente risoluzione spaziale e selettività tali da permettere di avere un buon controllo sul processo; per queste ragioni la strada meccanica appare la migliore e, inoltre, diminuisce l'effettiva energia di attivazione richiesta dalla reazione chimica.[24]

Si presta molto bene per essere utilizzata come tecnica di smaltimento dei rifiuti solidi; rispetto ad altri processi chimici convenzionali, è semplice, più sicura dal punto di vista ambientale, poiché prevede la lavorazione allo stato solido senza l'utilizzo di solventi organici, e permette di ottenere prodotti meta-stabili. [25, 26]

Se si prende in considerazione il PVC emerge che il rate di dechlorurazione può essere incrementato con un maggior rapporto molare; quando questo è maggiore di due, infatti, la frazione di cloruro residua è minore del 10% dopo 6h. [27,28]

2. Trattamento idrotermico/solvotermico

La carbonizzazione idrotermica (HTC) è un processo termo-chimico che converte materia organica in prodotti solidi ad alto contenuto di carbonio; richiede temperature comprese tra 180-260°C e prevede che la biomassa sia immersa in acqua e riscaldata ad alta pressione (2-6MPa). Tuttavia, in generale, la pressione non è controllata durante il processo ma è autogena e dipende dalla pressione del vapor d'acqua corrispondente alla temperatura di reazione.[29]

Grazie al fatto che il processo è portato avanti in presenza di acqua, non è sensibile all'alto contenuto di umidità del materiale trattato e possono essere evitati i pretrattamenti di essiccamento, che richiedono elevata energia e un costo maggiore del pre-processing della biomassa. L'HTC sfocia nella formazione di 3 principali prodotti: solido (es. idrocarburi), liquido (acqua e bio-olio) e piccole frazioni di gas (anidride carbonica), la cui distribuzione dipende dalle condizioni di processo.

Se si utilizzano temperature ancora maggiori (>260°C), si parla di trattamento idrotermico (HTT) ed esso può essere distinto in [30]:

- Liquefazione idrotermica (HTL)
- Gasificazione idrotermica (HTG) o idro-gasificazione supercritica (SCWG)

L'utilizzo di acqua subcritica, vicina ma inferiore al punto critico (374 °C and 22.1 MPa), permette di ottenere maggiore miscibilità e solubilità della materia organica; rispetto all'acqua in condizioni normali produce una maggiore quantità di specie ioniche H_3O^+ e OH^- , mostrando una migliore funzione catalitica. I meccanismi di decomposizione più significativi del HTT includono l'idrolisi allo step iniziale, seguita dalla defunzionalizzazione (deidratazione e decarbossilazione) e infine la ricondensazione e aromatizzazione. A temperature inferiori (condizioni sub-critiche) permette di effettuare anche la de-alogenazione. I substrati più appropriati in questo caso includono biomassa derivante da rifiuti, anche municipali organici. [31, 32, 33, 34]

Parametri fondamentali nel processo HTT sono temperatura, pressione e tempo di residenza; i primi due sono proporzionali mentre aumentando la temperatura si riduce drasticamente il tempo richiesto per raggiungere la reazione. I rifiuti vengono inseriti in un reattore preriscaldato, posto in rotazione così da facilitare il carico, successivamente viene iniettato vapore fino a raggiungere la condizione voluta e infine il trattamento viene effettuato per il tempo specifico impostato. Segue lo scarico del vapore, per condensazione o trasferimento a un altro reattore, e l'estrazione del materiale, che verrà sottoposto a trattamenti di rimozione dell'acqua, essiccamento e separazione.

Studi recenti mettono in luce l'applicabilità del HTT ai residui antibiotici (AR), rifiuti pericolosi derivanti dal settore medico sanitario, che presentano un elevato contenuto di azoto in acqua, difficilmente rimovibile con semplici processi di disidratazione.

Il sistema HTT è in grado di processare fino a 1 tonnellata per carico, applicando vapore saturo a media pressione di 2MPa in un reattore mescolante per 1h. I prodotti, di diversa forma e dimensione, vengono convertiti in un materiale che viene facilmente ridotto in polvere con un contenuto del 10% di umidità e un valore medio calorifico di 20MJ/kg.

E' degno di nota il fatto che il rilascio di cloruri organici insolubili derivanti da PVC è significativamente ridotto, grazie al processo HTT che li rende solubili; questa tecnica si configura come una valida possibilità di produzione di combustibile solido pulito.

Le proprietà dei combustibili solidi, come la dimensione delle particelle e il contenuto di polveri, possono essere migliorate miscelandoli con biomassa in condizioni idrotermiche. Ad esempio, si potrebbe migliorare la qualità dei rifiuti medici ad elevato contenuto di cloruro mediante HTT e successiva procedura di lavaggio, e l'acqua impiegata potrebbe, tra l'altro, essere riutilizzata. E' molto interessante notare che la combinazione con trucioli di legno comporta una riduzione del contenuto di cloruro e della dimensione delle particelle. Rispetto alla cellulosa, la lignina mostra performance maggiori nella dechlorurazione idrotermica del PVC, poiché offre un maggior numero di gruppi funzionali ossidrilici per promuovere la reazione ed evita l'aggregazione del PVC; si presta molto bene, quindi, alla dealogenazione dei rifiuti plastici via co-HTT.

D'altra parte anche la HTL risulta una tecnica molto interessante soprattutto perché offre la possibilità di utilizzare micro-alghe umide, che consentono di eliminare il processo di essiccamento e aumentare la produzione lipidica fino a 40 volte.

Decomposizione termica per carburante 'pulito' sotto forma di olio e gas

1. Pirolisi

La pirolisi veloce è una tecnologia economicamente fattibile e rispettosa dell'ambiente per il trattamento di rifiuti plastici, vantando un consumo di energia inferiore rispetto alle tecniche di incenerimento e di discarica e una minore emissione di gas tossici.[35]

Durante la pirolisi i rifiuti plastici sono termo-decomposti e convertiti in olio, gas e carbone a temperature comprese tra 350°C e 900 °C con un elevato rate di riscaldamento (>300 K/s), in un sistema in assenza di ossigeno (processo endotermico). I prodotti della reazione sono syngas (gas di sintesi), monossido di carbonio (CO) e idrogeno gassoso (H₂) e la loro proporzione differisce a seconda del tipo di reattore, delle condizioni di reazione e della materia prima. [36]

Può essere applicato a PET, polistirene (PS), poli-metil-metacrilato (PMMA) e altri poliammidi. [37]

Sebbene si tratti di una tecnologia interessante per la dealogenazione plastica, genera un olio ad alto contenuto di cloruro e bromo e produce acido cloridrico, che crea condizioni tossiche e corrosive. [38]

Si possono individuare 3 gruppi sulla base della strategia messa in atto:

- i. *Pirolisi progressiva*: prevede uno step preliminare a bassa temperatura per rimuovere il cloruro dal campione originario, seguito dalla pirolisi eseguita in modo convenzionale [39, 40]
- ii. *Pirolisi catalitica*: sfrutta catalizzatori sia per catalizzare la reazione che per inibire la formazione di HCl migliorandone l'efficienza. Inoltre riduce la temperatura e il tempo di processo. I catalizzatori possono essere acidi, zeoliti o alcalini. [41, 42]
- iii. *Co-pirolisi con adsorbenti*: riduce l'emissione di HCl intrappolandolo per assorbimento fisico-chimico e trattenendolo nella frazione solida;

La pirolisi progressiva è il metodo più efficiente per dechlorurare liquidi di pirolisi e, in aggiunta, offre una ridotta quantità di componenti aromatiche a favore di idrocarburi più pesanti.

Dato che le componenti organiche alogenate sono difficili da rimuovere dall'olio pirolitico, la dealogenazione dei rifiuti solidi è uno step necessario e prioritario rispetto alla pirolisi.

D'altra parte, la pirolisi catalitica permette di ottenere un olio ad alto grado, a bassissimo contenuto di alogeni e privo di bromo, direttamente dai rifiuti; questa tecnica consente di lavorare a temperature inferiori e regolare la distribuzione dei prodotti volatili.[43]

Sebbene la co-pirolisi con adsorbenti e catalizzatori possa incrementare la qualità dei prodotti, non si possono ignorare le problematiche associate all'uso dei catalizzatori, quali il costo del catalizzatore, un breve ciclo di vita dovuto alla disattivazione del catalizzatore e l'aumento dei residui solidi.

In generale, la co-pirolisi indica un processo che coinvolge due o più materiali e la chiave del successo di questo metodo deriva principalmente dall'effetto sinergico che si verifica durante la reazione tra materiali differenti e che può essere sfruttato per ottimizzare il processo. Una soluzione valida vede l'applicazione della pirolisi combinando le plastiche con biomassa; diversi studi hanno mostrato come da questa si ottenga un olio di elevata qualità e in quantità, senza che sia necessario apportare

modifiche al sistema di processo. Ha una grande prospettiva di applicazione in ambito industriale grazie all'ottimo rapporto performance/costo. [44]

Da ricerche incentrate sulla pirolisi del PVC emerge che la degradazione di questa plastica segue due stadi:

- i. A partire da un difetto nelle catene si ha la progressiva deidroclorurazione del polimero che porta a una struttura polimerica coniugata residua
- ii. La struttura residua viene successivamente sottoposta a pirolisi per scindere le catene e rendere una serie di prodotti idrocarburici. I residui solidi e volatili sono rilasciati durante la pirolisi della biomassa e vanno poi ad interagire con i prodotti derivanti da quella del PVC. Anche in questo caso una buona strategia per favorire la reazione e ridurre la formazione di HCl è quella di utilizzare lignina. [45, 46, 47, 48, 49]

2. Gassificazione

La pirolisi ad elevate temperatura può produrre combustibile (olio o gas) ad alto valore calorifico; tuttavia è riportato che il liquido risultante da pirolisi a 800°C, in atmosfera inerte, di rifiuti ad alta concentrazione di composti a base di bromo, non è utilizzabile se non previa purificazione. Nel processo di gassificazione a vapore delle plastiche, la presenza di carbonato o biomassa non solo aggiusta l'emissione di alogeni ma accelera la conversione di catrame e carbone in prodotti gassosi, favorendo la produzione di syngas pulito. Le componenti carboniose o minerali hanno un considerevole effetto catalitico sulla reazione. [50, 51, 52]

Il processo si svolge in un ambiente ossigeno-deficiente, a temperature estremamente elevate (500-1400°C) e pressioni fino a 33bar, e consente di trasformare i costituenti carbonacei in syngas, utilizzabile per produrre biocarburante, gas idrogeno, biometano, calore e altre forme di energia.

Rispetto ad altre tecniche termochimiche tradizionali, la gasificazione segue un percorso autotermico indipendente, basato sul bilancio di energia, che consente di recuperare più energia e avere maggiore capacità termica.

La composizione del gas prodotto dipende dal tipo di gassificatore, di agente di gassificazione, dal tipo di catalizzatore e dalla dimensione delle particelle. Uno studio recente [53] ha riportato, inoltre, che l'aggiunta di catalizzatori a base metallica in Nichel (Ni), Rodio (Ru), Rame (Cu) e Cobalto (Co) sono in grado di accelerare la reazione di reforming (ristrutturazione molecolare) e conseguentemente aumentare la produzione di idrogeno e metano.

La gassificazione al plasma è una tecnica abbastanza innovativa, applicabile a rifiuti da biomassa pericolosi, che sfrutta una sorgente di potenza esterna per riscaldare e mantenere elevate temperature in grado di disintegrare praticamente qualunque materiale, inclusi bendaggi, kit di infusione, rifiuti medici contenenti farmaci citotossici o antibiotici e rifiuti di laboratorio che includono biomolecole o organismi pericolosi per l'ambiente. [54, 55]

3. Combustione

Anche detta Waste-to-Energy (WtE), la combustione di rifiuti solidi è operata in condizioni di controllo e, nel caso delle plastiche, richiede temperature molto elevate (850–1000 °C); produce vapore super-riscaldato, il quale viene utilizzato all'interno di un sistema di co-generazione per produrre energia termica o elettrica.

La combustione di biomassa e rifiuti per generazione di calore ed energia, rispetto ai combustibili fossili, rappresenta una alternativa tecnicamente fattibile, in grado di ridurre l'emissione di CO₂, sebbene spesso si debbano fare i conti con problemi di scorie, incrostazioni e corrosione. Il cloro e i metalli alcalini, specialmente il potassio (K), sono stati identificati come i principali responsabili di queste problematiche; nonostante i dati relativi al bromo siano ancora scarsi, si può considerare che questo abbia un effetto simile.[56, 57, 58, 59]

Il rilascio di alogeni durante la combustione di rifiuti dipende principalmente dalla forma dell'alogeno. Alogeni organici possono essere decomposti e rilasciati come alogeni ibridi o alogeni a catena corta con componente organica; gli inorganici, invece, possono evaporare o rimanere intrappolati nelle ceneri.

Le emissioni e la quota di energia recuperata dipendono dall'efficienza del processo; le recenti tecnologie, al fine di ridurre il rilascio di diossine e altre sostanze tossiche, mettono in atto additionally trattamenti finali, post-combustione, riduzione catalitica selettiva e aggiunta di inibitori adeguati.[60]

L'incompleta combustione di PE, PP e PS può comportare il rilascio di monossido di carbonio (CO) e altre sostanze nocive; il PVC è responsabile invece della produzione di diossine.[61]

4. Discarica

I gas di discarica sono prodotti naturalmente come conseguenza della decomposizione di materiali organici in discarica; sono composti approssimativamente da 50% metano e 50% diossido di carbonio. [62]

Il principale problema di questa metodologia concerne la stima del tempo di decomposizione, specialmente delle plastiche. Normalmente si fa ricorso alla Life Cycle Analysis (LCA) che, prendendo in considerazione un tempo di 100 anni, stima l'emissione cumulata di gas derivanti da fonti diverse.

La LCA segue una serie di passi di indagine, quali lo studio delle risorse primarie, del processing del materiale e della sua fabbricazione, del trasporto, dell'uso e delle disposizioni di fine vita. Si tratta di uno strumento di importante supporto per le pratiche di policy e sviluppo tecnologico, in quanto fornisce una stima dell'impatto che un certo prodotto avrà durante il suo ciclo di vita e nelle successive fasi di smaltimento.[63]

Le discariche risultano il metodo meno efficiente rispetto a tutti gli altri e, in aggiunta, il 70% delle plastiche rilascia metano con un rendimento di 25kg di metano per tonnellata di plastica.[64]

5. Processi integrati

Si possono sfruttare e mettere insieme diversi vantaggi derivanti da differenti tecniche, viste finora, per ottimizzare i risultati. In generale, la dealogenazione via MCT o HTT è conveniente ed eco-friendly e può essere eseguita antecedentemente ai processi termici ma ha un elevato consumo energetico, soprattutto considerando che i rifiuti trattati necessitano successivamente di un ulteriore trattamento per poter produrre energia.

Se si applica un procedimento termico specifico si può ottenere la completa decomposizione. Elevate temperature di gassificazione ($>850^{\circ}\text{C}$) e atmosfera ridotta possono sopprimere la formazione di diossine e, sempre ad elevate temperature e con un tempo di processo adeguato, le diossine rilasciate possono essere decomposte in una seconda camera.

Una strategia molto interessante vede l'utilizzo combinato di MCT e/o HTT e di decomposizione termica catalitica, permettendo di trarre più di un beneficio tra quelli finora menzionati.[65]

5. Le bioplastiche e il loro ruolo sulla riduzione dell'impatto ambientale degli ospedali

Le bioplastiche possono essere suddivise in tre grandi classi principali [66]:

- Plastiche a base biologica biodegradabili – appartengono a questo gruppo bioplastiche moderne di nuova generazione quali gli acidi polilattici (PLAs), i poli-idrossialcanoati (PHAs), acetati di cellulosa (CAs), amidi termoplastici (TPSs) e il polibutilene succinato (PBS);
- Plastiche a base biologica NON biodegradabili – sebbene non siano biodegradabili riducono le emissioni di CO₂ e l'impatto ambientale. In questa categoria si distinguono tre ulteriori classi:
 - termoplastiche bio-based come il polietilene (PE), polietilene tereftalato (PET) e polipropilene (PP);
 - polimeri quali il poli-trimetilene tereftalato (PTT), nylon 11 e poliammidi (PA);
 - termoindurenti come i poliuretani (a base di soia), poliesteri insaturi ed epossidici;
- Plastiche a base di risorse fossili biodegradabili – sebbene la maggior parte delle plastiche a base di risorse fossili generalmente non sia biodegradabile, alcune plastiche con tale origine possono essere digerite da particolari micro-organismi e convertite, aerobicamente o anaerobicamente, in composti semplici. Alcuni esempi sono il polibutilene adipato tereftalato (PBAT), il polibutilene succinato (PBS) e il policaprolattone (PCL).

	Bio Based Plastics	Oil Based Plastics
Biodegradable plastics	Polylactic acid (PLA) Polyhydroxyalkanoates (PHA) Cellulose Starch Bio-polybutylene succinate (Bio-PBS)	Polycaprolactone (PCL) Polybutylene succinate (PBS) Polybutylene adipate (PBA)
Non-biodegradable plastics	Bio-polyethylene terephthalate (bio-PET) Bio-polyethylene (bio-PE) Polyol-polyurethane (P)	Polyethylene terephthalate (PET) Polyethylene (PE) Polystyrene (PS) Polypropylene (PP)

Figura 1.: Classificazione delle plastiche sulla base di natura e biodegradabilità

In Brasile è stata sperimentata con successo la produzione di PE-biobased a partire da canne da zucchero mentre la produzione industriale di PBS a partire da canna da zucchero, tapioca e mais è in corso già dal 2017. [67]

Le bioplastiche si stanno facendo sempre più strada, rappresentando una valida soluzione al problema sotto diversi punti di vista. Prima di tutto sono biodegradabili, quindi compostabili e con tempi di decomposizione dell'ordine dei mesi (considerevolmente più brevi rispetto quelli richiesti dalle plastiche tradizionali) e possono vantare proprietà funzionali pari a quelle delle plastiche sintetiche.[68]

I correnti standard internazionali (ISO e ASTM) riguardanti la biodegradazione definiscono come biodegradabile un materiale che, in ambiente acquoso, mostra completa degradazione entro 56 giorni e, in ambiente terroso, entro 2 anni.

Le principali plastiche biodegradabili sono:

- Bioplastiche amido-derivate

L'amido è un polisaccaride naturale e biodegradabile, costituito da amilosio e amilopectina e prodotto dalla maggior parte delle piante tramite proteo-sintesi. Gli amidi termoplastici sono le bioplastiche più diffuse, tanto che rappresentano oltre il 50 % delle bioplastiche in commercio. L'amido è economico, rinnovabile e abbondante [69]. In quanto polimero termoplastico la sua processabilità è ostacolata dall'idrofilicità e dalle forze intermolecolari e risulta in un'elevata temperatura di transizione vetrosa (Tg) e bassa temperatura di fusione (Tm). Al fine di superare queste problematiche vengono realizzate miscele composte che vedono il coinvolgimento di plastiche compostabili, come il polibutilene adipato tereftalato, il policaprolattone, l'acido polilattico, il poli-idrossi-butirato e il polibutilene succinato, che permettono un miglioramento della resistenza all'acqua, delle proprietà meccaniche e della processabilità [70, 71]. Può essere lavorato termoplasticamente mediante l'aggiunta di sorbitolo e glicerina e sfruttando elevate temperature e forze di taglio. Inoltre l'amido è in grado di assorbire umidità e quindi è un buon candidato anche per la produzione di capsule farmaceutiche. [72]

- Bioplastiche cellulosa-derivate

Se modificata, la cellulosa può diventare un termoplastico, come nel caso dell'acetato di cellulosa. Ancora, fibre di cellulosa possono essere aggiunte alle bioplastiche amido-derivate per incrementarne le caratteristiche meccaniche.[73]

Particelle di nanocellulosa possono essere isolate da risorse agrarie e forestali, distruggendo la struttura gerarchica della cellulosa per via enzimatica, chimica o fisica. In letteratura è riportata anche la secrezione microbiale di fibre di nanocellulosa e il relativo interesse crescente dell'industria medica verso questo prodotto altamente puro e biocompatibile rispetto alla cellulosa convenzionale.[74,75]

- Bioplastiche proteina-derivate

Bioplastiche realizzate con proteine di diversa origine (e.g. caseina) e glutine di frumento esibiscono delle proprietà promettenti dal punto di vista della biodegradabilità. Tuttavia, a causa della sensibilità all'acqua esibita e all'alto costo, la produzione di queste bioplastiche sta incontrando difficoltà.

- Acido polilattico (PLA)

Prodotto a partire da mais e destrosio, presenta caratteristiche simili alle plastiche sintetiche di origine fossile e può essere processato con le metodologie plastiche tradizionali. E' utilizzato per la realizzazione di film e fibre e si stima che la sua produzione crescerà del 60% entro il 2023 (European bioplastic, 2018). [76]

- Poli-idrossi-alcanoati (PHA)

Si tratta di polimeri lineari termoplastici, appartenenti alla famiglia dei poli-idrossi-esteri e sintetizzati grazie alla fermentazione di zuccheri o lipidi mediante batteri (Bacillus, Rhodococcus, Pseudomonas, etc...) in grado di immagazzinare energia e carbonio. Sono biocompatibili, biodegradabili e non tossici. [77]

I poli-idrossialcanoati, in particolari condizioni di coltura, quale l'assenza di determinati nutrienti come azoto, fosforo e zolfo, vengono accumulati dai batteri come fonte carboniosa di riserva, sotto forma di granuli. I granuli possono raggiungere elevate concentrazioni, fino anche al 90% del peso secco della massa batterica; questo grazie al fatto che, essendo insolubili all'interno del citoplasma batterico e tendendo ad aggregarsi, non incrementano la pressione osmotica della cellula e permettono che ci sia un accumulo di PHA, non limitandone la crescita [78].

I microorganismi in grado di produrre e immagazzinare PHA, sotto condizioni di nutrimento limitato, possono, dall'altra parte, degradare e metabolizzare gli stessi se le limitazioni vengono rimosse. [79]

Le proprietà finali come il grado di cristallinità, la temperatura di fusione (T_m) e di transizione vetrose (T_g) sono altamente dipendenti dalla composizione del monomero, che, a sua volta, è influenzato dalle condizioni di crescita, dalla matrice di coltura e dal metodo di estrazione.

Possono essere classificati in base alla lunghezza della catena del monomero:

- Catena corta (SCL): 4-5 atomi di carbonio e caratteristiche simili alle plastiche convenzionali come poli-propilene
- Catena media (MCL): 6-14 atomi di carbonio e caratteristiche più elastomeriche

Le caratteristiche che più li rendono interessanti sono dunque:

- la termoplasticità: possono essere lavorati con varie tipologie di attrezzature sfruttando i cambiamenti di proprietà fisico-meccaniche in relazione alla temperatura;

- la biodegradabilità: hanno origine biologica, possono essere degradati dall'azione di specifici enzimi e non contribuiscono all'aumento di volume delle discariche, a differenza delle plastiche convenzionali

- la biocompatibilità: apre la strada a possibili applicazioni in campo medico per la preparazione di protesi o dispositivi chirurgici [80]

- la progettabilità molecolare: grazie alle tecniche del DNA ricombinante è possibile far produrre i poli-idrossialcanoati anche a batteri che non presentano gli enzimi chiave (β -ketothiolase e PHA-sintetasi) ma che sono naturalmente in grado di utilizzare come fonte di carbonio materiali a basso costo;

Dato che il PHA può essere prodotto a partire da metano rilasciato dai rifiuti stessi, l'approvvigionamento della materia vedrebbe una riduzione dei costi e potendo tornare, alla fine del suo ciclo vitale, allo stato nativo, grazie al fatto che è compostabile e degradabile, ridurrebbe nettamente l'impatto ambientale. [81]

Nel corso degli ultimi vent'anni, il PHA e i suoi derivati sono stati utilizzati per sviluppare dispositivi medici, tra cui suture, sostitutivi dei vasi sanguigni, piastre ossee e sistemi di placcatura ossea, maglie chirurgiche [82], dispositivi di riparazione della cartilagine articolare [83], dispositivi di riparazione dei tendini, valvole venose, legamenti e innesti tendinei e impianti oculari di cellule. Sono molto utilizzate per la produzione di materiale osteo-sintetico, con proprietà di bone growth, ossia stimolazione del processo di guarigione e della ricostituzione ossea naturale, seppur si tratti di prodotti di nicchia e ad alto costo.

Trovano applicazione, nel settore medico ospedaliero e ambulatoriale, anche come materiali di packaging (importante negli ospedali per garantire la sterilità di ogni tipo di strumentazione/prodotto utilizzato durante le procedure). [84]

Al momento i poliesteri biodegradabili sviluppati e presenti sul mercato sono presentati in **Figura 2**.

PHA	Polyhydroxyalkanoates	PHB	Polyhydroxybutyrate
PHH	Polyhydroxyhexanoate	PHV	Polyhydroxyvalerate
PLA	Polylactic acid	PCL	Polycaprolactone
PBS	Polybutylene succinate	PBSA	Polybutylene succinate adipate
AAC	Aliphatic–Aromatic copolyesters	PET	Polyethylene terephthalate
PBAT	Polybutylene adipate/terephthalate	PTMAT	Polymethylene adipate/terephthalate

Figura 2: Poliesteri biodegradabili in commercio

Un esempio di PHA in commercio è il Biopol™, rilasciato dalla compagnia Imperial Chemical Industries (ICI) ma altre versioni di queste bioplastiche sono state sviluppate nei USA.[85]

- Poli-idrossi-butirrato (PHB)

Il PBH, così come il suo copolimero P(3HB- co- HV)-poli(3- idrossibutirrato-co-idrossivalerato) è il PHA attualmente più utilizzato e prodotto da una varietà di microorganismi, come *Cupriavidus nectar*, *Methylobacterium rhodesianum* o *Bacillus megaterium*, a partire dal metano.[86]

Studi recenti hanno messo in luce la possibilità di produrre bioplastiche utilizzando alghe di cianobatteri, che sfruttano la luce solare per produrre sostanze chimiche quali glucosio. A partire dal glucosio autoprodotta, i cianobatteri lo convertono in acetil-CoA, successivamente in acetoacetil-CoA, per seguire con il β -idrossibutiril-CoA e giungere alla fine al PHB [87]. È stato dimostrato che è possibile produrre polimeri a partire da cianobatteri geneticamente modificati, che si nutrono di zucchero. In generale, specie di cianobatteri come *Scytonema geitleri* Bharadwaja, sotto stress immagazzinano granuli intracellulari di poly- β -idrossibutirrato come riserva di energia e carbonio all'interno delle cellule. Il PBH così prodotto può essere raccolto e utilizzato per termoplastiche biocompatibili.[88, 89]

Alcuni batteri in grado di produrre glucosio e amido di mais possono essere utilizzati per ottenere il poli-3-idrossi-butirrato, che presenta le stesse caratteristiche delle plastiche a base di polipropilene. Anch'esso molto utilizzato nella produzione di film e naturalmente biodegradabile.[90, 91]

Il processo può essere ulteriormente ottimizzato mediante lo sviluppo di cianobatteri, opportunamente sottoposti a sforzo, che sono in grado di produrre costantemente zucchero e disperderlo nell'acqua circostante, contenente i batteri citati sopra che sono così in grado di produrre le bioplastiche grazie al rifornimento di materia prima continuo. [92]

Il PBH processabile per fusione può essere formato utilizzando delle termoplastiche semi-cristalline derivanti dalla fermentazione di materia rinnovabile carboidrata.

È un polimero che si presta molto bene alla realizzazione di film e pellicole quindi potrebbe essere un'ottima soluzione per il packaging medico e ospedaliero. [93].

In **Figura 3**, a titolo di esempio, è riportato uno schema della biodegradazione del poli-idrossi butirrato:

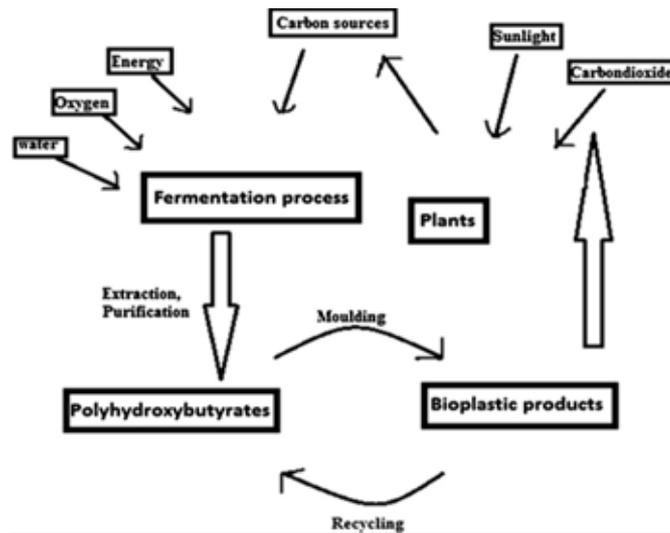


Figura 3: Degradazione PHB

- Poli-butilene succinato

Il PBS è un poliestere alifatico semicristallino derivante da risorse carboniose e, nella maggior parte dei casi, a base fossile e non rinnovabile. Nonostante la sua origine, esso è biodegradabile. Rispetto al PLA è più flessibile ma ha un punto di fusione più basso (115°C). La scarsa elasticità e le deboli proprietà di barriera nei confronti dei gas ne rappresentano alcuni limiti ma le caratteristiche meccaniche possono essere migliorate rinforzando le fibre all'interno della matrice di PBS.[94]

Ha delle proprietà simili alle plastiche convenzionali utilizzate per materiali di packaging, teli di pacciamatura agricola e prodotti da costruzione.

- Polibutilene adipato tereftalato

Il PBAT è un polimero petrolio-derivato che esibisce biodegradabilità sotto condizioni naturali.[95]

Le sue proprietà, quali ad esempio elevato allungamento a rottura e flessibilità, lo rendono adatto per diverse applicazioni che includono i prodotti biomedicali e di igiene. Tuttavia ha alti costi di produzione e proprietà termiche e meccaniche che ne limitano l'utilizzo in diversi ambiti.

Anche in questo caso le caratteristiche meccaniche possono essere migliorate rinforzando la matrice con fibre naturali.[96]

Nello scenario delle bioplastiche biodegradabili, il PLA e i PHA stanno emergendo sempre di più in diversi mercati e si stima che la loro produzione crescerà del 60% entro il 2023 (European bioplastic, 2018). Tuttavia attualmente questi prodotti ricoprono una fetta ancora molto piccola di mercato che costituisce rispettivamente il 1,2% per il PHA e il 13,9% per il PLA.

Attualmente oltre il 55% delle bioplastiche presenti sul mercato globale sono prodotte in Asia. [97]

Secondo alcuni studi la produzione globale di bioplastica aumenterà gradualmente fino ad arrivare a 2,62 milioni di tonnellate di prodotto nel 2023.

- Blends polimerici

Un altro approccio possibile vede la combinazione di polimeri biodegradabili al fine di ridurre i costi totali del materiale e modificare le proprietà e i rate di degradazione secondo quanto desiderato. Rispetto al metodo di co-polimerizzazione il blending è molto più facile e veloce e permette di incorporare polimeri meno costosi; inoltre vanta una morfologia a singola fase e riproducibilità delle caratteristiche meccaniche.

Alcuni studi riportano che la biodegradabilità, ad opera di lipasi, di miscele PCL/LDPE [98] e PCL/PP [99] può essere controllata agendo sulla fase della struttura.

Ancora, blends di PHB normalmente mostrano un miglioramento delle proprietà e delle degradabilità rispetto al PHB puro. [100]

Polimeri sintetici e amidi possono essere combinati per migliorare il rapporto performance/costo grazie al fatto che l'amido è rinnovabile, economico e altamente disponibile; l'amido può essere inglobato sotto forma di granuli o gelatina, o dopo essere stato modificato chimicamente in termoplastico. Queste miscele vantano un altro grado di biodegradazione.

Persino il PE, noto per la difficoltà che i microorganismi esibiscono nel degradarlo, se miscelato con additivi o foto-iniziatori che ne facilitano l'auto-ossidazione, mostra una riduzione del peso molecolare e anche l'attacco microbale risulta incentivato. Comunque la biodegradabilità di questi blends mediante microorganismi è ancora molto bassa. [101, 102]

6. Smaltimento delle bioplastiche

Lo smaltimento delle bio-plastiche può essere effettuato, generalmente, attraverso differenti processi [103]:

⇒ *Riciclo*

Tipicamente dedicato ai polimeri termoplastici, coinvolge processi di trattamento dei rifiuti quali pulizia, smistamento manuale, classificazione tramite raggi X, essiccamento e fusione. Il materiale ottenuto ha una qualità che dipende dal grado di purezza della materia prima e può essere così utilizzato per la produzione di nuova plastica, oppure ridotto in granuli e utilizzato come materiale secondario.[104]

Le bioplastiche non biodegradabili (Bio-PE, Bio-PET, Bio-PP, etc.) vengono riciclate in strutture dedicate ma ancora i processi non sono ben regolamentati come quelli per le plastiche tradizionali.

Il riciclaggio può avvenire mediante meccanismi meccanici o chimici; nel primo caso si osserva un deterioramento delle caratteristiche fisiche (e.g. PLA), mentre nel secondo caso intervengono processi di depolimerizzazione che segmentano la molecola mediante elevate temperature o solventi tossici. La complessità dei processi di riciclo delle bioplastiche e il risultante deterioramento delle proprietà del materiale riciclato sono due limiti importanti di questo processo. [105] Un passo preliminare è l'identificazione dei materiali adatti al riciclo, previa classificazione per colore, forma, tipologia di materiale etc. Ad oggi stanno attirando sempre più l'attenzione sistemi automatizzati per il riconoscimento. Tecniche che sfruttano il vicino infrarosso (NIR) garantiscono una buona velocità di elaborazione, altre, basate sui raggi X con fluorescenza, focalizzate sulla natura organica del polimero permettono di distinguere il PVC dal PET e, ancora, trovano utilizzo processi di classificazione basati sulla separazione per densità, smistamento elettrostatico, uso di surfattanti e flottazione.[106]

⇒ *Incenerimento*

Le bioplastiche hanno un potere calorifico lordo (GCVs) inferiore rispetto alle plastiche tradizionali ma hanno un contenuto energetico elevato; possono subire una combustione insieme ai rifiuti municipali presso i servizi inceneritori con conseguente produzione di calore ed elettricità. Tuttavia questa tecnica non elimina il problema del rilascio di sostanze nocive nell'atmosfera come polveri sottili, metalli pesanti, diossine e altri acidi.

⇒ *Composting*

Si procede alla conversione della bioplastica in composti a base di carbonio e altri nutrienti mediante sistemi di trattamento dei rifiuti via compost aerobico. I limiti riguardano principalmente i lunghi tempi di reazione richiesti (svariati mesi); per rimediare ai problemi temporali e migliorare la qualità del processo si può agire sulla temperatura degli impianti ma è richiesto un sistema di ricircolo dell'aria continuo.

⇒ *Discariche*

Lo smaltimento attraverso le discariche non richiede i pretrattamenti visti nel caso del riciclo ma si tratta di una soluzione che è volontariamente scoraggiata sempre di più, sia da parte dell'opinione pubblica che da parte dei governi, in quanto dannosa, come già visto, per l'ambiente. Si dirottano verso queste soluzioni i materiali inerti e non reattivi e si cerca di sfruttare il gas metano prodotto per la produzione di energia.

⇒ *Digestione anaerobica*

La biodegradazione anaerobica della bioplastica richiede un elevato rapporto C/N (carbonio/azoto), per cui si utilizza la combinazione con altri composti organici (letame, residui da agricoltura, rifiuti alimentari etc.). Sebbene la presenza di impurità, come polimeri non biodegradabili, possa influenzare negativamente il processo, la co-digestione anaerobica è più veloce, meno costosa e impatta meno sull'ambiente rispetto a tutte le altre tecniche. E la produzione di metano che ne deriva può essere utilizzata come fonte di energia rinnovabile. I residui solidi derivanti, invece, possono essere riutilizzati come fertilizzanti in agricoltura o giardinaggio.

La biodegradazione della plastica può avvenire sia tramite processi biologici che abiotici e si compone di tre fasi principali: il deterioramento biotico o abiotico, la bioframmentazione e l'assimilazione microbale.[107]

L'iniziale degradazione abiotica comporta una perdita delle proprietà strutturali del polimero, attraverso meccanismi di tipo termico, meccanico, chimico o foto-sensibile. Si osserva ad esempio una riduzione della forza a trazione e della lucentezza del materiale.

Durante la bioframmentazione, il polimero viene segmentato nei suoi monomeri, ad opera di enzimi microbali, quali idrolasi, depolimerasi e perossidasi, che rompono il polimero in monomeri, che siano in grado di attraversare passivamente la membrana cellulare del microorganismo ed essere assorbiti e metabolizzati mediante β -ossidazione e ciclo dell'acido tricarbossilico (TCA) all'interno delle cellule microbali.

I microorganismi secernono quindi questi enzimi sulla superficie del polimero e causano la rottura random della catena polimerica. L'azione enzimatica aumenta la biodisponibilità del polimero e contemporaneamente permette l'assimilazione dei monomeri prodotti, che all'interno delle cellule microbali vengono utilizzati come riserva di carbonio e di energia.[108, 109]

In condizioni aerobiche la materia prima carboniosa viene convertita in bio-massa, anidride carbonica e acqua. In assenza di ossigeno, invece, viene prodotto metano.

Studi sulla decomposizione biologica della plastica, ad opera di differenti micro-organismi e sotto diverse condizioni ambientali, hanno rivelato che le caratteristiche principali del polimero che influenzano la biodegradazione sono la struttura, il peso molecolare, la composizione dei copolimeri, la dimensione e la forma. Polimeri con maggior flessibilità conformazionale espongono siti più facilmente accessibili agli enzimi, accrescendo il rate di degradazione. [110, 111]

Un alto peso molecolare è un ostacolo cruciale per la biodegradazione poiché impedisce che questi composti riescano a penetrare la membrana cellulare dei microorganismi. [112, 113]. Inoltre, questo problema ha come altra conseguenza un'acuta diminuzione della solubilità, rendendo l'attacco microbiale ulteriormente sfavorito. Il peso molecolare critico ai fini della biodegradazione del PLA è di 10000–20000 Da, mentre per il PBH è approssimativamente di 13000 Da.[114, 115]

Le regioni amorfe del materiale sono più vulnerabili all'idrolisi rispetto a quelle cristalline; in polimeri come il PBH il grado di cristallinità regola l'accessibilità del polimero nei confronti del microorganismo ed influenza il processo. [116]

Se i comonomeri contengono strutture aromatiche, il polimero risulta più rigido e diminuisce la biodegradabilità; lo stesso capita in presenza di additivi e plasticizzanti aggiunti durante la fase di sintesi. Maggiore è l'area superficiale disponibile per il contatto con i microorganismi e maggiore sarà il rate di degradazione.[117]

In **tabella 1**, vengono riassunte le proprietà principali che influenzano la biodegradazione.

	Factor	Description
Surface conditions	Surface area	Area exposed to the environment for degradation reactions to occur
	Hydrophilic properties	Ability to mix with water
	Hydrophobic properties	Ability to repel water
First order structures	Chemical structure	Presence of specific chemical bonds or side groups
	Molecular weight	Mass of an individual polymer molecule
	Molecular weight distribution	Range of masses within a plastic material - plastics are not single, uniform molecules. They have a (controlled) range of molecular weights
High order structures	Glass transition temperature	The temperature at which a hard polymer transitions into a soft rubbery polymer.
	Melting temperature	The temperature at which a solid polymer becomes a liquid.
	Modulus of elasticity	Ability to resist permanent mechanical deformation.
	Crystallinity	Degree of structural order or disorder in a polymer.
	Crystal structure	Arrangement of individual molecules in a crystalline polymer.

Tabella 1: fattori di influenza della biodegradabilità

La degradazione della bioplastica può avvenire in diversi ambienti come il suolo, l'acqua marina o dolce, il compost e discariche o strutture di smaltimento dei rifiuti; è tuttavia fortemente dipendente dai parametri ambientali quali temperatura, pH e carico di umidità. Quest'ultima variabile è di grande rilievo in quanto da essa dipende la crescita microbiale e l'attività di degradazione sul polimero. L'idrolisi gioca un ruolo fondamentale, per cui elevate condizioni di umidità favoriscono la reazione e supportano i microorganismi durante il processo.[118]

La temperatura, così come l'umidità, ha la sua importanza nella regolazione delle reazioni di idrolisi e sui microorganismi coinvolti; ogni organismo presenta una temperatura ottimale per la crescita massima quindi è necessario tenere sotto controllo questo parametro. Il PLA mostra un incremento di idrolisi e biodegradazione per temperature al di sopra dei 55°C (temperatura di transizione vetrosa).[119]

Inoltre maggiore è la temperatura di fusione (T_m) della bioplastica, minore sarà la biodegradabilità. Si ricorda che: $T_m = \Delta H / \Delta S$ dove l'entalpia (ΔH) è influenzata dalle interazioni tra le catene polimeriche mentre l'entropia (ΔS) dipende dalle energie interne rotazionali, quindi dalla flessibilità del polimero.[110]

Per i polimeri di dimensioni maggiori è necessario tenere sotto controllo il livello di pH dell'ambiente circostante, che può cambiare anche a seguito della produzione dei prodotti di degradazione e influenzare la biodegradazione. Alcuni ricerche hanno evidenziato che l'idrolisi del PLA è più lenta a pH neutro mentre aumenta in ambiente acido o, meglio, alcalino. [120, 121, 122]

Chiaramente anche il tipo di organismo e la natura del pretrattamento hanno il loro peso sulla biodegradazione.

La crescita sul materiale di vari funghi può causare il rigonfiamento su piccola-scala (swelling) con conseguente rottura (cracking) e penetrazione del fungo nella molecola. [123, 124]

I polimeri sintetici quali policarbossilati, polietilene tereftalato e acidi polilattici vengono depolimerizzati da enzimi microbiali per idrolisi abiotica e sono poi assorbiti dalle cellule microbiali e qui degradati.[125]

In generale, non vengono generati prodotti intermedi o sottoprodotti potenzialmente dannosi durante la degradazione dei PHA.

Il PHA mostra livelli di biodegradabilità maggiori in condizioni aerobiche, in luogo delle quali si giunge addirittura ad un degrado completo. Anche PLA e TPS mostrano una predilezione per tali condizioni ma il tempo di incubazione richiesto è maggiore; il processo è comunque efficiente in condizioni aerobiche, così come per il PBH. Le bioplastiche amido-derivate si degradano moderatamente in ambiente anaerobico; le plastiche biodegradabili di origine fossile come PBS e PBAT mostrano livelli di degrado inferiori. In generale, sulla base di quanto riportato dai vari studi, sembra che i livelli di degradazione raggiunti siano maggiori in condizioni aerobiche e, di fatto, la tecnica più comunemente utilizzata durante i metodi di processo dei rifiuti bioplastici è il composting aerobico. [126]

Le principali limitazioni in campo industriale riguardano il dispendio energetico richiesto per alimentare in continuo sistemi di aerazione e i tempi di processo. Per questo motivo, nonostante l'efficienza sia globalmente minore, in ultima analisi, la biodegradazione in condizione anaerobiche, appare una soluzione più facilmente praticabile.

E' importante osservare che le bioplastiche hanno un elevato contenuto di carbonio e richiedono un rapporto C:N dell'ordine di 20:1 almeno; questi valori sono molto elevati rispetto a quelli che si hanno nella mono-digestione dei rifiuti municipali. Le cose cambiano se si parla di co-digestione, la quale sopperisce al limitato contenuto di carbonio e permette una maggior produzione di bio-metano.[127]

Inoltre, la digestione anaerobica (AD) richiede spazi minori, ha un impatto sull'ambiente inferiore e la stabilità dei parametri ambientali, come la temperatura, è garantita dai digestori.[128]

Per incentivare la AD possono essere adottate delle strategie di pre-trattamento che, ad esempio, aumentino l'area superficiale del polimero; alcuni studi riportano che un pre-trattamento alcalino ad elevata temperatura favorisce l'idrolisi e la segmentazione polimerica. [129]

In **Tabella 2** è riportato un elenco di rate e standard di degradazione: [130]

Source of bioplastic	Name of bioplastic		Type of environment	Conditions	Biodegradability (%)	Length of time (days)	
Biobased	PLA based	PLA	Compost	58 °C	13	60	
		PLA	Compost	58 °C, pH8.5, 63% humidity	84	58	
		PLA	Compost	70% moisture, 55 °C	~70	28	
		PLA	Compost	Aerobic 58 °C, 60% humidity	60	30	
		PLA	Synthetic material containing compost	Aerobic, 58 °C	63.6	90	
		PLA	Synthetic material containing compost	58 °C	100	28	
		PLA	Soil	30% moisture	10	98	
		PLA	Inoculum from a municipal wastewater treatment plant	30 °C, aerobic	39	28	
		PLA (powdered)	Soil	25 °C, 60% humidity	13.8	28	
		PLA/PPP/starch (80/5/15%)	Compost	58 °C	53	60	
		PLA/NPK (63.5/37.5%)	Soil	30 °C, 80% humidity	37.4	56	
		PLA/NPK/EFB (25/37.5/37.5%)	Soil	30 °C, 80% humidity	43	56	
		PLA/Soft wood (70/30%)	Compost	Aerobic, 58 °C, 60% humidity	40	30	
		PLA/corn (90/10%)	Synthetic material containing compost	Aerobic 58 °C	79.7	90	
		PLA/sisal fiber (SF) (60-40%)	Soil	30% moisture	>60	98	
	PLA/PHB (75-25%)	Synthetic material containing compost	58 °C	100	35		
	PHA-based	PHB	Soil	-	64.3	180	
		PHB	Microbial culture from soil	-	~18	18	
		PHB	Soil	Real conditions, temperature and humidity were measured regularly	98	300	
		PHA	Soil	35 °C	35	60	
		PHA	Soil/compost (90/10%)	25 °C, 65% humidity	40*50	15	
		PHA	Soil	60% moisture, 20 °C	48.5	280	
		PHB	Compost	58 °C	79.9	110	
		PHB	Compost	70% moisture, 55 °C	~80	28	
		PHB	Sea water	25 °C	80	14	
		PHB	Sea water	Static incubation, 21 °C	99	49	
		PHB	Sea water	Dynamic incubation 12-22 °C, pH 7.9-8.1	30	90	
		PHBV	Sea water	Static incubation, 21 °C	99	49	
		PHBV	Sea water	Dynamic incubation 12-22 °C, pH 7.9-8.1	30	90	
		PHB	River water	Real conditions ~20 °C	43.5	42	
		PHB	Brackish water sediment	32 °C, pH 7.06	100	56	
		PHB	Marine water	28.75 °C (average temperature, pH 7-7.5)	58	160	
		PHB/CAB (50/50%)	Soil	-	31.5	180	
PHBV		Microbial culture from soil	-	~41	18		
Starch-based	PHA/Rice husk (60/40%)	Soil	35 °C	>90	60		
	Bioplastic (made from potato almidon)	Compost	Aerobic, 58 °C	~85	90		
	Starch-based	Soil	60% moisture, 20 °C	14.2	110		
	Mater-Bi bioplastic	Marine water with sediment	Room temperature	68.9	236		
	Mater-bi bioplastic (60% starch 40% resin)	Compost	55% moisture, aerobic, 23 °C	26.9	72		
	Cellulose-based	CA (from fiber flax)	Municipal solid waste mixture	-	44	14	
		CA (from cotton linters)	Municipal solid waste mixture	-	35	14	
		Sponge cloth (cellulose-based)	Synthetic material containing compost	Aerobic, 58 °C	>80	154	
	PA-based	Nylon 4 (polyamides, bio-based)	Sea water	25 °C	80/30	25/21	
		Nylon 4 (polyamides, bio-based)	Composted soil	25 °C, 80% humidity, pH 7.5-7.6	100	120	
	Petroleum based	PBS-based	PBS	Compost	Aerobic, pH 7-8, 58-65 °C, 50-55% moisture	90	160
			PBS (films)	Soil	25 °C, 60% humidity	1	28
PBS (powdered)			Soil	25 °C, 60% humidity	16.8	28	
PBS/soy meal (75/25%)			Compost	Aerobic, pH 7-8, 58-65 °C, 50-55% moisture	90	100	
PBS/canola meal (75/25%)			Compost	Aerobic, pH 7-8, 58-65 °C, 50-55% moisture	90	100	
PBS/corn gluten meal (75/25%)			Compost	Aerobic, pH 7-8, 58-65 °C, 50-55% moisture	90	100	
PBS/switch grass (75/25%)			Compost	Aerobic, pH 7-8, 58-65 °C, 50-55% moisture	90	170	
PBS/starch (films)			Soil	25 °C, 60% humidity	7	28	
PBS/starch (powdered)		Soil	25 °C, 60% humidity	24.4	28		
PCL-based		PCL	Inoculum from a municipal wastewater treatment plant	30 °C, aerobic	7.6	28	
		Starch/PCL	Inoculum from a municipal wastewater treatment plant	30 °C aerobic	53	28	
		PCL	Compost	55 °C	38	6	

Tabella 2

Le attuali infrastrutture si adattano molto bene ai processi di co-digestione anaerobica, richiedendo modifiche minime. Chiaramente sono da studiare in modo approfondito le strategie, tenendo conto del tipo di polimero e delle condizioni di processo.

Esiste un elevato numero di test, riassunti in **Tabella 2**, che possono essere eseguiti per determinare il potere di degradazione dei polimeri, singoli o in forma di miscela. Molti sono respirometrici e vanno a determinare la quantità di diossido di carbonio rilasciata in seguito a esposizione a funghi e batteri.

Altre misurano la perdita in peso o le modifiche alle proprietà fisiche come la resistenza a trazione e procedono con l'analisi dei risultati comparando i dati ottenuti da diverse tecniche spettroscopiche (FTIR, DSC, NMR, SEM, AFM, XRD).

Sarebbe importante disporre di metodi internazionali, standard e comparabili, per quantificare la biodegradabilità ma al momento i paesi fanno riferimento agli standard applicati nei propri territori (e.g. ASTM (USA), DIN (Germany), JIS (Japan), ISO (international standards), CEN (Europe)).[131]

Method	Comments
Visual inspection	Highly subjective, and should be performed using automation and validated software.
Mass loss	The simplest method to determine loss of material. Only possible with larger pieces of plastics at the earlier stages of degradation and does not account for the fate of the lost material (eg assimilated by microorganisms or abiotically degraded to microplastic)
Gas formation (carbon dioxide and/or methane)	Aerobic conditions should allow complete conversion to CO ₂ . Fully anaerobic conditions will result in the formation of a CH ₄ / CO ₂ mixture. Environmental conditions are likely to be neither fully aerobic or anaerobic. This method also does not account for the final fate of any additional components of the material such as additives which are not converted to carbon dioxide or methane
Biomass growth	Only useful when the plastic is the only carbon source in highly controlled environments.
Soil analysis	A more expensive and time-consuming analytical method to account for the fate of any additives or microplastic generation that may also be generated.

Tabella 3: Metodi di valutazione della biodegradabilità delle plastiche [132]

Il PLA raggiunge gli standard internazionali di biodegradazione attraverso il composting industriale o la digestione anaerobica ma mostra un rate di degradazione molto lento in ambiente acquoso o terroso, che fa stimare una tempistica del processo di decenni. TPS e PHB sono le uniche bioplastiche che soddisfano i criteri internazionali in vari ambienti controllati (composting, industriale, digestione anaerobica) e non controllati (acqua dolce e salata, terra). Combinare i polimeri può non solo migliorare le proprietà meccaniche ma anche favorire la capacità di degradazione; l'unione del PLA, del PHB o del TPS con il PCL, sono esempi di combinazioni che hanno prodotto risultati positivi sotto questi due aspetti.

E' importante sottolineare che il bio-deterioramento e la degradazione del substrato del polimero raramente raggiunge il 100% poiché una porzione di polimero viene incorporata nella biomassa microbiale, humus e altri prodotti naturali.[133]

La co-digestione anaerobica può essere considerate una delle opzioni migliori per processare le bioplastiche con risultati soddisfacenti, grazie al fatto che richiede spazi contenuti, ha basso grado di inquinamento ambientale e apre le strade anche alla generazione di energia rinnovabile.[134]

⇒ *Fermentazione alcolica*

Il bio-etanolo può essere ottenuto mediante fermentazione alcolica dei residui di biomassa, contenenti zuccheri fermentabili che vengono convertiti in presenza di lieviti o batteri. Specie di microalghe come *Chlorella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *Dunaliella* e *Spirulina* sono in grado di accumulare grandi quantità di amido, glicogeno e cellulosa, sostanze di base per la successiva produzione di bio-etanolo. Data la difficoltà dei microbi nel metabolizzare i polisaccaridi, prima della coltura viene eseguita un'idrolisi acida/alcalina o enzimatica. La prima è economica e veloce ma può alterare negativamente gli zuccheri; la seconda è più dispendiosa e lenta ma il trattamento è più efficiente. La flemma (10-15% etanolo) viene sottoposta a distillazione, mentre i residui solidi vengono processati mediante liquefazione, gasificazione o pirolisi microwave assisted. L'ingegneria genetica sta indagando circa la possibilità di migliorare il rendimento del processo, ad esempio ottenendo la diretta traslazione di CO₂ a biocombustibile mediante fotosintesi. [54]

⇒ *Produzione fotobiologica di idrogeno*

Alcune biomasse come microalghe hanno la naturale capacità di produrre H₂ gassoso in presenza di luce. Durante la fotosintesi, le microalghe trasformano le molecole di acqua in O₂ e H⁺, successivamente ridotto da enzimi idrogenasi in H₂ in condizioni anaerobiche. Un approccio possibile vede la produzione simultanea di O₂ e H₂ così che gli elettroni derivanti dall'ossidazione dell'acqua siano utilizzati dalle idrogenasi per accumulare H₂ gas; teoricamente questa strada è più efficiente ma la produzione di gas viene rapidamente inibita dalla produzione di O₂. Un'alternativa è il sistema bifase, dove per prima cosa si effettua la coltura delle microalghe in condizioni normali e successivamente si promuove una produzione continua di H₂ sotto condizione aerobica e solfuro deficiente; in questo caso l'energia richiesta dalle cellule è ottenuta mediante rilascio di H₂ e l'assenza di solfuro spinge le cellule a uno stato di sopravvivenza. La durata della produzione può essere aumentata, anche di 3-4 volte, aggiungendo piccole quantità di solfuro, in modo da migliorare la condizione cellulare e attivarne temporaneamente i sistemi PSII anche in assenza di ambiente aerobico. Un'altra strategia di prolungamento della produzione prevede l'immobilizzazione della coltura su vetro o, ancora, in una matrice di alginato. [54]

7. Batteri e cianobatteri per bioraffinerie dedicate al settore sanitario

Microorganismi con capacità di degradazione delle bioplastiche sono largamente diffusi in natura e variano a seconda dell'ambiente in cui si sono sviluppati. Il rate di degradazione dipende fortemente dal numero di microorganismi coinvolti e, a seconda delle condizioni ambientali, possono essere coinvolti sia procarioti (batteri) che eucarioti (funghi e protozoi). I batteri sono in grado di lavorare sia in condizioni aerobiche che anaerobiche mentre i funghi richiedono strettamente un ambiente ossigenato.

Sono all'incirca 90 i tipi di microbi individuati come candidati per la biodegradazione della plastica e ognuno presenta un'efficacia di degradazione diversa a seconda del tipo di bioplastica con cui si trova a interagire. [135, 136, 137, 138]

A seconda della specie del microorganismo variano i prodotti di reazioni intermedi e le condizioni ambientali ottimali necessarie.

Varie specie di batteri e funghi sono in grado di degradare i PHA tramite produzione di endo ed eso depolimerasi; i meccanismi di degradazione specifici possono cambiare da un microorganismo ad un altro quindi si possono ottenere, sullo stesso polimero, rate di degradazione differenti.

Il *Rhodospirillum rubrum* è una specie in grado di produrre una depolimerasi intracellulare PBH degradante; actinobatteri appartenenti alla famiglia *Pseudonocardiaceae* invece appaiono efficaci nei confronti dei polimeri a base di *PLA* [139, 140].

Nonostante l'interazione sulla superficie del polimero sia abbastanza determinante in questi processi, ancora non è chiaro il ruolo di ogni specie.

Qualsiasi tipo di bioplastica richiede un sistema di gestione della strumentazione unico, basato sul microorganismo, e di conseguenza, sulle specifiche condizioni dell'ambiente microbiale necessarie per ottenere la biodegradazione.

La ricerca di microorganismi con capacità di degradazione si sta concentrando sui sedimenti marini profondi, che rappresentano il 90% dei fondali marini e dove la temperatura scende sotto i 4 °C. I microorganismi artici mostrano proprietà uniche, legate alle condizioni ambientali degli oceani polari, che li rende incredibilmente interessanti. Questi batteri rispondono rapidamente alle variazioni ambientali e proprio il crescente ammasso di rifiuti plastici potrebbe aver portato queste specie ad adattarsi a nuovi substrati.[141, 142]

Uno studio ha testato l'attività microbiale nei confronti di *PLA*, *PCL*, *PBS* e *PBSA* mediante funghi, quali *Clonostachys rosea* e *Trichoderma* sp., e batteri appartenenti al genere *Pseudomonas* e *Rhodococcus*; i risultati prodotti hanno rivelato una degradazione del 53% dei film di *PLC* durante 30 giorni di incubazione, mentre sui film di *PLA* è stata registrata una crescita importante, suggerendo che il *PLA* possa essere anch'esso degradato sotto specifiche condizioni. [143]

Le basse temperature richieste affinché l'attività enzimatica sia mantenuta può essere un ulteriore vantaggio di questa tecnica di smaltimento, poiché non richiede l'impiego di energia elettrica per supportarlo e lascia aperte le porte a soluzioni 'open landfill'.

Si apre la possibilità che questa tipologia di batteri sia in grado di produrre altri enzimi differenti, sempre con proprietà degradative come depolimerasi (PHA depolimerasi, PHB depolimerasi, PLA depolimerasi PCL depolimerasi), estereasi, proteinasi (e.g. proteinasi K contro PLA), ureasi e deidratasi.

Inoltre il rate di degradabilità potrebbe essere incrementato integrando i polimeri con degli additivi che li rendano più sensibili sotto il punto di vista termico e di assorbimento UV.[144, 145]

Per massimizzare la produzione commerciale e i derivanti vantaggi di questo biopolimero, è necessario selezionare lo sforzo da imporre ai batteri, tale per cui si ottenga il massimo output di PHA e, allo stesso tempo, sia garantita un'efficiente fermentazione con un processo di recupero semplice. [146]

List of different microorganisms reported to degrade different types of plastics		
Synthetic Plastics		
Plastic	Microorganism	Reference
Polyethylene	<i>Brevibacillus borstelensis</i>	Hadad et al. (2005)
	<i>Rhodococcus rubber</i>	Sivan et al. (2006); Gilan et al., 2004
	<i>Penicillium simplicissimum</i> YK	Yamada-Onodera et al., 2001
Polyurethane	<i>Comamonas acidovorans</i> TB-35	Akutsu et al., 1998
	<i>Curvularia senegalensis</i>	Howard (2002)
	<i>Fusarium solani</i>	
	<i>Aureobasidium pullulans</i>	
	<i>Cladosporium</i> sp.	
	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	Zheng et al. (2005)
Polyvinyl chloride	<i>Pseudomonas putida</i> AJ	Anthony et al. (2004)
	<i>Ochrobactrum</i> TD	
	<i>Pseudomonas fluorescens</i> B-22	Mogil'niskii et al. (1987)
	<i>Aspergillus niger</i>	
	van Tieghem F-1119	
Plasticized Polyvinyl chloride	<i>Aureobasidium pullulans</i>	Webb et al. (2000)
BTA-copolyester	<i>Thermomonospora fersca</i>	Kleeberg et al. (1998)
Natural plastics		
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-mercaptopropionate)	<i>Schlegelella thermodepolymerans</i>	Elbanna et al. (2004)
Poly(3-hydroxybutyrate)	<i>Pseudomonas lemoignei</i>	Jendrossek et al. (1995)
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-mercaptopropionate)	<i>Pseudomonas indica</i> K2	Elbanna et al. (2004)
Poly(3-hydroxybutyrate) Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)	<i>Streptomyces</i> sp. SNG9	Mabrouk and Sabry (2001)
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate)	<i>Ralstonia pikeetii</i> T1	
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate)	<i>Acidovorans</i> sp. TP4	Wang et al. (2002)
Poly(3-hydroxybutyrate) poly(3-hydroxypropionate) poly(4-hydroxybutyrate) poly(ethylene succinate) poly(ethylene adipate)	<i>Alcaligenes faecalis</i>	Kasuya et al. (1999)
	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	
	<i>Comamonas acidovorans</i>	
Poly(3-hydroxybutyrate)	<i>Alcaligenes faecalis</i>	Kita et al. (1997)
Poly(3-hydroxybutyrate)	<i>Schlegelella thermodepolymerans</i>	Romen et al. (2004)
	<i>Caenibacterium thermophilum</i>	
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)	<i>Clostridium botulinum</i>	Abou-Zeid et al. (2001)
	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	
Polycaprolactone	<i>Clostridium botulinum</i>	Abou-Zeid et al. (2001)
	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	
Polycaprolactone	<i>Fusarium solani</i>	Benedict et al., 1983
Poly(lactic acid)	<i>Fusarium moniliforme</i>	Torres et al., 1996
	<i>Penicillium roquefort</i>	Prasanna et al., 1997;
	<i>Amycolatopsis</i> sp.	Prasanna and Tokiwa, 1999
	<i>Bacillus brevis</i>	Tomita et al., 1999
	<i>Rhizopus delemar</i>	Fukuzaki et al., 1989
Polymer blends		
Starch/polyethylene	<i>Aspergillus niger</i>	Lee et al., 1991
	<i>Penicillium funiculosum</i>	
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	
Starch/polyester	<i>Streptomyces</i>	Lee et al., 1991
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	

Figura 4: lista di differenti microorganismi coinvolti nella degradazione di differenti gruppi di plastiche

Come già menzionato, l'ideale sarebbe partire da una materia prima rinnovabile, che da una parte preservi le risorse fossili ed elimini l'inquinamento e rischi associati, e, dall'altra, renda i materiali più suscettibili al composting o alla digestione anaerobica da parte di batteri.

La produzione di PHB tramite fermentazione batterica è ancora limitata a causa dei costi elevati rispetto alle plastiche tradizionali ma presenta prospettive estremamente interessanti. Alcune specie di cianobatteri possono accumulare omopolimeri di PHB sotto condizioni foto-autotrofiche e richiedono semplici nutrienti inorganici come fosfato, nitrato, magnesio e calcio e tempi brevi per la loro crescita e proliferazione; ancora, questi organismi possono essere facilmente coltivati in acque reflue.

L'utilizzo industriale di cianobatteri per produzione di PHB ha il vantaggio di ottenere come effetto secondario la conversione del diossido di carbonio prodotto dai rifiuti.

Il PHB così prodotto è compostabile in un vario range di temperature, fino a 60° con umidità del 55%; studi hanno riportato una degradazione del 85% in sole 7 settimane. [88]

I microorganismi colonizzano la superficie del polimero e secernono enzimi in grado di degradare il PHB in unità più piccole che vengono utilizzate dalle cellule come riserva di carbonio per la crescita della biomassa.

Il rate di degradazione dipende dall'area superficiale, dall'attività microbiale nell'ambiente specifico, dal pH, dalla temperatura, dall'umidità e dalla presenza di altri materiali di nutrimento.

Inoltre, è stato definito come “metabolismo naturale ciclico del PHA” il fenomeno per cui la degradazione del PHA occorre ad opera del *Ralstonia eutropha* (beta-proteobatterio) in simultanea alla biosintesi sotto limitazione di azoto.

I cianobatteri sono, dunque, un' ideale materia prima per la produzione di bioplastiche visto l'elevato prodotto, la versatilità dal punto di vista dell'ambiente e la possibilità di utilizzo del carbonio, neutralizzando le emissioni e fornendo energia allo stesso tempo.

Un ulteriore passo avanti può essere fatto andando a combinare differenti specie di batteri così da ottenere un effetto sinergico che renda il processo più rapido.

Chiaramente tali risultati nella biodegradazione provengono da test di laboratorio, in cui l'ambiente è controllato e soprattutto, non ci sono fonti di carbonio diverse dalla plastica disponibili per i microorganismi e questo tende a incoraggiare il processo.

Attualmente la valutazione della biodegradabilità fa riferimento al tasso di assimilazione del polimero (stage 3) piuttosto che alla perdita delle proprietà meccaniche (stage 1 e 2), come dichiarato anche dalla ISO 14855.1:2012.

Comunque le modalità di testing non sono ben standardizzate e non è possibile un diretto confronto tra differenti ricerche, metodologie e test di laboratorio; la maggior parte della variabilità che emerge dall'analisi di lavori differenti riguarda: [132]

Condizioni generali di test

- Temperatura (dai 15°C ai 55°C)
- Tempo di incubazione (da 3 a 24 mesi)
- Sorgente di inoculo del microorganismo
- Condizioni di ossigeno

Plastica

- Dimensione della plastica
- Origine della plastica
- Pretrattamenti

Criteri di validità

- Percentuale di degradazione (dal 60% al 90%)
- Limiti di produzione di CO₂
- Stabilità del pH

Tipo di misura

- Visiva
- Produzione di gas (è richiesta una strumentazione adatta)
- Monitoraggio della biomassa (se la plastica è l'unica fonte di carbonio)

Il metodo “clear zone” è una tecnica molto diffusa che sfrutta modelli di agar per stabilire il potenziale di degradazione di un polimero da parte di microorganismi differenti. L'agar consiste in un'emulsione di polimeri, inoculati con microorganismi, e l'effetto della degradazione è visibile da delle zone chiare che si vengono a creare intorno alle colonie, come conseguenza dell'escrezione degli enzimi extracellulari biotici che ha portato alla conversione del polimero in materiale acquoso solubile.

Il *Penicillium* sp. strain 14-3 può degradare diversi poliesteri alifatici come il PCL e idrolizzare olio vegetale, trigliceridi ed esteri metilici; ha caratteristiche simili a una lipasi per cui altri microorganismi simili sono stati studiati ed è emerso che anche *R. arrizus*, *R. delemar*, *Achromobacter* sp. E *Candida cylindracea* hanno effetto sul PCL. Ancora, il *Penicillium* sp. strain 26-1 (ATCC 36507) è stato testato con un risultato di completa degradazione del PCL in 12 giorni; l'*Aspergillus* sp. strain ST-01 ha prodotto gli stessi risultati dopo 6 giorni di incubazione a 50 °C.

D'altra parte, ponendo l'attenzione sulle regioni amorfe, sono l'*Aspergillus flavus* e il *Penicillium funiculosum* ad aver mostrato le cinetiche di degradazione più rapide.

Sia PCL che PHB mostrano buoni rate di degradazione in condizioni AD in colture di *Clostridium*.

Il PPL, un composito di PHB e PCL con buone proprietà meccaniche viene degradato da una varietà di microorganismi provenienti da ambienti diversi tra cui *Acidovorax* sp., *Variovorax paradoxus*, *Sphingomonas paucimobilis*, *R. delema* e *Streptomyces* sp.

L' *Amycolatopsis* sp. HT-6 ha potere degradante su PBS, PHB e PCL.

Il PHB può essere degradato da microorganismi sia aerobici che anaerobici e provenienti dal terreno come *Pseudomonas lemoigne*, *Comamonas* sp. *Acidovorax faecalis*, *Aspergillus fumigatus* e *Variovorax paradoxus*, e da ambienti di acqua salata o dolce quali *Comamonas testosterone*, *Pseudomonas stutzeri*. *Streptomyces* sp. che hanno azione anche su PES e PBS; *Actinomadura*, *Microbispora*, *Streptomyces*, *Thermoactinomyces* and *Saccharomonospora* danno risultati con PHB, PCL e PES.

L' *Aspergillus* sp. degrada il 90% di film di PHB dopo cinque giorni di coltura a 50°C.

Il PLA risulta meno suscettibile all'azione degradativa dei microorganismi e richiede tempi ben maggiori affinché la biodegradazione cominci; la proteinasi K derivante da *Tritirachium album* si è dimostrata la più efficace ma danno risultati anche *Amycolatopsis* e *Saccharotrix*. [110]

8. Impianti e soluzioni attuali nel mondo e progettazione impiantistica per una bioplastica a km 0 in ambito ospedaliero

Diverse compagnie hanno iniziato a produrre PHA come test per scala industriale. Ci sono circa 20 compagnie in vari paesi del mondo, come USA, Austria, UK, Germania, Italia, Giappone, Brasile e Cina, coinvolte nel business delle bioplastiche. [147] Tuttavia questi processi presentano dei costi elevati, soprattutto se paragonati con quelli della produzione petrolchimica. Il BioPol, già citato come PHA commercializzato, nel 1998 aveva un costo 17 volte superiore a quello delle plastiche sintetiche e, grazie agli avanzamenti tecnologici, si è ora ridotto a 5 €/kg, contro i 0.8–1.5 €/kg di quelle sintetiche. Il costo elevato è prevalentemente dovuto alla lenta crescita dei microorganismi, alla lenta conversione, alla dispendio di energia necessario per la sterilizzazione e l'areazione dei sistemi e all'elevato costo dei processi derivati. Superare questi problemi si prospetta come l'obiettivo di future ricerche in merito. [148]

Un'azienda tedesca ha sviluppato un sistema di digestione anaerobica per ospedali, denominato Pharmafilter e basato su un impianto di purificazione in combinazione con macinatori Tonto. I materiali di scarto vengono prima ridotti in polvere, combinati con acqua di scarico e trasportati al sistema di purificazione mediante il sistema fognario stesso dell'ospedale. Dopo essere stata processata nell'installazione, l'acqua è pulita e riutilizzabile all'interno della struttura ad esempio per impianti tecnici o per gli sciacquoni delle toilettes. Il sistema è composto da moduli preconfigurati, rendendo l'installazione possibile in soli due mesi. Le dimensioni dei grinders ne permettono il posizionamento vicino alla sorgente di rifiuto, semplificando, oltretutto, le procedure svolte dal personale infermieristico; l'apertura è ad altezza ergonomica e resa possibile mediante un pedale che minimizza il contatto. Di default i Tonto eseguono una autopulizia giornaliera ed è possibile impostare dei cicli di disinfezione in accordo con le esigenze del cliente. Grazie a un processo automatizzato di 'fail safe', il sistema funziona in modo autonomo, monitora le performance e, in caso di necessità, fornisce manutenzione immediata. Tramite un network, ogni grinder conosce la propria posizione all'interno della struttura e adatta le proprie impostazioni; ogni postazione comunica con un sistema centrale di controllo dei dati che supervisiona e tiene traccia di tutte le operazioni, consentendo di consultare in qualsiasi momento le performance del sistema e il rate di rifiuti processati. Qualsiasi malfunzionamento viene segnalato al sistema di breakdown service e la postazione malfunzionante velocemente sostituita da una di back-up, garantendo continuità al sistema. L'azienda ha inoltre ideato, come accessorio in combinazione, delle buste di raccolta dei rifiuti capienti, user-friendly, resistenti e biodegradabili anaerobicamente.[149] Il sistema Pharmafilter è al momento installato in 5 ospedali olandesi e altri paesi europei si stanno preparando all'installazione di bioreattori. E' compatibile con qualsiasi rifiuto ospedaliero, inclusi quelli pericolosi. Il primo stadio prevede un sistema di triturazione ad alta tecnologia (Tonto) collocato in ogni reparto e in ogni zona di produzione di rifiuti; i rifiuti vengono trattati in situ nel locale di disinfezione e trasportati attraverso il condotto di scarico. Dalle acque di scarico dell'ospedale vengono dirottati nell'impianto e qui i rifiuti sono separati in solidi e liquidi. Il liquido di scarico viene processato con un sistema dotato di filtri e bioreattori che ne rimuovono sostanze pericolose. I rifiuti solidi sono destinati all'unità di digestione anaerobica, i biogas prodotti sono poi riutilizzati per alimentare l'installazione e ogni surplus di energia prodotto è destinato alla rete elettrica dell'ospedale o dove necessario all'interno della struttura. Completata la bio-digestione ciò che resta sono i composti non biodegradabili; sono in misura nettamente inferiore rispetto ai metodi tradizionali, decontaminati dal tempo e dalla temperatura e si presentano come lanugine secca, che viene inviata in impianti di WtE.

Questa soluzione non solo semplifica la gestione ospedaliera dei rifiuti ma riduce la probabilità di infezioni, l'impatto ambientale e introduce la possibilità di produrre energia all'interno della struttura stessa, alimentando tali sistemi e rendendola disponibile dove occorre.[150, 151]

Alcuni paesi come la Korea hanno anche adottato sistemi di sterilizzazione a vapore da applicare prima del riutilizzo, in modo da ridurre già in parte l'ammontare dei rifiuti e permetterne il successivo riciclo. Le operazioni devono essere sempre eseguite in modo organizzato e sistematico per poter portare a risultati soddisfacenti.

L'Università di Roma "Tor Vergata" ha condotto uno studio focalizzato su rifiuti medici quali sangue e saliva, liquidi biologici con un contenuto di glucosio che li rende candidati per la produzione di energia. Il catalizzatore più indicato per la conversione è la glucosio ossidasi (GOx), un enzima ossido-reduttasi comunemente trovato in diversi funghi e batteri. Viene sfruttata una EFC (enzymatic fuel cells) come dispositivo di conversione: nel compartimento anodico ha luogo l'ossidazione del glucosio, con conseguente rilascio di due elettroni e due protoni; i primi fluiscono attraverso un circuito esterno e forniscono energia, mentre i secondi permeano attraverso l'elettrolita fino al catodo. Al catodo è fornito ossigeno così che questo, combinandosi con elettroni e protoni, produca acqua.

Lo step chiave concerne l'immobilizzazione del catalizzatore, fondamentale per permettere il trasferimento di elettroni; a questo scopo, è stata adottata una strategia basata sull'utilizzo di Nafion, un polimero perfluorinato comunemente usato come materiale di membrana nelle fuel cells, per creare una matrice che trattenga la GOx. La verifica della corretta immobilizzazione è stata effettuata tramite rilevazione amperometrica con elettrodi in Pt di perossido di idrogeno, un coprodotto formato dall'ossidazione enzimatica del glucosio. La corrente prodotta è proporzionale all'ammontare di H_2O_2 e da indicazione sull'attività bio-elettrocatalitica. I risultati hanno portato a concludere che le fibre di Nafion sono indicate per l'obiettivo e possono essere considerate promettenti come bioanodi in dispositivi EFC, alimentati ad esempio con rifiuti dentistici (ricchi di sangue e saliva). [152]

In Giappone, è stata sperimentata l'applicazione di HTT a rifiuti medici, mediante un reattore idrotermico, per la produzione di biocombustibili solidi a basso contenuto di cloruro. Le condizioni di processo hanno visto temperature tra 207 °C e 219 °C, pressioni tra 2MPa e 2.6MPa e un tempo di mantenimento di 5 minuti; è stato aggiunto calcare per favorire l'effetto di dechlorurazione durante il processo. E' stato osservato un valore calorifico molto elevato, dovuto al contenuto di plastiche presente nel materiale; queste tendono a formare degli agglomerati difficili da degradare ma l'effetto può essere mitigato mediante aggiunta di biomassa. Si è concluso che il carburo inorganico può essere rimosso mediante lavaggio con acqua e la conversione di quello organico in forma inorganica può essere aumentato del 10% aumentando pressione e temperatura e diminuendo l'input di materiale. La tecnica HTT può essere quindi implementata per materiali ad alto contenuto umido e la qualità dei combustili solidi prodotti è persino migliore rispetto a quella di partenza; in conclusione si presta molto bene ad essere utilizzata come pretrattamento dei rifiuti, antecedente alla conversione finale per digestione anaerobica, combustione etc. [153]

Ancora, nelle Filippine è stato condotto uno studio particolarmente calzante per quanto trattato fino ad ora. Allo scopo di valutare la fattibilità di sistemi di conversione dei rifiuti medici in energia elettrica, utilizzabile per alimentare locali all'interno della struttura sanitaria, sono stati programmati i seguenti step:

- 1) Selezione di un certo numero di ospedali
- 2) Caratterizzazione dei rifiuti prodotti

- 3) Scelta della tecnologia di conversione più adatta ai rifiuti medici
- 4) Scelta della più appropriata centrale elettrica per la produzione di energia
- 5) Calcolo della fattibilità economica

I rifiuti solidi sono stati raccolti, per 5 giorni, da 4 differenti sorgenti ospedaliere: ambulatorio (Out-Patient Department), pronto soccorso (ER), reparti generali (WARD) e unità di terapia intensiva (PICU). Successivamente sono stati distinti in due categorie: infettivi e non; i primi vengono pesati in modo da definirne la densità apparente mentre i secondi vengono analizzati e caratterizzati, in accordo con le procedure dello standard ASTM D5231, per identificarne la composizione.

La stima circa la produzione giornaliera media di rifiuti infettivi si stabilisce sui 579kg, con un potere calorifico di 29,062kJ/kg. Per quanto riguarda la tecnologia di conversione, è stata scelto il pirolizzatore, a seguito di analisi comparative che hanno preso in considerazione efficienza, spesa capitale, costi operativi e manutentivi, potenziale netto di generazione di energia, capacità di carico e consumo energetico. D'altra parte, tenendo conto di efficienza, massima temperatura di ciclo, spesa, rumore, emissione di CO₂, spazio richiesto e limiti di potenza, sono state selezionate centrali elettriche a ciclo di Rankine.

Secondo parametri come numero di pazienti, spesa, priorità e quantità di attrezzatura medica significante, è stato scelto il reparto di Pronto soccorso (Emergency and Outpatient Department) come riferimento; la richiesta energetica risulta infatti compatibile con le capacità della centrale ed è stata calcolata mediante regressione lineare, stimando la domanda futura. Il costo capitale totale del sistema, comprensivo di smaltimento dei rifiuti e centrale waste-to-energy, ammonta a (US) \$800,000 mentre il flusso di entrate, calcolato su smaltimento dei rifiuti, generazione di energia e vendita di crediti di carbonio, è di \$490,000; il rapporto beneficio/costi è pari a 4 e il periodo di recupero dell'investimento (payback) è di 5 anni. [153]

L'efficienza del processo può essere stimata mediante la seguente formula:

$$Efficiency = \frac{Total\ (net)\ work\ output}{input\ waste\ mass\ flow\ rate \times Input\ waste\ calorific\ value}$$

Ancora, la Turboden, un'azienda di origine italiana poi entrata a far parte del gruppo Mitsubishi Heavy Industries, leader mondiale nella progettazione, produzione e manutenzione di sistemi ORC (Organic Rankine Cycle), propone dei sistemi ORC performanti e all'avanguardia, offrendo un'ampia gamma di dimensioni, dalle piccole alle medie (fino a 20 MW per singolo albero), grande elasticità in termini di diverse temperature della sorgente e carico e facilità di integrazione in sistemi preesistenti. Inoltre i turbogeneratori ORC Turboden in applicazione waste-to-energy sono in grado di produrre fino a 40 MW di energia elettrica per singolo generatore.

Prendendo spunto dalla ricerca effettuata dall'Università delle Filippine, è interessante effettuare uno studio di fattibilità del sistema di smaltimento dei rifiuti, con conseguente produzione di energia elettrica fruibile ad un ospedale della città di Torino. Per la valutazione è stato scelto il presidio ospedaliero Martini che, grazie alla preziosa collaborazione dell'ingegnere clinico Stefano Granella, ha messo a disposizione i dati utili per l'analisi di interesse. La struttura dispone di 209 posti letto di ricovero ordinario e 20 posti letto dedicati ad attività di day hospital o day surgery; dalla statistica rifiuti del 2021 è emerso un ammontare totale annuo di rifiuti di 340776 kg, con una media giornaliera di 933,63 kg mentre, d'altra parte, i consumi energetici della struttura si assestano sui 4.894.729 kW, con un consumo mensile variabile dai 320.000 kW agli oltre 500.000kW con una media mensile di 407.894kW. Dall'analisi e confronto dei dati emerge che soluzioni innovative di waste-to-energy potrebbero senza dubbio sopperire alla richiesta in termini di energia elettrica dell'ospedale e non solo, in caso di utilizzo di sistemi Pharmafilter ad esempio, un altro vantaggio sarebbe legato al risparmio parziale relativo alle spese idriche. Appare molto interessante quindi l'idea di adottare dei sistemi di smaltimento e recupero dei rifiuti che permettano una riduzione dei consumi e, di conseguenza, dei costi di sostentamento della struttura, compresi quelli attualmente sostenuti per il trasporto e smaltimento dei rifiuti affidato a società esterne, un minor impatto ambientale e un maggior controllo e semplificazione dei processi intra-ospedalieri legati alla gestione dei rifiuti.

9. Conclusioni

Appare chiaro, a questo punto, come l'esteso utilizzo della plastica in qualità di materiale per i dispositivi medici da una parte, e la considerevole produzione di rifiuti associata alle strutture sanitarie dall'altra, siano un problema non più ponibile in secondo piano e, anzi, l'esigenza di attuare un'immediata linea di azione è sempre più forte, anche a ragione degli obiettivi globali stabiliti dall'Unione Europea.

Sebbene nel 2022 l'attenzione su questi temi sia alta e le azioni intraprese in merito sempre crescenti, le soluzioni adottabili per minimizzare l'impatto dell'elevata produzione di rifiuti da parte degli ospedali non sono implementate facilmente a causa dell'investimento economico iniziale richiesto, della necessità di supporto istituzionale e, non da meno, di istruzione delle produzioni industriali.

Su scala industriale la robustezza di qualsiasi processo biochimico è stimata sulla base di rendimento, rate di produzione, titolo di prodotto ed efficienza di processo, in combinazione con considerazioni economiche. Certamente la produzione delle bioplastiche presenta dei costi molto maggiori rispetto ai polimeri tradizionali (fino a 2-3 volte), rendendola meno competitiva sul mercato ma questo aspetto è anche legato al fatto che attualmente sono poche le industrie a trattare questi prodotti e, allo stesso tempo, ancora in numero ridotto i clienti interessati.

In laboratorio, inoltre, la ripetibilità in termini di composizioni del substrato è garantita mentre in campo industriale, l'elevata quantità di carbonio richiesta per i rate di produzione, introduce inevitabilmente una certa variabilità e fluttuazioni nella composizione della materia prima, rendendo difficile controllare la qualità dei materiali prodotti.

D'altra parte, il costo delle materie prime può essere abbattuto sfruttando, a tal fine, i rifiuti e/o le specie microbiali citate in precedenza, come microorganismi, batteri e funghi, realizzando in questo modo un close loop che permetterebbe di superare il problema di approvvigionamento dei materiali e contribuirebbe alla riduzione dell'impatto ambientale della produzione stessa. Inoltre, come già visto, i processi anaerobi non richiederebbero dispendiosi sistemi di aerazione come nelle metodologie classiche.

Per poter superare questi ostacoli è necessario progettare un bioprocesso robusto, in combinazione con lo sviluppo di strumenti derivanti dall'ingegneria e dalla biologia che forniscano supporto alle nuove metodologie di processo.

Nonostante siano necessari dei costi di investimento iniziali atti a modificare le strutture e i processi di realizzazione delle plastiche, non sarebbe necessario un completo stravolgimento degli attuali processi produttivi ma sarebbe possibile sfruttare le strutture industriali già presenti, attuando delle modifiche che consentano di renderle bioraffinerie multi-prodotto. In questo modo anche i problemi legati alla logistica e al trasporto si ridimensionerebbero notevolmente.

Sebbene si conoscano le chiare problematiche che stanno ostacolando la loro diffusione, le bioplastiche rispondono a un'esigenza di rispetto ambientale sempre più pressante, consentono di recuperare biogas per la produzione di energia e rappresentano una soluzione valida su cui lavorare, in accordo con gli obiettivi di sviluppo sostenibile.

Dominando, anche solo in parte, queste criticità le bioplastiche potrebbero trovare maggiore spazio sul mercato ed essere protagoniste di un numero crescente di applicazioni.

Selezionando le strutture sanitarie più onerose in termini di produzione di rifiuti e implementando sistemi di recupero di energia dallo smaltimento dei rifiuti sarebbe possibile ridurre notevolmente l'impatto ambientale e introdurre un risparmio legato alla produzione "in casa" di energia pulita. Certamente l'introduzione di questa innovazione comporterebbe l'esigenza di formazione del personale delle strutture sanitarie e la riorganizzazione di una parte dei processi e delle procedure ospedaliere, nonché un investimento iniziale collaterale relativo al riadattamento di alcuni locali al fine di accogliere sia i sistemi ORC, sia, ad esempio, i dispositivi di digestione anaerobica Pharmafilter già citati in precedenza. I costi iniziali di investimento potrebbero essere recuperati in tempi relativamente brevi (dai 5 ai 10 anni) e a seguire persisterebbe un vantaggioso risparmio legato all'approvvigionamento di energia elettrica e termica, di risorse idriche e di spese di gestione dei rifiuti. Come ulteriore conseguenza, eliminando la fase di trasporto dei rifiuti sanitari, spesso affidata a mezzi comunemente alimentati a benzina, si ridurrebbe l'impatto ambientale correlato.

E' importante considerare che le attuali simulazioni di sistemi innovativi per lo smaltimento dei rifiuti e il recupero di energia prendono in considerazione l'utilizzo degli attuali dispositivi medici in commercio, che sono per lo più realizzati con materiali tradizionali e quindi, più economici ma meno facili da trattare, smaltire e recuperare; la diffusione di dispositivi medici, soprattutto mono-uso, a base di bioplastiche renderebbe tali processi ancora più performanti sia in termini di produzione di energia che di riduzione dell'impatto ambientale legato alle sostanze tossiche secondarie rilasciate durante il trattamento dei rifiuti stessi, che impattano sull'ambiente e sulla salute di chi vi abita.

Ragionando in un'ottica più vasta, l'avvento della bioplastica produrrebbe ottimi risultati non solo in campo medico ma, essendo estesa a tutte le categorie di prodotti mono uso tradizionalmente realizzati con le plastiche tradizionali, comporterebbe una maggiore versatilità di produzione delle industrie stesse, con conseguenti aumenti di profitto e maggior facilità di abbattimento delle spese di investimento iniziali, nonché una riduzione dell'impatto ambientale a livello industriale ben considerevole.

Bibliografia

[1] ROLAND GEYER JENNA R. JAMBECK AND KARA LAVENDER LAW Production, use, and fate of all plastics ever made *SCIENCE ADVANCES*•19 Jul 2017•Vol 3, Issue 7•DOI: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782)

[2] S.K. Khanna, and A.K. Srivastava, *Biochem Biotechnol.* 395-9, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-008>.

[3] A. Kjeldsen, M. Price, C. Lilley, E. Guzniczak, I. Archer, A Review of Standards for Biodegradable Plastics, Industrial Biotechnology Innovation Center, 2018.

[4](https://www.ansa.it/canale_salutebenessere/notizie/sanita/2020/10/05/rifiuti-sanitari-a-180mila-tonnellate-78-rischio-infettivo_b392a0ef-ff71-470d-b226-2ea624167305.html)

[5] Andrea Wisniewski, BS, MS; Matt Zimmerman, BM, MM, MS; Tyrone Crews Jr., RRT, MBA, MS; Alex Haulbrook, BS, MS; David C. Fitzgerald, CCP, MPH, DHA; Joseph J. Sistino, PhD, CCP Reducing the Impact of Perfusion Medical Waste on the Environment, Review Article Hospital of the University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania; Henry Ford Hospital, Detroit, Michigan; EVT Inc., San Antonio, Texas; Mission Hospital, Asheville, North Carolina; and Medical University of South Carolina, Charleston, South Carolina

[6] Meeker, J.D.; Sathyanarayana, S.; Swan, S.H. Phthalates and other additives in plastics: Human exposure and associated health outcomes. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **2009**, *364*, 2097–2113. [CrossRef]

[7] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database.2,3,7,8,Tetraclorodibenzo-p-dioxin.2005.

[8] Takeshita Y.Kato K, Takahashi K, et al Basic study on treatment of waste polyvinyl chloride plastics by hydrothermal decomposition in subcritical e supercritical regions *J Supercrit Fluids*.2004;31:185-93

[9] Schecter A. Dioxins in humans and the environment. Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds. *Banbury Reports*1991;35:169-214.

[10] (Bliss L,Ecklund J, Riley J,Recycling of renewable resources in extracorporeal circulation technology.*J Extra Corpor Technol.* 1995;27;81-83

[11] Cit. Hospitals as factories of medical garbage, Sarah Hodges· *Anthropol Med*, 2017 Dec;24(3):319-333.

[12] APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma www.apat.it ©APAT, Rapporti Tecnici ---/2008 ISBN 978-88-448-0341-4

[13] DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale. Vigente al: 11-7-2019 <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/2003/09/11/211/sg/pdf>

- [14] Cap. 24 Gestione dei Rifiuti Sanitari ,Edward Krisiunas 47 Wentworth Green Portadown, BT62 3WG, N Ireland, UK www.theific.org
- [15] (Tian L., zoha p., lei M, et al Understanding hydrothermal dechlorination of PVC on the operating conditions and hydrochat characteristics. *Appl Sci.* 2017;7:256)
- [16] Hospital Waste Combustion Study: Data Gathering Phase, EPA-450/3-88-017, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, December 1988.
- [17] C. R. Brunner, "Biomedical Waste Incineration", presented at the 80th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New York, New York, June 21-26, 1987. p.10.
- [18] https://www3.epa.gov/ttn/chief/old/ap42/ch02/s03/final/c02s03_jan1995.pdf
- [19] M. Carpinelli, S. Macagno, Il monitoraggio energetico delle strutture sanitarie regionali, IRES Piemonte, Contributo di ricerca 272/2018, 2018
- [20] Benavides, P.T., Sun, P., Han J., et al. 2017. Life-cycle analysis of fuels from post-use non-recycled plastics. *Fuel* 203: 11–22
- [21] Heineke, G., 1984. *Tribochemistry*. Carl Hanser Publishing, Berlin.
- [22] Baláz̃, P., 2008. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [23] Baláz̃ , P., Achimoviẽ ová, M., Baláz̃ , M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J.M., et al., 2013. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7571.
- [24] Seidel, C.A.M., Kühnemuth, R., 2014. Molecules under pressure. *Nat. Nanotechnol.* 9, 164.
- [25] Guo, X., Xiang, D., Duan, G., Mou, P., 2010. A review of mechanochemistry applications in waste management. *Waste Manage.* 30, 4–10.
- [26] Todres, Z.V., 2006. *Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications*. CRC Taylor & Francis Group, LLC.
- [27] Saeki, S., Kano, J., Saito, F., Shimme, K., Masuda, S., Inoue, T., 2001. Effect of additives on dechlorination of PVC by MCT. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 3, 20–
- [28] Salamova, A., Hites, R.A., 2013. Brominated and chlorinated flame retardants in tree bark from around the globe. *Environ. Sci. Technol.* 47, 349–354.
- [29] Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., et al., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, 71– 106.

- [30] Pavlovic, I., Knez, Z., Škerget, M., 2013. Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research. *J. Agric. Food Chem.* 61, 8003–8025.
- [31] Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., et al., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, 71–106.
- [32] Oliveira, I., Blöhse, D., Ramke, H.G., 2013. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 142, 138–146.
- [33] Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M.A., Bae, S., 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5696–5703.
- [34] Prawisudha, P., Namioka, T., Liang, L., Yoshikawa, K., 2011. Dechlorination behavior of mixed plastic waste by employing hydrothermal process and limestone additive. *J. Environ. Sci. Eng.* 5, 432–439.
- [35] Bhaskar, T., Matsui, T., Kaneko, J., Uddin, M.A., Muto, A., Sakata, Y., 2002. Novel calcium based sorbent (Ca-C) for the dehalogenation (Br, Cl) process during halogenated mixed plastic (PP6/PE/PS/PVC and HIPS-Br) pyrolysis. *Green Chem.* 4, 372–375.
- [36] Eriksson, O., Finnveden, G. 2009. Plastic waste as a fuel-co₂- neutral or not? *Energy & Environmental Science* 2 (9): 907–914.
- [37] Chen, D., Yin, L., Wang, H., et al. 2014. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review. *Waste Management* 34 (12): 2466–2486.
- [38] Lopez, G., Ekiaga, A., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2015. Effect of polyethylene co-feeding in the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel* 153, 393–401.
- [39] Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Jakobströer, P., Kraus, M., 1999. Dehydrochlorination of plastic mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49, 97–106.
- [40] Hornung, A., Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, U., 1999. Environmental engineering: stepwise pyrolysis of plastic waste. *Chem. Eng. Sci.* 54, 3043–3051.
- [41] Research Triangle Institute, Environmental and economic analysis of emerging plastics conversion technologies, 2012.
- [42] Verma R., Vinoda, K. S., Papireddy, M., Gowda, A. N. S. 2016. Toxic pollutants from plastic waste-A review. International Conference on Solid Waste Management, 5IconSWM 2015. *Procedia Environ. Sci.*, vol. 35, pp. 701–708, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.069>
- [43] Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., Su, S., 2013. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review. *Waste Manage.* 33, 462–473.
- [44] Abnisa, F., Duad, W.M.A.W., 2014. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conver. Manage.* 87, 71–85.

- [45] Zhu, H.M., Jiang, X.G., Yan, J.H., Chi, Y., Cen, K.F., 2008. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 1–9.
- [46] Zhou, H., Wu, C., Onwudili, J.A., Meng, A., Zhang, Y., Williams, P.T., 2015. Effect of interactions of PVC and biomass components on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during fast co-pyrolysis. *RSC Adv.* 5, 11371.
- [47] Marcilla, A., Beltran, M., 1995. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* 48, 219–229.
- [49] Miranda, R., Yang, J., Roy, C., Vasile, C., 1999. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polym. Degrad. Stab.* 64, 127–144.
- [50] McNeill, I.C., Memetea, L., Cole, W.J., 1995. A study of the products of PVC thermal degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 49, 181–191.
- [51] William, J.H., Paul, T.W., 2007. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Res. Conserv. Recy.* 51, 691–709.
- [52] Zhang, S., Yoshikawa, K., Nakagome, H., Kamo, T., 2013. Kinetics of the steam gasification of a phenolic circuit board in the presence of carbonates. *Appl. Energy* 101, 815–821.
- [53] Salimi M, Tavasoli A, Balou S, Hashemi H, Kohansal K. Influence of promoted bimetallic Ni-based catalysts and micro/Mesopores carbonaceous supports for biomass hydrothermal conversion to H₂-rich gas. *Appl Catal B Environ.* 2018;239:383–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.039>.
- [54] Sze Ying Lee, Revathy Sankaran, Kit Wayne Chew, Chung Hong Tan, Rambabu Krishnamoorthy, Dinh-Toi Chu and Pau-Loke Show Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies Lee et al. *BMC Energy* (2019) 1:4 <https://doi.org/10.1186/s42500-019-0004-7>
- [55] Lopez, G., Ekiaga, A., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2015. Effect of polyethylene co-feeding in the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel* 153, 393–401.
- [56] Salmenoja, K., 2000. Field and laboratory studies on chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with biofuels (PhD thesis). Åbo Akademi, Faculty of Chemical Engineering, Process Chemistry Group.
- [57] Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Baxter, L.L., 2000. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26, 283–298.
- [58] Vainikka, P., Enestam, S., Silvennoinen, J., Taipale, R., Yrjas, P., Frantsi, A., et al., 2011. Bromine as an ash forming element in a fluidised bed boiler combusting solid recovered fuel. *Fuel* 90, 1101–1112.
- [59] Rademakers, P., Hesseling, W., Van de Wetering, J., 2002. Review on Corrosion in Waste Incinerators, and Possible Effect of Bromine. TNO Industrial Technology, Apeldoorn, The Netherlands.

- [60] Mukherjee, B.D., Ghosh, S.K. 2016. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas, *Pro- cedia environmental sciences*, vol. 35, pp. 528–540.
- [61] Barabad, M.L.M., Jung, W., Versoza, M.E., et al. 2018. Char- acteristics of particulate matter and volatile organic compound emissions from the combustion of waste vinyl. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15 (7): 1390.
- [62] United States Environmental Protection Agency, Basic information about landfill gas, 2019. [https://www.epa.gov/lmop/basic-information-about-landfill-gas#%3A~%3Atext%3D,Municipal%20solid%20waste%20\(MSW\)%20landfills%2Cof%20the%20emissions%20in%202018](https://www.epa.gov/lmop/basic-information-about-landfill-gas#%3A~%3Atext%3D,Municipal%20solid%20waste%20(MSW)%20landfills%2Cof%20the%20emissions%20in%202018)
- [63] Hetherington, C., Borrion, A.L., Griffiths, O.G., et al. 2014. Use of LCA as a development tool within early research: challenges and issues across different sectors. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 19 (1): 130–143.
- [64] Eriksson, O., Finnveden, G. 2009. Plastic waste as a fuel-co₂- neutral or not? *Energy & Environmental Science* 2 (9): 907–914.
- [65] Yafei Shen, Rong Zhao, Junfeng Wang, Xingming Chen, Xinlei Ge, Mindong Chen, Waste-to-energy: Dehalogenation of plastic-containing wastes , *Review Waste Management* 49 (2016) 287–303
- [66] Novamont, 2016. Bioplastic materials, European Bioplastics, Berlin. <https://bioplasticnews.com/bioplastics-companies/novamont/bioplastics>.
- [67] Mitsubishi Chemical. Biodegradable Polymer BioPBSTM. Available online: https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/sustainable/product/1201025_7964.html (accessed on 15 April 2020).
- [68] A. Kjeldsen, M. Price, C. Lilley, E. Guzniczak, I. Archer, A Review of Standards for Biodegradable Plastics, Industrial Biotechnology Innovation Center, 2018.
- [69]Avérous, Luc, Pollet, Eric, "Nanobiocomposites Based on Plasticized Starch", *Starch Polymers*,Elsevier,pp. 211–239,2014. doi: B978044453730000022,ISBN 978044445
- [70] Starch can replace normal plastic in food packaging". *Phys.Org*. 12 June 2018. Archived from the original on 2018-12-14. Retrieved 12-14, 2018.
- [71] Khan, B.; Bilal Khan Niazi, M.; Samin, G.; Jahan, Z. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material-A Review. *J. Food Process Eng.* **2017**, 40.
- [72] Sherman, Lilli Manolis,"Enhancing biopolymers: additives are needed for toughness, heat resistance & processability" *Plastics Technology*. Archived from the original on 17 April 2016.
- [73] Gorgieva, S.; Trcek, J. Bacterial Cellulose: Production, Modification and Perspectives in Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2019**, 9. [CrossRef] [PubMed]

- [74] Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindstrom, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 5438–5466. [CrossRef] [PubMed]
- [75] Averous, L., Pollet, E., 2012. Environmental Silicate Nano- Biocomposites - Green Energy and Technology. Springer- Verlag, London, pp 1-28.
- [76] Mirel, —PHAs grades for Rigid Sheet and Thermoforming. Retrieved on 01-14, 2016. from <https://bioplastique.wordpress.com>.
- [77] S. Pratt, L.-J. Vandi, D. Gapes, A. Werker, A. Oehmen, B. Laycock, Polyhydroxyalkanoate (PHA) Bioplastics from Organic Waste. Biorefinery, Springer, Cham, 2019, pp. 615–638.
- [78] Luzier, W .D., 1992. Materials derived from biomass biodegradable materials. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 89: 839-842.
- [79] Williams SF, Peoples OP. Biodegradable plastics from plants. *Chemtech* 1996;38:38–44.
- [80] Koller M., Salerno A., Dias M., Reiterer A., Braunegg G. (2009). Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review. *Biotechnological Polymer Synthesis, Food Technol. Biotechnol.*, 48 (3): 255- 269.
- [81] S. Vigneswari, K. Bhubalan, A. Amirul, Design and tailoring of polyhydroxyalkanoate-based biomaterials containing 4-hydroxybutyrate monomer, in: *Biotechnology and Bioinformatics: Advances and Applications for Bioenergy, Bioremediation and Biopharmaceutical Research*, Apple Academic Press, Palm Bay, 2014, p. 281.
- [82] Dai Z.W., Zou X.H., Chen G.Q. (2009) Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) as an injectable implant system for prevention of post-surgical tissue adhesion. *Biomaterials*, 30:3075–3083.
- [83] Wang Y., Bian Y.Z., Wu Q., Chen G.Q. (2008). Evaluation of three-dimensional scaffolds prepared from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) for growth of allogeneic chondrocytes for cartilage repair in rabbits. *Biomaterials*, 29: 2858–2868.
- [84] K. Muniyandi, G. Punamalai, P. Sachithanatham, N. Chardrasekaran, Y. Kamaraj, Perspectives of bioplastics - a review, *Int. J. Sci. Technol. Res.* 9 (6) (2020) 374–381.
- [85] Luzier, W .D., 1992. Materials derived from biomass biodegradable materials. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 89: 839-842.
- [86] Ghada Atiwesh, Abanoub Mikhael, Christopher C. Parrish, Joseph Banoub, Tuyet-Anh T. Le Environmental impact of bioplastic use: A review *Heliyon* 7 (2021) e07918
- [87] S. Balaji, K. Gopi, B. Muthuvelan, A review on production of poly β hydroxybutyrates from cyanobacteria for the production of bio plastics, *Algal Res.* 2 (3) (2013) 278–285.

- [88] A. Juneja, R.M. Ceballos, G.S. Murthy, Effects of environmental factors and nutrient availability on the biochemical composition of algae for biofuels production: a review, *Energies* 6 (9) (2013) 4607–4638.
- [89] S.V. Mohan, M. Hemalatha, D. Chakraborty, S. Chatterjee, P. Ranadheer, R. Kona, Algal biorefinery models with self-sustainable closed loop approach: trends and prospective for blue-bioeconomy, *Bioresour. Technol.* 295 (2020) 122128.
- [90] Retrieved on 01-14, 2016 from [ww.dsm.com](http://www.dsm.com)
- [91] D.J. Fortman, J.P. Brutman, C.J. Cramer, M.A. Hillmyer, W.R. Dichtel, *JACS* 137 (44), 14019–14022, 2015.
- [92] L. Zarate-Ramírez, A. Romero, C. Bengoechea, P. Partal, A. Guerrero, Thermo-mechanical and hydrophilic properties of polysaccharide/gluten-based bioplastics, *Carbohydr. Polym.* 112 (2014) 24–31.
- [93] Francesco Pappalardo, Manuela Fragala, G. Placido, Arcangelo Damigella, —Production of filmable medium-chain-length polyhydroxyalkanoates produced from glycerol by *Pseudomonas mediterranea* 65, 89-96, 2014.
- [94] Twarowska-Schmidt, K., Tomaszewski, W., 2008. Evaluation of the suitability of selected aliphatic polyester blends for biodegradable fibrous materials with improved elasticity. *Fibres Text. East. Eur.* 16, 68.
- [95] Puchalski, M., Szparaga, G., Biela, T., Gutowska, A., Sztajnowski, S., Krucin' ska, I., 2018. Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions. *Polymers* 10, 251.
- [96] Jian, J., Xiangbin, Z., Xianbo, H., 2020. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)—PBAT. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 3, 19–26.
- [97] European bioplastic, 2018, <http://en.european-bioplastics.org/about-us/>.
- [98] Iwamoto, A.; Tokiwa, Y. Effect of the phase structure on biodegradability of polypropylene/poly(ϵ -caprolactone) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 52, 1357-1360.
- [99] Tokiwa, Y.; Iwamoto, A.; Koyama, M. Development of biodegradable plastics containing polycaprolactone and/or starch. *Polym. Mats. Sci. Eng.* 1990, 63, 742-746.
- [100] Koyama, N.; Doi, Y. Miscibility of binary blends of poly[(*R*)-3-hydroxybutyric and poly[(*S*)-lactic acid]. *Polymer* 1997, 38, 1589-1593.
- [101] Griffin, G.J.L. Degradation of polyethylene in compost burial. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 2007, 57, 281-286.
- [102] Hakkarainen, M.; Albertsson, A.C. Environmental degradation of polyethylene. *Adv. Polym. Sci.* 2004, 169, 177-199.

- [103] Amith Abraham , Hyojung Park , Okkyoung Choi , Byoung-In Sang * Anaerobic co-digestion of bioplastics as a sustainable mode of waste management with improved energy production – A review *Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea*
- [104] Song, J., Kay, M., Coles, R., 2011. Bioplastics. Wiley-Blackwell. Oxford 295–319.
- [105] Agüero, A., Morcillo, M.C., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., Boronat, T., Lascano, D., Torres-Giner, S., Fenollar, O., 2019. Study of the influence of the reprocessing cycles on the final properties of polylactide pieces obtained by injection molding. *Polymers* 11, 1908.
- [106] B. Ruj, V. Pandey, P. Jash, V.K. Srivastava, Sorting of plastic waste for effective recycling, *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.* 4 (2015) 564e571.
- [107] Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.E., 2008. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere* 73, 429–442.
- [108] Laycock, B., Nikolić, M., Colwell, J.M., Gauthier, E., Halley, P., Bottle, S., George, G., 2017. Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* 71, 144–189.
- [109] Hamilton JD, Reinert KH, Hogan JV, Lord WV. Polymers as solid waste in municipal landfills. *J Air Waste Manage Assoc* 1995;43:247–51.
 Frazer AC. O-methylation and other transformations of aromatic compounds by acetogenic bacteria. In: Drake HL, editor. *Acetogenesis*. New York: Chapman & Hall; 1994. p. 445–83.
- [110] Tokiwa, Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U., Aiba, S., 2009. Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.* 10, 3722–3742.
- [111] A. Muthukumar, S. Veerappapillai, Biodegradation of plastics: a brief review, *Int. J. Pharmaceut. Sci. Rev. Res.* 31 (2) (2015) 204–209.
- [112] A.K. Urbanek, W. Rymowicz, A.M. Mironczuk, Degradation of plastics and plastic- degrading bacteria in cold marine habitats, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 102 (18) (2018) 7669–7678.
- [113] S. Ghatge, Y. Yang, J.-H. Ahn, H.-G. Hur, Biodegradation of polyethylene: a brief review, *Appl. Biol. Chem.* 63 (1) (2020) 1–14.
- [114] Auras, R., Harte, B., Selke, S., 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* 4, 835–864.
- [115] Chandra, R., Rustgi, R., 1998. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* 23, 1273–1335.
- [116] Amass, W., Amass, A., Tighe, B., 1998. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym. Int.* 47, 89–144.

- [117] Kale, G., Auras, R., Singh, S.P., Narayan, R., 2007. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polym. Test.* 26, 1049–1061.
- [118] Ho, K.L.G., Pometto, A.L., Hinz, P.N., 1999. Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation. *J. Environ. Polym. Degrad.* 7, 83–92.
- [119] Wierckx, N., Narancic, T., Eberlein, C., Wei, R., Drzyzga, O., Magnin, A., Ballerstedt, H., Kenny, S.T., Pollet, E., Av´erous, L., O’Connor, K.E., Zimmermann, W., Heipieper, H. J., Prieto, A., Jim´enez, J., Blank, L.M., 2018. Plastic Biodegradation: Challenges and Opportunities. In: Steffan, R. (Ed.), *Consequences of Microbial Interactions with Hydrocarbons, Oils, and Lipids: Biodegradation and Bioremediation*. Publishing. Cham, Springer International, pp. 1–29.
- [120] Auras, R., Harte, B., Selke, S., 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* 4, 835–864.
- [121] Henton, D.E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., 2005. Polylactic acid technology. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* 16, 527–577.
- [122] Elsayy, M.A., Kim, K.-H., Park, J.W., Deep, A., 2017. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 79, 1346–1352.
- [123] Kamal MR, Huang B. Natural and artificial weathering of polymers. In: Hamid SH, Ami MB, Maadhan AG, editors. *Handbook of Polymer Degradation*. New York, NY: Marcel Dekker; 1992. p. 127–68.
- [124] Griffin GJL. Synthetic polymers and the living environment. *Pure Appl Chem* 1980;52:399–407.
- [125] Goldberg D. A review of the biodegradability and utility of poly (caprolactone). *J Environ Polym Degrad* 1995;3:61–8.
- [126] Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26, 246–265.
- [127] Stroot, P.G., McMahan, K.D., Mackie, R.I., Raskin, L., 2001. Anaerobic co-digestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—I. digester performance. *Water Res.* 35, 1804–1816.
- [128] Verlinden, R.A., Hill, D.J., Kenward, M.A., Williams, C.D., Radecka, I., 2007. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *J. Appl. Microbiol.* 102, 1437–1449.
- [129] Benn, N., Zitomer, D., 2018. Pretreatment and anaerobic co-digestion of selected PHB and PLA bioplastics. *Front. Environ. Sci.* 5 (93).
- [130] Emadian, S. M., Onay, T. T. & Demirel, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Manag.* **59**, 526–536 (2017).

- [131] Yagi, H., Ninomiya, F., Funabashi, M., Kunioka, M., 2014. Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. *Polym. Degrad. Stab.* 110, 278–283.
- [132] Annemette Kjeldsen, Marcus Price Charlotte Lilley and Ewa Guzniczak Ian Archer , Review of Standards for Biodegradable Plastics, Industrial Biotechnology Innovation Center
- [133] Aamer Ali Shah *, Fariha Hasan, Abdul Hameed, Safia Ahmed Biological degradation of plastics: A comprehensive review *Biotechnology Advances* 26 (2008) 246–265
- [134] Aamer Ali Shah *, Fariha Hasan, Abdul Hameed, Safia Ahmed Biological degradation of plastics: A comprehensive review *Biotechnology Advances* 26 (2008) 246–265
- [135] Amith Abraham , Hyojung Park , Okkyoung Choi , Byoung-In Sang * Anaerobic co-digestion of bioplastics as a sustainable mode of waste management with improved energy production – A review *Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea*
- [136] Chinaglia, S., Tosin, M., Degli-Innocenti, F., 2018. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. *Polym. Degrad. Stab.* 147, 237–244.
- [137] Rujnić-Sokele, M., Pilipović, A., 2017. Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. *Waste Manag. Res.* 35, 132–140.
- [138] Sang, B.-I., Lee, W.-K., Hori, K., Unno, H., 2006. Purification and Characterization of fungal Poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Paecilomyces lilacinus* F4–5 and enzymatic degradation of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) film. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 22, 51–57.
- [139] Pathak, V.M., Navneet., 2017. Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresour. Bioprocess.* 4, 15.
- [140] Tokiwa, Y., Calabia, B.P., 2004. Degradation of microbial polyesters. *Biotechnol. Lett.* 26, 1181–1189.
- [141] Butbunchu, N., Pathom-Aree, W., 2019. Actinobacteria as promising candidate for polylactic acid type bioplastic degradation. *Front. Microbiol.* 10 (2834).
- [142] Ravenschlag K, Sahn K, Pernthaler J, Amann R (1999) High bacterial diversity in permanently cold marine sediments. *Appl Environ Microbiol*, 65(9), 3982–9
- [143] Russell NJ (1990) Cold adaptation of microorganisms. *Philos Trans R Soc Lond Ser B Biol Sci* 326:595–611
- [144] Urbanek AK, Rymowicz W, Strzelecki MC, Kociuba W, Franczak L, Mironczuk AM (2017) Isolation and characterization of Arctic microorganisms decomposing bioplastics. *AMB Express* 7(1):148 van Sebille E, Spathi C, Gilbert A (2016) The ocean plastic pollution challenge: towards solutions in the UK

- [145] Pathak VM, Navnett (2017) Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresour Bioprocess* 4:15. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0145-9>
- [146] A.K. Urbanek, W. Rymowicz, A.M. Mironczuk, Degradation of plastics and plastic- degrading bacteria in cold marine habitats, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 102 (18) (2018) 7669–7678.
- [147] S. Khanna, A.K. Srivastava, *Process Biochem.* 40, 607– 619, 2005.
- [148] Yadav, B., Pandey, A., Kumar, L.R., Tyagi, R.D., 2020. Bioconversion of waste (water)/ residues to bioplastics – a circular bioeconomy approach. *Bioresour. Technol.* 298, 122584.
- [149] <https://pharmafilter.nl/en/>
- [150] Khatami, K., Perez-Zabaleta, M., Owusu-Agyeman, I., Cetecioglu, Z., 2021. Waste to bioplastics: how close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production? *Waste Manage.* 119, 374–388.
- [151] Michael Allen, Simplifying hospital waste with bio-based disposables. 27 March 2018 by Youris.com, European Research Media Center
- [152] Medical waste to energy: experiMental study C. ARCURI¹, F. LUCIANI², P. PIVA², F.N. BARTULI², L. OTTRIA³, B. MECHERI⁴, S. LICOCIA⁵ *Oral & Implantology - anno VI - n. 4/2013*
- [153] P. Prawisudha, T. Namioka, L. Liang, and K. Yoshikawa, “Dechlorination behavior of mixed plastic waste by employing hydrothermal process and limestone additive,” *J. Environ. Sci. Eng.*, vol. 5, pp. 432-439, 2011.
- [154] Medical waste treatment and electricity generation using pyrolyzer-rankine cycle for specialty hospitals in Quezon City, Philippines, F Manegdeg, L O Coronado and R Paña, Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of the Philippines Diliman, Quezon City 1101, Philippines, F Manegdeg *et al* 2020 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 463 012180

Figure

1. Iwata, T. Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 3210–3215. [CrossRef]
3. Biodegradability process of poly-β-hydroxybutyrates