

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Caratterizzazione di gel a base di PHB e solventi  
biodegradabili e derivanti da fonti rinnovabili per  
la pulitura di dipinti ad olio

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Mattia Ciraldo

**RELATORE**

**Prof. Loris Giorgini**

**CORRELATORE**

**Dott.ssa Laura Mazzocchetti**

---

Anno accademico 2015-2016

---



# INDICE

1. INTRODUZIONE .....	1
1.1 La pulitura di opere policrome: caratteristiche ed uso dei solventi.....	1
1.2 La pulitura di opere policrome: L'uso dei gel .....	5
1.3 I gel polimerici: Formazione e caratteristiche .....	8
1.4 I Poli(idrossialcanoati) (PHA) .....	10
1.4.1 Il Poli(idrossibutirrato) (P3HB).....	13
1.5 Solventi e additivi green: $\gamma$ -valerolattone (GVL) .....	16
1.6 Solventi e additivi green: Etil lattato (EL).....	17
1.7 Solventi e additivi green: Dimetilcarbonato (DMC) .....	18
2. SCOPO DELLA TESI .....	20
3. RISULTATI E DISCUSSIONI .....	22
3.1 Preparazione di sistemi gel a base di PHB/GVL, PHB/EL e di PHB/DMC22	
3.2 Caratterizzazione dei gel.....	24
3.2.1 Effetto del processo di formazione del gel sul peso molecolare del PHB .....	24
3.2.2 Proprietà reologiche dei gel a base di PHB.....	27
3.2.3 Analisi WAXS di gel secchi e umidi .....	31
3.2.4 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC).....	32
3.3 Analisi termogravimetrica (TGA) .....	41

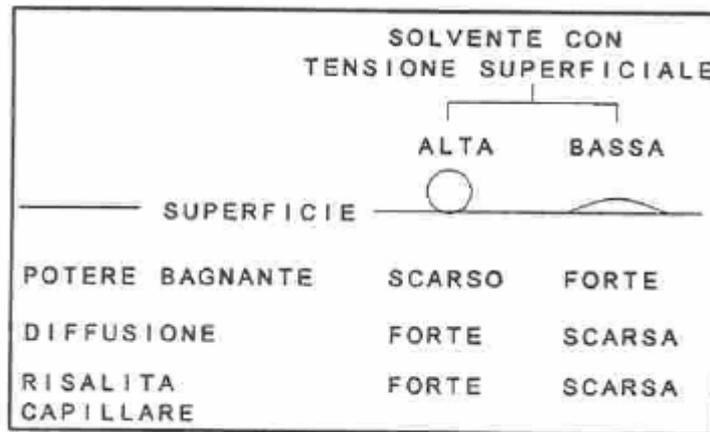
3.4	Riuso e biodegradabilità dei componenti del sistema gel.....	48
3.5	Applicazione gel PHB su una pittura ad olio.....	50
4.	CONCLUSIONI .....	52
5.	PARTE SPERIMENTALE .....	54
5.1	Reagenti e materiali .....	54
5.2	Processo di formazione di sistemi gel a base di PHB/GVL, PHB/EL e di PHB/DMC .....	54
5.2.1	Preparazione sistemi gel a base di PHB/GVL.....	54
5.2.2	Preparazione sistemi gel a base di PHB/EL .....	54
5.2.3	Preparazione sistemi gel a base di PHB/DMC .....	54
5.3	Strumenti e metodi.....	55
6.	BIBLIOGRAFIA .....	57

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 La pulitura di opere policrome: caratteristiche ed uso dei solventi.

Le opere pittoriche costituiscono uno dei principali settori del nostro patrimonio culturale [1]. Un'opera pittorica è costituita da una serie di prodotti vernicianti in grado di generare film solidi, uniformi, aderenti ed elastici tali da garantire una resistenza meccanica, ed un supporto dall'aggressione degli agenti fisici e chimici presenti nell'ambiente esterno. Tuttavia la superficie pittorica è più incline all'invecchiamento e deterioramento, per via di alterazioni strutturali che comportano evidenti perdite di lucentezza e trasparenza [2]. Tipicamente i residui di sporco superficiale, sono attribuibili all'ingiallimento del materiale resinoso costituente la vernice per prolungata esposizione alla luce, capace di innescare processi di foto-ossidazione. Smalti e adesivi che contribuiscono all'aspetto di una vernice (brillantezza, pienezza), inoltre possono sviluppare specie acide che vanno ad intaccare i supporti dei dipinti (fibre di tela, legno) [3]. La pulitura è una delle operazioni svolta più frequentemente nel restauro e tra le più complesse. Essa è un'operazione irreversibile in quanto prevede la rimozione di materiali; inoltre avviene in una zona vitale del dipinto, quella a diretto contatto con lo strato di colore. Bisogna considerare anche un fattore puramente estetico che riconduce l'operazione secondo i canoni del periodo storico in cui avviene l'intervento [4]. Tipicamente i solventi usati nel restauro devono garantire alcune proprietà fondamentali utili per un'azione corretta ed efficace nell'operazione di pulitura. Uno dei parametri più importanti è la volatilità che può essere valutata per determinazione del punto di ebollizione e della tensione di vapore. Un liquido volatile deve possedere alta tensione di vapore e basso punto di ebollizione. Bisogna valutare la diffusione o penetrazione, ovvero la capacità di un liquido a penetrare (diffondere verticalmente) un mezzo più o meno poroso. La velocità con cui un liquido penetra è regolata principalmente da due parametri fisici quali: tensione superficiale e viscosità. In questo caso, un liquido di bassa viscosità e alta tensione superficiale ha una forte capacità di penetrazione. Una goccia di liquido ad alta tensione superficiale (acqua), deposta su una superficie levigata, tende ad assumere una forma quasi sferica: di conseguenza, la zona di contatto con una superficie è molto limitata (e quindi il potere bagnante è basso, e la diffusione al di sotto della superficie è elevata). Al contrario, un solvente a bassa tensione superficiale ha caratteristiche opposte [5]. È evidente che nel caso specifico della pulitura dei dipinti,

buon potere bagnante e bassa penetrazione sono caratteristiche particolarmente apprezzabili, perché assicurano che l'azione del solvente sarà prevalentemente superficiale piuttosto che profonda, senza intaccare gli strati sottostanti della vernice (Figura 1).



**Figura 1. Effetto della tensione superficiale sulle proprietà di un liquido.**

Quando consideriamo il caso di un solvente applicato alla superficie di un'opera policroma, come in un'operazione di pulitura di un dipinto, siamo nella situazione più generale di un liquido applicato sulla superficie di un corpo poroso. A parte il vetro, o il metallo o certe materie plastiche, tutti i manufatti sono infatti da considerarsi come corpi porosi: dipinti su tela, tavola, carta, muro. In questo caso, come mostrato nella Figura 2, si possono verificare due diversi fenomeni: una parte del solvente evapora e una parte penetra, o diffonde, attraverso la superficie negli strati più interni. Il solvente, in superficie o all'interno degli strati, può disciogliere materiali con cui arriva a contatto. Evaporazione e diffusione si influenzano a vicenda. Non siamo infatti nelle condizioni in cui un liquido in un recipiente evapora liberamente, ma siamo in presenza di un solvente che è penetrato, almeno parzialmente, in strati porosi, e che dovrà nuovamente tornare in superficie per poter evaporare. Non è dunque così semplice prevedere la volatilità nel caso specifico dell'applicazione di un solvente alla superficie di un dipinto. Non è facile quindi proporre un modello teorico che possa prevedere il risultato della combinazione di questi diversi fenomeni.

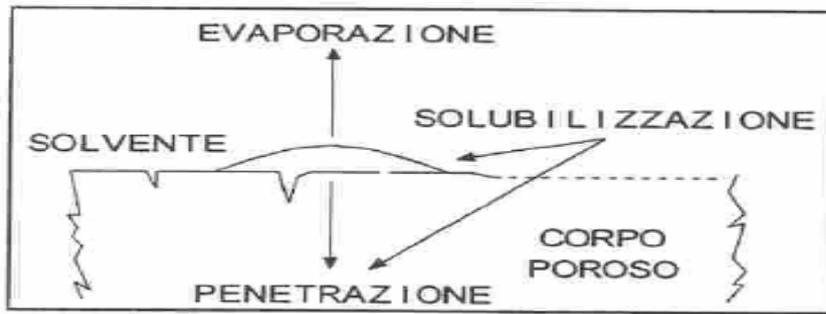


Figura 2. Evaporazione/Ritenzione del solvente

In questo senso Masschelein-Kleiner ha misurato per un certo numero di solventi delle Curve di Evaporazione/Ritenzione lavorando secondo il seguente approccio. Utilizzando un dipinto, datato 1896, composto di preparazione a biacca, strato di colore a olio composto di blu di Prussia e di biacca, vernice mastice in olio, si sono preparati frammenti di forma standard su cui è stata deposta la stessa quantità iniziale di solvente. Pesando ogni campione all'inizio e continuando a seguirne il peso nel tempo con una termobilancia, è stata determinata la quantità di solvente ancora presente sul campione (e quindi quella già evaporata) in funzione del tempo, producendo quindi curve di evaporazione/ritenzione per diversi solventi, come indicato in Figura 3. A tutt'oggi questi dati rappresentano il modo migliore per prevedere se un solvente sia più o meno ritenuto negli strati più interni a seguito dell'applicazione su una superficie pittorica, in quanto rappresentano effettivamente la combinazione di evaporazione e penetrazione.

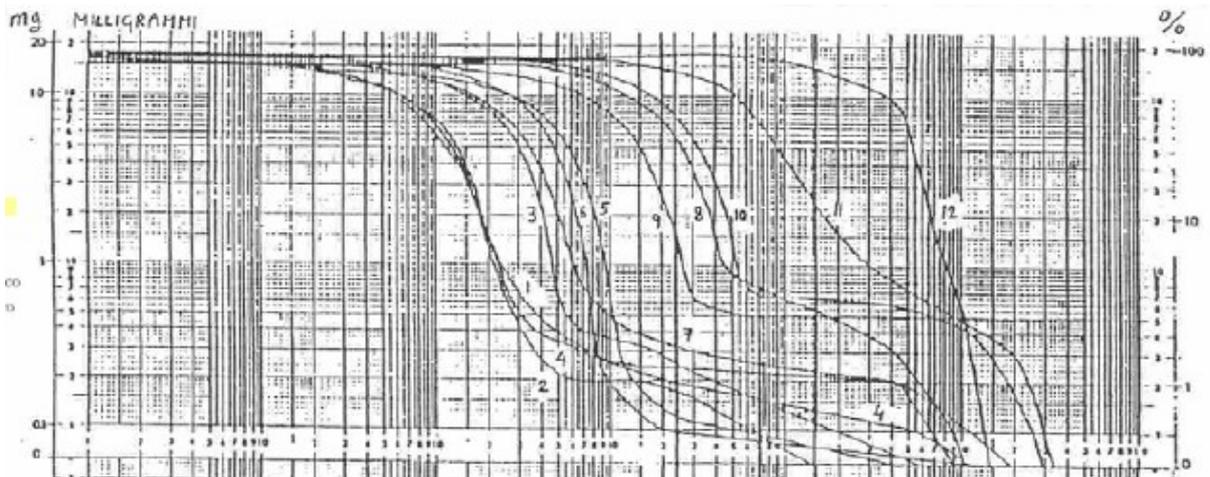


Figura 3. Curve evaporazione/ritenzione (approccio sperimentale Masschelein-Kleiner)

Nell'ambito del restauro di opere pittoriche, i metodi tradizionali prevedono la rimozione degli strati superficiali di vernice, mediante l'uso di solventi organici. Questa rappresenta la pratica più comune per diverse ragioni, quali:

- Efficacia e rapidità d'azione;
- Basso costo;
- Semplicità di utilizzo;

Occorre però sottolineare che, in linea di principio, tutti i solventi organici dovrebbero essere considerati tossici [6]: alcuni lo sono a seguito di esposizioni a dosi rilevanti, mentre altri a seguito di esposizione anche a dosi relativamente piccole. In Tabella 1 sono evidenziati i principali solventi organici impiegati per le operazioni di pulitura con gli indici di esposizione.

**Tabella 1. Comuni solventi organici utilizzati in opere di restauro.**

Solvente	Limiti a Lungo Termine	
	(ppm)	(mg/m <sup>3</sup> )
Acetone	250	590
Alcool <i>sec</i> -Butilico	100	305
Alcool Etilico	1000	1900
Alcool Isoamilico	100	360
Alcool Isopropilico	400	980
Alcool Metilico	200AC	260AC
Alcool <i>n</i> -Propilico	200AC	500AC
<i>n</i> -Amilacetato	100	525
<i>sec</i> -Amilacetato	125	650
<i>n</i> -Amilmetilchetone	100	465
<i>n</i> -Butilacetato	150	710
<i>sec</i> -Butilacetato	200	950
Cicloesano	300	1050
Dietilchetone	200	705
Esano (isomeri)	100	350
Essenza Trementina	100	560
Etilacetato	400	1400
Etilmetilchetone	200	590
Isoamilacetato	100	525
Isobutilacetato	150	700
Isopropilmetilchetone	200	705
Isopropilacetato	250	950
Metilacetato	200	610
<i>n</i> -Propilacetato	200	840
Toluene	100	375
Xileni	100	435

Tuttavia, non necessariamente la tossicità di un certo solvente ne deve precludere l'uso: se nei confronti di esso si possono adottare misure per l'immagazzinamento, l'utilizzo e

l'eliminazione che assicurino adeguata protezione per l'operatore e per l'ambiente circostante (inteso come ambiente di lavoro e più in generale come ambiente, cioè ecosistema), l'utilizzo è possibile, purché si osservino rigorosamente le suddette condizioni. Purtroppo però nella pratica quotidiana molti operatori non rispettano tali elementari norme e precauzioni per minimizzare l'esposizione o il contatto con i solventi e l'impatto ambientale di certi residui che vengono eliminati come rifiuti comuni. Va inoltre osservato che, vista la dimensione limitata del problema, non esiste un'effettiva norma a riguardo e quindi non è possibile invocare una legislazione preventiva per poter limitare il fenomeno. Inoltre, al di là dei problemi legati alla potenziale tossicità per l'operatore e l'ambiente; bisogna considerare che queste pratiche possono risultare invasive e possono intaccare l'integrità dell'opera pittorica stessa. Una delle principali problematiche è attribuibile all'utilizzo di solventi ad elevata velocità di diffusione che ne determina un rilascio incontrollato negli strati più interni dell'opera pittorica [6], che possono quindi irrimediabilmente alterarsi. Questo fenomeno comporta, nei casi più gravi, un rigonfiamento della superficie pittorica, che può avvenire anche molto tempo dopo l'azione di pulitura superficiale.

## **1.2 La pulitura di opere policrome: L'uso dei gel**

In risposta a questi problemi connessi all'uso dei solventi organici, negli ultimi anni è aumentato l'interesse per metodi alternativi di pulitura al fine di controllare il rilascio del solvente [7], ed eliminare il problema dello smaltimento dei rifiuti post-applicativi. In particolare, molta attenzione è stata dedicata all'uso di sostanze che possono intervenire sulla viscosità dell'acqua o di una sua soluzione. Queste sostanze sono solitamente distinte in supportanti, quando sono solamente impastate o rigonfiate in acqua e ne assorbono in quantità anche decisamente superiore a quella del loro peso, o in veri e propri addensanti quando riescono a sciogliersi completamente nell'acqua o nella soluzione. Gli addensanti sono composti macromolecolari che hanno la capacità di sciogliersi in acqua, o in solventi organici, creando soluzioni di altissima viscosità. Gli addensanti più comuni sono gli Eteri di Cellulosa [8], sostanze prodotte artificialmente modificando la struttura del polimero naturale. Comunemente i più utilizzati sono: Metil, etil-, idrossipropil-, idrossipropilmetil-, carbossimetil-cellulosa. Molto versatili nell'ambito del restauro, sono frequentemente anche utilizzati come adesivi e collanti nel

restauro di materiale cartaceo. Le loro capacità filmogene, termoplastiche, unite alle proprietà superficiali (in quanto gli eteri di cellulosa agiscono da tensioattivi, abbassando la tensione superficiale del liquido a cui sono aggiunti), consentono a questi sistemi di essere utilizzati anche nella pulitura dei dipinti. Ulteriori vantaggi sono il basso costo, la facile reperibilità e la loro semplicità di preparazione. Tra gli svantaggi invece vanno annoverati la capacità addensante che talvolta risulta limitata, la scarsa capacità di trattenere l'acqua, l'alto potere adesivo che, può rappresentare un ostacolo ad un'agevole rimozione. Essendo l'addensante un prodotto solido non volatile, bisogna assicurarsi di effettuarne una corretta e completa rimozione dopo l'intervento, e assicurarsi preventivamente che il supporto non sia tanto delicato da non sopportarne il trattamento. Altri addensanti utilizzati per la pulitura sono: il Klucel g, il Tylose e la Carbossimetil cellulosa. L'introduzione di sistemi pulenti addensati ha senza dubbio migliorato gli strumenti a disposizione del restauratore per una più corretta e sicura azione di pulitura. Tali sistemi riescono a limitare l'azione del solvente solo ai primi strati dell'opera grazie ad una buona capacità di ritenzione [9]. I primi studi sui gel come strumenti applicativi per la pulitura di opere policrome, sono stati effettuati da Richard Wolbers a metà degli anni '80 ma le prime applicazioni sono avvenute a distanza di qualche anno e sono state introdotte in Italia grazie a Paolo Cremonesi a metà degli anni '90. Le applicazioni e il riconoscimento in ambito internazionale da parte dei restauratori e della comunità scientifica sono stati gradualmente, ma alla fine l'utilizzo dei gel nella pulitura è diventata una pratica consolidata e frequente [10]. Tipicamente l'uso è stato rivolto a gel rigidi a base polisaccaridica, in grado di aumentare enormemente la viscosità dell'acqua e delle soluzioni acquose tanto da essere appunto denominati "rigidi". Tra questi si annoverano l'Agar e il Gellano [11]. Essi rigonfiano e trattengono un'enorme quantità di acqua e la rilasciano gradualmente quando sono a contatto con i supporti. Allo stesso tempo, i gel rigidi sono in grado di richiamare al proprio interno materiali disciolti dal contatto con i gel stessi. A differenza degli addensanti la rimozione dei gel dopo applicazione è molto semplice perché non hanno proprietà adesive, il rilascio di residui di materiale gelificante è minimo e non necessitano di risciacquo, se non minimo, dopo applicazione [12]. A tale proposito è riportato un esempio di un intervento di pulitura su un dipinto ad olio in cui è stato utilizzato un gel di Agar. L'operazione è stata eseguita dal restauratore Davide Reggiardi sul dipinto, olio su tavola, *Madonna col bambino* di un Maestro Veronese del XV sec., proprietà della Galleria d'Arte Moderna- Villa Belgiojoso di Milano. Il

problema conservativo da affrontare era la rimozione di veline localizzate nel recto del dipinto, applicate con una tradizionale colla animale. L'utilizzo di acqua, indispensabile per la rimozione della colla animale, risultava problematico per il fatto che la superficie pittorica era stata coperta interamente da colla animale in passati interventi di restauro, risultando molto sensibile all'umidità. Una volta tagliato il gel di Agar in piccoli quadratini di uno spessore di circa 0.5 cm, essi furono applicati su una delle veline e lasciati a contatto per una ventina di secondi, passati i quali si poteva osservare che il quantitativo di acqua era sufficiente per poter effettuare meccanicamente con un bisturi il distacco della velina senza comportare alterazioni della superficie sottostante o circostante [13] (Figura 4 e 5).



**Figura 4. Applicazione Agar sulle velinature**



**Figura 5. Rimozione delle velinature**

Sono stati impiegati nuovi gel altamente elastici e viscosi a base di polivinilacool utilizzando borato come agente in grado di creare una rete tridimensionale. Essi possono essere facilmente rimossi senza aggiungere una seconda componente liquida, quindi non lasciano particolari residui sulla superficie. Il gel è stato anche funzionalizzato mediante l'aggiunta di nanoparticelle magnetiche così da poter rispondere all'applicazione di un campo magnetico esterno. Si riesce ad avere una totale rimozione del gel senza lasciare alcun residuo, evitando un contatto a lungo termine tra gel e manufatto pittorico [14]. Sono stati impiegati gel ottenuti mediante solubilizzazione del metil metacrilato (MMA) in solventi organici puri (cicloesano, acetato di butile, acetato di etile), reticolato utilizzando un composto dimetacrilato come cross-linker. Questi sistemi possono essere molto versatili in quanto possono dissolvere un'ampia gamma di resine naturali e sintetiche [15]. Inoltre, in funzione del solvente utilizzato per la formazione del gel e del contenuto di polimero, possono avere differente volatilità (punto di ebollizione, pressione

di vapore) che risulta vantaggioso sia da un punto vista pratico per un rilascio graduale, sia per la sicurezza e salute dell'operatore [16].

### 1.3 I gel polimerici: Formazione e caratteristiche

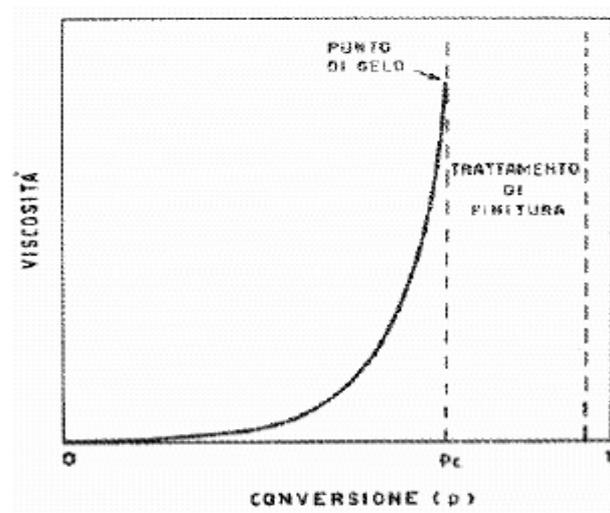
Un gel è un sistema costituito da un reticolo solido continuo, intercalato in una fase liquida, anch'essa continua, entrambi di dimensioni colloidali (1-1000nm). In questo contesto, i gel polimerici, ottenuti da monomeri sia bifunzionali sia polifunzionali, rivestono particolare importanza. Innanzitutto un polimero è una macromolecola costituita da migliaia di unità fondamentali chiamate monomeri, ciascuna delle quali è in grado di formare almeno due legami. Il numero di legami che un monomero è in grado di costituire è detto funzionalità,  $f$ , del monomero. A seconda della funzionalità, le reazioni di condensazione (tipiche per un processo di polimerizzazione a stadi) o di propagazione a catena (tipiche dei processi radicalici e anionici), possono dare origine a catene lineari o anelli (se i monomeri sono bifunzionali) oppure a strutture tridimensionali più o meno reticolate e ramificate se polifunzionali con  $f > 2$  (Figura 6).



Figura 6. Formazione di una struttura reticolata a seguito di una polimerizzazione a stadi polifunzionale

Un sistema polifunzionale in accrescimento si arricchirà sempre di più di gruppi terminali al crescere della conversione, ed ha perciò una probabilità di accrescere le proprie dimensioni sempre maggiore al crescere del grado di polimerizzazione. Parallelamente l'incremento della dimensione della macromolecola determina un aumento esponenziale della viscosità, fino ad un certo valore di conversione che determinerà un punto di viscosità critica chiamato "punto di gelificazione". A questo punto il sistema assume le caratteristiche non più di un fluido, ma di un gel che è ancora costituito da due frazioni distinte: una insolubile ed infusibile (il gel) e l'altra solubile (il sol). Al crescere della conversione la frazione sol diminuirà progressivamente fino ad una quasi totale scomparsa [17]. In Figura 7 è riportato un caso tipico di andamento della viscosità in funzione della conversione per una polimerizzazione a stadi polifunzionale. All'inizio la viscosità è piuttosto bassa e ciò facilita, nel caso di sintesi industriali, la

dispersione di eventuali additivi e riempitivi a questi sistemi. Quando ci si avvicina al valore critico ( $p_c$  in Figura 7) della conversione, la viscosità aumenta molto rapidamente e la gelificazione ha luogo entro un piccolissimo intervallo di conversione. A questo stadio la reazione non è però completa: per talune applicazioni può essere necessario introdurre altri punti di reticolazione nel successivo stadio di finitura (per es. per mezzo di trattamenti termici o radiazioni che consolidano ulteriormente la struttura macromolecolare tridimensionale), completandone la reticolazione. Pertanto in virtù della processabilità, diventa fondamentale stabilire a priori la conversione al punto di gelo.



$p = 0$  Liquido o vetro non reticolato

$0 < p < p_c$  Sol (crescita delle macromolecole)

$p = p_c$  Gel / Sol

$p > p_c$  Gel / Sol  $\rightarrow$  0

$p \gg p_c$  Vetro

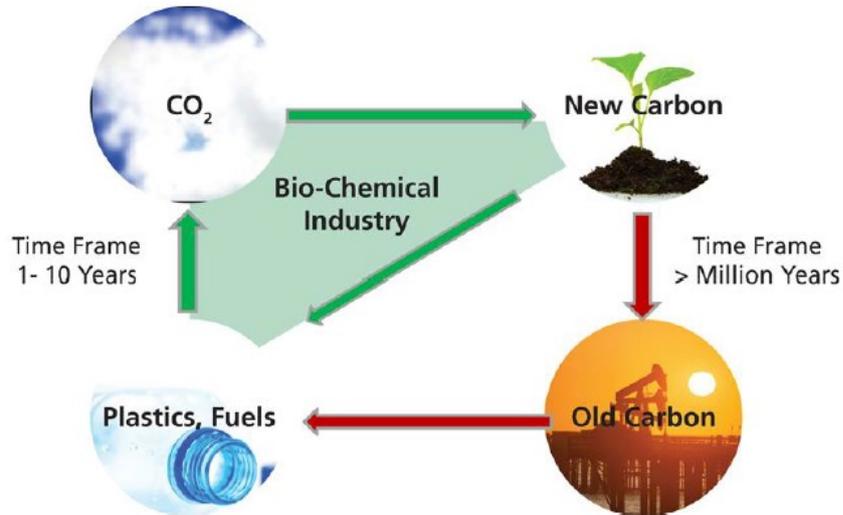
**Figura 7. Andamento della viscosità in funzione della conversione per una polimerizzazione a stadi polifunzionale**

Le principali teorie sviluppate (e di uso comune) per la predizione del grado di conversione al punto di gelo sono due: Teoria di Carothers e la teoria di Flory-Stockmayer [18]. La prima tiene conto della funzionalità media e stabilisce che il fenomeno di gelificazione avviene quando non è più possibile avere legami intermolecolari. In definitiva il materiale polimerico diventa un'unica grande

macromolecola (la massa molecolare tende all'infinito). La seconda tiene conto del coefficiente di ripartizione ovvero la probabilità che un'unità ramificata termini con un'altra unità ramificata. Flory introduce una trattazione statistica del problema della formazione di un'unica molecola infinitamente grande. I presupposti sono che non siano presenti reazioni intramolecolari (formazione di cicli) e vi sia uguale reattività dei gruppi, indipendentemente dalla conversione (e quindi dalla dimensione molecolare) [19].

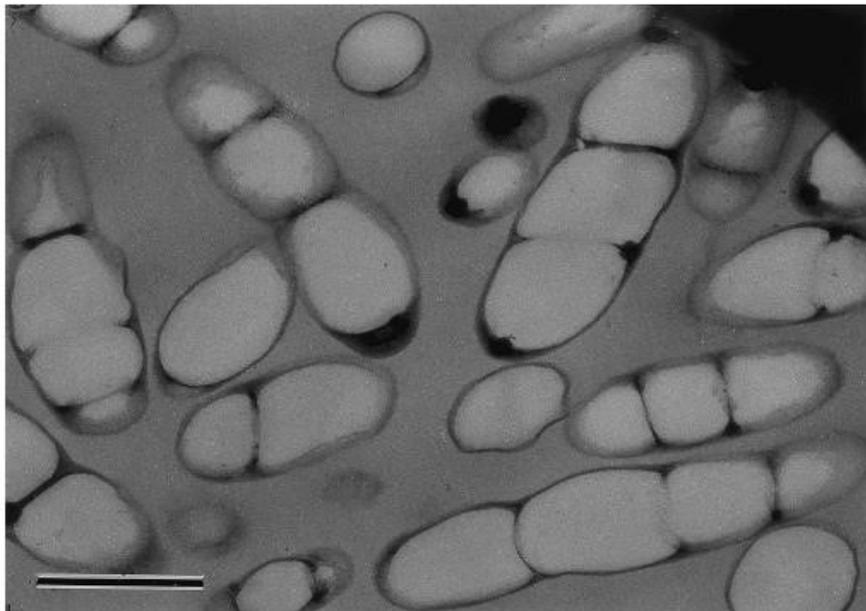
#### **1.4 I Poli(idrossialcanoati) (PHA)**

La consapevolezza delle problematiche legate alla produzione e smaltimento delle comuni materie plastiche ha posto negli ultimi anni il problema della produzione di plastiche alternative che possano essere considerate sostenibili sia dal punto di vista dell'approvvigionamento delle materie prime che della gestione del prodotto a fine vita. In quest'ultimo ambito, la principale differenza tra polimeri biodegradabili e non, è data soprattutto dal tempo necessario affinché i microorganismi naturalmente presenti nel suolo possano compiere l'azione demolitiva riducendo le macromolecole organiche in molecole più semplici (acqua e anidride carbonica) [20]. Tale processo infatti può avvenire per tutti prodotti, ma i tempi richiesti per alcuni di loro sono decisamente non compatibili con i cicli di vita dei prodotti da biodegradare. Anche per quanto riguarda l'approvvigionamento delle materie prime, il fattore tempo è di fondamentale importanza: se infatti si intende il processo di formazione del petrolio, anche in questo caso i tempi richiesti non sono in alcun modo comparabili ai cicli di vita degli oggetti in plastica da esso ottenuti, portano ad un forte scopenso nel ciclo di produzione/utilizzo/smaltimento/riuso che dovrebbe portare ad un virtuoso ciclo chiuso sostenibile, come rappresentato in Figura 8.



**Figura 8. modello del ciclo di vita di un polimero sostenibile (verde) e non sostenibile (rosso)**

Al giorno d'oggi i poli(idrossialcanoati) (PHA), rivestono particolare interesse per le loro proprietà chimiche, fisiche, meccaniche e di biodegradabilità. Vengono prodotti dai batteri come riserva energetica e fonte di carbonio intracellulare, in condizioni di limitazione di nutrienti ed in eccesso di sorgente di carbonio, anche a partire da scarti di lavorazione agroindustriali. L'accumulo dei PHA avviene sotto forma di granuli di dimensioni nanometriche (Figura 9) fino a raggiungere il 90% del loro peso cellulare secco [21].



**Figura 9. Colture microbiche contenenti PHA (la barra rappresenta 0,5 µm)**

In tutti i PHA, ottenuti in questa maniera, la configurazione del carbonio  $\beta$  è R e su questo atomo è posizionata la catena laterale la cui lunghezza può andare dal metile all'undecile. La catena non è necessariamente satura, sono stati infatti riportati monomeri con gruppi aromatici, insaturi, alogenati, epossidati e ramificati. In base alla lunghezza della catena laterale è possibile suddividere i PHA in short-chain-length (scl) PHA e medium-chain-length (mcl) PHA [22]. I primi sono costituiti da monomeri con un numero di atomi di carbonio da tre a cinque, mentre nei secondi l'unità monomerica presenta da sei a quattordici atomi di carbonio (Figura 10).

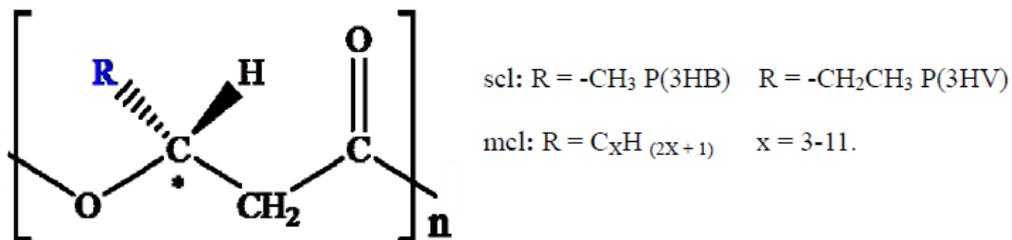


Figura 10. Formula di struttura PHA

La costituzione chimica precisa dei poliidrossialcanoati dipende dal tipo di batterio da cui sono sintetizzati e dal mezzo di coltura. Per la sintesi dei poli(idrossialcanoati) i diversi tipi di batteri utilizzano monomeri provenienti da percorsi metabolici diversi. I batteri del gruppo *Ralstonia* producono PHA a catena laterale corta [23], mentre quelli del tipo *Pseudomonas* producono PHA a catena laterale media. I batteri che producono polimeri a catena laterale corta utilizzano come monomeri l'acetil-CoA, l'esenoil-CoA, il crotonil-CoA (dal processo di degradazione degli acidi grassi), ed il metilmalonil-CoA. Per la produzione di PHA a catena laterale media, i monomeri più ricorrenti sono quelli derivati dalla  $\beta$  ossidazione di acidi grassi (3 idrossiacil-CoA di acidi con  $C \leq 16$ ) [24]. L'estrema variabilità della natura chimica delle catene laterali è alla base di una notevole varietà di proprietà dei PHA (si va da polimeri tipicamente termoplastici, quale il poli(idrossibutirrato) (PHB), a gomme quale il poli(idrossiottanoato)) e di possibilità di interventi chimici secondari (ad esempio reticolazioni).

### 1.4.1 Il Poli(idrossibutirrato) (P3HB)

Il biopolimero più conosciuto appartenente alla famiglia dei poli(idrossialcanoati) è il poli(3-idrossibutirrato) (P3HB, o più semplicemente PHB) [25], la cui formula di struttura è riportata in Figura 11.

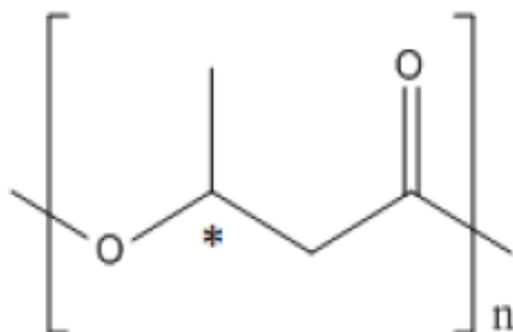


Figura 11. Formula struttura PHB

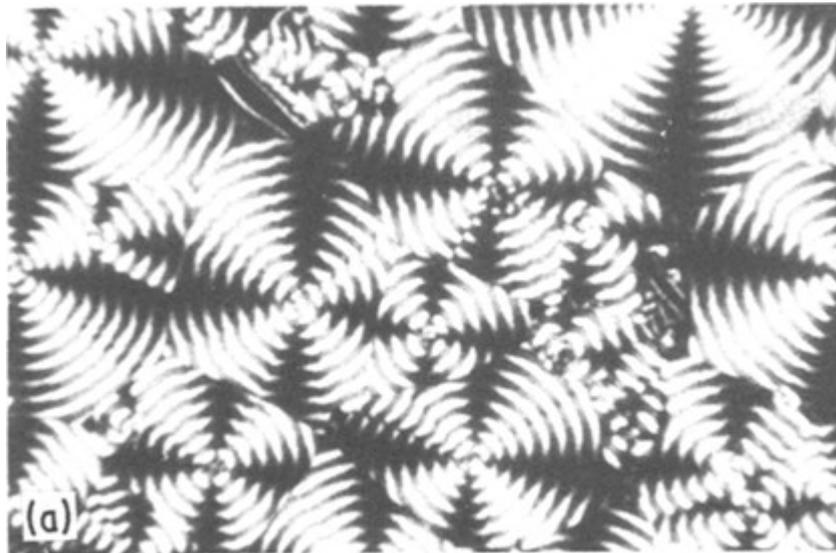
Il poli(idrossibutirrato) è stato individuato nel 1926 da Lemoigne all'Istituto Pasteur come costituente del microrganismo *Bacillus Megaterium*. Da allora sono stati individuati molti altri PHA, che inizialmente sono stati studiati soprattutto in relazione all'approfondimento dei processi metabolici del microrganismo di provenienza, alla funzione da essi svolta nel contesto della cellula batterica e alla possibilità di utilizzarli a scopo tassonomico. Un forte interesse di tipo tecnologico a questi polimeri nacque negli anni settanta in funzione della possibilità di disporre di materiali polimerici sostitutivi delle poliolefine, sia in relazione alla crisi petrolifera, che faceva ritenere prossima la fine delle scorte, sia in relazione alla crescente avversione di gruppi ecologisti e dell'opinione pubblica nei confronti di prodotti ritenuti fonte di inquinamento ambientale. Un aspetto particolarmente preoccupante dell'inquinamento consiste nello smaltimento dei materiali plastici. Si cercavano cioè polimeri in grado di sostituire quelli di origine petrolchimica dal punto di vista delle proprietà e impieghi, senza presentare il collaterale problema ecologico dello smaltimento: cioè polimeri biodegradabili [26]. Il PHB estratto con cloroformio da colture batteriche alimentate prevalentemente da carboidrati, è stato accuratamente caratterizzato sia sotto il profilo chimico-fisico, sia sotto il profilo delle proprietà meccaniche e di lavorabilità. Per la maggior parte i dati si riferiscono al prodotto commerciale Biopol (Zeneca/Monsanto), riportati in Tabella 2. Questo omopolimero è caratterizzato da una buona resistenza a solventi, oli, grassi ed ai raggi

UV, da una buona stampabilità e dall'insolubilità in acqua, benché a causa della natura poliesterea abbia una scarsa resistenza agli acidi. Si tratta di un polimero termoplastico, isotattico, ad elevata cristallinità, otticamente attivo, con una massa molecolare di circa 500000 Da (polidispersità espressa come  $M_w/M_n \cong 1,8$ ).

**Tabella 2. Proprietà chimico-fisico-meccaniche tipiche di un PHB**

Densità (g/cm <sup>3</sup> )	/
Tg (°C)	+15
Tf (°C)	175
Cristallinità	64
Resistenza a trazione (MPa)	40
Resistenza a Flessione (GPa)	3.5
Allungamento a rottura (%)	8
Temperatura superiore di impiego	130
<i>Resistenza Chimica</i>	
Acidi	1
Alcali	1
Alcoli	2
Oli e grassi	3
Resistenza UV	2
Tg= Temperatura di transizione vetrosa	
Tf= Temperatura di fusione	
1=scarsa, 2=discreta,3=buona	

Il PHB è un polimero che ha un grado elevatissimo di stereoregolarità. Presentando una catena di carattere isotattico, è altamente cristallino, con morfologia sferulitica (Figura 12): di conseguenza, il materiale risulta estremamente fragile e di scarso interesse industriale, a meno di modifiche o additivazioni per ridurne la fragilità [27]. Esso infatti ha suscitato l'interesse scientifico grazie alle proprietà meccaniche ottenute mediante modifiche e additivazioni, che risultano essere comparabili a quelle di polimeri ampiamente diffusi e derivanti da fonti fossili convenzionali.



**Figura 12. Morfologia sferulitica PHB puro ( $M_w=35800$ ,  $M_n=13300$ ,  $T_c=30$  °C) a  $250\mu\text{m}$**

Di maggiore interesse industriale risultano essere i copolimeri statistici del monomero acido 3-idrossibutirrico. La presenza in essi di comonomeri 3-idrossialcanoici [28], caratterizzati da residui alifatici di diversa lunghezza e disposti in maniera casuale lungo la catena, è in grado di svolgere un effetto di plastificazione interna. Ciò porta ad una minor cristallinità del copolimero, che, a sua volta, garantisce migliori prestazioni meccaniche come una maggior flessibilità e lavorabilità rispetto al PHB puro.

## 1.5 Solventi e additivi green: $\gamma$ -valerolattone (GVL)

$\gamma$ -Valerolattone (GVL) è un composto organico, la cui formula di struttura è riportata in Figura 13.

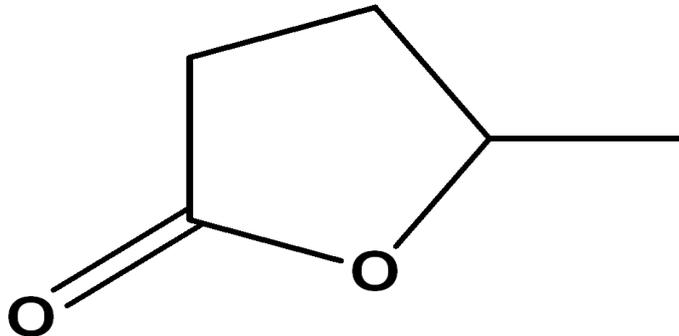


Figura 13. Formula struttura  $\gamma$ -valerolattone

GVL è prodotto da acido levulinico. Il processo di sintesi sfrutta biomasse cellulosiche, quali paglia del mais, falasco o legno, che vengono idrolizzate per ottenere glucosio e altri zuccheri con l'aggiunta di catalizzatori acidi. Il glucosio risultante è il precursore dell'acido levulinico che poi può produrre *gamma*-valerolactone; il processo di sintesi è riportato in Figura 14.

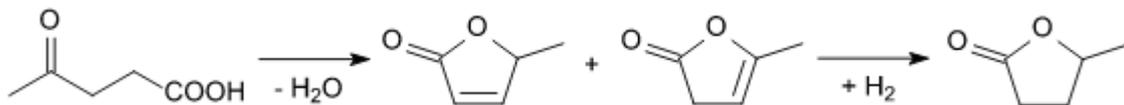


Figura 14. Sintesi del  $\gamma$ -valerolattone

Il GVL è facilmente ottenibile dal glucosio ed è stato a lungo identificato come potenziale carburante verde [29]. Uno dei principali vantaggi che permette di utilizzare il GVL come biocarburante, è che è relativamente poco costoso da produrre. Infatti l'uso di metalli preziosi come catalizzatori non è richiesto, questo diminuisce anche il prezzo totale di produzione di combustibile [30]. Si riesce a produrre GVL come biocarburante a prezzi compresi tra 2-3 US \$/gallone [31].

## 1.6 Solventi e additivi *green*: Etil lattato (EL)

Il lattato di etile o ((L)-lattato di etile) o etil lattato (EL) è un estere dell'acido lattico e dell'etanolo, la cui formula di struttura è riportata in Figura 15, si presenta come un liquido incolore dall'odore fruttato. Si trova naturalmente nelle mele, agrumi, ananas, cacao nonché nel pane e in molte bevande analcoliche [32]. E'una molecola chirale e industrialmente viene prodotto a partire dall'acido lattico, il più semplice tra gli acidi idrossicarbossilici. La sintesi può avvenire attraverso due diverse alternative: La prima prevede di ottenere una miscela racemica dei due enantiomeri (R e S), poiché si parte dall'acido lattico ottenuto per via chimica; la seconda invece, prevede di ottenere selettivamente l'enantiomero S (levogiro), poiché è sintetizzato a partire dall'acido lattico ottenuto per via fermentativa da fonti rinnovabili. In commercio, viene principalmente prodotto l'enantiomero S, poiché la fermentazione di risorse naturali è il percorso sintetico più economico [33].

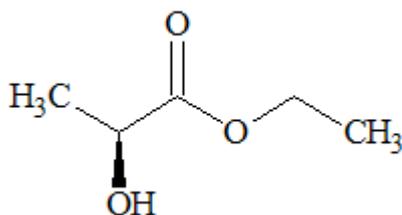


Figura 15. Formula struttura Etil Lattato (EL)

L'etil-lattato viene utilizzato in svariati settori industriali: Nelle vernici come solvente in grado di rallentare l'evaporazione, in particolare nelle vernici nitrocellulosiche può aumentare la loro fluidità e brillantezza e nelle industrie alimentari come aromatizzante [34]. Dagli anni '90 è aumentato l'interesse dell' EL come strumento per la pulitura di opere policrome, grazie alla sua bassa tensione di vapore e alla bassa tossicità ed impatto ambientale [35]-[36].

## 1.7 Solventi e additivi *green*: Dimetilcarbonato (DMC)

Il dimetilcarbonato indicato spesso come DMC in forma abbreviata, rappresenta l'estere metilico dell'acido carbonico, la cui formula di struttura è riportata in Figura 16.

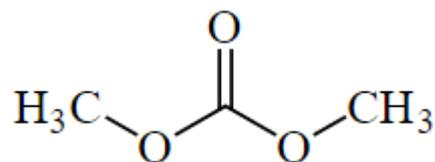


Figura 16. Formula di struttura Dimetilcarbonato (DMC)

Tra i suoi utilizzi figura quello come agente metilante, con il vantaggio rispetto ad altri analoghi reagenti, quali iodometano e il dimetilsolfato, di essere biodegradabile e molto meno tossico [37]. La sintesi del carbonato di dialchile più conosciuta riguarda la produzione di dimetilcarbonato (DMC): da molto tempo la via di reazione principalmente impiegata su scala industriale utilizza come reagenti metanolo e fosgene. In alternativa sono stati sviluppati altri due processi, che utilizzano la carbonilazione ossidante del metanolo e il nitrito d'alchile [38]. Questi processi, però impiegano reagenti tossici e producono sostanze secondarie nocive ed esplosive. Ciò spiega le numerose ricerche che vengono condotte da una ventina d'anni per individuare alternative di sintesi del DMC che siano meno pericolose e più compatibili con le esigenze ambientali. In effetti, nel contesto della chimica ambientale o green chemistry [39], non basta il rendimento (rispetto al reagente) per valutare l'efficacia di una reazione, ma vengono valutati altri parametri quali: la quantità, il costo e la tossicità dei reagenti; la produzione di rifiuti; la produttività. In Figura 17 vengono riportati i vari modi di preparazione del dimetilcarbonato.

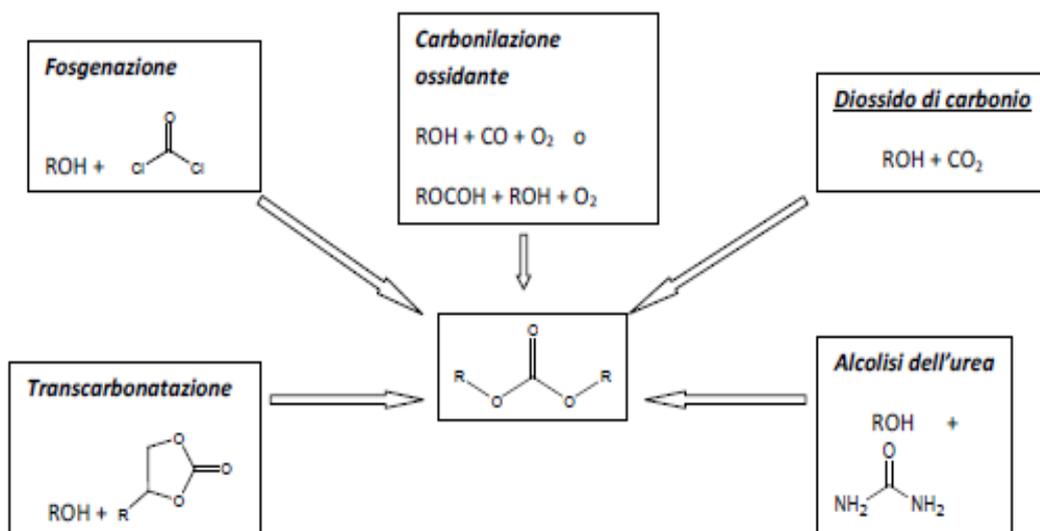


Figura 17. I principali processi di sintesi del dimetilcarbonato

Il DMC contrariamente ai carbonati più complessi, non è classificato come una sostanza tossica, tanto da essere poco irritante per gli occhi, mucose e pelle [40]. Per le caratteristiche di bassa tossicità ed impatto ambientale, trova largo impiego come solvente per vernici, adesivi sgrassanti per il settore tessile e conciario.

## 2. SCOPO DELLA TESI

L'operazione di pulitura di un dipinto, in senso strettamente chimico-fisico, non è altro che la capacità di sciogliere un certo materiale superficiale, senza alterarne altri, localizzati nei strati sottostanti. Molti materiali presenti sulla superficie di opere policrome sono soggetti, a causa dell'invecchiamento, ad alterazioni strutturali. Il moderno, e ormai universalmente condiviso, concetto del restauro come intervento finalizzato esclusivamente al ripristino dell'integrità dell'opera d'arte per permetterne la fruibilità, impone a questo punto un intervento di pulitura dell'immagine, per rimuovere quei fattori di alterazione che ne modificano l'aspetto estetico e spesso alterano la durabilità dell'opera nel tempo. A loro volta tali fattori sono associati ad alterazioni cromatiche che possono modificare profondamente proprietà ottiche dello strato, cioè l'aspetto estetico dell'immagine; arrivando a comprometterne seriamente la leggibilità, e quindi la fruibilità. I metodi tradizionali per la pulizia dei dipinti implicano la rimozione della protezione superiore degli strati di vernice (10-50  $\mu\text{m}$  di terpeni, lipidi o polimeri sintetici), utilizzando solventi organici volatili o sistemi a base acquosa. In entrambi i casi la migrazione della soluzione (di pulitura) nelle aree circostanti può causare: rigonfiamento degli strati sottostanti del dipinto; rilascio di pigmenti, coloranti e leganti, un'indesiderata miscelazione di strati protettivi e prodotti vernicianti. In anni recenti varie alternative sono state studiate per superare gli inconvenienti principali degli approcci tradizionali, e in questo senso hanno trovato un buon utilizzo i sistemi gel, eventualmente contenenti detergenti aggiuntivi come enzimi o tensioattivi. Questi gel possono aiutare a localizzare e controllare il rilascio del solvente, riducendo così la sua permeazione negli strati di vernice sottostanti. Inoltre, il confinamento di solventi organici in un gel ostacola l'evaporazione, minimizzando così l'esposizione dell'operatore ai suoi vapori (a volte tossici). Sono stati descritti diversi gel fisici e chimici utili per tale applicazione. I gel fisici sono caratterizzati da reticoli tridimensionali basati principalmente su legami deboli secondari (interazioni di van der Waals, idrofobiche, elettrostatiche, legami idrogeno), che portano ad una interconnessione tra le catene polimeriche di natura reversibile. Per garantire una maggiore stabilità dei sistemi gel, recentemente sono stati proposti diversi gel chimici in cui le catene polimeriche sono reticolate mediante legami covalenti: alcuni esempi includono i sistemi poli(vinil alcool) - borato utilizzati in formulazioni idrogel o poli metilmetacrilato - chetoni / esteri [39,40].

In questo ambito, nell'ambito della collaborazione tra il gruppo di ricerca del Prof. Giorgini e il gruppo del Prof Tagliavini del Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" [43], sono stati studiati gel a base di poli-3-idrossibutirrato (PHB) utilizzato come agente gelificante, e  $\gamma$ -valerolattone (GVL), etil-lattato (EL), diemetil carbonato (DMC) come solventi. Il PHB, a causa della sua stereoregolarità, è un polimero altamente cristallino, pertanto, escludendo per ragioni ambientali i composti clorurati, solo poche alternative sono in grado di scioglierlo in modo efficace. I solventi qui utilizzati, GVL, EL e DMC, riescono a solubilizzare efficacemente il PHB e a determinate concentrazioni sono in grado di produrre un gel a seguito del raffreddamento della soluzione. I sistemi gel proposti sono inoltre considerati sostenibili, sia per l'impiego del PHB che è biodegradabile e da fonte rinnovabile sia per i solventi utilizzati che sono tutti biodegradabili e in parte (EL e GVL) derivanti da fonti naturali come le biomasse cellulosiche. Oltre alla bassa tossicità e impatto ambientale [44], i solventi utilizzati presentano alcune proprietà particolarmente apprezzabili nell'operazione di pulitura: basso rigonfiamento e bassa pressione di vapore quasi indipendente dalla temperatura [45]. Ciò permette di diminuire l'impatto ambientale generale del processo (es. generare rifiuti post-applicativi) e soprattutto di dare al restauratore uno strumento sicuro e di bassa tossicità. Per quanto di nostra conoscenza, questa è la prima volta che solventi come GVL, EL, DMC vengono utilizzati per preparare gel a base di PHB che possono essere sfruttati come strumento sostenibile per applicazioni nel campo dei beni culturali. Lo studio dell'applicazione di questi sistemi gel nella pulizia di opere policrome è stata realizzata in collaborazione con il gruppo del Prof R. Mazzeo del dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", al fine di validare l'efficacia dei migliori sistemi proposti, non solo in sistemi modello, ma anche su opere d'arte reali.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONI

#### 3.1 Preparazione di sistemi gel a base di PHB/GVL, PHB/EL e di PHB/DMC

Al fine di ottenere campioni con diverse caratteristiche termomeccaniche da usare nella pulizia di dipinti, sono stati preparati diversi campioni di gel a base di PHB/GVL, PHB/EL e PHB/DMC mantenendo invariata la quantità di solvente (1 ml) e variando la percentuale in peso di polimero. In

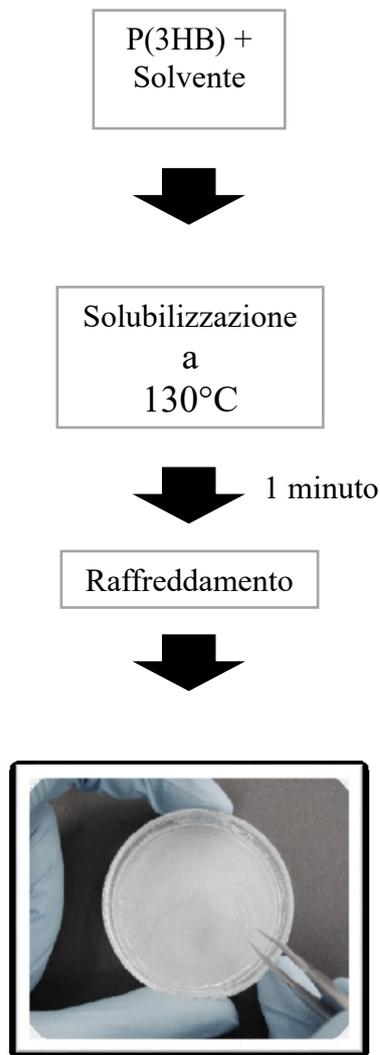
vengono indicate le diverse formulazioni di gel preparate caratterizzate:

**Tabella 3. Formulazioni Gel PHB/solvente**

Campione	% wt PHB
GVL_70	6
GVL_100	9
GVL_100_15min	9
GVL_100_30min	9
GVL_140	12
EL_50	5
EL_75	7
EL_100	9
EL_150	12
DMC_100	9

I sistemi gel sono stati preparati pesando una quantità nota di PHB a cui è stato aggiunto il solvente. Nel caso di solventi altobollenti come GVL ed EL ( $T_b=208^\circ\text{C}$  e  $154^\circ\text{C}$ , rispettivamente) è sufficiente scaldare all'aperto in una Petri per ottenere la completa solubilizzazione intorno a  $130^\circ\text{C}$ , come rappresentato in Figura 18. Durante il raffreddamento di tale soluzione si ottiene una parziale opacizzazione del materiale che

assume una consistenza gelatinosa. Nel caso di solventi a più basso punto di ebollizione, come DMC ( $T_b=90^\circ\text{C}$ ) è stato invece necessario riscaldare in contenitore ermeticamente chiuso fino a completa solubilizzazione del polimero; anche in questo caso, a seguito del raffreddamento si ottiene un materiale omogeneo di consistenza gelatinosa.



**Figura 18. Processo di formazione dei gel**

Il fatto che non si generi un corpo di fondo a seguito del raffreddamento, o che non si abbia una soluzione liquida, anche per bassi contenuti di soluto, presuppone l'instaurarsi di forti interazioni tra polimero e solvente di natura tale da evitare la riprecipitazione del PHB.

## 3.2 Caratterizzazione dei gel

### 3.2.1 Effetto del processo di formazione del gel sul peso molecolare del PHB

Poiché l'ottenimento del gel di PHB passa attraverso uno stadio di riscaldamento ad elevata temperatura (130°C) è possibile che si possano verificare fenomeni degradativi della catena polimerica. È stata quindi eseguita la determinazione dei pesi molecolari delle varie formulazioni di gel, mediante gel permeation chromatography (GPC). Allo scopo di verificare meglio questo possibile effetto e determinarne l'entità, il campione gel GVL con PHB al 9 %wt, è stato preparato con tempi di riscaldamento differenti pari a 1, 15 e 30 minuti. All'apparenza questi materiali si presentano con consistenze diverse, in particolare, il campione GVL\_100\_30min mostra la presenza di una frazione di liquido surnatante rispetto alla massa gelificata, che è invece assente negli altri due campioni GVL\_100 e GVL\_100\_15min. I campioni di gel analizzati sono stati disciolti nel solvente eluente senza prima effettuare un essiccamento: la presenza del solvente del gel non dovrebbe infatti interferire con la misura e il segnale relativo dovrebbe cadere in zone lontane dalla distribuzione dei pesi molecolari che interessa il polimero. In Figura 19 è riportato il confronto fra un tipico cromatogramma di alcuni dei campioni di gel analizzati (gel costituito da 1 ml di GVL con 9 %wt di PHB trattato a caldo per 1 minuto) messo a confronto con il polimero vergine di partenza (PHB della Biomer).

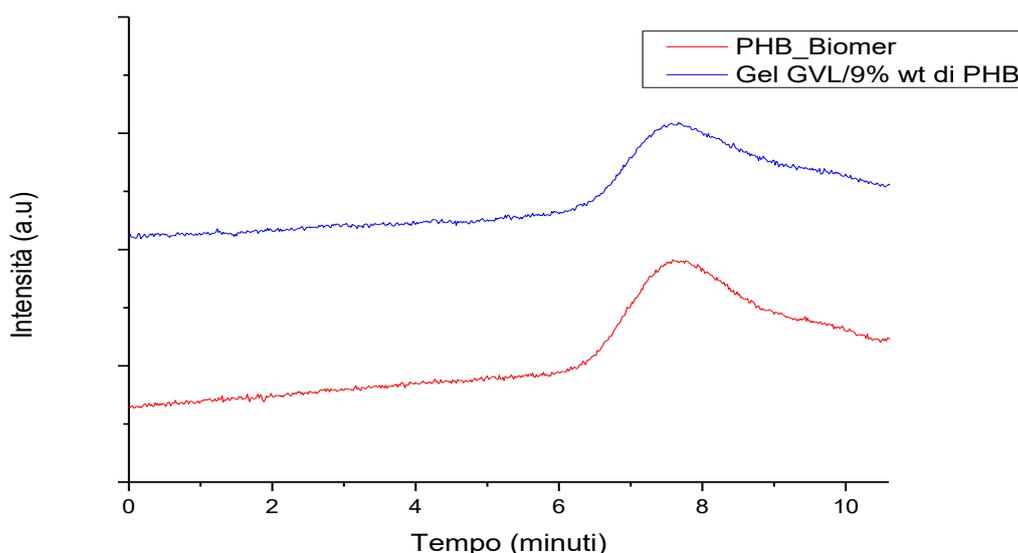


Figura 19. Confronto cromatogramma PHB puro/gel GVL/9 %wt di PHB

In Tabella 4 vengono riportati i risultati GPC ottenuti per le diverse formulazioni polimero/solvente proposte.

**Tabella 4. Pesì molecolari Gel PHB nelle diverse formulazioni polimero/solvente.**

Campione	M <sub>w</sub>	PDI
PHB Biomer	850000	3.6
GVL_70	770000	3.10
GVL_100	840000	2.91
GVL_100_15min	575000	1.47
GVL_100_30min	412000	2.29
GVL_140	795000	3.36
EL_50	808000	1.95
EL_100	802000	2.33
EL_150	790000	3.0
DMC_100	810000	5.29

Dai risultati ottenuti si può evincere che il polimero nel gel presenta solo un lieve abbassamento del peso molecolare rispetto al polimero di riferimento di partenza. Dai dati GPC si osserva in primo luogo, una diminuzione del peso molecolare del PHB per i gel trattati a caldo per 15 e 30 minuti, rispetto al campione sottoposto ad un solo minuto di riscaldamento; inoltre il gel riscaldato a 30 minuti presenta un ulteriore abbassamento di peso rispetto al campione sottoposto ad un riscaldamento di 15 minuti. Pertanto il tempo di trattamento ad elevata temperatura può avere un'influenza sulla morfologia e la consistenza del gel. Da queste evidenze, sembrerebbe che la capacità del polimero di rigonfiare in presenza di solvente sia tanto più elevata quanto maggiore è il suo peso molecolare. Non sembra invece esserci una influenza sostanziale della concentrazione del

polimero sulla sua stabilità in termini di peso molecolare, almeno entro l'intervallo di concentrazioni investigato. Per valutare la durabilità e la stabilità del PHB nel sistema gel, sugli stessi campioni sono state eseguite determinazioni del peso molecolare medio in funzione del tempo. Come si osserva in Tabella 5 i pesi molecolari del polimero non calano sostanzialmente tendono addirittura ad aumentare nel tempo rispetto agli analoghi campioni al tempo zero. Questo comportamento può derivare dalla possibile degradazione preferenziale delle frazioni di polimero a più basso peso molecolare: questo porta ad un effetto formale di innalzamento dello stesso. Si noti infatti che all'aumentare di  $M_w$  corrisponde anche una diminuzione dell'Indice di polidispersità, che indica proprio un restringimento della distribuzione dei pesi molecolari. Benché questo fenomeno sia comune a tutti i gel a seguito dei primi 7 giorni di stoccaggio, a prescindere dal solvente utilizzato, l'andamento nel tempo varia significativamente da solvente a solvente. In particolare si nota che tutte le formulazioni che contengono GVL come solvente mostrano una continua diminuzione del PDI e corrispondente innalzamento di  $M_w$ , come se il fenomeno di degradazione dei bassi pesi molecolari fosse abbastanza rallentato e continuativo fino addirittura a 77 giorni dal momento della produzione del gel. Quando invece si usa EL e DMC come solvente la variazione di pesi molecolari nel tempo è pressoché trascurabile. I dati ottenuti dimostrano comunque che tutte le formulazioni di gel sono stabili nel tempo. Questo dato è molto importante dal punto di vista dell'utilizzo del materiale, che sembra avere tempi di vita sufficientemente elevati da permetterne la produzione e l'utilizzo successivo fino a più di due mesi di tempo, senza significative alternazioni dell'aspetto e del peso molecolare del polimero.

**Tabella 5. Pesi molecolari Gel PHB nelle diverse formulazione polimero/solvente nel tempo.**

Campione	$M_w$	PDI
GVL_70 t=7d	786000	3.96
GVL_70 t=28d	897000	2.58
GVL_70 t=77d	997000	2.50
GVL_100 t=7d	788000	4.85
GVL_100 t=28	973000	4.57

GVL_100t=77d	999000	4.28
GVL_140 t=7d	887000	2.48
GVL_140t=28d	923000	2.65
GVL_140t=77d	999000	3.10
EL_50 t=7d	809000	2.04
EL_50 t=28d	844000	2.09
EL_100 t=7d	791000	2.27
EL_100 t=28d	802000	2.06
EL_150 t=7d	698000	2.89
EL_150 t=28d	702000	2.64
DMC_100 t=7d	957000	4.94
DMC_100t=21d	958000	4.56
DMC_100t=77d	914000	5.37

### 3.2.2 Proprietà reologiche dei gel a base di PHB

Le proprietà reologiche dei gel sono state determinate, in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Organica dell'Università Statale di Milano, mediante un reometro, applicando ai provini una sollecitazione oscillatoria (frequenza). In particolare, sono state investigate le proprietà viscoelastiche e la rigidità dei materiali, parametri fondamentali nell'applicazione dei gel sull'opera pittorica. La rigidità del gel e la sua "manipolabilità" sono infatti caratteristiche fondamentali per il restauratore, che deve garantire l'applicabilità dello strato di materiale, ma anche la sua facilità di rimozione senza lasciare residui contaminanti sulla superficie. Nel sistema gel una buona interazione tra polimero e solvente è necessaria per mantenere il liquido all'interno del reticolo tridimensionale formato dal polimero. Questo tipo di interazioni dovrebbero essere prese come riferimento al fine di valutare la forza d'interazione polimero/solvente e quindi le fornire indicazioni circa le prestazioni del prodotto. In primo luogo, in Figura

20 e Figura 21 sono indicate le viscosità complesse dei campioni di gel con particolare riferimento alle diverse percentuali in peso di PHB nei solventi *GVL ed EL*. Purtroppo non è stato possibile determinare tali proprietà per i materiali a base di DMC a causa dell'estrema volatilità del solvente che non ha permesso lo svolgimento di misure significative.

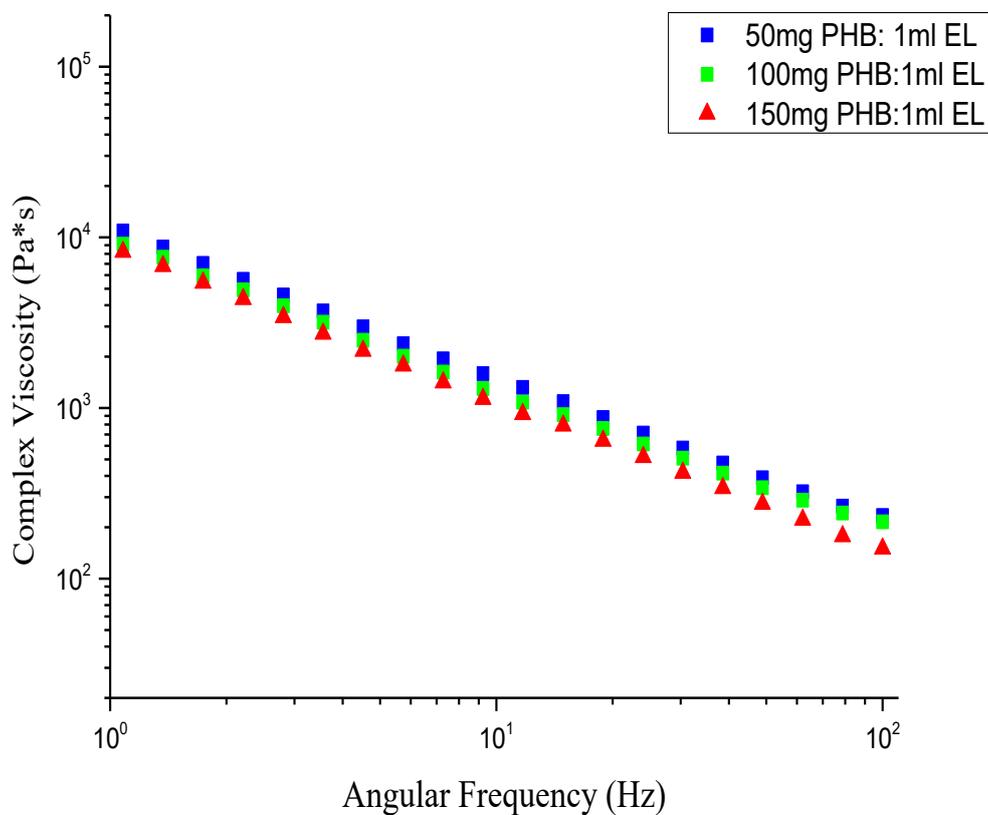


Figura 20. Viscosità complesse EL\_50 (■) EL\_100 (■) EL\_150 (▲).

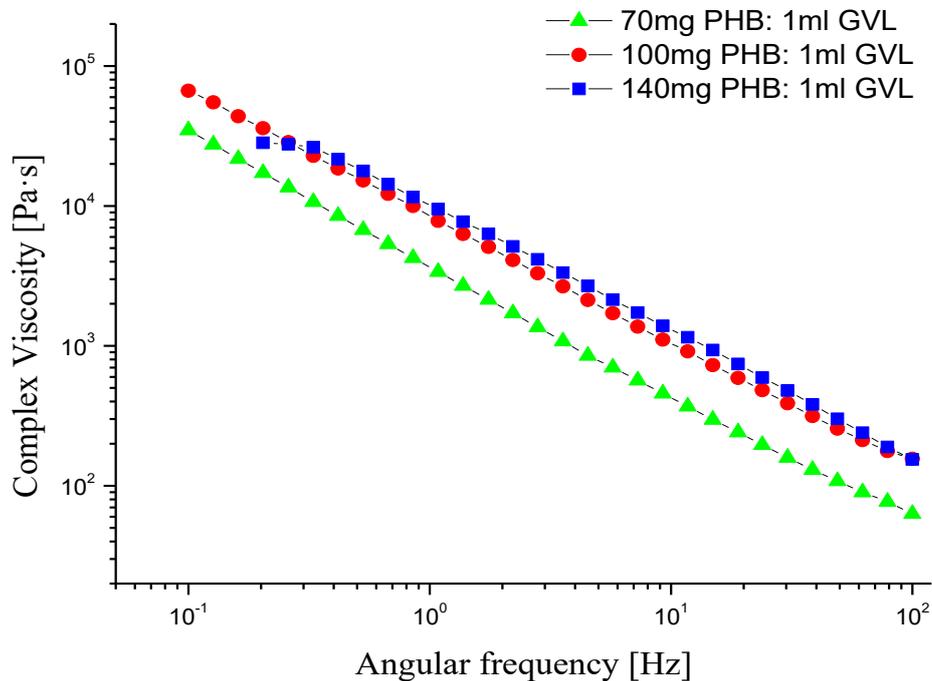


Figura 21. Viscosità complesse GVL\_70 (▲) GVL\_100 (●) GVL\_140 (■).

Tutti i campioni mostrano una diminuzione della viscosità complessa all'aumentare della frequenza angolare relativa allo sforzo applicato. La reazione di un materiale viscoelastico ad una deformazione oscillante, suggerisce di rappresentare lo sforzo tangenziale come la somma di due componenti, una elastica e l'altra viscosa. La prima componente è associata al modulo elastico  $G'$ , che indica la rigidità del materiale definibile anche come la sua resistenza alla deformazione; la seconda è associata al modulo dissipativo  $G''$ , che indica la quantità di energia meccanica associata alla quantità di energia fornita tramite la sollecitazione meccanica che viene dissipata sotto forma di calore. Teoricamente in un gel si dovrebbe verificare la condizione tale che  $G' > G''$ , quindi che la componente elastica prevalga sulla componente viscosa. Questa situazione permette ai gel di avere una buona risposta meccanica, e anche una buona capacità di *peel-off* dalle superfici. Questa condizione, nelle presenti formulazioni, è stata verificata nei campioni con percentuale in peso di polimero minore (Figura 22 e Figura 23), poiché l'aumento della frazione di polimero ha comportato un incremento del comportamento plastico ( $G' < G''$ ) della miscela, portando a materiali più rigidi.

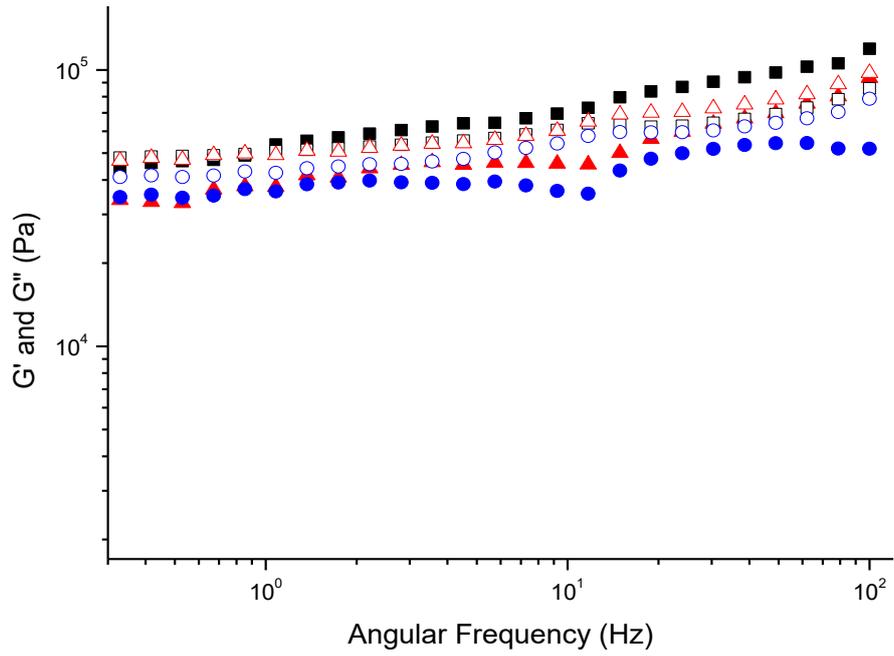


Figura 22. EL\_50  $G'$ (■),  $G''$ (□) EL\_100  $G'$ (▲),  $G''$ (△) EL\_150  $G'$ (●)  $G''$ (○).

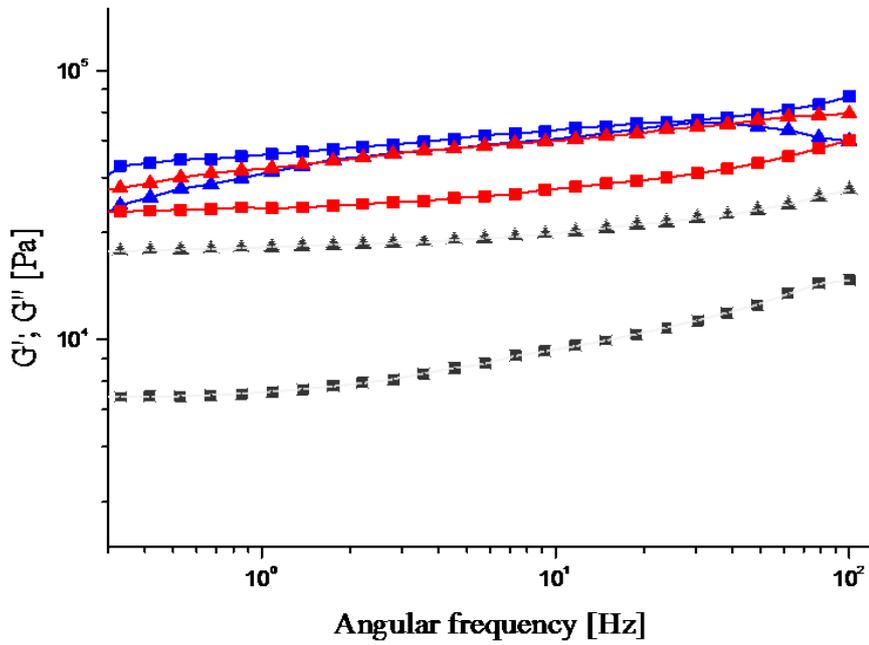
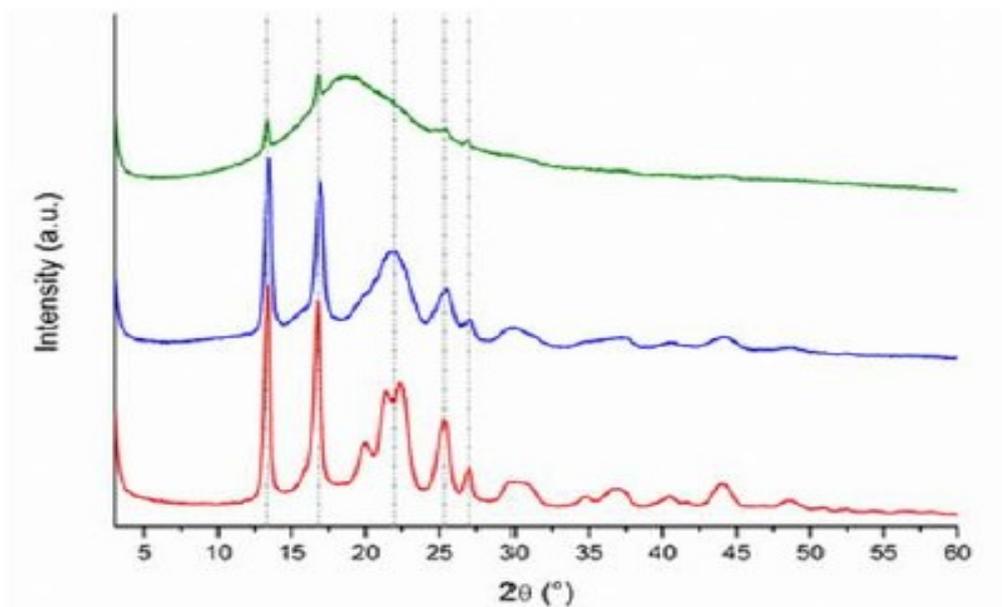


Figura 23. GVL\_70  $G'$ (▲),  $G''$ (■) GVL\_100  $G'$ (▲),  $G''$ (■) GVL\_140  $G'$ (▲),  $G''$ (■).

L'aumento della frazione di polimero nel gel provoca quindi la formazione di un gel più denso e plastico e quindi decisamente più rigido. Questo comportamento però non è risultato negativo agli occhi dei restauratori che hanno valutato questi materiali. La rigidità dei formulati infatti, aiuta nel momento della rimozione dalla superficie dei dipinti, evitando problemi di sbriciolamento e rilascio di residui polimerici. I gel rigidi, soprattutto quelli che aumentano la loro rigidità al diminuire del contenuto di solvente (durante l'applicazione), sono considerati al momento estremamente promettenti dal punto di vista applicativo per l'uso nell'ambito del restauro.

### **3.2.3 Analisi WAXS di gel secchi e umidi**

Allo scopo di valutare la presenza di strutture ordinate nei gel e nei loro derivati dopo evaporazione del solvente, sono stati registrati i profili di diffrazione di raggi X dei campioni di PHB Biomer, del polimero secco ottenuto dal gel GVL\_100 (costituito da 9% wt di PHB:1 ml GVL) e dell'analogo gel GVL\_100 ancora umido di solvente (Figura 24). Come atteso sulla base di dati ben noti in letteratura, il PHB Biomer mostra un pattern di diffrazione caratteristico della fase cristallina del PHB, con riflessi netti e ben distinti, tipici di un polimero ad elevato grado di cristallinità. Il diffrattogramma relativo al materiale secco, ottenuto dopo evaporazione totale ed essiccazione sotto vuoto del formulato GVL\_100 mostra chiaramente la presenza di riflessi in posizioni analoghe a quelle dei segnali osservati per il PHB Biomer. In questo caso però i segnali sono più allargati e meno definiti, suggerendo che a seguito della formazione del gel il PHB si trova comunque in fase cristallina, ma in questo caso i cristalli potrebbero essere di dimensioni minori o deformati rispetto al polimero puro.

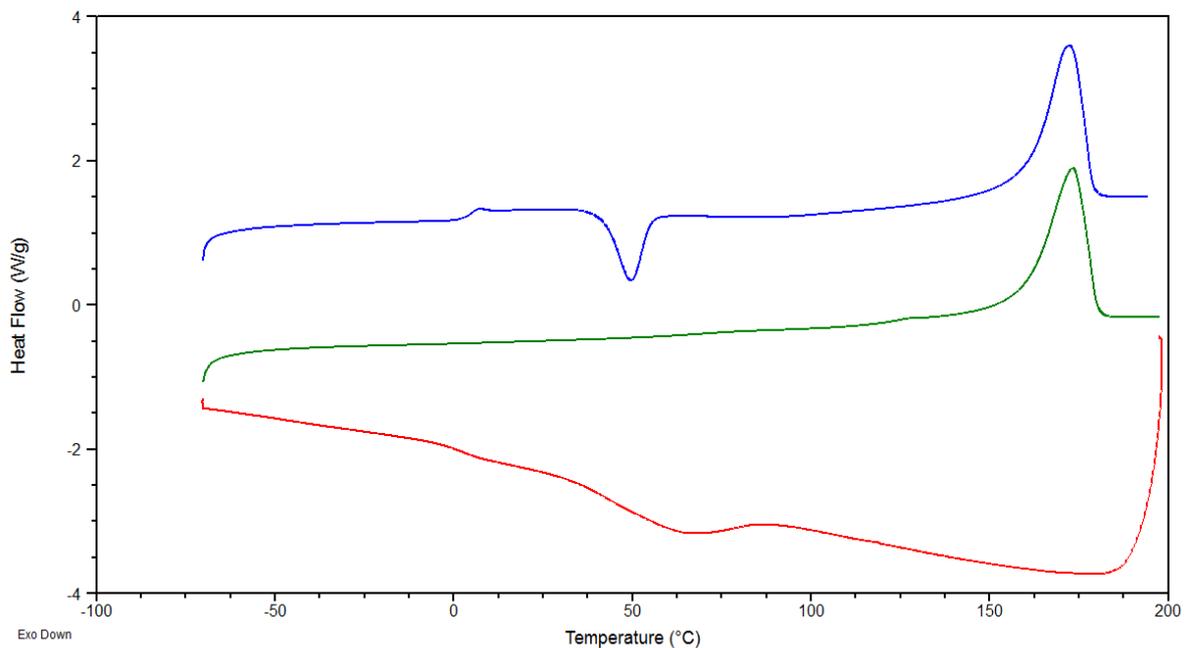


**Figura 24. Confronto diffratogrammi WAXS di una polvere di PHB puro (rosso), campione di gel 9% wt di PHB:1 ml di GVL secco (blu) e gel con solvente (verde)**

L'aspetto più interessante di questa analisi è il fatto che anche il gel umido, nonostante la chiara prevalenza di un intenso segnale dovuto al materiale amorfo (solvente e frazione di polimero), mostra la presenza di riflessi relativi ad una fase ordinata che sono posizionati perfettamente in linea con i segnali precedentemente discussi per il PHB Biomer. Questa osservazione suggerisce che anche nel gel umido il polimero si possa trovare nella sua caratteristica fase cristallina.

### **3.2.4 Analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC)**

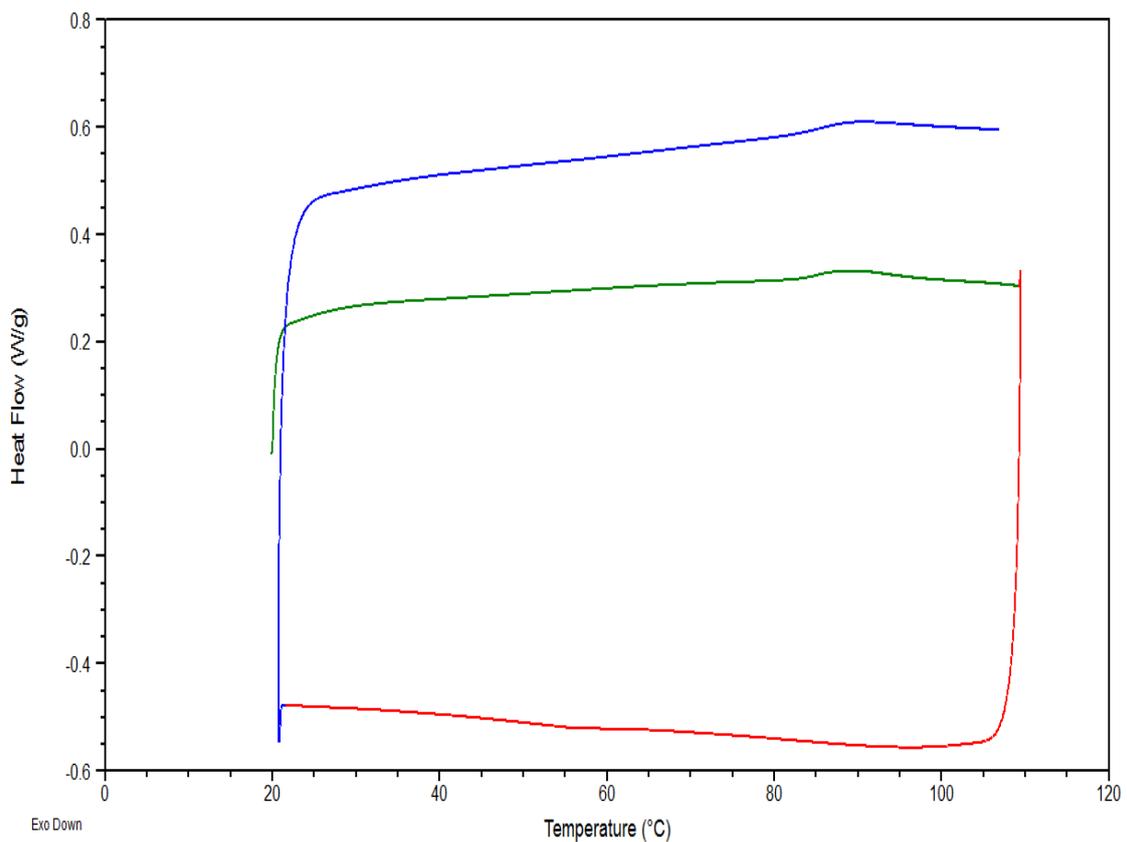
Le proprietà termiche dei gel sono state studiate mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) al fine di ricavare informazioni sulle transizioni termiche del materiale e cercare di correlarle al processo di formazione del gel. In primo luogo è stato caratterizzato un campione di PHB Biomer puro, che è stato sottoposto a due cicli di riscaldamento e un ciclo di raffreddamento (Figura 25).



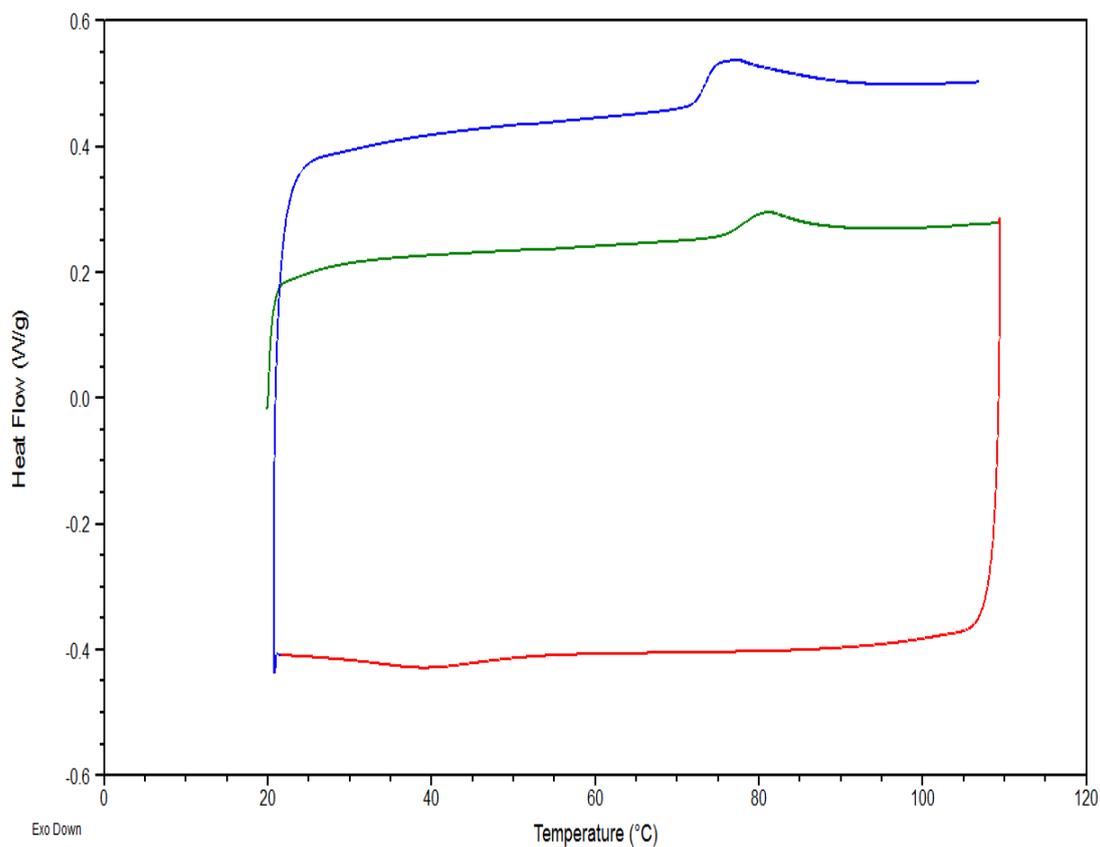
**Figura 25. Termogramma DSC del PHB Biomer I scan di riscaldamento (verde), quenching (rosso), II scan di riscaldamento (blu).**

Il termogramma relativo alla prima scansione (curva verde in Figura 25) mostra solo la tipica una transizione endotermica relativa alla fusione della fase cristallina del polimero. Nel II scan di raffreddamento veloce (curva rossa in Figura 25) invece, si osserva una transizione esotermica associata alla ricristallizzazione del polimero. L'entità di tale transizione appare però ridotta rispetto all'entità del fenomeno osservato in prima scansione: questo suggerisce che il polimero non abbia raggiunto un grado di cristallinità pari al prodotto commerciale nelle condizioni di analisi. Un'ulteriore conferma di questo fatto è data dal termogramma registrato per il successivo riscaldamento (curva blu in **Figura 25**), dove in primo luogo si evidenzia la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) intorno a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ : tale fenomeno è osservato solo nel PHB in cui è presente prevalentemente fase amorfa, a confermare una non completa evoluzione della cristallizzazione durante il raffreddamento. Alla transizione vetrosa segue infatti una transizione esotermica dovuta al fenomeno della cristallizzazione in scansione che, nella finestra di temperature fra la  $T_g$  e la  $T_m$  del PHB favorisce lo sviluppo della fase cristallina. Tale fase cristallina viene infine fusa come dimostrato dalla presenza del picco endotermico a temperature comparabili con quelle della prima scansione che può essere associata alla fusione dei

cristalli precedente formatisi. Allo scopo di studiare il comportamento dei gel, le diverse formulazioni PHB/solvente, sono state sottoposte a misure DSC avendo però cura di evitare di superare la temperatura utilizzata per la produzione dei gel (130°C): le rampe di riscaldamento in questi casi sono state condotte quindi solo fino a 110°C. Come esempi vengono riportati in Figura 26 il termogramma relativo al campione gel 70mg PHB:1ml EL ed in Figura 27 il termogramma del campione gel 50mg PHB: 1ml GVL.



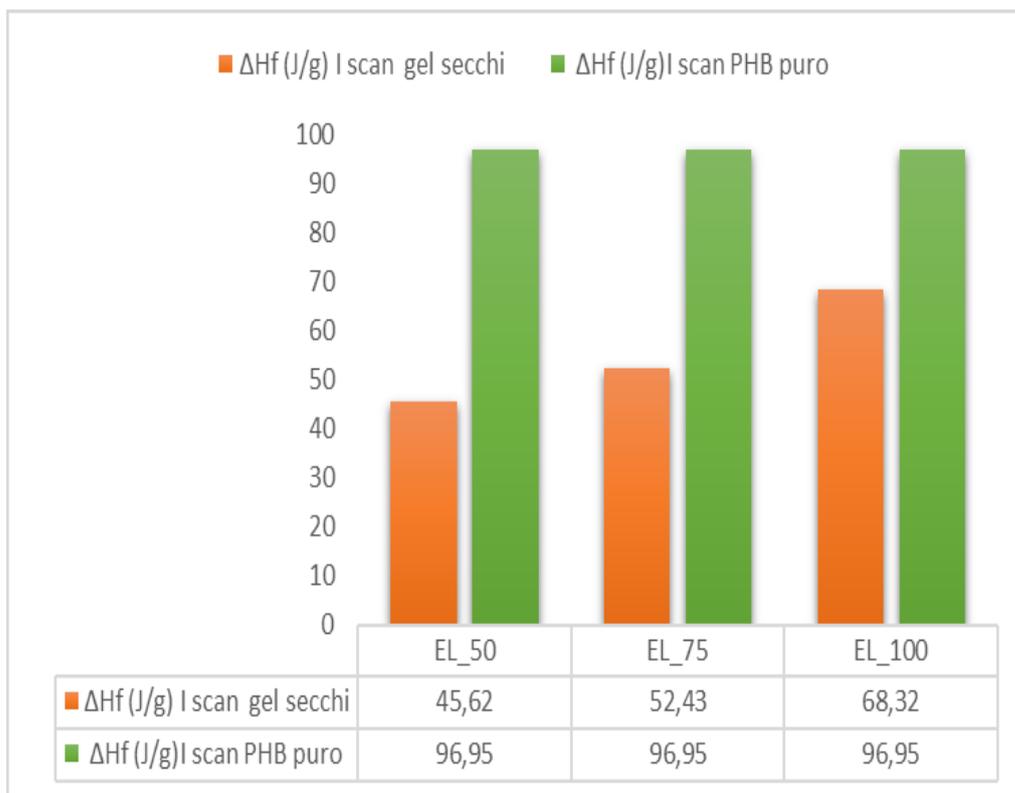
**Figura 26. Termogrammi DSC gel EL\_50. I scan di riscaldamento (verde), quenching (rosso), II scan di riscaldamento (blu).**



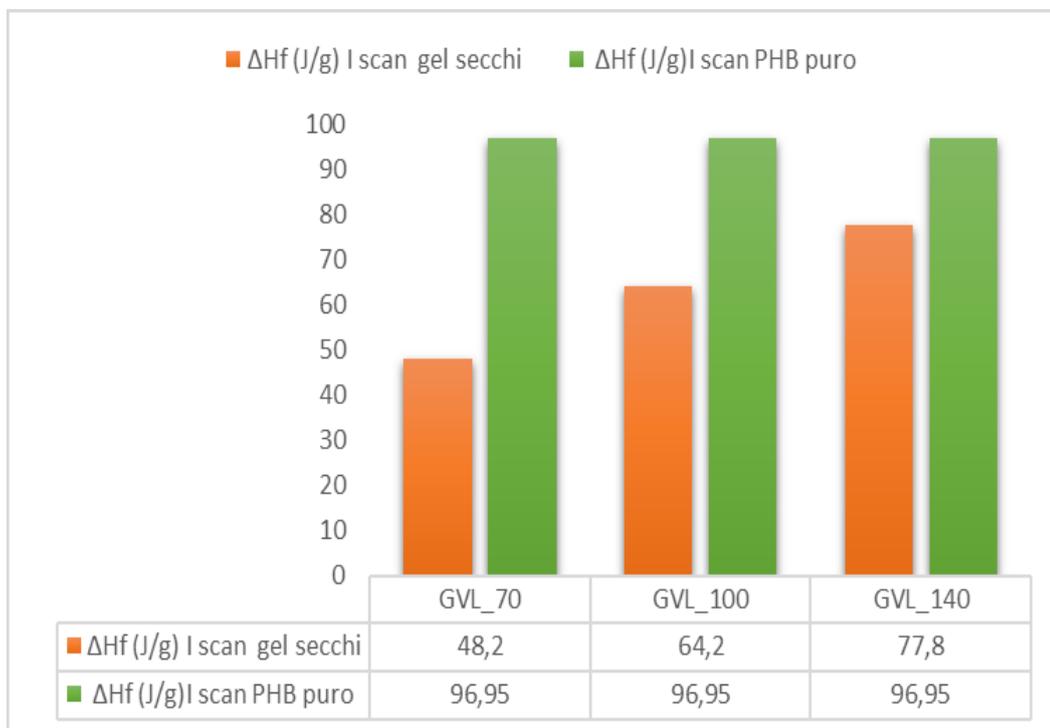
**Figura 27. Termogrammi DSC gel GVL\_70. I scan di riscaldamento (verde), quenching (rosso), II scan di riscaldamento (blu).**

Dall'analisi dei termogrammi, tutti i campioni di gel evidenziano la presenza di una sola transizione endotermica, posizionata a temperature tra i 60°C e i 110°C in funzione della diversa natura del solvente e del quantitativo di polimero. Benché la temperatura di tale transizione sia estremamente diversa da quella del segnale di fusione precedentemente discusso per il PHB puro, grazie al supporto dell'analisi WAXS che evidenzia la presenza di riflessi della fase cristallina del PHB anche nel gel umido, l'endoterma presente in tutti gel analizzati è stata attribuita alla fusione di tale fase cristallina. Durante il raffreddamento si osserva un segnale relativo ad una transizione esotermica attribuito

alla probabile ricristallizzazione del PHB nel gel, infine nel II scan di riscaldamento si evidenzia nuovamente un segnale di transizione endotermica relativo alla fusione dei cristalli formatosi durante il ciclo di raffreddamento precedente. Questo comportamento è comune per tutti i gel, che risultano quindi a tutti gli effetti dei sistemi termoreversibili. L'entalpia associata alle diverse transizioni endotermiche ed esotermiche non può essere però confrontata direttamente con i valori osservati nel caso del PHB Biomer puro e con i relativi gel secchi a seguito dell'allontanamento del solvente (come già fatto in precedenza nel caso delle misure WAXS). Infatti durante la manipolazione del gel umido per preparare il campione da analizzare mediante DSC si perde del solvente e questo pregiudica i calcoli quantitativi. In Figura 28 e Figura 29 sono riportati i valori misurati delle entalpie di fusione ( $\Delta H_f$ ) ottenute nel I scan per il PHB puro e per le diverse formulazioni di gel essiccati preparati con i diversi solventi utilizzati.

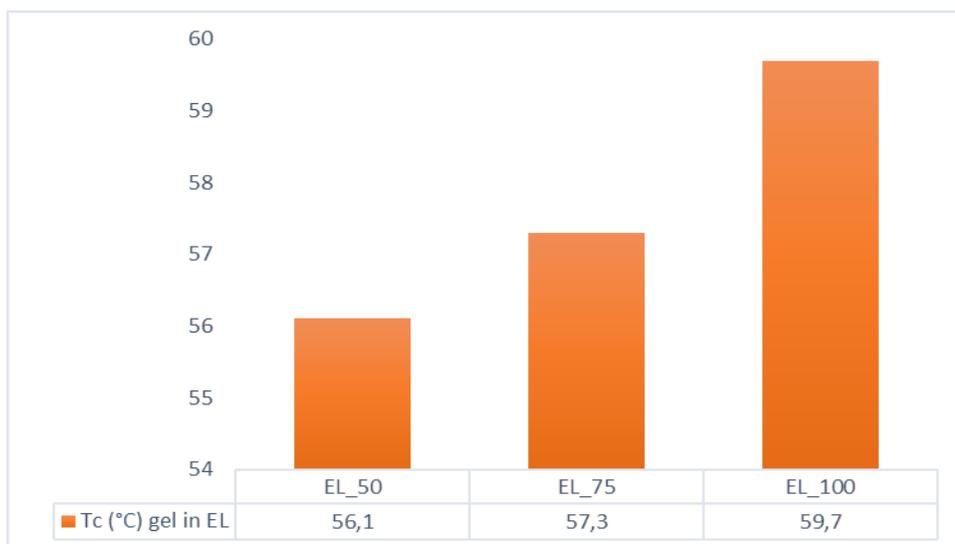


**Figura 28. Confronto tra  $\Delta H_f$  del I scan di riscaldamento calcolato rispetto alla quantità di PHB contenuta nelle diverse formulazioni di gel secchi in EL con il PHB puro.**

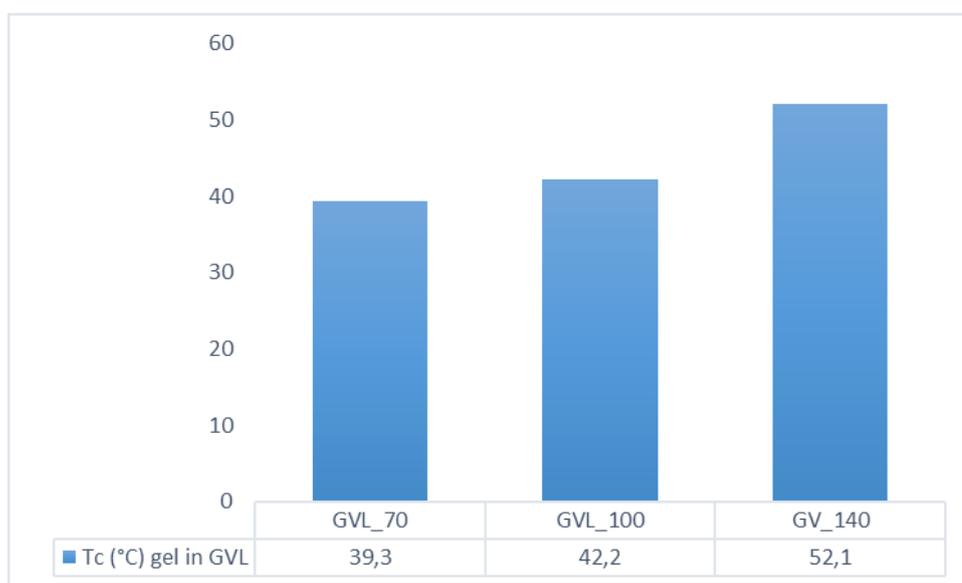


**Figura 29. Confronto tra  $\Delta H_f$  del I scan di riscaldamento calcolato rispetto alla quantità di PHB contenuta nelle diverse formulazioni di gel secchi in GVL con il PHB puro.**

Dai dati mostrati in Figura 28 e Figura 29 è possibile osservare che tutti i gel secchi mostrano un calo dell'entalpia di fusione rispetto al PHB Biomer: questo comportamento è compatibile con i dati ottenuti dall'analisi WAXS precedentemente discussa che mostrava l'evidenza di cristalli più piccoli e imperfetti. Occorre sottolineare però che l'entità della transizione che si registra per il gel secco potrebbe essere comunque stata incrementata da fenomeni di cristallizzazione avvenuti a seguito dell'allontanamento del solvente. Questo valore di entalpia, se utilizzato per calcolare la frazione di fase cristallina, rappresenta comunque un valore soglia per la quantità di cristallo polimerico che si trovava precedentemente nel gel. In Figura 30 e Figura 31 sono riportate a confronto le temperature di cristallizzazione ( $T_c$ ) per i campioni di gel nelle diverse percentuali in peso di PHB nei due solventi proposti EL e GVL.

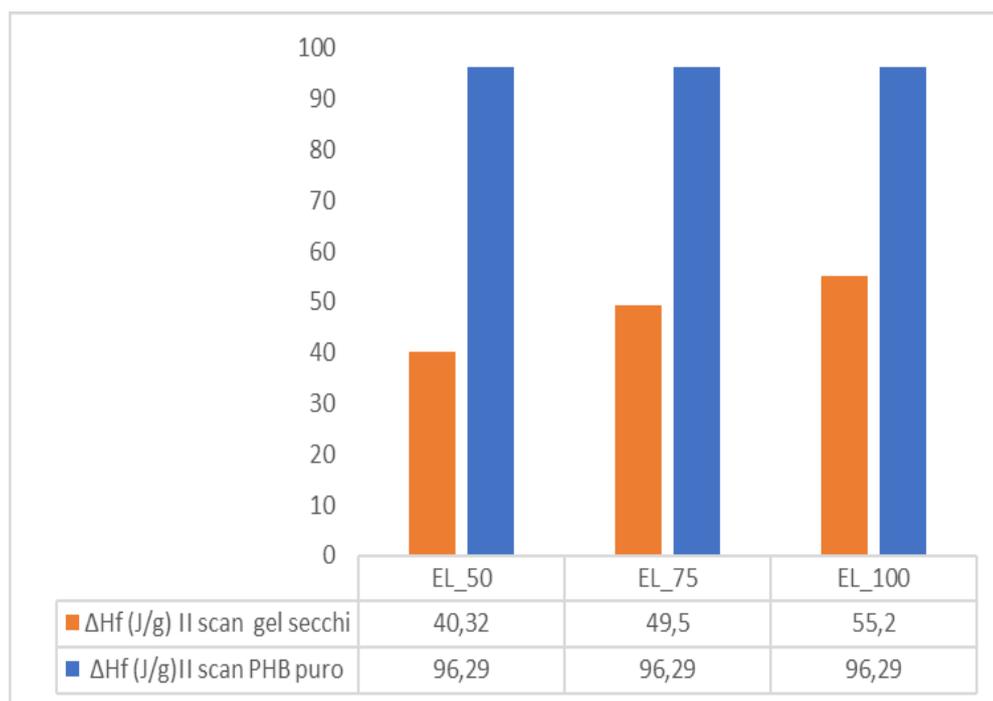


**Figura 30. Temperatura di cristallizzazione (Tc) in °C per i campioni di gel con diverse frazione in peso di PHB in 1 ml di EL.**

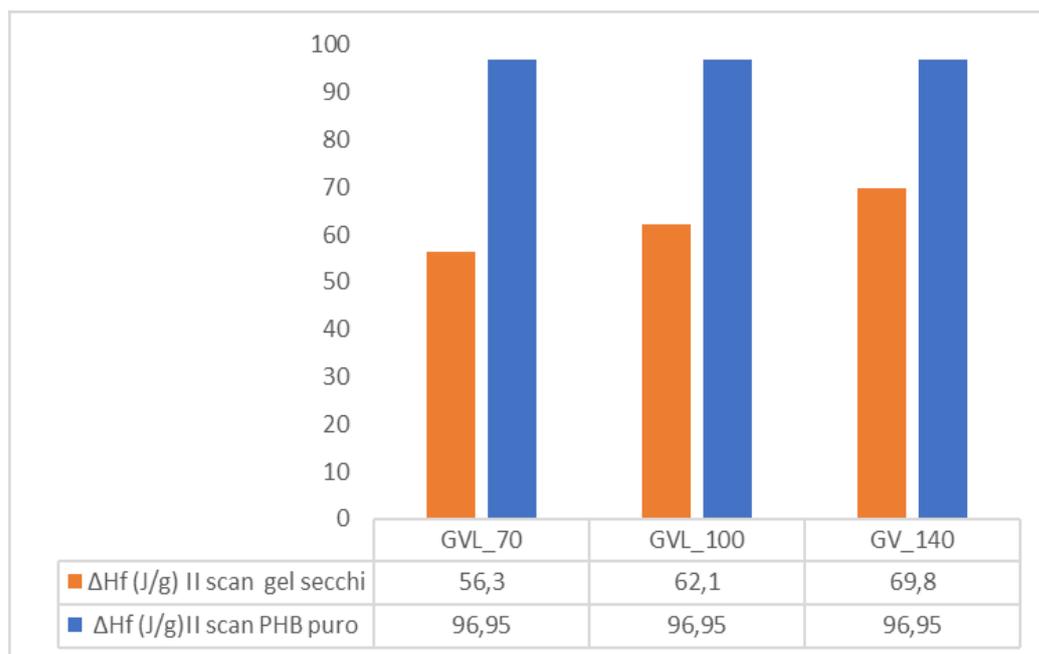


**Figura 31. Temperatura di cristallizzazione (Tc) in °C per i campioni di gel con diverse frazione in peso di PHB in 1 ml di GVL.**

I valori di  $T_c$  registrati possono dare un'indicazione cinetica della capacità di cristallizzazione del PHB nel sistema gel che a sua volta, può essere condizionata da un'interazione con i solventi proposti. In primo luogo si osserva un aumento della  $T_c$  proporzionale all'aumento della frazione in peso di polimero contenuta nel gel in entrambi i solventi. In particolare, confrontando le temperature di cristallizzazione dei gel ad uguale composizione EL\_100 e GVL\_100, si evidenzia che EL\_100 cristallizza a una temperatura di ben  $17^\circ\text{C}$  maggiore rispetto all'analogo GVL\_100. Un'ulteriore conferma dei dati ottenuti è stata acquisita andando a registrare i risultati del secondo ciclo di riscaldamento in cui si osserva un segnale endotermico, dovuto alla fusione dei cristalli di polimero costituiti durante il ciclo di raffreddamento precedente. In Figura 32 e Figura 33 sono riportati i valori misurati delle entalpie di fusione ( $\Delta H_f$ ) ottenute nel II scan di riscaldamento per il PHB puro e per le diverse formulazioni di gel essiccati preparati con i diversi solventi utilizzati.



**Figura 32. Confronto tra  $\Delta H_f$  del II scan di riscaldamento calcolato rispetto alla quantità di PHB contenuta nelle diverse formulazioni di gel secchi in EL con il PHB puro.**



**Figura 33. Confronto tra  $\Delta H_f$  del I e II scan di riscaldamento calcolati rispetto alla quantità di PHB contenuta nelle diverse formulazioni di gel umidi e secchi in GVL.**

Tutti i gel secchi mostrano una diminuzione dell'entalpia di fusione rispetto al PHB Biomer. Questo comportamento conferma i risultati ottenuti dal I scan di riscaldamento e dall'analisi WAXS precedentemente discussi. La presenza della fase cristallina contenuta nei gel è stata confermata anche mediante microscopia a scansione elettronica (SEM); in Figura 34 è riportata una micrografia del campione di gel secco costituito dal 9% wt di PHB:1 ml di GVL. Dall'analisi SEM si osserva la presenza di un'interessante morfologia sferica del PHB una volta seccato il gel, con la formazione di aggregati globulari di diametro variabile tra 10 e 50  $\mu\text{m}$ .

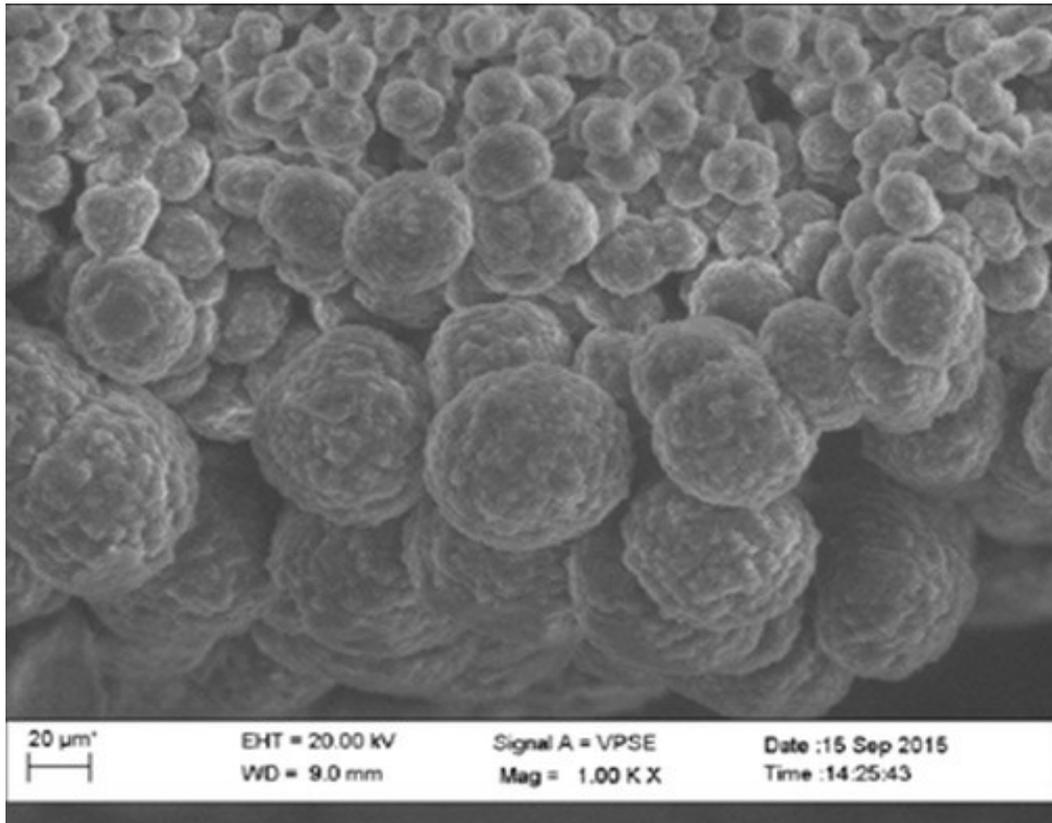
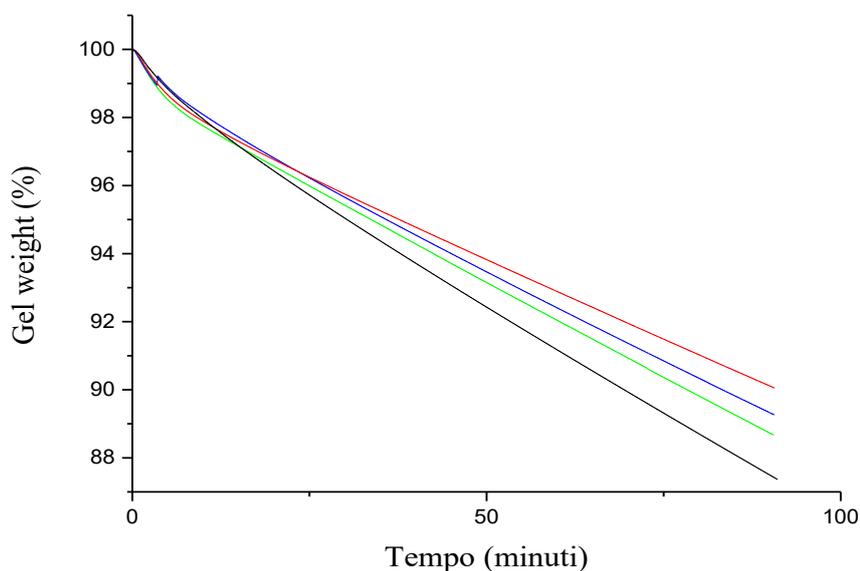


Figura 34. Micrografia SEM del gel secco costituito dal 9% wt di PHB:1ml di GVL (1000x)

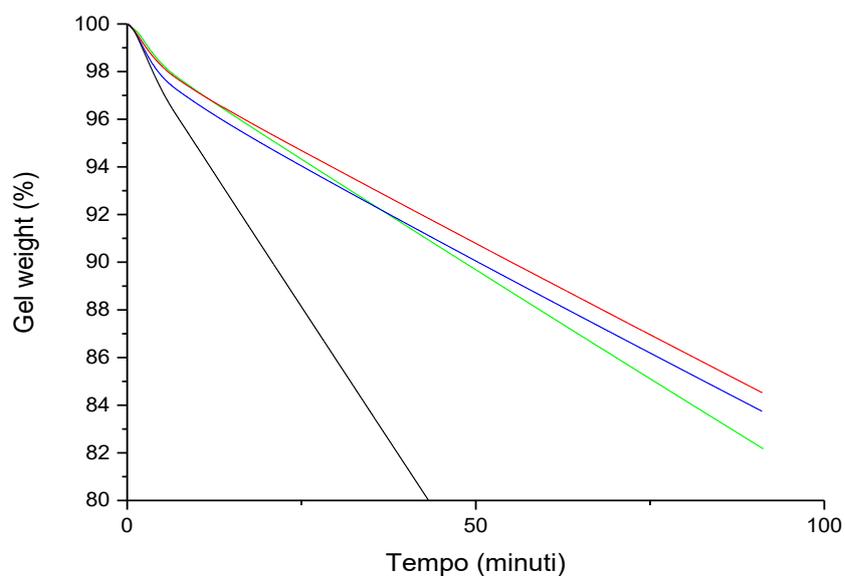
### 3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

Come discusso nella parte iniziale di questo elaborato, una problematica di particolare rilevanza nell'ambito dei materiali per il restauro di opere pittoriche riguarda la capacità di riuscire a modulare la capacità di penetrazione del solvente negli strati che compongono il dipinto, al fine di non intaccare quelli sottostanti non direttamente interessati all'operazione di pulitura [46]. Nello specifico, i gel a base di PHB sembrano in grado di intrappolare molto bene al loro interno il solvente controllandone il rilascio ed evitando un'eccessiva evaporazione dello stesso. Mentre il rilascio del solvente verso la superficie del dipinto è estremamente complesso da valutare, in quanto dipende fortemente dal tipo di materiale (substrato) con cui il gel viene posto a contatto (composizione chimica, porosità, morfologia), è invece possibile valutare il rilascio dei solventi in aria dal sistema gel. Questo è peraltro un parametro molto importante per quanto riguarda la sicurezza degli operatori esposti a tali materiali e solventi. In questo senso un ottimo approccio sperimentale è basato su misure TGA. A questo scopo sono state effettuate diverse analisi TGA in isoterma (per simulare le condizioni applicative e

per valutare la tendenza all'evaporazione-rilascio di solvente dal gel misurando semplicemente la diminuzione del peso del campione di gel nel tempo) dei vari gel preparati. I risultati sono discussi in funzione del solvente utilizzato e della quantità relativa di polimero nel gel. Occorre ricordare che i campioni di gel polimerico preparati contengono sempre il medesimo quantitativo di solvente (1 ml). Assumendo che le temperature utilizzate per le prove in condizioni accelerate (40°C e 50°C per 90 minuti, temperature che non superano comunque la temperatura di fusione dei gel) non siano in grado di provocare degradazioni termiche o termo-ossidative, è stato quindi possibile determinare con precisione la quantità di solvente ancora presente nel campione (e quindi quella già evaporata) in funzione del tempo. In Figura 35 e Figura 36 sono riportati i termogrammi TGA così ottenuti dei campioni di gel di PHB in GVL nelle diverse formulazioni (Tabella 3) condotti in condizioni isoterme, rispettivamente, a 40 °C e 50 °C. Il confronto relativo così espresso dei vari campioni fornisce oltre all'indicazione della tendenza del solvente ad evaporare anche la quantità di solvente che evapora nel tempo per unità di massa dell'intero gel (polimero +solvente). Quest'ultimo parametro è quello fondamentale per gli aspetti di inquinamento ambientale e di esposizione del restauratore.

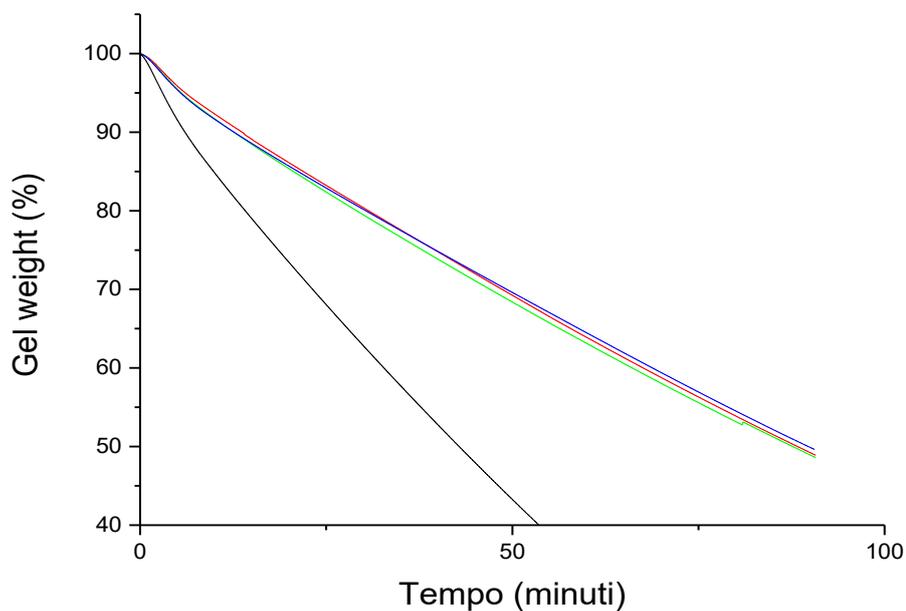


**Figura 35. Termogrammi TGA di gel GVL\_70 (verde), GVL\_100 (blu), GVL\_140 (rosso) e GVL\_puro (nero) in isoterma a 40 °C per 90 minuti.**



**Figura 36. Termogrammi TGA di gel GVL\_70 (verde), GVL\_100 (blu), GVL 140 (rosso) e GVL\_puro (nero) in isoterma a 50 °C per 90 minuti.**

Per quanto riguarda la diminuzione dell'evaporazione, essendo il GVL un solvente altobollente, la prova effettuata a 40°C non mostra un effetto significativo del sistema gel, in nessuna delle composizioni qui analizzate, anche se a tempi lunghi è possibile osservare un trend al variare del contenuto di PHB presente. È sufficiente però alzare di 10 °C la temperatura (T=50°C) per osservare come il solvente puro evapori in maniera decisamente più consistente rispetto alle diverse formulazioni gel. Inoltre, in queste condizioni, l'aumento della concentrazione di PHB nel gel influisce maggiormente sull'evaporazione del solvente (diminuendo la pendenza delle curve di rilascio del solvente). Per quanto riguarda EL, data la sua maggiore volatilità, l'effetto della presenza del network polimerico sulla limitazione della volatilizzazione del solvente è già evidente a 40°C(Figura 37).



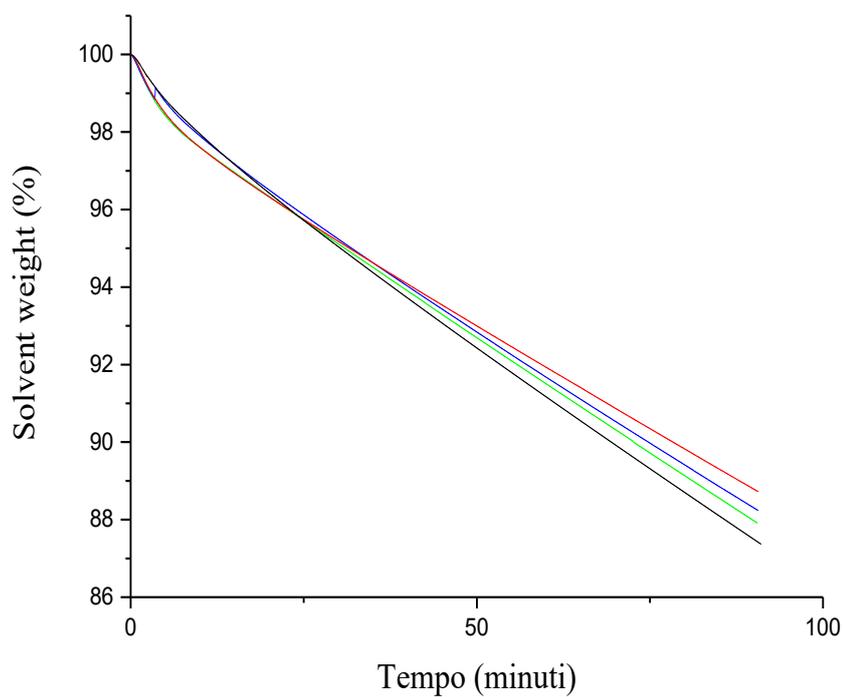
**Figura 37. Termogrammi TGA di gel EL\_50 (verde), EL\_75 (rosso), EL\_150 (blu) e EL\_puro (nero) in isoterma a 40 °C per 90 minuti.**

Queste analisi, come atteso, mostrano chiaramente la maggior tendenza all'evaporazione/rilascio (maggior perdita di peso) del etil-lattato rispetto ai campioni di gel in GVL dovuta alla sua maggiore volatilità. In Tabella 6 sono riportate le perdite in peso (mg e percentuali) dei differenti campioni di gel al termine della programmata TGA impostata (isoterma a 40 °C e 50 °C per 90 minuti).

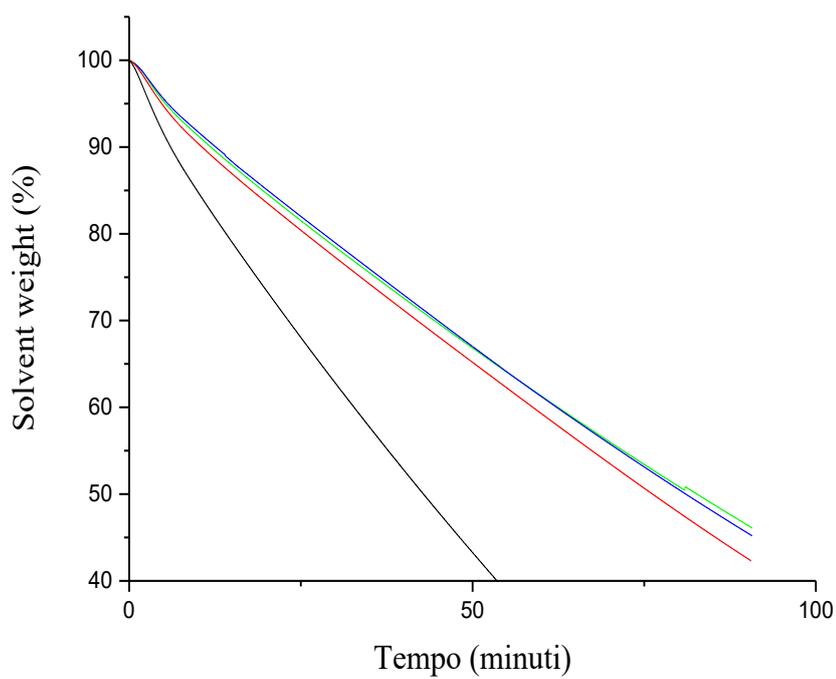
**Tabella 6. Residuo in peso (mg e percentuale anche al netto del PHB presente) dei differenti campioni di gel nelle formulazioni in GVL e EL in isoterma a 40 °C e 50 °C per 90 minuti.**

Campione	Peso iniziale gel (mg)	Perdita in peso del gel (mg)	Perdita in peso del gel (%)	Perdita in peso al netto del PHB (%)	Temperatura (°C)
<b>GVL_puro</b>	/	/	/	<b>25.12</b>	<b>40</b>
GVL_70	24.101	2.731	11.33	12.09	40
GVL_100	24.999	2.684	10.74	11.74	40
GVL_140	25.509	2.537	9.95	11.28	40
<b>EL puro</b>	/	/	/	<b>90.90</b>	<b>40</b>
EL_50	25.626	13.170	51.41	54.16	40
EL_75	28.509	14.570	51.09	54.71	40
EL_150	27.486	13.840	50.86	57.52	40
<b>GVL_puro</b>	/	/	/	<b>40.98</b>	<b>50</b>
GVL_70	27.936	4.982	17.83	81.12	50
GVL_100	29.473	4.790	16.25	82.30	50
GVL_140	28.769	4.452	15.48	88.76	50

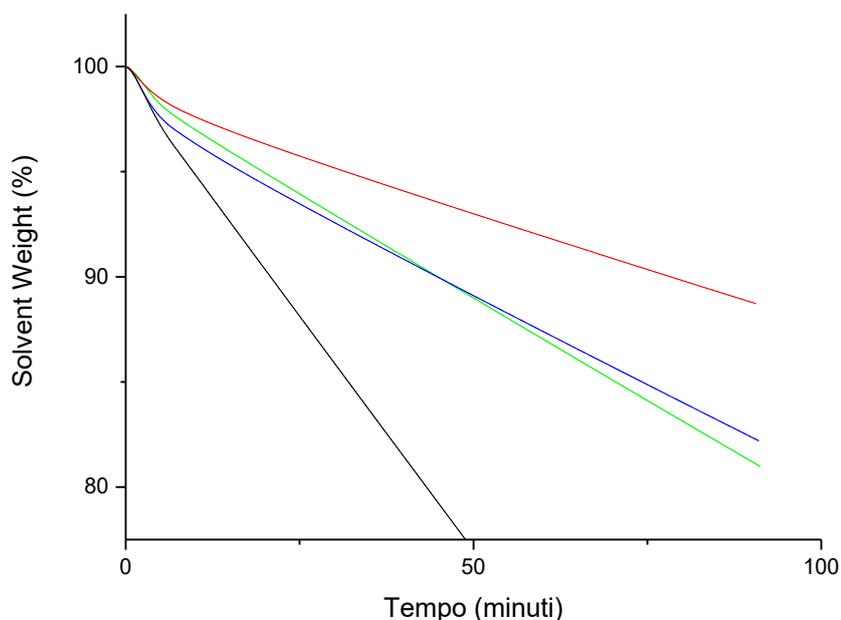
Per confrontare al meglio i dati ottenuti e valutare l'entità di queste differenze anche rispetto al solvente puro, è necessario riportare i dati TGA di perdita di peso nel tempo ottenuti al netto della quantità di polimero presente nel gel (che non è in grado di volatilizzare e rimane quindi come residuo solido alla fine del test). In Figura 38, Figura 39 e Figura 40 in sono mostrati gli andamenti TGA al netto del contributo al peso del PHB (Tabella 6).



**Figura 38. Termogrammi TGA di GVL\_70 (verde), GVL\_100 (blu), GVL\_140 (rosso) e GVL\_puro (nero) al netto della frazione polimerica (isoterma 40 °C per 90 minuti).**



**Figura 39. Termogrammi TGA di EL\_70 (verde), EL\_100 (blu), EL\_140 (rosso) e EL\_puro (nero) al netto della frazione polimerica (isoterma 40 °C per 90 minuti).**



**Figura 40. Termogrammi TGA di GVL\_70 (verde), GVL\_100 (blu), GVL\_140 (rosso) e GVL\_puro (nero) al netto della frazione polimerica (isoterma 50 °C per 90 minuti).**

Esprimendo i dati in questo modo, anche se a temperature molto più alte di quella ambiente (dove sono solitamente conservate le opere d'arte) risulta evidente che tutti i gel rispetto al solvente puro riescono a limitare enormemente la sua evaporazione. Nel tempo il comportamento delle varie curve a parità di condizione (solvente e temperatura) diventa molto simile: all'aumentare della quantità di polimero non si osservano variazioni sostanziali nella capacità di trattenimento del solvente. Questo comportamento indica che nei limiti di concentrazione testati (5-12% in peso di PHB nel gel) non vi sia variazione della tendenza all'evaporazione del solvente al variare della concentrazione di polimero. In altre parole, è sufficiente pochissimo PHB per trattenere efficacemente, con la medesima forza e anche quantità, il solvente nel network di gel formati. Questa osservazione è in ottimo accordo con quanto precedentemente discusso sulla base dei

risultati DSC, dove si ipotizzava una forte interazione diretta tra polimero e solvente, che è alla base anche di questa limitazione della volatilità dei solventi. Volatilità che dipende comunque dal punto di ebollizione del solvente puro.

### 3.4 Riuso e biodegradabilità dei componenti del sistema gel

Al fine di valutare la possibilità di riadoperare lo stesso PHB dopo l'utilizzo del suo gel e completa evaporazione del solvente, un campione di gel costituito dal 9% in peso di PHB in 1 ml di  $\gamma$ -valerolattone (GVL\_100) è stato precipitato in acetone. In queste condizioni, il polimero diventa insolubile nella miscela GVL/acetone. Dopo centrifugazione, è stato possibile recuperare circa il 93% del PHB iniziale, che contiene ancora circa il 20% in peso di GVL. Il  $\gamma$ -valerolattone puro, più dell'87% in peso rispetto a quello iniziale, è stato recuperato per distillazione dalla miscela GVL/acetone. In questo modo è stato possibile ottenere un recupero quasi totale dei due componenti costituenti il sistema gel. Questa metodologia è stata utilizzata per evitare la possibile degradazione del PHB all'alta temperatura necessaria per la distillazione del GVL e per evitare i lunghi tempi necessari per l'essiccazione a bassa temperatura del PHB. Da questo PHB recuperato sono stati prodotti nuovi gel applicando il metodo di gelificazione precedentemente discusso, che comporta un primo riscaldamento a 130°C per 1 minuto della miscela polimero solvente per ottenere la solubilizzazione del polimero e la successiva fase di raffreddamento in cui a luogo la formazione del gel. Il peso molecolare medio del polimero dopo questo trattamento (GVL\_100\_recuperato\_gelificato a 130°C) risulta inferiore a quello del polimero vergine di partenza (Biomer) e di quello recuperato dal gel GVL\_100 (Tabella 7).

**Tabella 7. Pesì molecolari ed indici di polidispersità ottenuti per GPC del campione di gel GVL\_100 preparato fresco, recuperato e riutilizzato per la formazione di nuovi gel a diversa temperatura**

Campione	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PD
PHB Biomer	240000	850000	3.6
GVL_100 recuperato	210000	840000	4.0
GVL_100_recuperato - gelificato a 130°C	200000	760000	3.8
GVL_100_recuperato - gelificato a 70°C	280000	840000	3.0

Questo comportamento suggerisce che ogni trattamento termico, ciclo di formazione del gel, porta a una continua diminuzione del peso molecolare del polimero e alla conseguente diminuzione del grado di cristallinità (vedi analisi DSC). Per questo motivo è stata effettuata una prova di formazione del gel riscaldando solo a 70°C per 1 minuto (GVL\_100\_recuperato - gelificato a 70°C). Il PHB contenuto in questo gel mostra valori di pesi molecolari medi simili a quelli del PHB puro di partenza (Biomer) e di quello recuperato dal gel GVL\_100. Il PHB recuperato può essere pertanto riutilizzato per la formazione di nuovi gel. Nel caso, il formulato (gel) dovesse essere smaltito dopo l'uso (o si volesse smaltirlo), è stato ritenuto interessante valutare la sua biodegradabilità seguendo le linee guide standard OECD (ambiente aerobico in acqua dolce). Questi test sono stati effettuati in collaborazione con il Gruppo del Prof Tagliavini. I risultati di tali test, Figura 41, evidenziano che il gel presenta una biodegradabilità dopo 28 giorni del 75%. Questo valore è maggiore di quello dei singoli componenti (64% PHB e 58% GVL). Occorre sottolineare che questa differenza di comportamento è molto più accentuata a brevi tempi di biodegradazione. Infatti a circa 10 giorni, il gel biodegrada al 50%, mentre i singoli componenti si fermano a circa il 30%.

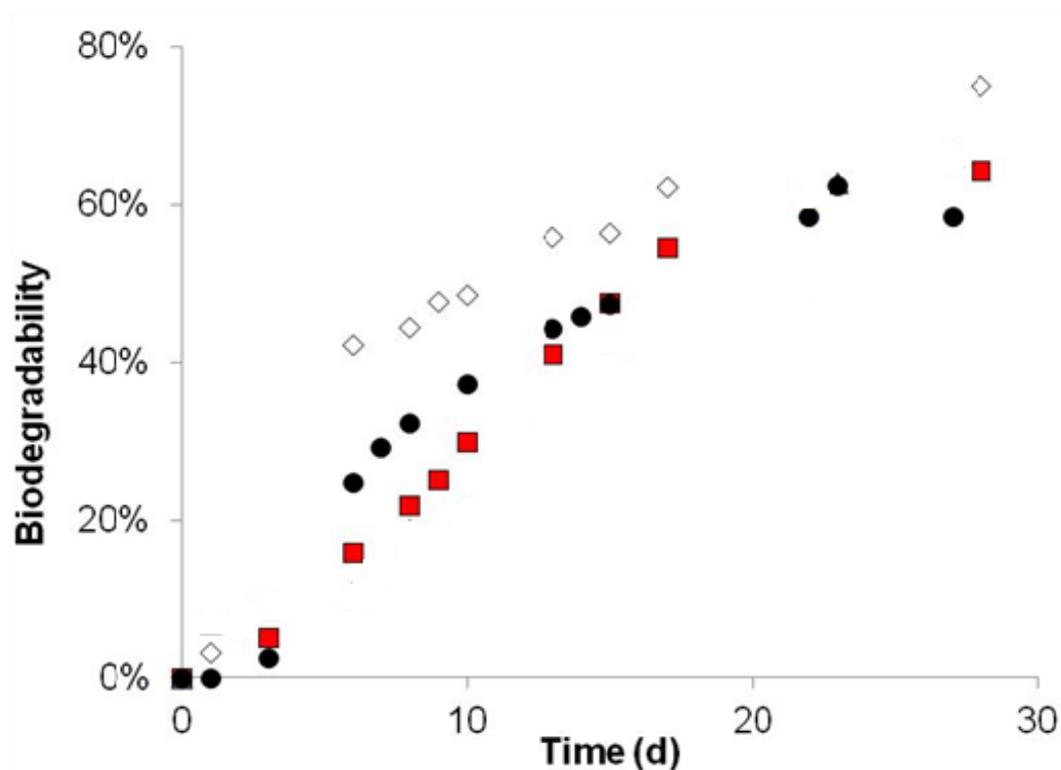


Figura 41. Biodegradabilità in acqua al variare del tempo del gel di PHB al 9% wt:1ml GVL (bianco) e dei suoi componenti PHB puro (rosso) e GVL (nero).

### 3.5 Applicazione gel PHB su una pittura ad olio

L'efficacia del campione di gel GVL\_100 è stata infine valutata prima su mock up sintetici realizzati in laboratorio poi su una porzione di un'antica pittura ad olio su tela, Sant'Antonio di Benedetto Gennari (XVII sec, Ravenna, Italia) in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Mazzeo. L'operazione di applicazione del gel su dipinto reale è stata eseguita per 2.5 minuti o 5 minuti utilizzando il gel avvolto da carta giapponese. Dopo l'applicazione, i residui dello strato superficiale di vernice da asportare sono stati rimossi meccanicamente mediante l'uso di un tampone di cotone. Il test ha permesso di rimuovere efficacemente lo sporco superficiale senza intaccare gli strati di vernice sottostanti, come mostrato in Figura 42.



**Figura 42. Pittura ad olio Sant'Antonio di Benedetto Gennari (XVII sec, Ravenna, Italia) sulla quale è stata testata l'operazione di pulitura mediante l'uso del gel di PHB**

#### 4. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono stati prodotti e caratterizzati gel polimerici a base di PHB come agente gelificante e solventi *green* quali  $\gamma$ -valerolattone (GVL), etil-lattato (EL) e dimetil-carbonato (DMC) come strumenti sostenibili per la pulitura di opere policrome nell'ambito dei beni culturali. In primo luogo è stato indagato il modo di ottenimento e la stabilità di questi gel al variare del tempo di mantenimento ad alta temperatura. Tempi di riscaldamento elevati (15, 30 minuti) causano una diminuzione del peso molecolare con conseguente variazione della morfologia e della consistenza del gel ottenuto. Per valutare la durabilità e la stabilità del PHB nel sistema gel, determinate mediante GPC in funzione del tempo, è di quasi 3 mesi. Le proprietà reologiche (meccaniche) di tali gel sono dipendenti dalla composizione, mostrando un comportamento più plastico ad elevati contenuti di polimero. I profili di diffrazione di raggi X, mostrano la presenza nei gel di una fase cristallina attribuibile al PHB. Le analisi calorimetriche eseguite mediante DSC hanno confermato la presenza di fasi cristalline del PHB anche nel gel solvatato. Tutti i gel essiccati mostrano una diminuzione dell'entalpia di fusione rispetto al PHB Biomer vergine dovuta alla diminuzione del grado di cristallinità. e nei gel contenenti i solventi presentano, rispetto ai relativi gel secchi, un incremento di questo  $\Delta H$ . Questo particolare comportamento può essere attribuito alle forti interazioni del polimero con il solvente. Successivamente è stata studiata la capacità dei gel di PHB di rilasciare gradualmente il solvente nel tempo. Questi test, effettuati mediante TGA, hanno dimostrato che basta una percentuale di PHB intorno al 10% in peso per limitare sostanzialmente l'evaporazione anche di solventi volatili. È stato investigato anche il comportamento a fine vita dei gel, dimostrando che è possibile recuperare i singoli componenti per riutilizzarli in nuove formulazioni oppure biodegradare l'intera formulazione (PHB + solvente) tramite i comuni canali di compostaggio. Infine, è stata valutata l'efficacia di questi gel nel campo dei beni culturali applicandoli per il restauro di un'antica pittura ad olio su tela: il Sant'Antonio di Benedetto Gennari (XVII sec, Ravenna, Italia). Il test ha dimostrato che è possibile rimuovere con successo lo sporco accumulato sulla superficie di un'opera policroma senza intaccare la vernice originale e gli strati sottostanti. In conclusione, questi nuovi sistemi gel completamente biodegradabili, atossici e di origine naturale risultano particolarmente interessanti nel campo del risanamento e della pulitura di opera pittoriche. L'efficienza, efficacia, sostenibilità e sicurezza degli operatori è risultata tale

da porli come validi candidati a sostituire gli odierni solventi organici impiegati nei metodi tradizionali.

## **5. PARTE SPERIMENTALE**

### **5.1 Reagenti e materiali**

Il PHB in polvere è stato fornito da Biomer (Germania).

I solventi GVL, EL e DMC sono stati forniti da Sigma-Aldrich e usati senza ulteriori purificazioni.

### **5.2 Processo di formazione di sistemi gel a base di PHB/GVL, PHB/EL e di PHB/DMC**

#### **5.2.1 Preparazione sistemi gel a base di PHB/GVL**

I sistemi gel a base di PHB/GVL sono stati preparati aggiungendo a 1 mL di GVL il PHB in polvere (70, 100 e 140 mg, corrispondenti a 6, 9 e 12% in peso di PHB) in una capsula di Petri. La sospensione ottenuta è stata mescolata e portata a 130 ° C per 1, 15 o 30 min. Infine i gel risultanti sono stati ottenuti raffreddando la soluzione a temperatura ambiente per 1 h.

#### **5.2.2 Preparazione sistemi gel a base di PHB/EL**

I sistemi gel a base di PHB/EL sono stati preparati aggiungendo a 1 mL di EL il PHB in polvere (50, 75, 100 e 150 mg, corrispondenti a 5, 7, 9 e 12% in peso di PHB) in una capsula di Petri. La sospensione ottenuta è stata mescolata e portata a 130 ° C per 1, 15 o 30 min. Infine i gel risultanti sono stati ottenuti raffreddando la soluzione a temperatura ambiente per 1 h.

#### **5.2.3 Preparazione sistemi gel a base di PHB/DMC**

I sistemi gel a base di PHB/DMC sono stati preparati aggiungendo il PHB in polvere (100 mg corrispondenti a 9 % in peso di PHB) in una fiala chiusa ermeticamente contenente 1 mL di DCM. Una volta raggiunta la completa solubilizzazione del polimero

(130 ° C per 1 min), il materiale è stato posto in una capsula di Petri. Infine il gel risultante è stato ottenuto raffreddando la soluzione a temperatura ambiente per 1 h.

### 5.3 Strumenti e metodi

- **Le analisi GPC (Gel Permeation Chromatography)** sono state effettuate da soluzioni di cloroformio utilizzando un sistema HPLC Lab Flow 2000 operante con un flusso di 1 mL min<sup>-1</sup>, ed equipaggiato con iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel 5u 10E6A e un detector ad indice di rifrazione Knauer RI K-2301. Ogni campione è stato filtrato preventivamente su filtro di teflon con porosità 0.45 µm, e sono stati usati quattro standard di polistirene monodisperso con peso molecolare di 3093 kDa, 1075 kDa, 508 kDa e 212 kDa per la calibrazione.
- **Le analisi reologiche** sono state effettuate mediante un reometro Paar Physica UDS200 equipaggiato con sistema di controllo della temperatura Peltier lavorando a 25 °C ± 0,1 ° C utilizzando una geometria piatto-piatto (diametro 25mm). Il modulo conservativo e il modulo dissipativo ( $G'$  e  $G''$ , rispettivamente) e la viscosità complessa sono stati misurati applicando una deformazione del 5% nell'intervallo di frequenze da 0,1 a 100 Hz.
- **L'analisi diffrattometrica ai raggi X (WAXS)** è stata effettuata con un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO dotato di Rivelatore X'Celerator (per la raccolta dati ultraveloce). Un anodo di Cu è stato utilizzato come sorgente di raggi X (emissione K:  $\lambda = 0,15418$  nm, 40 kV, 40 mA), una fenditura con apertura angolare di  $\frac{1}{4}$  misurando in scansione l'angolo  $2\theta$  da 2 ° a 60 °.
- **Le micrografie SEM** sono state registrate con un microscopio elettronico a scansione ZEISSEVO 50 EP in modalità environmental alla pressione di  $\approx 100$  Pa dentro la camera. Tutti i gel hanno mostrato una morfologia sferica, con diametro delle particelle compreso tra 10 a 50 µm.
- **Le analisi calorimetriche DSC** sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione modulato TA Instruments Q2000 collegato al sistema di

raffreddamento RSC R80; le misure in particolare per i gel umidi, sono state condotte in crogioli di alluminio chiusi ermeticamente a causa dell'elevata volatilità dei solventi. Invece sono stati utilizzati crogioli in alluminio per le misure eseguite per la polvere di PHB e i gel seccati. Le quantità di campione contenute nei crogioli, sono sempre state di circa 2-3 mg. Per il campione di P(3)HB puro e i gel secchi è stata utilizzata un'apposita programmata costituita da 2 cicli di riscaldamento ed 1 ciclo di raffreddamento:

- 1) Rampa di riscaldamento da 20 °C/min fino a 200 °C
- 2) Rampa di raffreddamento da 200 °C/min fino a 20 °C
- 3) Rampa di riscaldamento da 20°C/min fino a 200 °C

Per i campioni di gel umidi è stata scelta una programmata equivalente al fine di valutare la termoreversibilità dei sistemi gel:

- 1) Rampa di riscaldamento da 20 °C fino a 110 °C
- 2) Rampa di raffreddamento da 110 °C fino a 20 °C
- 3) Rampa di riscaldamento da 20 °C fino a 110 °C

***Le analisi termogravimetriche TGA*** sono state eseguite con uno strumento della TA Instruments modello STD-600; le misure sono state effettuate sotto flusso d'azoto in crogioli di platino contenenti circa 25 mg di campione. Sono state impostate 2 rampe di riscaldamento: la prima da 20 °C/min fino a 40 °C; la seconda da 20 °C/min fino a 50 °C. In entrambi i metodi scelti, una volta raggiunta la temperatura finale, è stata impostata un'isoterma per 90 minuti.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] E.Carretti *et al.*, New frontiers in materials science for art conservation: Responsive gels and beyond, *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 751–760, 2010.
- [2] B.Xu, Gels as functional nanomaterials for biology and medicine, *Langmuir*, vol. 25, no. 15, pp. 8373–8374, 2009.
- [3] V.Dorge, N. Ibarra, N. Khandekar, H. Khanjian, D. Stulik, and A. de Tagle, The Getty Conservation Institute The Gels Cleaning Research Project, *Getty Conserv. Inst.*, 2016.
- [4] P.Baglioni, Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage, *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [5] E.Carretti, M.Bonini, L.Dei, B.H.Berrie, L.V.Angelova, P.Baglioni, R.G.Weiss, New Frontiers in Material Science for Art Conservation Responsive Gels and Beyond, *Accounts of Chemical Research*, Vol.43, n.6, p. 751-760, 2016
- [6] E.Carretti, E. Fratini, D. Berti, L. Dei, and P. Baglioni, Nanoscience for art conservation: oil-in-water microemulsions embedded in a polymeric network for the cleaning of works of art, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 47, pp. 8966–8969, 2009.
- [7] P.Baglioni Organogel formulations for the cleaning of easel paintings, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 121, no. 3, pp. 857–868, 2015.
- [8] P.Cremonesi, L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome, I Talenti- Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro, 10, Il Prato, Padova,2004.
- [9] L.Botti, O.Mantovani, G. Rava, D.Ruggiero; L'utilizzo del Klucel G nelle più comuni operazioni di restauro in *Rassegna degli archivio di stato nuova serie - anno I - n. 1-2*, Roma, gen.-ago,2005.
- [10] P. Baglioni, Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 205, pp. 361–371, 2014.
- [11] E.Campani, A.Casoli, P.Cremonesi, I.Saccani, E.Signorini, L'uso di Agarosio e Agar per la preparazione di 'Gel rigidi' Use of Agarose and Agar for preparing 'Rigid gels', *Quaderni del Cesmar*7, n.4 Casa editrice Il Prato, 2015
- [12] M.Placido, Il restauro e la protezione della carta mediante trattamento con gel di Gellano, Tesi di dottorato in Scienze Applicate alla Protezione dell'Ambiente e dei

Beni Culturali all'Università Sapienza, Roma, XXIV ciclo.

- [13] Un aggiornamento sul gellano ANTARES, Newsletter ottobre 2012.
- [14] G. Pizzorusso, Physicochemical characterization of acrylamide/bisacrylamide hydrogels and their application for the conservation of easel paintings, *Langmuir*, vol. 28, no. 8, pp. 3952–3961, 2012.
- [15] C. Samorì, Paola Galletti, Loris Giorgini, Rocco Mazzeo, Laura Mazzocchetti, Silvia Prati, Giorgia Sciutto, Francesca Volpi, and Emilio Tagliavini The Green Attitude in Art Conservation: Polyhydroxybutyrate-based Gels for the Cleaning of Oil Paintings, *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 15, pp. 4502–4508, 2016.
- [16] M. Rubinstein and A. V. Dobrynin, Associations leading to formation of reversible networks and gels, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 83–87, 1999.
- [17] L.Hench, & J.West, The sol-gel process. Chemical review, 1990 , 33-72. pp. 33–72, 1990.
- [18] M. Guaita, F. Ciardelli, La Mantia, E. Pedemonte, Fondamenta di scienza dei polimeri Vol 946, Edizioni Nuova Cultura, 1998-2009.
- [19] G. W. rinker, J. Scherer, . SOL-GEL SCIENCE The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego, CA, 1990.
- [20] H.Brandl., Appl. Environ. Microbiol., Vol 54, p. 1977-1982. pp. 1977–1982, 1988
- [21] C. Samorì, M. Basaglia, S. Casella, L. Favaro, P. Galletti, L. Giorgini, D. Marchi, L. Mazzocchetti, C. Torri and E. Tagliavini, Green Chem., 2015, 17, 1047–1056. pp. 1047–1056, 2015.
- [22] C. Oliveira, M. G. E. Albuquerque, M. Majone, M. Reis, A. Lopez-Rubio and J. M. Lagaron, Characterization of polyhydroxyalkanoates synthesized from microbial mixed cultures and of their nanobiocomposites with bacterial cellulose, 2012.
- [23] M. Koller, M. Koller, Poly(hydroxyalkanoate) (PHA) Biopolyesters, Editorial, 2014.
- [24] N. Yoshie, Struscture and physical properties of bacterially synthesized polyesters, Prog. Polym. Sci., 1992, 17, 571-610. pp. 571–610, 1992.
- [25] Q. Chen and K. Patel, Plastics derived from biological sources Present and futureA technical and environmental review, Chemical reviews, 2012, 112, 2082-2099. pp. 2082–2099, 2012.

- [26] W. Lenz and H. Marchessault, R. W. Lenz and R. H. Marchessault, Bacterial polyesters Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology, *Biomacromolecules*, 2005, 6, 1-8. pp. 1–8, 2005.
- [27] L. Avérous, L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch a review, *J. Macromol. Sci, Polym. Rev.*, 2004, 231-274. pp. 231–274, 2004.
- [28] Y.Doï, Microbial Copolyesters Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly( 3-hydroxybutyrate-co-4- hydroxybutyrate), *Macromolecules*, 1990, 23, 26-31. pp. 26–31, 1990.
- [29] A. Huber, W.Corma,. Le sinergie tra Bio e raffinerie di petrolio per la produzione di combustibili da biomassa *Angewandte Chemie International Edition* 46,2007
- [30] Q.Jesse Q M.Ryan, A.James, Integrated catalitica Conversione di  $\gamma$ -valerolattone per Liquid alcheni per carburanti per il trasporto *Science* 357 (5969),2010.
- [31] Savage, Neil, Opzioni di carburante l'ideale Biofuel . *Nature* 474. p. 474, 2011.
- [32] S.Chahal Lactic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (On-Line)*, Wilvy-VCH, Weinheim,2000.
- [33] INRS, Fiche toxicologique n0 240 Lactate d'éthyle. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail N0 184117-120*, 2001
- [34] NRC Food Chemical Codex. Committee on Codex Specifications, Food and Nutrition Board, Division of Biological Sciences, Assembly of Life Sciences, National Research Council. National Academy Press, Washington, DC,1981.
- [35] D. White, L. Bardole, Paint and Finish Removers. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (On-Line)*, John Wiley & Sons, New York, NY, 2000.
- [36] E. Hill, A.Carter, Using Ethyl Lactate for Precision Cleaning of Metal Surfaces. *Microcontamination*,1993 11(10)27-31. pp. 27–31, 1993.
- [37] Pietro Tundo; Maurizio Selva, The Chemistry of Dimethyl Carbonate, in *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, n° 9, 2002, pp. 706–16, DOI10.1021ar010076f pp. 706–16, 2002.
- [38] R. Delledonne, Rivetti, and Romano, Developments in the production and application of dimethylcarbonate. *Applied Catalysis, A General*, 221(1-2). p. 222, 2001.
- [39] Anastas, and Kirchhoff, Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 2002. 35(9) p. 686-694. pp. 684–694,

- 2002.
- [40] G. Serad, A. Fibers, Carbonic esters. In Encyclopedia of chemical technology Kirk-Uthmer [electronic version] (2007).
- [41] L. Domingues, N. Bonelli, R. Giorgi, P. Baglioni, Appl. Phys, 2013
- [42] E. Carretti, L. Dei, A. Macherelli, R. G. Weiss, Langmuir 2004, 20, 8414-8418. pp. 8414–8418, 2004.
- [43] C. Samorì Marina Basaglia, Sergio Casella, Lorenzo Favaro, Paola Galletti, Loris Giorgini, Davide Marchi, a Laura Mazzocchetti, Cristian Torria, and Emilio Tagliavina. Dimethyl carbonate and switchable anionic surfactants: two effective tools for the extraction of polyhydroxyalkanoates from microbial biomass *Green Chem.*, vol. 17, no. i, pp. 1047–1056, 2015.
- [44] M. Alonso, G. Wettstein, A. Dumesic, Green Chem. 2013, 15, 584-595. pp. 584–595, 2013.
- [45] T. Horvath, H. Mehdi, V. Fabos, L. Boda, T. Mika, Green Chem. 2008, 10, 238-242. pp. 238–242, 2008.
- [46] E. Akaraonye, T. Keshavarz, and I. Roy, Production of polyhydroxyalkanoates: The future green materials of choice, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 6, pp. 732–743, 2010.