

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

***Biobased* Poli(dietilene furanoato) vs. Poli(butilene furanoato):
effetto degli atomi di ossigeno etero sulle proprietà finali
del materiale**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Ilaria Matricardi

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Prof.ssa Nadia Lotti

Dr.ssa Michelina Soccio

Dr.ssa Silvia Quattrosoldi

SOMMARIO

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	1
1.1: MATERIE PLASTICHE	1
1.1.1: STORIA	1
1.1.2: PRODUZIONE MONDIALE ED EUROPEA	4
1.1.3: IMPATTO AMBIENTALE	6
1.1.3.1: PROBLEMATICHE DELLO SMALTIMENTO	8
1.1.3.2: MATERIE PLASTICHE IN AMBIENTE MARINO	9
1.1.3.3: MICROPLASTICHE: COSA SONO E IL LORO IMPATTO AMBIENTALE	11
1.1.3.4: POLIMERI DA FONTI RINNOVABILI, BIODEGRADABILITÀ E RICLABILITÀ	15
1.1.3.5: COMPOSTABILITÀ E BIODEGRADABILITÀ	22
1.2: POLIESTERI AROMATICI: PROPRIETÀ E SINTESI	23
1.2.3: UTILIZZI INDUSTRIALI	24
1.2.3.1: PET	24
1.2.3.2: PPT	26
1.2.3.3: PBT	26
1.2.4: DEGRADAZIONE DEI POLIESTERI A BASE DI ACIDO TEREFTALICO	27
1.2.5: POLIESTERI <i>BIOBASED</i> DA ACIDO 2,5-FURANDICARBOSSILICO (FDCA)	28
1.2.5.1: PEF	29
1.2.5.2: PPF	31
1.2.5.3: PBF	33
1.3: PACKAGING	35
1.3.1: PACKAGING ALIMENTARE E PROPRIETÀ BARRIERA	38
1.4: COMPOSTAGGIO	44
1.4.1: PROCESSO DI COMPOSTAGGIO	45
1.4.2: POLIMERI BIODEGRADABILI E COMPOSTABILI	47
1.5 BUILDING BLOCKS	47
CAPITOLO 2: SCOPO DEL LAVORO	48
CAPITOLO 3: MATERIALE E METODI	51
3.1: MATERIALI	51
3.2: SINTESI DEL DIMETIL FURANOATO	53

3.3: SINTESI DEL POLI(BUTILENE FURANOATO) (PBF) E DEL POLI(DIETILENE FURANOATO) (PDEF)	54
3.4: SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)	60
3.5: CROMATOGRAFIA A PERMEAZIONE SUL GEL (GPC)	63
3.6: DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITÀ INTRINSECA	65
3.5: REALIZZAZIONE DEL FILM TRAMITE PRESSOFUSIONE	66
3.7: CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ TERMICHE	67
3.8: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE TENSILI	71
3.9: MISURE DI PERMEABILITÀ A DIVERSI TIPI DI GAS	75
3.10: PROVE DI DEGRADAZIONE IN COMPOST	76
3.11 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI BIODEGRADABILITÀ TRAMITE PROVE IN ACQUE DI MARE	77
3.12: CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA TRAMITE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)	78
3.13: DETERMINAZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO	79
CAPITOLO 4 : RISULTATI E DISCUSSIONE	81
4.1: CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE	81
4.2: CARATTERIZZAZIONE TERMICA	84
4.3: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	87
4.4: CARATTERIZZAZIONE PROPRIETÀ BARRIERA	89
4.5: STUDI DI BIODEGRADABILITÀ	93
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI	97
BIBLIOGRAFIA	99

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1: MATERIE PLASTICHE

I polimeri sono composti naturali o sintetici ad elevato peso molecolare formati da macromolecole, lunghe catene molecolari ottenute per polimerizzazione di unità più piccole definite monomeri.

Tra i materiali maggiormente utilizzati dall'uomo le materie plastiche ricoprono un ruolo essenziale nella vita di tutti i giorni, grazie alla loro leggerezza, inerzia chimica, facilità di lavorazione, costi bassi di produzione e buone proprietà meccaniche.

La loro storia, che a primo impatto potrebbe risultare recente, fonda le radici nell'antichità, quando l'uomo utilizzava polimeri naturali, come ad esempio l'ambra, il guscio di tartaruga o il corno.

1.1.1: STORIA

La storia delle materie plastiche artificiali ha inizio nel XIX secolo: tra il 1861 e il 1862 Alexander Parkes riuscì ad isolare la Xylonite, un materiale celluloide utilizzato per la produzione di manici e scatole.

A distanza di pochi anni, nel 1870, i fratelli Hyatt brevettarono la celluloide con lo scopo di sostituire l'avorio, un materiale molto costoso usato per la fabbricazione di palle da biliardo.

Grazie allo sviluppo dell'acetato di cellulosa nei primi anni del secolo successivo, furono superati i problemi di infiammabilità della celluloide, la quale era a base di nitrato di cellulosa.

Sempre nello stesso secolo, Charles Goodyear scoprì un metodo per conferire alla gomma naturale proprietà meccaniche migliori, mettendo a punto il metodo di vulcanizzazione della gomma, che diede inizio allo sviluppo dell'industria dello pneumatico (Figura 1.1).

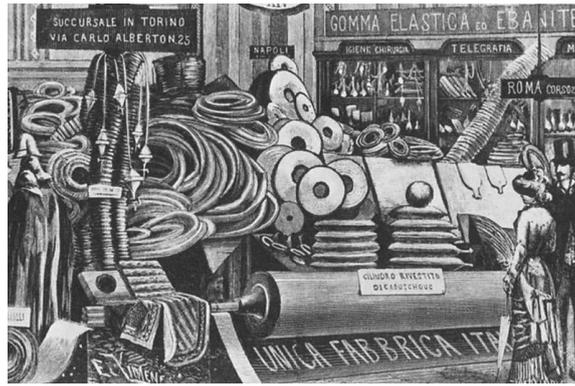


Figura 1.1. Stand della Pirelli all'esposizione industriale di Milano 1881.

A partire dalla seconda metà dell'ottocento, i progressi della tecnologia meccanica permisero di mettere a punto nuovi processi di lavorazione come lo stampaggio ad iniezione e l'estrusione a vite, favorendo una ulteriore diffusione delle materie plastiche. Nel 1906, il chimico belga Leo Hendrik Baekeland sintetizzò la bakelite, prima resina sintetica prodotta partendo da fenolo e formaldeide, caratterizzata da elevata resistenza alle alte temperature, agli agenti chimici e isolante. Grazie a queste caratteristiche, la bakelite fu utilizzata per la fabbricazione di oggetti, come telefoni, radio, elettrodomestici, giocattoli cruscotti delle automobili (1) (Figura 1.2).



Figura 1.2 Radio realizzata con la bakelite

Negli anni successivi le plastiche provenienti da polimeri di sintesi hanno preso sempre più piede, conquistando il mercato.

Di notevole interesse sono i polimeri appartenenti alla classe delle *commodity plastics*, caratterizzati da elevati volumi di produzione e da un prezzo basso. Fanno parte di questa categoria il polietilene a bassa ed alta densità (HDPE e LDPE), il polipropilene (PP), il polivinilcloruro (PVC) e il polistirene (PS).

Il polipropilene isotattico fu scoperto nel 1954 da Giulio Natta e grazie alla sua economicità di produzione e buone caratteristiche meccaniche e termiche, come ad esempio l'alta temperatura di fusione ed elevato carico di snervamento, è ancora oggi il materiale termoplastico più diffuso a livello globale. Esempi del suo utilizzo si trovano nel campo alimentare, con la produzione di vaschette per alimenti, tappi per la chiusura di bottiglie, contenitori di yogurt, sacchetti flessibili dotati di elevate proprietà barriera oppure nel campo dell'edilizia con la produzione di tubi per la rete fognaria.

Per quanto riguarda il polietilene, fu scoperto accidentalmente nel 1933 da Reginald Gibson e Eric Fawcett. Solo nel 1935, grazie al chimico Michael Perrin, fu sviluppata una sintesi industriale del polietilene a bassa densità. Per quanto riguarda il polietilene a bassa densità (LDPE), esso viene utilizzato principalmente per la produzione di film mentre il polietilene ad alta densità, caratterizzato da maggiore resistenza a trazione e agli agenti chimici, è impiegato principalmente per la produzione di contenitori di sostanze chimiche o semplicemente acqua. Un'altra commodity molto utilizzata è il PVC, polimero termoplastico sintetizzato per la prima volta nel 1872 da Eugen Baumann, il cui processo di produzione industriale fu messo a punto solo negli ultimi anni '20. Viene utilizzato principalmente nel campo edilizio per tubazioni, persiane ma anche per applicazioni domestiche. Il polistirene (PS) fu scoperto casualmente nel 1839 da Eduard Simon, ma solo nel 1866 Marcellin Berthelot ne indentificò correttamente il processo di polimerizzazione, il quale poi fu avviato industrialmente dalla BASF. Grazie alla sua rigidità e trasparenza viene utilizzato in diversi settori, come ad esempio quello alimentare con la produzione di posate e piatti di plastica. Una variante del PS è il polistirene espanso il quale trova applicazione nel campo degli imballaggi. Inoltre, essendo un buon isolante termico, viene utilizzato nel campo dell'edilizia per la realizzazione di pannelli per isolamento termico degli edifici. (2)

1.1.2: PRODUZIONE MONDIALE ED EUROPEA

A partire dalla fine della Seconda Guerra Mondiale la produzione di materie plastiche subì un forte incremento grazie allo sviluppo negli anni '50 delle resine melammina-formaldeide usate per la produzione di laminati per l'arredamento e delle fibre sintetiche (poliestere, nylon) per l'abbigliamento.

Oggi le materie plastiche ricoprono un ruolo fondamentale nei vari settori dell'industria produttiva, come ad esempio nel packaging, nell'edilizia, nell'elettronica, nell'abbigliamento, nell'agricoltura, grazie alla loro leggerezza, inerzia chimica, facilità di lavorazione, buone proprietà meccaniche e costi accettabili di produzione (3).

Le proprietà elencate precedentemente hanno favorito un notevole aumento di produzione mondiale delle materie plastiche, passando da 1,7 milioni di tonnellate nel 1950 a 348 milioni di tonnellate nel 2017 (4) (Figura 1.3).



Figura 1.3 Produzione mondiale ed europea di materie plastiche. I valori includono materiali termoplastici, poliuretani, elastomeri, coatings, adesivi e fibre PP. Non includono PET, PA, e fibre di poliacrilonitrile

La produzione delle plastiche è ripartita principalmente tra Europa (18,5%), NAFTA (17,7%) e Asia (50,1%), continente in cui spicca la Cina che da sola copre il 29,4% della produzione. (4) (Figura 1.4)

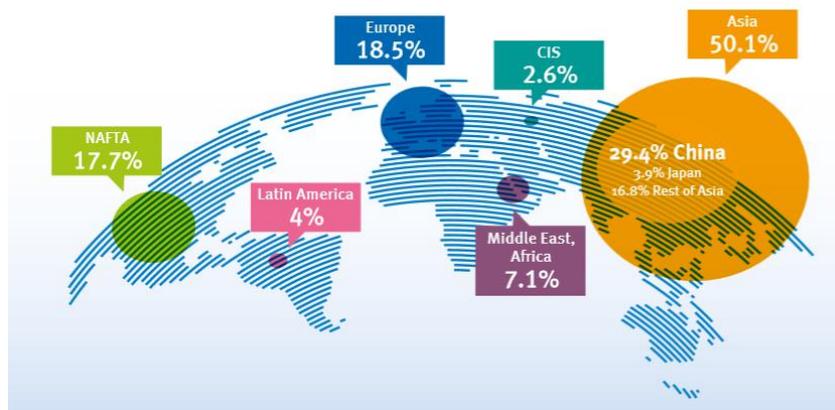


Figura 1.4. Distribuzione geografica della produzione globale di plastica

Per quanto riguarda la trasformazione delle materie plastiche, dalla Figura 1.5 è possibile osservare che il principale impiego di esse è nel settore del packaging (39,7%), seguito dal ramo delle costruzioni (19,8%) e dal settore automotive (10,1%).



Figura 1.5. Domanda di conversione delle materie plastiche nei principali settori

Tra le maggiori materie plastiche prodotte troviamo il polipropilene (PP), il polietilene a bassa e alta densità (LDPE e HDPE), il polivinilcloruro (PVC), il polistirene (PS) e il polietilentereftalato (PET) (4) (Figura 1.6).



Figura 1.6 Domanda di conversione delle materie plastiche per tipologia di polimero nel 2017

1.1.3: IMPATTO AMBIENTALE

Uno dei problemi più stringenti legati al consumo di materie plastiche è quello della produzione e trattamento dei rifiuti. In soli dieci anni, tra il 2006 e il 2016, si è passati da 24 milioni di tonnellate a 27,1 milioni di tonnellate di rifiuti, con un aumento complessivo, quindi, dell'11% (4).

L'aumento della quantità di rifiuti prodotti ha incentivato la ricerca e lo sviluppo di metodi per il trattamento delle materie plastiche a fine vita (Tabella 1.1).

ASTM D5033 definitions	equivalent ISO 15270 (draft) definitions	other equivalent terms
primary recycling	mechanical recycling	closed-loop recycling
secondary recycling	mechanical recycling	downgrading
tertiary recycling	chemical recycling	feedstock recycling
quaternary recycling	energy recovery	valorization

Tabella 1.1 Principali metodi di smaltimento dei rifiuti plastici

Il riciclo meccanico consiste nella lavorazione meccanica dei rifiuti polimerici, al fine di ottenere materia prima plastica pronta per una nuova lavorazione. In particolare, il riciclo meccanico si suddivide in due sottocategorie: il riciclo meccanico primario, definito anche *closed-loop recycling*, attraverso il quale lo scarto di un processo di lavorazione viene realizzato per la produzione di un altro prodotto, e il riciclo meccanico secondario, in cui il rifiuto plastico

proviene da fonti differenti e necessita quindi di varie fasi (triturazione, lavaggio, macinazione ed essiccamento), per ottenere granuli di polimero riutilizzabili.

Il riciclo chimico o riciclo terziario, è rappresentato invece da una serie di processi chimici che decompongono il polimero nei monomeri iniziali. Un esempio di riciclo chimico è rappresentato dalla depolimerizzazione del polietilentereftalato, PET, che passa attraverso reazioni di idrolisi, glicolisi, metanolisi.

Per quanto riguarda il riciclo quaternario, definito anche conversione energetica, il rifiuto viene sottoposto a termovalorizzazione con recupero di energia. Viene utilizzato soprattutto quando il rifiuto è molto sporco, quindi non trattabile con il riciclo meccanico o chimico (5).

Dal 2006 al 2016, il volume di rifiuti plastici mondiale indirizzati al riciclo meccanico e chimico è aumentata del 79%, mentre quello sottoposto ad incenerimento per produrre energia ha registrato un aumento del 61%. Differente è stato il trend per lo smaltimento in discarica che ha registrato una diminuzione del 43 % rispetto al 2006 (Figura 1.7).

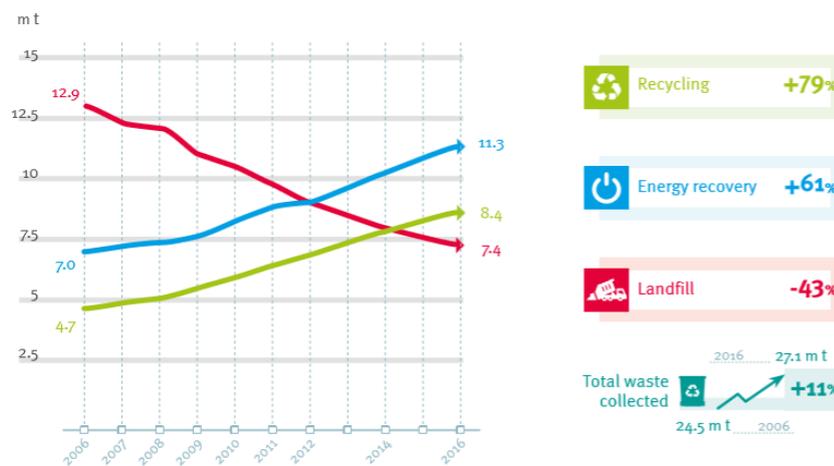


Figura 1.7. Evoluzione del trattamento dei rifiuti plastici dal 2006 al 2016.

In particolare, per quanto riguarda la plastica impiegata nel settore del packaging, a livello mondiale, prendendo in considerazione il decennio 2006-2016, si è verificato un aumento del riciclo del 75% (Figura 1.8).

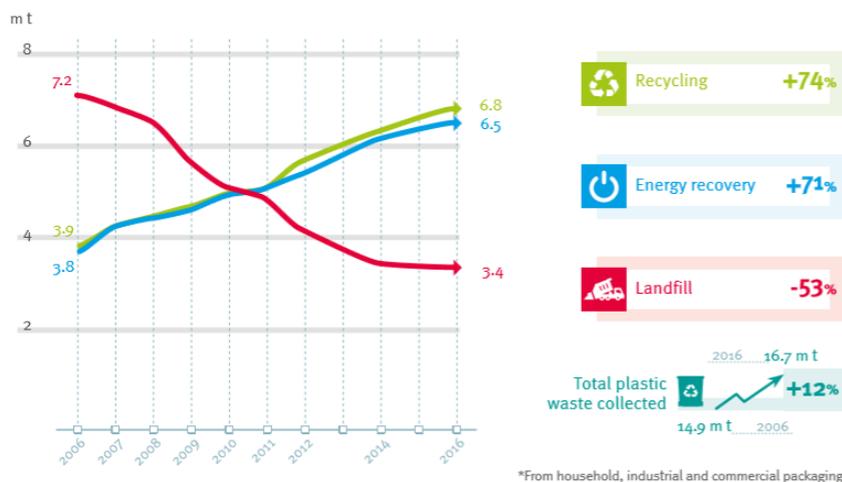


Figura 1.8 Andamento del riciclo dei materiali plastici nel settore del packaging

In Italia, il riciclo delle plastiche per imballaggi ha fatto registrare un aumento del 41% per quanto riguarda il processo meccanico e chimico, mentre si è registrato un incremento del 52% della conversione energetica e una diminuzione del 66% dei rifiuti smaltiti in discarica (4) (Figura 1.9)

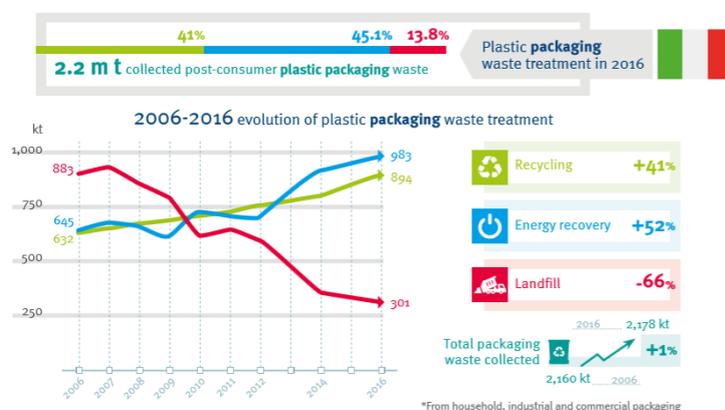


Figura 1.9. Trattamento del rifiuto plastico in Italia.

1.1.3.1: PROBLEMATICHE DELLO SMALTIMENTO

Con una produzione di plastiche per imballaggi in costante crescita, il problema dello smaltimento sta assumendo sempre più importanza nel settore della ricerca. Come già accennato nel capitolo 1.1.3, negli anni si è verificato un aumento del trattamento dei rifiuti tramite riciclo con una conseguente diminuzione dell'uso della discarica. Questo dato però non

ha risolto e non risolve tutt'ora il problema dello smaltimento delle materie polimeriche, in quanto il processo di riciclo non è ancora la principale via per lo smaltimento di polimeri usati nel campo del packaging.

Tutto ciò è dovuto alla complessa composizione delle materie plastiche, nelle quali oltre al polimero sono presenti diversi additivi, coloranti, che rendono più complesso e costoso il riciclo, sia meccanico che chimico, rispetto allo smaltimento in discarica (6).

Inoltre, un materiale prodotto a partire da granuli di polimero riciclati rispetto ad un polimero vergine avrà dei costi maggiori e proprietà meccaniche peggiori.

Un'alternativa potrebbe essere la termovalorizzazione grazie all'elevato potere calorifero che caratterizza le materie plastiche, ma la presenza di alogeni (come nel PVC) o additivi, porterebbe alla liberazione di sostanze tossiche nell'ambiente, come ad esempio diossine. Alcune vie alternative potrebbero essere il processo di idrogenazione e pirolisi, dai quali si otterrebbero oli combustibili, ma tali trattamenti risultano essere ancora troppo costosi (6).

Una soluzione per risolvere la gestione dei rifiuti con tempo di vita breve, soprattutto per quelli prodotti in grandi quantità, come nel caso delle plastiche per il packaging, è la sintesi di polimeri biodegradabili, ovvero polimeri capaci di essere decomposti in un tempo breve in sostanze più semplici e non dannose, grazie all'azione di microrganismi (Figura 1.10).



Figura 1.10 Biodegradazione di una bottiglia di plastica nel tempo

1.1.3.2: MATERIE PLASTICHE IN AMBIENTE MARINO

L'incremento sempre maggiore della produzione di materie plastiche negli ultimi decenni ha portato nel tempo ad un accumulo di rifiuti, sotto forma di sacchetti, sferule, materiale da imballaggio, rivestimenti da costruzione e attrezzi da pesca, nell'ambiente marino.



Figura 1.11 Materie plastiche in ambiente marino

Un esempio di fonte d'inquinamento sono le navi; uno studio condotto nel 1987 stima indicativamente che durante gli anni '70 la flotta peschereccia globale abbia scaricato oltre 23000 tonnellate di materie polimeriche di imballaggio (7). Studi recenti hanno evidenziato come le correnti oceaniche, causate dall'azione combinata dei venti e della forza di Coriolis, connessa a sua volta alla rotazione terrestre, hanno l'effetto di spostare grandi volumi di acqua superficiale, creando sistemi circolari di corrente definiti Gyres, i quali muovendosi, traslano alte concentrazioni di detriti plastici, provocando di conseguenza la formazione di vere e proprie isole di plastica. Come riportato nella figura 1.12, diversi modelli di circolazione oceanica hanno evidenziato che le regioni di maggiore accumulo sono: Nord Atlantico, Sud Atlantico, Nord Pacifico, Sud Pacifico e Oceano indiano (8).

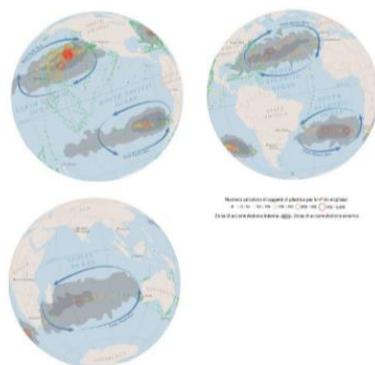


Figura 1.12 Rappresentazione delle "isole di plastica" corrispondenti a cinque Gyres oceanici; i cerchi colorati rappresentano le concentrazioni di detriti plastici

In base alle dimensioni, i rifiuti plastici possono essere suddivisi in quattro classi:

- macroplastiche (> 200 mm)
- mesoplastiche (4,76 – 200 mm)
- microplastiche di medie dimensioni (1,01 – 4,75 mm)
- microplastiche più piccole (0,33 – 1,00 mm)
- nanoplastiche, le cui dimensioni, essendo molto piccole, non permettono il loro campionamento tramite metodi tradizionali

In particolare, per quanto riguarda la categoria delle microplastiche, stiamo assistendo a una loro continua e quotidiana immissione nell'ambiente marino. Le fonti sono molteplici e possono derivare dalla perdita di fibre tessili nei lavaggi dei capi di abbigliamento, impiego di strumenti da pesca e l'utilizzo di prodotti per la cosmesi (9).

1.1.3.3: MICROPLASTICHE: COSA SONO E IL LORO IMPATTO AMBIENTALE

Come già descritto nel paragrafo precedente, si definiscono microplastiche le particelle polimeriche aventi dimensioni comprese tra 5 mm e 330 µm.

In base alla loro provenienza, possiamo avere due classi: microplastiche primarie e secondarie.

Fanno parte della prima categoria tutti i frammenti di materia polimerica di dimensioni originarie già microscopiche (Figura 1.13).

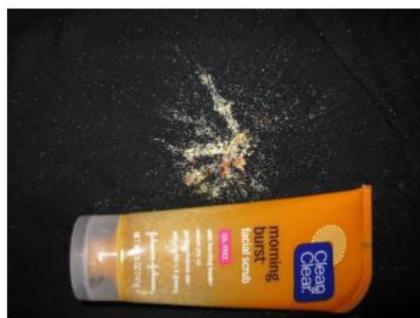


Figura 1.13 Microbeads (plastiche primarie) presenti in un flacone cosmetico

Per quanto riguarda quelle secondarie, esse derivano dalla disgregazione di rifiuti di maggiori dimensioni e comprendono sia i frammenti erosi che le fibre.

Quest'ultima categoria ha un grande peso in termini di inquinamento. Basti pensare che, in media, un normale lavaggio in lavatrice genera oltre 1900 microplastiche per capo di abbigliamento, le quali andranno a finire nell'ambiente marino.

Tra i processi che portano alla liberazione di microplastiche secondarie in ambiente marino troviamo anche l'azione di biodegradazione operata da microrganismi, la fotodegradazione, causata dalla radiazione solare, la degradazione termossidativa ed infine l'idrolisi.

Le plastiche nel Mar Mediterraneo

Date le caratteristiche di bacino semichiuso, la grandissima densità abitativa sulle sue coste e la presenza di numerosi corsi d'acqua dolce che sfociano in esso, il Mar Mediterraneo risulta essere uno dei mari più colpiti dall'inquinamento da plastiche. Si stima siano almeno 250 miliardi i frammenti polimerici sparsi nel Mediterraneo.



Figura 1.14 Inquinamento da plastica del Mar Mediterraneo

Numerose sono le ricerche che si stanno svolgendo per comprendere meglio la situazione: un esempio è la ricerca condotta da Collignon et al. (2012), la quale ha realizzato un campionamento in tutto il Mediterraneo nord-occidentale, concentrandosi principalmente lungo le coste italiane e francesi, riscontrando una concentrazione media di 0,116 frammenti/m², fino ad un massimo di oltre 0,36 frammenti/m² a largo dell'Isola d'Elba (10). Diversi gruppi di ricerca si stanno focalizzando invece sullo studio dell'impatto delle microplastiche sugli ecosistemi marini che hanno visto come principale risultato il soffocamento in molti animali. Inoltre, una delle preoccupazioni più grandi è legata agli inquinanti organici liberati dalle microplastiche, i quali, essendo di natura lipofilica, tendono ad essere adsorbiti dalle specie animali, creando in questo modo problemi a tutti i componenti della catena alimentare,

compreso l'uomo. Tale fenomeno viene definito "bioaccumulo". Esempi di tali inquinanti sono gli ftalati, le organoclorine e i metalli pesanti (11).

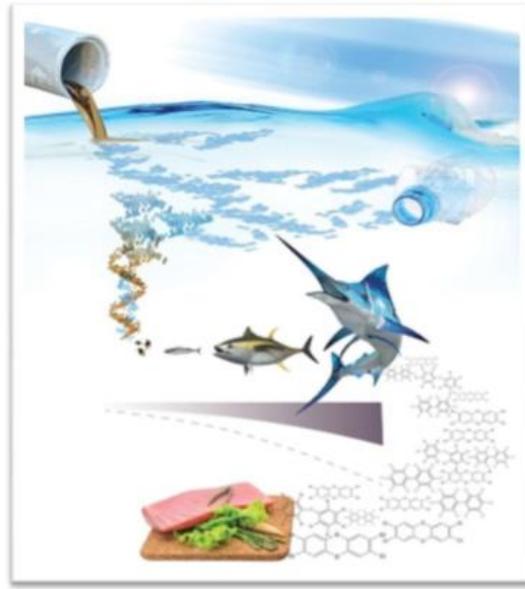


Figura 1.15 Trasferimento trofico degli inquinanti contenuti all'interno delle microplastiche

Le specie affette da questa forma d'inquinamento sono molteplici: partendo dagli organismi più piccoli, troviamo i molluschi bivalvi, i crostacei cirripedi, passando poi ai livelli più alti della catena trofica, come la balenottera comune, la quale accumula notevoli quantità di ftalati (in media circa 45 ng/g di grasso), e lo squalo elefante.

Nella Figura 1.16 sono riassunte le principali fasi coinvolte nel trasferimento delle microplastiche dagli animali presenti nell'ambiente marino fino all'uomo (9).

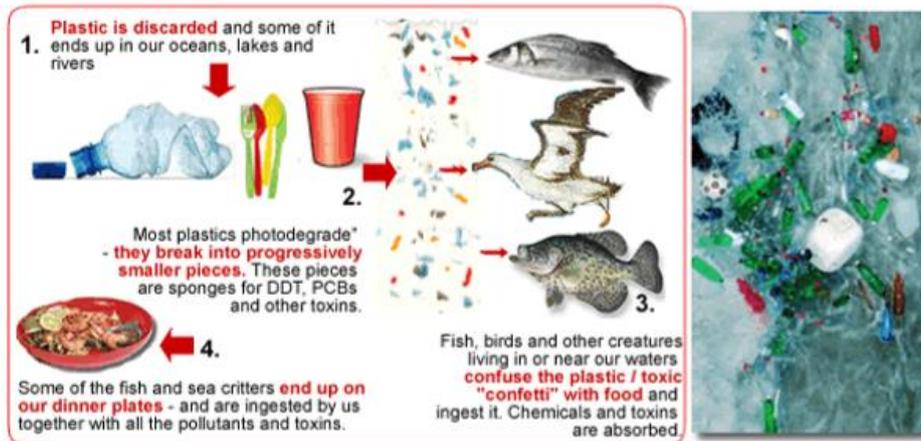


Figura 1.16 Effetti dell'inquinamento da microplastiche

Come mostrato nella Figura 1.17, per limitare gli effetti negativi delle microplastiche nella catena alimentare si stanno tentando diversi approcci, tra i quali l'introduzione di leggi al livello sia internazionale che nazionale per limitare l'uso di oggetti monouso e la diffusione di programmi di sensibilizzazione per la protezione dell'ecosistema da microplastiche.

Contemporaneamente, visto il continuo aumento di materie polimeriche nei mari, sta assumendo sempre più importanza lo sviluppo di materiali alternativi come per esempio i polimeri biodegradabili, cioè materiali che si degradano tramite un meccanismo di mineralizzazione, riducendo moltissimo l'impatto ambientale.

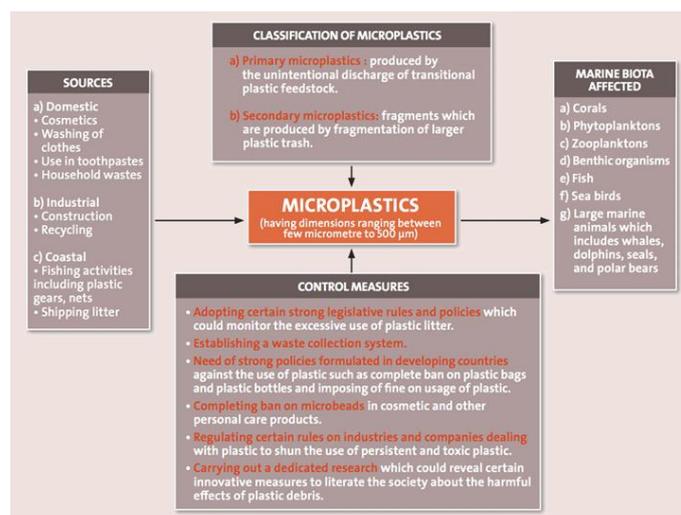


Figura 1.17 Rappresentazione delle fonti ed effetti delle microplastiche nell'ambiente marino

1.1.3.4: POLIMERI DA FONTI RINNOVABILI, BIODEGRADABILITÀ E RICICLABILITÀ

Come già descritto nel capitolo 1.1.3.1, i vari processi di riciclo per i polimeri usati nel settore del packaging alimentare non sono convenienti. Una soluzione al processo di smaltimento dei rifiuti plastici è rappresentata dallo studio e sintesi di bioplastiche da utilizzare in sostituzione dei polimeri tradizionali.

Secondo l'European Bioplastics, il termine bioplastica comprende un'intera famiglia di materiali con proprietà ed applicazioni diverse, *biobased* o biodegradabili o entrambe.

Un polimero viene definito *biobased* se il materiale di partenza è di origine naturale. In particolare, se ne possono individuare tre categorie:

- polimeri provenienti da fonti naturali, come ad esempio olio vegetale, amido di mais o fecola di patate;
- polimeri ottenuti per via chimica partendo da monomeri provenienti da fonti naturali;
- polimeri prodotti grazie all'utilizzo di batteri, come nel caso dei poliidrossialcanoati (PHA).

Con il termine biodegradabile si definisce, invece, la conversione metabolica del materiale compostabile in anidride carbonica e acqua. Questa proprietà è valutata quantitativamente con il metodo di prova standard ISO 14855 che riguarda la "Determinazione della biodegradabilità aerobica finale e della disintegrazione dei materiali plastici in condizioni controllate di compostaggio" con la quale si certifica che il manufatto in plastica è biodegradabile in funzione della CO₂ prodotta a seguito della biodegradazione della plastica. Il livello di accettazione è pari al 90% da raggiungere in meno di 6 mesi (12).

Questa proprietà dipende dalla struttura molecolare e non dal materiale di partenza. Tutto ciò sta a significare che un materiale 100% *biobased* potrebbe essere o no biodegradabile.

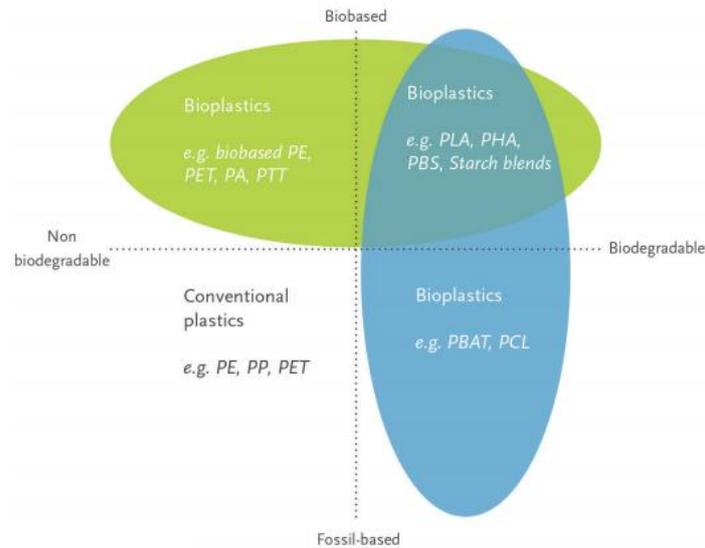


Figura 1.18 Classificazione delle bioplastiche.

Come mostrato nella Figura 1.18, la famiglia delle bioplastiche può essere suddivisa in tre sottogruppi:

- bioplastiche *biobased* non biodegradabili, come ad esempio il PE, PP o PET;
- bioplastiche *biobased* e biodegradabili, come ad esempio l'acido polilattico, PLA, e PHA;
- bioplastiche provenienti da fonti fossili ma biodegradabili, come ad esempio il polibutileneadipato tereftalato, PBAT (13).

Alcuni esempi di biopolimeri, biobased e biodegradabili sono qui di seguito riportati.

- Acido Polilattico, PLA: è un poliesteri termoplastico biodegradabile usato in sostituzione di LDPE, HDPE, PS e PET (Figura 1.19).



Figura 1.19 Compostaggio del PLA

Viene prodotto a partire dalla conversione di carboidrati in destrosio, seguita da fermentazione che porta alla produzione di acido lattico. Attraverso la policondensazione diretta di quest'ultimo, o la polimerizzazione per apertura d'anello del lattide, si ottiene il PLA (Figura 1.20).

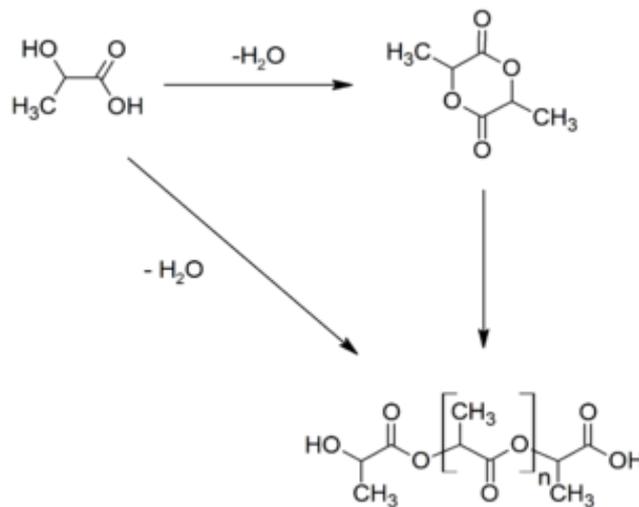


Figura 1.20 Polimerizzazione del PLA.

In base alla stereochemica del monomero, il prodotto finale può avere proprietà differenti. Nello specifico, il processo di fermentazione è intrinsecamente stereoselettivo, in quanto viene ottenuto esclusivamente l'enantiomero dell'acido lattico (L) (Figura 1.21). La successiva polimerizzazione permette di ottenere un polimero cristallino non biodegradabile nei tempi previsti dalla normativa. Differentemente, la via chimica porta alla forma racema, la quale dà origine ad un materiale completamente amorfo e biodegradabile.

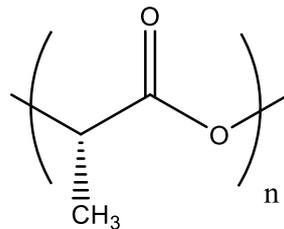


Figura 1.21 Struttura del PL(L)A

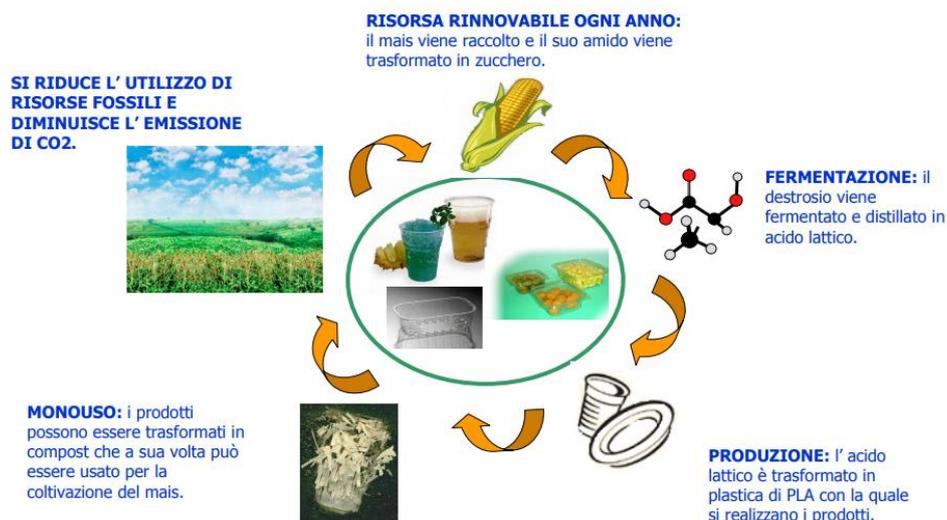


Figura 1.22 Ciclo di vita del PLA

- Amido: è un prodotto naturale biodegradabile ampiamente disponibile. Per produrre un film, è però necessaria l'aggiunta di plastificanti come il glicerolo o sorbitolo. Il materiale prodotto (TPS, amido termoplastico) costituisce un'alternativa al polistirene.
- Polioidrossialcanoati, PHA: appartengono alla classe dei polimeri termoplastici biodegradabili. In questo caso, però, la materia plastica viene prodotta da microrganismi, attraverso un processo di fermentazione, usando come solventi cloroformio, cloruro di

metilene o cloruro di propilene. Il PHB (poliidrossibutirrato) (Figura 1.23) è il polimero maggiormente utilizzato della classe dei poliidrossialcanoati. Anche in questo caso, i PHA rappresentano dei potenziali sostituti di molti polimeri convenzionali prodotti a partire da fonti fossili, tra cui il PP per citare un esempio.

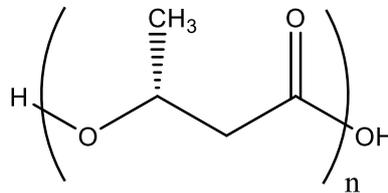


Figura 1.23 Struttura del poliidrossibutirrato (PHB).

- Cellulosa: è il polimero naturale maggiormente diffuso derivato dalla delignificazione della polpa del legno (Figura 1.24). È un polisaccaride biodegradabile che mediante dissoluzione in una miscela di idrossido di sodio e disolfuro di carbonio e successivo trattamento in ambiente acido, permette di ottenere il cellophane. (12).

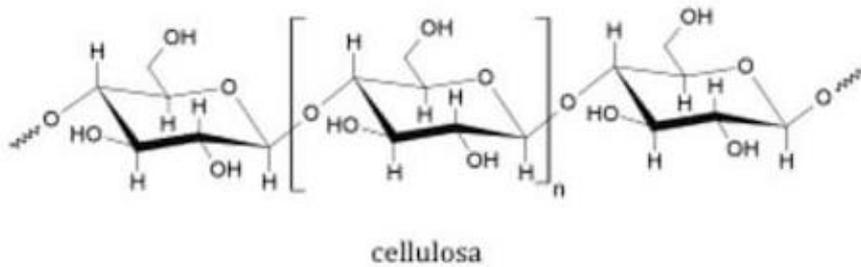


Figura 1.24 Struttura della cellulosa



Figura 1.25 A) Produzione globale di bioplastiche nel 2017, B) Settori di applicazione delle Bioplastiche.

Nell'ultimo decennio l'industria alimentare si è interessata sempre più allo sviluppo di bioplastiche da utilizzare come imballaggi, come mostrato nella Figura 1.25 (13). Nonostante il grande successo che questi nuovi e promettenti materiali stanno riscuotendo, essi presentano dei limiti di cui è necessario tenere conto. In primo luogo, i costi risultano ancora troppo alti rispetto alle materie plastiche convenzionali. Inoltre, alcuni dei biopolimeri descritti precedentemente sono poco stabili termicamente e presentano un'alta permeabilità a gas.

Alla luce di ciò, la ricerca nel campo delle materie plastiche biobased per applicazione del campo del packaging alimentare, incluso il presente lavoro di Tesi, sta indirizzando gli sforzi nella sintesi di una serie di poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e di glicoli provenienti da fonti rinnovabili. Uno degli esempi più noti è il PEF, poli(etilene furanoato), (Figura 1.27) ottenibile da etilene glicole e acido 2,5-furandicarbossilico, entrambi provenienti da fermentazione di zuccheri come fruttosio e glucosio (Figura 1.26).

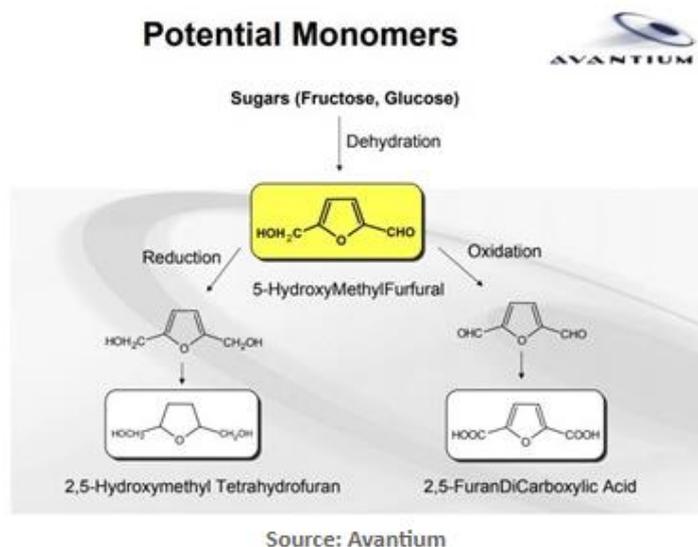


Figura 1.26 Ottenimento dell'acido 2,5- furandicarbossilico a partire dagli zuccheri

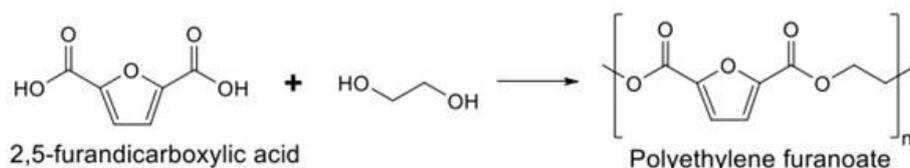


Figura 1.27 Reazione di sintesi del polietilenfuranoato (PEF)

Il PEF dal punto di vista chimico è simile al PET con la differenza che nel primo caso è presente un anello furanico, proveniente da fonte rinnovabile, nel secondo un anello tereftalico, al momento di sola origine fossile.

Confrontando le proprietà dei due poliesteri, il PEF risulta migliore del PET sia per quanto riguarda le proprietà barriera, che quelle meccaniche; inoltre, risulta 100% riciclabile. Purtroppo, presenta ancora un costo molto elevato (14) (Figura 1.28).

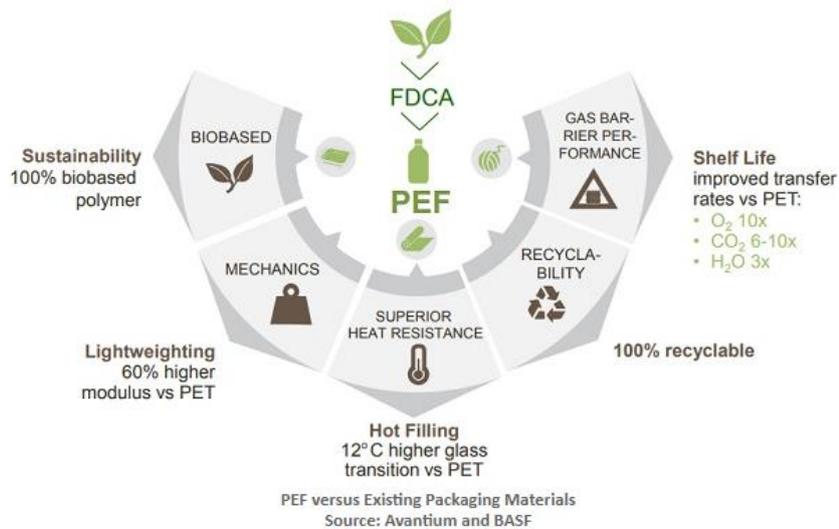


Figura 1.28 Confronto prestazioni del PEF e il PET

Grazie alle eccellenti proprietà barriera e meccaniche, le applicazioni del PEF sono molteplici:

- bottiglie in PEF completamente trasparenti e riciclabili. Inoltre è un materiale leggero e stabile termicamente nel tempo;
- film in PEF, i quali offrono proprietà barriera superiori a quelle dei polimeri convenzionali;
- fibre in PEF, utilizzate nell'abbigliamento, arredamento e tessuti.

Grazie alle sue proprietà, molte compagnie stanno investendo nello sviluppo del PEF. Un esempio è il progetto "Synvina" creato da Avantium e BASF per produrre il FDCA da fonte completamente rinnovabile (14).

1.1.3.5: COMPOSTABILITÀ E BIODEGRADABILITÀ

La normativa europea relativa ai “Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione”, recepita in Italia con la denominazione UNI EN 13432:2002, definisce i requisiti che un materiale deve avere per essere definito compostabile.

Secondo la UNI EN 13432:2002, le caratteristiche che un materiale compostabile deve avere sono le seguenti:

- biodegradabilità, ossia la conversione metabolica del materiale in anidride carbonica. Questa proprietà è valutata quantitativamente con il metodo di prova standard ISO 14855 che riguarda la “Determinazione della biodegradabilità aerobica finale e della disintegrazione dei materiali plastici in condizioni controllate di compostaggio” con la quale si certifica che il manufatto in plastica è biodegradabile in funzione della CO₂ prodotta a seguito della biodegradazione della plastica. Il livello di accettazione è pari al 90% da raggiungere in meno di 6 mesi;
- disintegrabilità, misurata con una prova in compostaggio su scala pilota (EN 14045), cioè la frammentazione e perdita di visibilità nel compost finale (assenza di contaminazione visiva). Per verificare questo punto, i campioni del materiale di prova vengono compostati insieme con rifiuti organici per 3 mesi. La massa dei residui del materiale di prova con dimensioni > 2 mm deve essere inferiore al 10% della massa iniziale;
- assenza di effetti negativi sul processo di compostaggio;
- bassi contenuti di metalli pesanti (al di sotto di valori massimi predefiniti) e assenza di effetti negativi sulla qualità del compost. Per verificare questo requisito, vengono fatte crescere delle piante su campioni di compost nei quali è avvenuta la degradazione del campione. Non si deve evidenziare nessuna differenza con un compost di controllo;
- altri parametri chimico-fisici che non devono cambiare dopo la degradazione del materiale in studio: pH; contenuto salino; solidi volatili; N; P; Mg; K;

Un materiale quindi sarà definito compostabile se rispetta tutti i requisiti elencati precedentemente. Un materiale biodegradabile non è necessariamente compostabile perché per

essere definito tale deve disintegrarsi durante un ciclo di compostaggio secondo la prova EN 14045 (15).

1.2: POLIESTERI AROMATICI: PROPRIETÀ E SINTESI

La famiglia dei poliesteri comprende tutti i polimeri ottenuti per policondensazione di un acido e di un alcol entrambi polifunzionali. In relazione ai monomeri di partenza, i poliesteri possono essere classificati in alifatici e aromatici con la differenza che nel secondo gruppo sono presenti anelli aromatici lungo la catena.

Quest'ultimi sono i più utilizzati in quanto possiedono eccellenti proprietà meccaniche, utili nella produzione di fibre e film (Figura 1.29).



Figura 1.29 Fibre in poliestere

Tra i poliesteri aromatici maggiormente utilizzati troviamo i poliesteri tereftalici, preparati attraverso la reazione di glicoli con l'acido tereftalico (TFA) o con il dimetil tereftalato (DMT). Dalla sintesi si ottengono polimeri semicristallini con buone proprietà meccaniche, come per esempio l'elevata resistenza all'impatto che cresce con l'aumentare del peso molecolare. Grazie alla presenza di fase cristallina, mostrano una forte resistenza nel tempo a prove di creep e all'attacco di sostanze chimiche, come ad esempio acqua, acidi e basi deboli, alcoli, glicoli, idrocarburi alifatici (16).

1.2.3: UTILIZZI INDUSTRIALI

Nel settore industriale i poliesteri aromatici trovano numerose applicazioni grazie alle diverse proprietà che il materiale può assumere variando il grado di cristallinità, il peso molecolare e il livello di orientazione. I polimeri a base di acido tereftalico maggiormente utilizzati sono il poli(etilene tereftalato) (PET), poli(propilene tereftalato) (PPT) e il poli(butilene tereftalato) (PBT).

1.2.3.1: PET

Come già accennato nel capitolo precedente, i poliesteri aromatici vengono impiegati in molti settori. Nel caso del PET, la maggior parte del materiale polimerico viene prodotto come fibra utilizzata nel campo del tessile. La fibra di poliestere è caratterizzata da un'alta temperatura di transizione vetrosa, T_g , e di fusione, T_m , da una buona resistenza ai solventi, e da buone proprietà meccaniche.

Per questo motivo il PET sotto forma di fibra trova numerose applicazioni nell'abbigliamento, nella tappezzeria e nei tendaggi. Il PET sotto forma di film trova applicazione nelle pellicole fotografiche, contenitori ed isolanti elettrici.

Di notevole importanza sono le proprietà barriera del poli(etilene tereftalato), le quali permettono l'utilizzo del materiale per la produzione di bottiglie per bevande prodotte mediante *blow moulding*. Questa tecnica consiste nella creazione in un primo momento di un *parison*, trasformato poi in una bottiglia applicando una temperatura poco superiore a T_g , per poi espandere il provino attraverso la tecnica del soffiaggio (Figura 1.30).

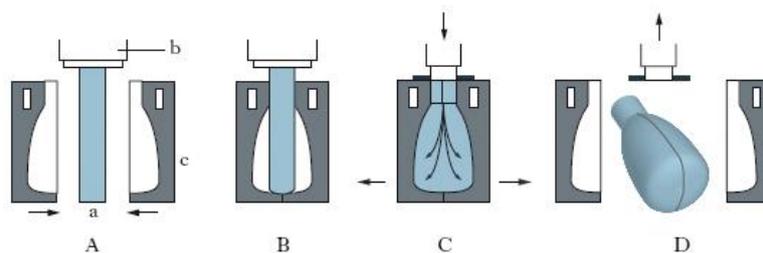


Figura 1.30 Tecnica di stampaggio per bottiglie in PET

La sintesi del PET avviene tramite policondensazione dell'acido tereftalico con il glicole etilenico. Inizialmente si preferiva usare il dimetiltereftalato (DMT) piuttosto che l'acido tereftalico (TPA) in quanto quest'ultimo risulta essere poco solubile nel glicole utilizzato.

Inoltre, la purezza dell'acido tereftalico non era sufficiente per una reazione pulita. Oggi il problema della purezza è stato risolto e per questo motivo si preferisce condurre la reazione usando il TPA, rendendo la sintesi più veloce.

La reazione di sintesi del PET può essere suddivisa in due fasi; nel primo step si ha l'esterificazione tra glicole e TPA, con eliminazione di acqua, mentre nel caso del DMT, si assiste ad un processo di transesterificazione con eliminazione di metanolo. Questo primo step viene condotto a pressione atmosferica e temperatura tra 150°C e 220 °C. Il metanolo e l'acqua vengono distillati, al fine di favorire lo spostamento dell'equilibrio verso i prodotti di reazione. Nella seconda fase, la temperatura viene incrementata ($T = 250^{\circ}\text{C}-290^{\circ}\text{C}$) e viene applicato il vuoto (0,1 mBar). In questo stadio si ha la policondensazione con eliminazione di etilen glicole e accrescimento delle catene macromolecolari.

La reazione viene catalizzata da diverse tipologie di catalizzatori come acetati di piombo o zinco, alcossidi di titanio oppure catalizzatori a base di lantanidi. Quest'ultimi hanno il vantaggio di produrre un polimero più resistente all'idrolisi (Figura 1.31) e non colorato.

Per quanto riguarda l'etilenglicole, esso viene usato in eccesso (dal 50 al 120%) con lo scopo di aumentare la velocità della reazione con completa eliminazione di acqua o metanolo.

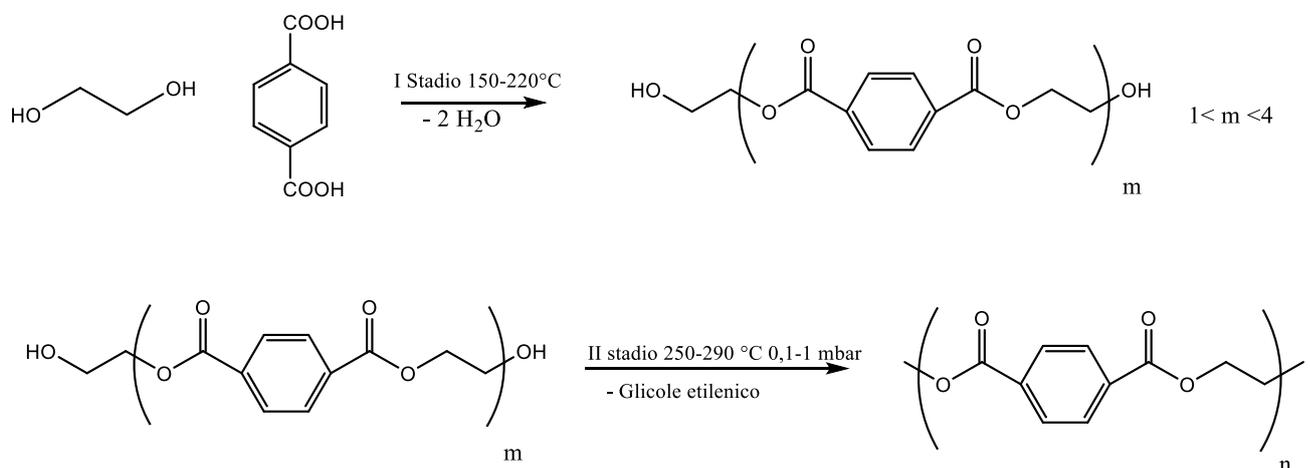


Figura 1.31 Sintesi del PET a partire dall'acido tereftalico.

Il prodotto ottenuto è un materiale semicristallino, con una temperatura di transizione vetrosa di 72 °C e una temperatura di fusione di 260 °C (16).

1.2.3.2: PPT

Il PPT (Figura 1.32), rispetto al PET, ha avuto una minore crescita a livello industriale, a causa degli alti costi del monomero 1,3-propandiolo (PD) e la sua scarsa purezza. Oggi, questi problemi sono stati superati.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il PPT risulta essere più elastico e con una maggiore resistenza a frattura rispetto al PET, inoltre è più facilmente colorabile.

Il campo di applicazione di questo polimero comprende la produzione di tappeti sintetici, fibre tessili, racchette da tennis, corde per strumenti musicali, ombrelli, pantaloni, imballaggi alimentari, cuoio artificiale, ecc.

Recentemente la Schell Chemical è riuscita a sintetizzare il PD con una sintesi più economica, portando sul mercato il glicole ad un prezzo più competitivo. In particolare la reazione consiste in una idroformilazione catalitica dell'ossido di etilene con gas di sintesi, H_2 e CO_2 (17).

In alternativa il monomero può essere ottenuto a partire da fonti rinnovabili, come il glicerolo proveniente da biomasse, ricavato tramite fermentazione degli zuccheri (18).

Per quanto riguarda la sintesi del PPT, essa risulta essere simile a quella del PET. In questo caso, la sintesi avviene a partire da PD e DMT, catalizzata da alcossido di titanio. Come nel caso del PET, la quantità di glicole utilizzata è in eccesso, in particolare il rapporto tra DMT e 1,3-propandiolo risulta essere 1:4.

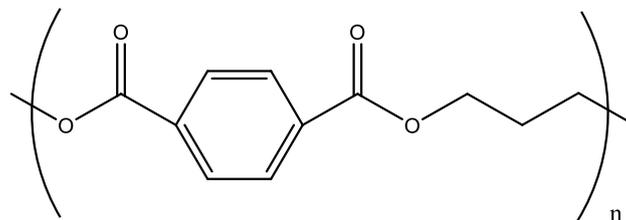


Figura 1.32 Struttura chimica del PPT

Dalla sintesi si ottiene un materiale semicristallino ($T_g = 50^\circ C$ e $T_m = 230^\circ C$).

1.2.3.3: PBT

Il PBT (Figura 1.33) presenta alta resistenza agli agenti chimici, stabilità dimensionale, buona durezza e lucentezza superficiale. Trova impiego soprattutto nel campo dello stampaggio di precisione per oggetti di uso domestico, elettronico e parti dell'automobili.

Come per il PET e il PPT, anche nel caso del PBT la reazione di polimerizzazione avviene in fuso, in due stadi e ad alta temperatura. Come reagenti vengono impiegati sia il DMT, che il

TFA, insieme all'1,4-butandiolo (BD). L'ambiente acido favorisce la produzione di tetraidrofurano (THF), il quale costituisce uno dei problemi nella produzione di PBT. Per questo motivo si preferisce usare il DMT. Come catalizzatori vengono utilizzati gli alcossidi di titanio, in particolare il $Ti(OBu)_4$ e il $Ti(OPr)_4$.

Come già accennato, il processo di polimerizzazione è simile a quello del PET; il primo stadio viene condotto a pressione atmosferica a 150-220°C, fino a che circa il 90% della quantità teorica di metanolo viene distillata. Nella seconda fase, la pressione viene ridotta a 0.1-0.5 mbar, e la temperatura portata a 250°C, in modo da eliminare il BD in eccesso e favorire le reazioni di accrescimento molecolare.

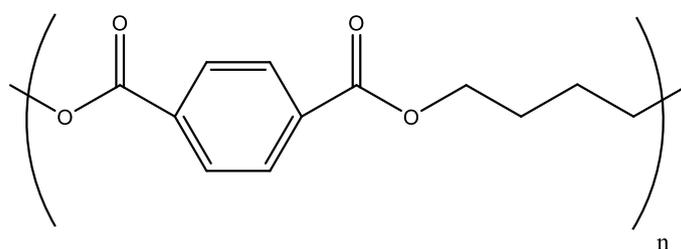


Figura 1.33 Struttura chimica del PBT

Il prodotto ottenuto è un materiale semicristallino, con una temperatura di transizione vetrosa di 40 °C e una temperatura di fusione di 224 °C.

1.2.4: DEGRADAZIONE DEI POLIESTERI A BASE DI ACIDO TEREFTALICO

Esistono diversi meccanismi che portano alla degradazione dei poliesteri a base di acido tereftalico. Uno dei più comuni è quello che avviene attraverso processo di idrolisi, caratteristico delle macromolecole contenenti legami esterei. Nel caso però di poliesteri aromatici tutto ciò avviene molto lentamente a causa della presenza degli anelli aromatici.

Vi è poi la degradazione termica, accompagnata in alcuni casi dall'ossidazione, presente in varie fasi della produzione del prodotto polimerico, a partire dalla reazione di policondensazione in cui vengono utilizzate alte temperature fino al processo di lavorazione.

La fotodegradazione costituisce un ulteriore modo che porta alla rottura dei legami C-C e O-H con conseguente calo del peso molecolare. Per evitarla, vengono utilizzati degli additivi, come ad esempio gli idrossibenzotriazoli.

1.2.5: POLIESTERI *BIOBASED* DA ACIDO 2,5-FURANDICARBOSSILICO (FDCA)

I polimeri *biobased* stanno acquisendo sempre più importanza sia dal punto di vista accademico che industriale. La ricerca si propone di favorire lo sviluppo di polimeri provenienti da fonti rinnovabili, diminuendo il consumo di materie prime fossili utilizzate per la produzione di plastiche tradizionali.

Di particolare interesse per la famiglia dei polimeri *biobased* sono le macromolecole contenenti furan-eterocicli, provenienti dalle molecole di furfurale (F) e idrossimetile furfurale (HMF), entrambi ottenibili da fonti saccaridiche.

Queste molecole, a loro volta, possono essere convertite in composti molecolari *biobased* che presentano proprietà simili a quelle dei comuni materiali provenienti da fonte fossile e dunque si candidano come possibili sostituti (19).

L'FDCA è una delle molecole ottenute dall'5-idrossimetilfurfurale, HMF. Partendo dal FDCA sono stati sintetizzati una serie di poli(alchileni 2,5-furan dicarbossilati) con diversi dioli, che includono l'etilen glicole, l'1,3-propandiolo, l'1,4-butandiolo (20), (21), (22), (23), anche questi ultimi ottenibili da fonti rinnovabili. Ad esempio, l'1,4-butandiolo, può essere sintetizzato tramite una piattaforma biotecnologica capace, a partire dagli zuccheri e mediante l'utilizzo di batteri di tipo *Escherichia coli* ingegnerizzati, di trasformare il butano in bio-butandiolo (24).

Per quanto riguarda l'1,3-propandiolo, anch'esso può essere prodotto da biomasse, tramite un processo di fermentazione del glicerolo (Figura 1.34) (25).

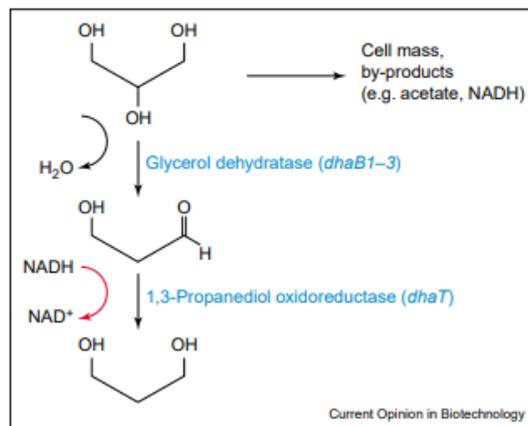


Figura 1.34 Produzione di 1,3-propandiolo da organismi naturali

L'acido furandicarbossilico (FDCA) viene prodotto da fonti rinnovabili in vari modi; una via consiste nella disidratazione del fruttosio in HMF, precursore di molti prodotti chimici (Figura 1.35) e successiva ossidazione al rispettivo acido (FDCA) (26).

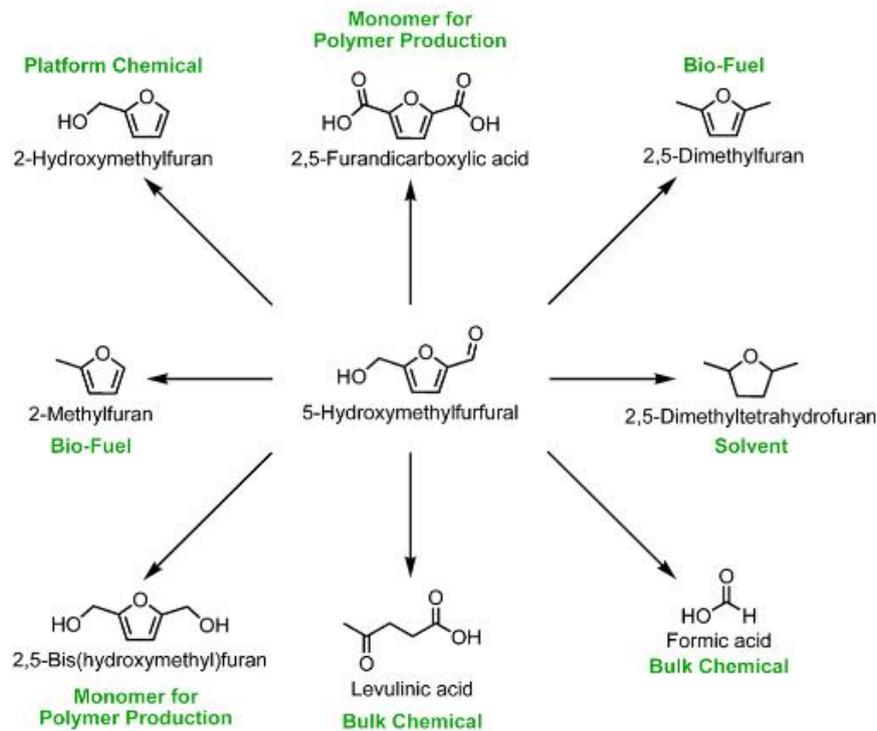


Figura 1.35 Possibili prodotti ottenibili dal 5-idrossimetilfurfurale

I poliesteri prodotti a partire dal FDCA con diversi dioli, vengono utilizzati come film, fibre, bottiglie, articoli da termoformatura. Vengono proposti come alternativa ai materiali tradizionali tereftalici, come ad esempio il PET, PPT e PBT. (27)

1.2.5.1: PEF

Il poli(etilene furanoato) (PEF) rappresenta il poliestere furanico *biobased* di maggiore successo (Figura 1.36).

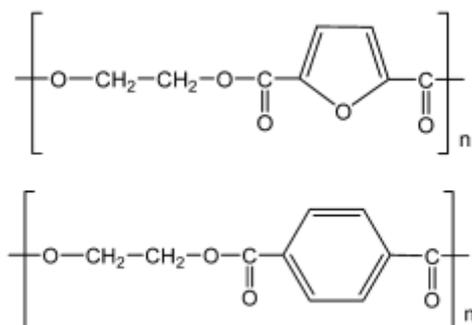


Figura 1.36 Partendo dall'alto, struttura chimica del PEF e del PET

La sintesi del polimero avviene in due fasi:

- reazione di transesterificazione tra 2,5-dimetilfurandicarbossilato (DMFD) ed etilen glicole in rapporto 1:2 con 400 ppm di catalizzatore TBT. La reazione viene condotta sotto flusso di azoto ad una temperatura iniziale di 160 °C, che viene poi aumentata fino a 190°C. Il metanolo liberato durante la reazione viene rimosso per distillazione e raccolto in una trappola;
- reazione di policondensazione, durante la quale viene abbassata gradualmente la pressione fino a 5,0 Pa per rimuovere l'eccesso di diolo e favorire in questo modo la reazione di polimerizzazione. La temperatura viene aumentata gradualmente fino a 230 °C e mantenuta a questa temperatura per 2 ore. Terminata la reazione di policondensazione, si procede con un lavaggio con metanolo freddo (28).

Le proprietà del polimero finale varieranno molto in base al peso molecolare ottenuto. Per questo motivo in alcuni casi, dopo aver effettuato i due step di sintesi elencati precedentemente, si procede ad una fase chiamata “*solid state policondensation*”; in questa fase viene condotta una policondensazione allo stato solido, ad una temperatura di 195°C sotto alto vuoto (0,01 mBar) per 24/48 h (28).

Nel caso di pesi molecolari del PEF simili a quelli del PET, è possibile effettuare un confronto sulle proprietà dei due polimeri.

In particolare, è possibile osservare che il PEF e il PET hanno moduli elastici confrontabili, intorno a 2 GPa. Per quanto riguarda invece il carico di rottura, il PEF cede a 35 MPa mentre il PET a 45 MPa (29).

Il PEF mostra proprietà molto interessanti per applicazioni nel campo del packaging: rispetto al PET, il derivato furanico mostra proprietà termiche migliori sia per quanto riguarda la sua

lavorabilità, in quanto presenta temperature di fusione più basse, che in termini di stabilità strutturale alle alte temperature grazie alla più elevata temperatura di transizione vetrosa (30). Di seguito sono riportati i valori di alcune proprietà del PEF e del PET (Tabella 1.2 e Tabella 1.3) (27).

	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{degr} (°C)
PEF	87	215	438
PET	80	245	456

Tabella 1.2 Confronto proprietà termiche del PEF e PET

Inoltre il PEF mostra delle ottime proprietà barriera, migliori del PET sia per l'ossigeno che per l'anidride carbonica (31) (Tabella 1.3). Questo può essere ricondotto in parte alla riduzione del "ring flipping" (32) rispetto al PET. Inoltre, nel PEF si instaurano delle interazioni intercatena fra gli idrogeni furanici e gli ossigeni del gruppo estereo di un'altra catena macromolecolare, favorendo un migliore impaccamento, responsabile della minore diffusione del gas.

La capacità di realizzare fibre e flaconi con il PEF, rende quest'ultimo un buon candidato per sostituire il PET (33) (34).

Gas	Metodo	PEF	PET
CO ₂	MOCON Permatran	4,449	10,154
O ₂	MOCON Oxtran	0,095	0,891

Tabella 1.3 Confronto permeabilità PET e PEF (cc*mL/(100 inch² *day) misurati a 23°C e 50 % di umidità relativa.

1.2.5.2: PPF

La procedura per la sintesi del poli(propilene 2,5-furanoato) (PPF), Figura 1.37, è simile a quella utilizzata per il PEF. L'unico elemento che varia è legato alla natura del glicole di partenza, che in questo caso è l'1,3-propandiolo. Per quanto riguarda le quantità di reagenti, il glicole viene aggiunto in eccesso rispetto al diacido, con un rapporto di FDCA e 1,3-propandiolo di 1:7 (35).

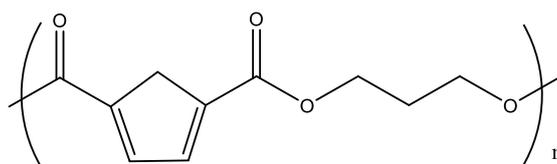


Figura 1.37 Struttura chimica del PPF

Il PPF è stato messo a confronto con il PPT: osservando in particolare le proprietà termiche dei due polimeri, riportate in Tabella 1.4, è possibile notare che le temperature di transizione vetrosa risultano essere molto simili, mentre per quanto riguarda le temperature di fusione, nel caso del PPT si osserva una T_m maggiore di 50°C rispetto al PPF (36).

	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)
PPF	40	171
PPT	48	220

Tabella 1.4. Confronto proprietà termiche del PPF con il PPT

Le prove meccaniche eseguite sui due omopolimeri mostrano come il PPF risulti un materiale molto più rigido del PPT. Questo è in linea anche con il minore allungamento a rottura del PPF (Tabella 1.5). (37).

	Modulo elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ε (%)
PPF	1550	68,2	46
PPT	28	36	850

Tabella 1.5 Confronto fra proprietà meccaniche di PPF e PPT

Relativamente alla permeabilità ai gas, il PPF risulta migliore sia del PET che del PEF. Esso presenta infatti valori di OTR 50 RH (*Oxygen Transmission Rate* in condizioni di umidità relativa del 50%) di $0,0472 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e di OTR 90 RH (*Oxygen Transmission Rate* in condizioni di umidità relativa del 90%) di $0,0458 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$; per il PEF si registra un valore di OTR 50 RH di $0,0702 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, mentre per il PET di $0,748 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Tali differenze sono dovute alla presenza di un gruppo $-\text{CH}_2-$ in più

nella catena alifatica, rispetto al PEF, e alla maggiore rigidità dell'unità furanica rispetto a quella tereftalica, fattori che determinano una minore diffusività dell'ossigeno. Per quanto riguarda invece la permeabilità al vapore acqueo, per il PPF si registra un valore di WTR (*Water Vapour Transmission Rate*) di $0,762 \text{ g mm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, minore del PET, per cui si ottiene un valore di $1.6 \text{ g mm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Tale riduzione di permeabilità è dovuta alla maggior polarità dell'unità furanica, dovuta a sua volta alla presenza dell'atomo di ossigeno (38).

1.2.5.3: PBF

La sintesi del poli(butilene- 2,5-furandicarbossilato) segue una procedura analoga a quella utilizzata per gli altri poliesteri furanici elencati precedentemente. In questo caso i reagenti sono l'acido 2,5-furandicarbossilico e l'1,4-butandiolo (Figura 1.38).

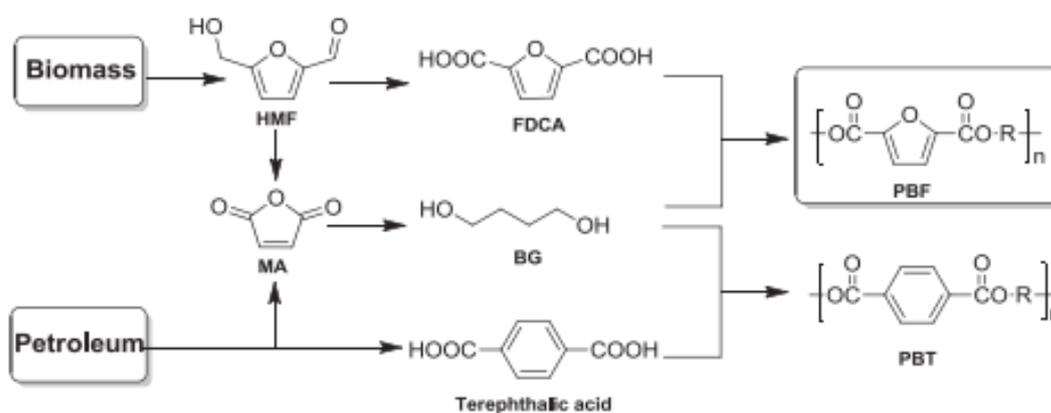


Figura 1.38 Reagenti di partenza per la produzione di PBF e PBT

Uno dei problemi legato alla produzione di PBF è la colorazione assunta al termine della sintesi: per ridurre questo effetto si preferisce sostituire l'acido 2,5-furandicarbossilico con il corrispondente estere, purificato mediante ricristallizzazione.

Le proprietà termiche e meccaniche del PBF dipendono molto dal peso molecolare: passando da M_w pari a 16000 Da a 27000 Da, si ha il passaggio da un polimero fragile ad un materiale duttile. Superando i 38000 Da, l'elongazione a rottura aumenta fino al 1000% e il modulo di Young rimane sopra a 900 MPa (39).

Per questo motivo sono state testate varie modalità di sintesi del PBF, con lo scopo di ottenere PM più elevati possibile (Tabella 1.6) (23) (39) (40).

Monomeri	Acido/glicole	Cat.	I fase	II fase	Purif	Mn
BG, FDCA	1:5	Ti(n-ButO) ₄	6 h a 160°C flusso di azoto	- 2h a 200 °C sotto vuoto - distillazione azeotropica con 1,2 dicloro benzene per eliminare BG	SI	26300
BG, FDCA	1:3	Ti(OiPr) ₄	- 2h a 150 °C - 12 h a 175°C - 4 h a 200°C flusso di azoto	- 8 h a 200°C sotto vuoto (0,1 mm Hg)	NO	23200
BG, DMFD	1:2,2	Ti(n-ButO) ₄	- 2h a 160 °C - 2 h a 170 °C - 2 h a 180° C Flusso di argon	- 1 h a 220 °C - 2 h a 235 °C - 2 h a 250 °C Sotto vuoto (5 Pa)	SI	24000

Tabella 1.6 Varie strategie di sintesi del PBF

Nel gruppo di ricerca in cui è stato svolto il lavoro di Tesi, è stato messo a punto un metodo di sintesi *one-pot* nel quale l'acido furandicarbossilico è stato direttamente esterificato con il glicole butilenico aggiunto in forte eccesso (700%). La reazione è catalizzata da Ti(OBut)₄ (8 g/Kg polimero) e Ti(O-i-Pr)₄ (12 g/Kg di polimero). Questa metodologia ha permesso di evitare sia l'esterificazione che la purificazione del monomero iniziale (36).

Per quanto riguarda le proprietà termiche e meccaniche del PBF e PBT con pesi molecolari (M_n di 24000 Da per il PBF e $17000 < M_n < 40000$ Da per il PBT) e valori di cristallinità comparabili (39), non si osservano notevoli differenze.

	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{degr} (°C)
PBF	39	172	428
PBT	40	224	442

Tabella 1.7 Confronto proprietà termiche del PBF e PBT

Dalla Tabella 1.7 è possibile notare simili T_g e T_{degr} dei due materiali polimerici, mentre per quanto riguarda la T_m , il PBT presenta un valore più elevato rispetto al PBF

	Modulo Elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ϵ (MPa)
PBF	1091 \pm 45	36 \pm 2	284 \pm 93
PBT	950 \pm 104	38 \pm 3	271 \pm 71

Tabella 1.8 Confronto proprietà meccaniche del PBF e PBT

Come si può notare dalla Tabella 1.8, la sostituzione dell'anello tereftalico con l'anello furanico non influisce sulle proprietà meccaniche dei polimeri, lasciando i valori invariati.

Di notevole importanza sono i valori di permeabilità ai gas O_2 , CO_2 del PBF, i quali risultano essere più bassi rispetto ai tradizionali polimeri e per questo motivo può essere un buon candidato per l'utilizzo nel settore del food packaging, vista anche la sua natura *biobased* (41).

Nonostante le eccellenti performance meccaniche e barriera, anche il PBF presenta dei limiti dovuti alla scarsa biodegradabilità, un aspetto che rende il materiale non idoneo per applicazioni con breve ciclo vita.

1.3: PACKAGING

Il settore del packaging ricopre un ruolo fondamentale nella qualità finale del prodotto, provvedendo alla protezione del prodotto dall'ambiente esterno. In particolare, è molto importante la proprietà barriera, essenziale per non permettere il passaggio di gas come ossigeno, anidride carbonica, i quali andrebbero a favorire la degradazione del prodotto.

L'imballaggio viene utilizzato principalmente per tre motivi (42):

- contenere il prodotto;
- proteggere il prodotto da contaminazioni esterne, come ad esempio gas (O_2 , CO_2), raggi solari;
- facilitare il trasporto dei prodotti.

I primi imballaggi utilizzati dall'uomo furono di origine naturale, come ad esempio foglie, legno, pelli di animali. Con l'avvento della Rivoluzione Industriale, si verificò lo sviluppo di

nuovi materiali per la conservazione del cibo, come ad esempio le lattine di metallo, carta, utilizzata a partire dal 1800 per fabbricare cartoni pieghevoli, e vetro.

Al termine della Seconda Guerra Mondiale, crebbe molto l'attenzione per la qualità del cibo. In questo periodo molti materiali, tra i quali le materie plastiche sviluppate inizialmente per applicazioni belliche, hanno subito una forte crescita.

Il polietilene, in particolare LDPE, fu il primo materiale plastico ad essere utilizzato per la conservazione degli alimenti. Nel 1966, il 25 % del pane venduto veniva consegnato all'interno di sacchetti di LDPE (43).

Oltre all'LDPE, i principali materiali plastici utilizzati ancora oggi nel campo del packaging sono: HDPE, PS, PET, PVC.

Packaging flessibile

Il *packaging* flessibile rappresenta un settore in continua espansione e crescente interesse a livello industriale: solo nel 2017, il volume totale del mercato del *packaging* è stato pari a circa 3500 miliardi di unità vendute (Figura 1.39), di cui il 67% è costituito da plastiche, sia rigide (28%), ma per la maggior parte flessibili (39%). Inoltre, tale volume è previsto in aumento dell'11% entro il 2021.

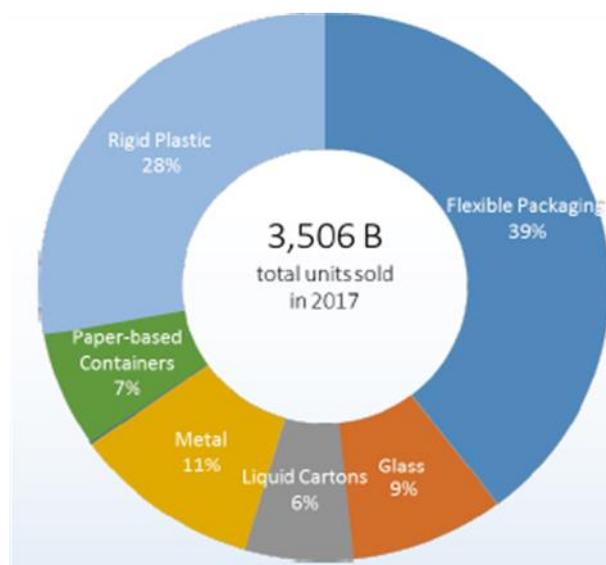


Figura 1.39 Quantità totale di confezioni, divise per categoria di materiale

L'utilizzo del *packaging* flessibile offre numerosi vantaggi rispetto agli altri formati riportati nella Figura 1.39 :

- utilizzo di meno energia per la produzione;
- minori costi di trasporto;
- meno rifiuti d’imballaggio;
- ottime proprietà barriera, mantenendo i prodotti freschi più a lungo con una conseguente riduzione degli sprechi;
- facilità di stampaggio;

Secondo alcuni dati riportati dalla *Flexible Packaging Europe*, se tutti se tutti gli imballaggi sul mercato fossero sostituiti con *packaging* flessibile, caratterizzato da una minore densità rispetto a quello rigido, e di conseguenza anche minore peso, si avrebbe una riduzione di circa 26 milioni di tonnellate all’anno di rifiuti, oltre che una riduzione del 77% del totale riciclato o accumulato in discarica.

Tra i settori in cui il *packaging* flessibile trova maggiore applicazione, figurano in primo luogo il mercato dell’alimentazione, con oltre 20000 Kton ogni anno (quasi l’80% del totale), seguito da quello delle bevande, del cibo per gli animali, della cosmetica e della farmaceutica e infine quello del tabacco (Figura 1.40), valori previsti in ulteriore aumento nei prossimi anni (44).

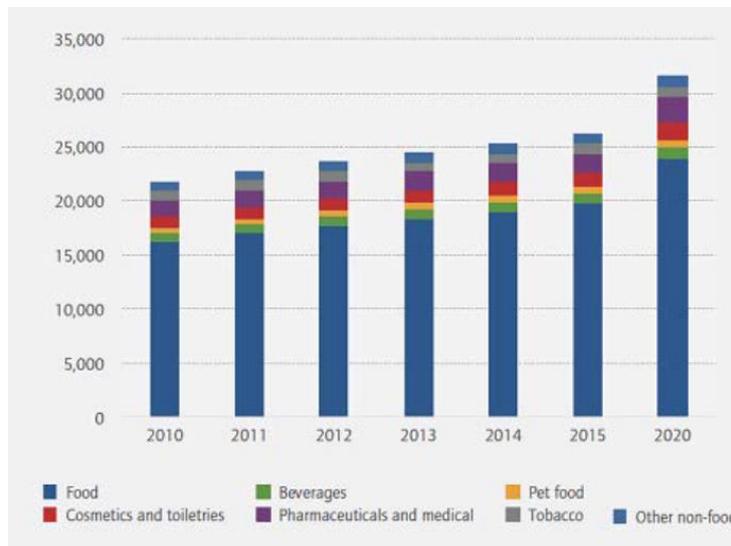


Figura 1.40 Consumo di *packaging* flessibile diviso per settore di impiego, e stima futura

I principali problemi legati all’utilizzo di questi materiali sono legati alla difficoltà, sia dal punto di vista meccanico che economico, nel trovare processi di riciclo idonei post consumo.

I materiali impiegati nel *packaging* flessibile sono nella maggior parte dei casi multistrati e nel caso di utilizzo nel settore alimentare, potrebbero presentare contaminazioni da cibo. Questi fattori non permettono un adeguato riciclo, favorendo invece l’utilizzo della discarica.

Acquisisce quindi sempre più importanza lo studio di sistemi in grado di andare incontro a biodegradazione e o compostaggio.

1.3.1: PACKAGING ALIMENTARE E PROPRIETÀ BARRIERA

Gli obiettivi del packaging alimentare sono quelli di mantenere la sicurezza alimentare del prodotto, soddisfare i desideri del consumatore e minimizzare l'impatto ambientale.

Per quanto riguarda il primo punto, lo scopo di un imballaggio alimentare è quello di possedere ottime proprietà barriera nei confronti dei gas presenti in atmosfera, mantenendo in questo modo alta la qualità del prodotto stesso.

Generalmente le plastiche sono relativamente permeabili a piccole molecole, come acqua, liquidi organici o gas (45).

I principali studi sulle proprietà barriera dei materiali polimerici per il *packaging* si focalizzano su vapore acqueo e ossigeno, il cui trasferimento, verso l'interno o verso l'esterno, potrebbe intaccare la qualità degli alimenti. Attualmente si pone l'attenzione anche verso il trasferimento di CO₂, gas in grado di ritardare il processo di deterioramento dei prodotti alimentari.

Alla base dei fenomeni di trasporto vi è il modello *solution-diffusion* di Graham, schematizzato in Figura 1.41. Esso descrive il fenomeno di permeazione del gas attraverso un materiale in tre fasi:

- adsorbimento del gas da parte della superficie della membrana esposta alla maggiore concentrazione del gas stesso;
- diffusione del gas attraverso la membrana, dovuta al gradiente di pressione;
- desorbimento del gas dalla parte opposta della membrana.

Il flusso di permeante attraverso la membrana, J , è legato alla differenza di pressione dal coefficiente di permeabilità, P , secondo la relazione:

$$J = P \frac{\Delta P}{l}$$

dove l è lo spessore della membrana e ΔP è la differenza di pressione.

La permeazione delle molecole dipende dalla velocità con cui esse diffondono nella membrana e dall'affinità termodinamica tra polimero e penetrante; è possibile esprimere questi parametri mediante il coefficiente di diffusione D , un indice di quanto il penetrante disciolto è in grado di muoversi tra le catene polimeriche, ed il coefficiente di solubilizzazione S , che indica l'affinità tra polimero e penetrante:

$$D = \frac{A}{t}$$

$$S = \frac{Q}{V\Delta P}$$

dove A è l'area della membrana, t il tempo, Q la quantità di gas e V il volume del polimero.

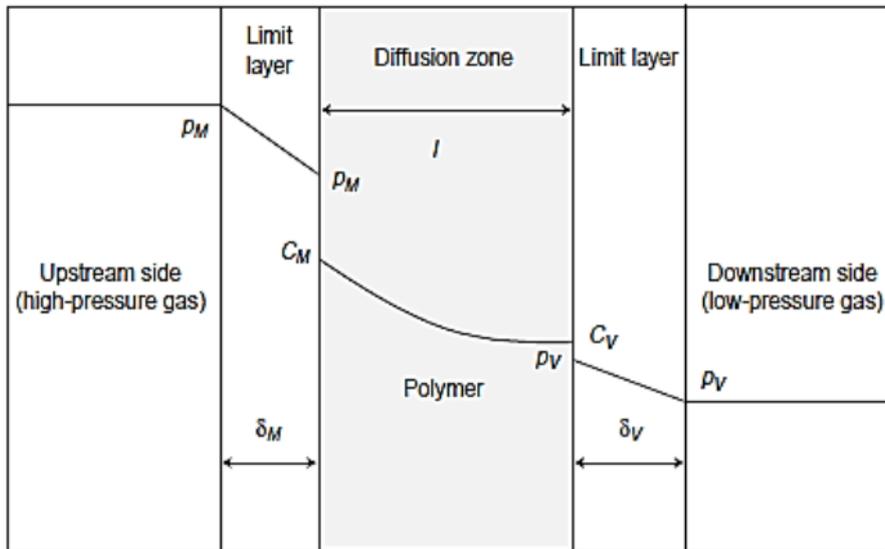


Figura 1.41 Modello solution-diffusion

Le prove di permeabilità allo stato stazionario non permettono di calcolare sia D che S, rendendo così necessario riferirsi al metodo *time-lag*, secondo cui il quantitativo di gas, Q, che attraversa la membrana nel tempo t, è dato dallo sviluppo in serie che approssima l'integrazione della seconda legge di Fick:

$$\frac{Q(t)}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right)$$

dove C₁ è la concentrazione di penetrante all'esterno del film.

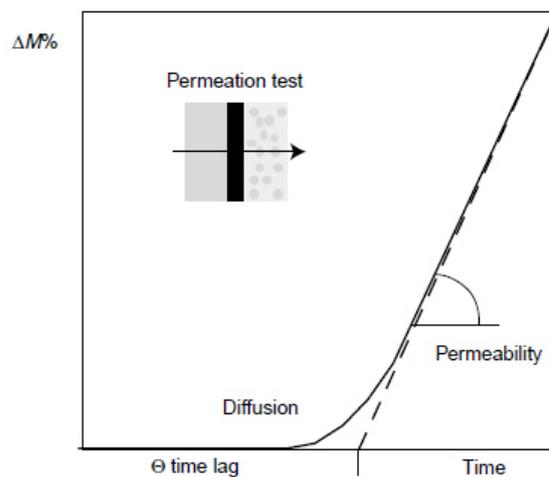


Figura 1.42 Modello time-lag

Riportando in grafico la quantità di penetrante in funzione del tempo si ottiene una curva di permeabilità (Figura 1.42), in cui si distinguono due zone: lo stato transitorio iniziale, caratterizzato da un continuo aumento di pendenza, ed il tratto rettilineo di regime, in cui viene raggiunto lo stato stazionario.

Al raggiungimento dello stato stazionario il termine esponenziale diventa trascurabile e l'equazione assume la forma:

$$Q(t) = \frac{D C}{l} (t - \text{time lag})$$

Il *time-lag* è un valore dipendente dal coefficiente di diffusione e può essere calcolato trovando l'intercetta, sull'asse delle ascisse, della retta relativa allo stato stazionario, secondo la relazione:

$$\tau = \frac{l^2}{6D}$$

In condizioni di stato stazionario è dunque possibile definire il coefficiente di diffusione D, per poi risalire al valore del coefficiente di solubilità S, dato dal rapporto tra la costante di permeabilità P del polimero ed il coefficiente di diffusione D.

Per polimeri gommosi risulta:

$$P = D \cdot S$$

mentre per polimeri semi-cristallini o vetrosi risulta più complesso esplicitare la dipendenza del coefficiente di permeabilità da tali grandezze.

Parametri che influenzano le proprietà barriera

Le proprietà barriera dei polimeri possono essere influenzate da diversi fattori, come il coefficiente di solubilità (S) e il coefficiente di diffusione (D). In particolare, il coefficiente di solubilità (S), dipende dall'interazione polimero-penetrante, dalla condensabilità della molecola permeante e dalla densità di energia coesiva del polimero; il coefficiente di diffusione (D) è influenzato, invece, dalla dimensione delle molecole permeanti, dal grado di cristallinità, dal volume libero e dalle rigidità delle catene polimeriche.

Cristallinità

Le zone cristalline, più dense, compatte e ordinate rispetto a quelle amorfe, costituiscono un ostacolo all'adsorbimento del penetrante riducendone la solubilità. Inoltre, i cristalli costituiscono una barriera alla diffusione, determinando un aumento della lunghezza del percorso del permeante (46) Dimensione, forma e orientazione dei cristalli sono fattori rilevanti

nella diffusione dei gas. L'effetto della cristallinità sulla diffusione può essere descritto mediante la seguente equazione (47):

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta}$$

dove D_a è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo, β è il fattore di immobilizzazione della catena, τ è l'impedenza geometrica, un valore legato al percorso che il penetrante deve effettuare attraverso le regioni amorse non potendo penetrare in quelle cristalline. È τ ad essere influenzato dal contenuto cristallino, dalla dimensione, dalla forma e dall'orientazione dei cristalli. I cristalli possono inoltre limitare la mobilità delle catene agendo da vincoli fisici (*physical crosslinks*): tale possibilità è contemplata all'interno del fattore β . L'effetto di reticolante fisico è più marcato in polimeri gommosi piuttosto che nei polimeri vetrosi. Infine, nei polimeri semicristallini, la solubilità del permeante viene descritta tramite un modello a 2 fasi, che tiene conto sia della porzione amorfa sia di quella cristallina, secondo l'equazione:

$$S = S_a \cdot \phi_a$$

dove S_a è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorse del polimero e ϕ_a è la frazione di volume della fase amorfa. Tale modello risulta valido ipotizzando che la solubilità nelle regioni cristalline sia nulla e che la presenza di cristalli non modifichi il coefficiente di solubilità della fase amorfa.

Per i polimeri che mostrano elevate proprietà barriera, l'ipotesi di solubilità nulla nei domini cristallini è generalmente veritiera, mentre quella secondo cui la solubilità della fase amorfa sia indipendente dal contenuto cristallino non sempre lo è. Risulta dunque necessario introdurre una nuova relazione, che tenga conto dell'effetto della cristallinità sulla permeabilità di stato stazionario:

$$P = (S_a \cdot \phi_a) \left(\frac{D_a}{\tau\beta} \right)$$

Orientazione delle catene

L'orientazione delle catene permette di migliorare le proprietà meccaniche e barriera di un polimero. Essa viene effettuata mediante stiramento meccanico, applicato a una temperatura leggermente inferiore a quella di fusione del polimero e mantenendo la forma desiderata fino al completo raffreddamento. I cristalli polimerici, orientandosi in strutture lamellari, determinano un aumento della tortuosità del percorso del penetrante, diminuendo così la diffusività.

Volume libero

Nei materiali polimerici la frazione di volume libero (FFV) è la porzione di spazio non occupata da atomi e disponibile per i movimenti delle macromolecole. Maggiori percentuali di volume libero, determinano velocità di diffusione del permeante più alte.

È possibile modificare il volume libero nei polimeri vetrosi mediante raffreddamento veloce per aumentarlo o raffreddamento lento per ridurlo.

Infine, l'introduzione di gruppi polari con bassi volumi specifici può favorire le interazioni fra le catene, riducendo il volume libero (48).

Transizione vetrosa

La transizione vetrosa, T_g , è uno dei parametri che incide maggiormente sulla mobilità delle catene e quindi sulla quantità di volume libero. L'aumento di volume libero durante il passaggio da stato vetroso a stato gommoso, infatti, consente una maggiore mobilità di catena, favorendo così la permeabilità.

La natura dei moti molecolari che controllano la diffusione del penetrante è però complessa, e ad oggi non si è ancora in grado di fornire correlazioni predittive tra la T_g , i rilassamenti allo stato gommoso e la diffusività del permeante.

Densità di energia coesiva del polimero (CED)

La densità di energia di coesione (CED) è un parametro legato alla frazione di volume libero che caratterizza la forza di interazione tra le catene, e viene espressa come radice quadrata della solubilità. È possibile favorire un aumento del CED, e quindi una diminuzione del volume libero, introducendo dei gruppi polari nella catena, che intensificano le interazioni intercatena.

1.3.1.1: IMPATTO AMBIENTALE DEL PACKAGING ALIMENTARE

Parlando di impatto ambientale delle materie plastiche utilizzate nel packaging, bisogna valutare sia gli aspetti positivi che negativi: nella prima categoria rientra la riduzione dello spreco del cibo che si è verificata in seguito allo sviluppo del settore degli imballaggi, estendendo in questo modo la durata della conservazione degli alimenti.

Considerando invece il lato negativo, il tempo di vita di una plastica in questo campo è molto breve e questo porta ad una produzione molto elevata di rifiuti plastici. Questo fattore ha portato quindi a dare molta importanza al *life cycle design* (LCD) (49).

Il design del prodotto è diventato infatti uno dei settori più importanti per la sostenibilità globale. Esso comprende le prime fasi di progettazione, come ad esempio la scelta del materiale, il metodo di produzione, trasporto, distribuzione e le fasi finali, che interessano lo smaltimento dell'oggetto (50).

Una soluzione all'impatto ambientale è data dalla sintesi e utilizzo di materiali biodegradabili, tra i quali i più importanti sono:

- polimeri termoplastici a base di amido, i quali possono essere usati sia come film che come contenitori rigidi. Un problema legato a questa categoria è l'idrofilicità che non rende possibile l'utilizzo in ambienti troppo umidi;
- polimeri provenienti dalla cellulosa, in particolare derivati, come ad esempio l'acetato di cellulosa, utilizzato per l'imballaggio di prodotti freschi. Le scarse proprietà barriera ai gas e l'idrolisi in presenza di umidità rappresentano un limite per la diffusione di queste materie plastiche;
- acido polilattico (PLA), di cui il 70 % viene utilizzato nel settore alimenti grazie alla sua facile lavorabilità e buone proprietà meccaniche, paragonabili a quelle del PET;
- poliidrossialcanoati (PHA), poliesteri ottenuti per fermentazione batterica di zuccheri e lipidi. Un esempio è il poliidrossobutirrato (PHB), polimero simile al polipropilene (PP) sia per le proprietà termiche che per quelle meccaniche (51).



Figura 1.43 Bottiglie in PLA

Tutti i polimeri usati nel campo alimentare devono essere approvati dalla *Food and Drug Administration*, FDA.

L'utilizzo di polimeri *biobased* e biodegradabili/compostabili, come già accennato nei capitoli precedenti, rappresenta un argomento di ricerca di notevole importanza per i seguenti motivi:

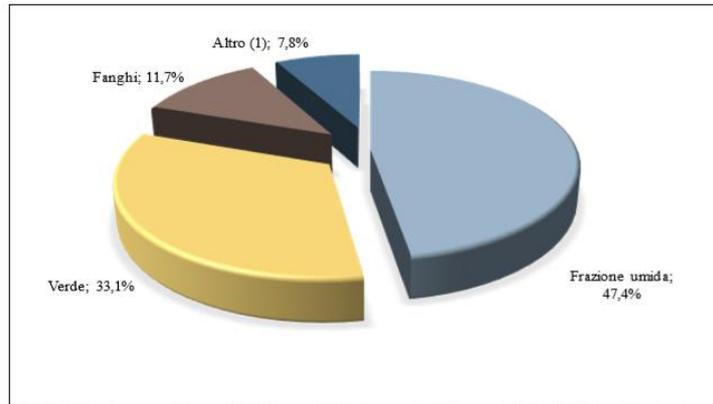
- hanno origine da fonti rinnovabili;

- non necessitano di discariche o incenerimento per il loro smaltimento, bensì possono essere smaltiti tramite impianto di compostaggio, come previsto dalla direttiva UE 2018/851;
- il compostaggio risulta essere il modo migliore per lo smaltimento di materiali che sono stati a contatto con materiale organico, come il cibo. Un eventuale smaltimento tramite riciclo comporta ingenti costi dovuti alle operazioni di lavaggio, controllo sterilità per un nuovo utilizzo.

Nonostante il forte aumento della produzione di bioplastiche in quest'ultimi anni, rimangono ancora troppo alti i prezzi dei biopolimeri rispetto a quello delle plastiche tradizionali, a causa delle linee di produzione ancora troppo costose e di alcune proprietà che devono essere migliorate, affinché il nuovo materiale possa trovare applicazione in alcuni settori specifici, come ad esempio quello biomedicale o ingegneristico, sostituendo i polimeri di origini fossili (13).

1.4: COMPOSTAGGIO

Il compostaggio consiste nella stabilizzazione biologica in fase solida, di scarti, residui e rifiuti organici fermentescibili in condizioni aerobiche. Il processo trasforma il substrato di partenza in un prodotto stabile, simile all'humus, chiamato compost. Nell'ambito delle biotecnologie ambientali, il compostaggio sta ad indicare un processo bio-ossidativo aerobico, esotermico, promosso da microorganismi presenti nella matrice nella quale viene deposto il substrato (52). In Italia, in particolare dal 2016 al 2017, si è registrato un aumento del numero di impianti, passando da 274 a 285 impianti operativi, localizzati per il 62,5% al Nord, 15% al Centro e 22,5% al Sud, con un trattamento totale dei rifiuti nel 2017 pari ad oltre 4 milioni di tonnellate. Per quanto riguarda la composizione percentuale delle diverse matrici arrivate al trattamento, nel 2017 (Figura 1.44), il 47,4% (1,9 milioni di tonnellate) deriva dalla frazione umida, il 33,1% (1,3 milioni di tonnellate) dal verde, l'11,7% (474 mila tonnellate) dai fanghi e il 7,8% (317 mila tonnellate) da rifiuti provenienti dall'industria agro alimentare, rifiuti dei mercati e quelli derivanti dal trattamento aerobico e anaerobico (53).



(1) Rifiuti di carta, cartone, legno, rifiuti dei mercati, rifiuti provenienti da comparti industriali (agroalimentare, tessile, carta, legno), rifiuti da trattamento aerobico e anaerobico dei rifiuti.
Fonte: ISPRA

Figura 1.44 Composizione percentuale delle matrici arrivate a compostaggio nel 2017

La normativa di riferimento per il compostaggio e più in generale per il trattamento dei rifiuti in ambito europeo è la Direttiva (UE) 2018/851, nella quale viene introdotto un approccio che va a considerare l'intero ciclo di vita del materiale (54).

Al livello Nazionale invece, sempre per le norme in materia ambientale, si fa riferimento al Decreto legislativo 152/06, aggiornato con il D.lgs. 4/08 (55).

1.4.1: PROCESSO DI COMPOSTAGGIO

Il processo di compostaggio si divide principalmente in tre fasi:

- preparazione della miscela;
- bioossidazione;
- maturazione.

Per la preparazione della miscela sono fondamentali la scelta dei materiali e le modalità di miscelazione, al fine di ottenere una massa omogenea che permetta la penetrazione dell'aria, non favorendo in questo modo possibili processi anaerobici, i quali andrebbero a produrre dei cattivi odori. Un altro punto molto importante è il rapporto carbonio/azoto che non deve essere troppo elevato, in quanto il processo di compostaggio ne risentirebbe a causa di una carenza di nutrienti necessari per la crescita della popolazione microbica. Allo stesso tempo un rapporto troppo basso provocherebbe un eccessivo rilascio di ammoniaca. Un ulteriore fattore importante in questa fase, è legato alla necessità di avere un manufatto composto in buona parte da un materiale facilmente degradabile, il quale costituisce il substrato attaccato dai primi organismi, insieme ad un alto tenore di lignina e cellulosa che facilitano l'umidificazione.

Spesso in questa fase è necessaria una triturazione, in modo da ridurre il volume del materiale da sottoporre al processo e incrementare la superficie di attività a disposizione dei microrganismi.

La fase successiva è quella della bioossidazione, nella quale la frazione organica più facilmente attaccabile (es: zuccheri) subisce un attacco microbico, con un consumo di ossigeno e liberazione di anidride carbonica. Nella fase iniziale, definita termofila, si verifica un incremento della temperatura fino a 55-60°C. Grazie al raggiungimento di tale livello termico si verificano due effetti:

- eliminazione di germi patogeni;
- diminuzione della carica microbica grazie all'auto sterilizzazione operata dall'elevata temperatura.

Nell'ultima fase, definita di maturazione, la decomposizione continua con processi molto più lenti a spese di molecole più complesse. In questo step, la temperatura scende al di sotto dei 45°C, favorendo la ricolonizzazione delle superfici esterne del cumulo da parte di batteri e funghi. Per la fase di maturazione è fondamentale la presenza di lignina e cellulosa, le quali fanno da substrato per l'attività microbica favorendo il processo di umificazione, ovvero la formazione di sostanze umiche che caratterizzano la qualità del compost finale. Il tempo di questa fase può essere anche di qualche mese e si conclude con la diminuzione della temperatura fino a quella ambiente.

Conclusa la maturazione, il compost può essere sottoposto ad un processo di raffinazione, con il quale si avrà un'ulteriore frammentazione del materiale ed asportazione di eventuali impurità.

Per favorire l'attività microbica durante il compostaggio è importante il controllo di alcuni parametri, tra i più importanti l'ossigeno, l'umidità e la temperatura.

Per quanto riguarda la presenza di ossigeno, fondamentale per il processo di ossidazione e metabolizzazione della materia organica da parte dei microorganismi, può essere fornito alla massa da trattare attraverso un'aerazione forzata mediante pompe soffianti o con rivoltamenti meccanici. La quantità di ossigeno all'interno delle masse deve essere compresa tra il 5 e il 15%. Al di sotto del 5% si verificano processi putrefattivi, con produzione, a secondo della matrice di partenza, di acido solfidrico, ammoniaca, aldeidi, chetoni.

L'acqua è un altro elemento importante affinché si esplicino le attività microbiologiche, in quanto funge sia da nutrimento che da mezzo per la diffusione dell'ossigeno atmosferico e dei nutrienti. L'intervallo di valori ottimali di umidità nel compostaggio va dal 50 al 55%.

Altri parametri da controllare sono:

- il rapporto carbonio/azoto, come spiegato precedentemente;
- il pH, il quale risulta essere molto variabile durante il processo: si passa infatti da valori iniziali di pH pari a 9 a valori di 7-7,5, in seguito al processo di ossidazione;
- la presenza di sostanze umiche (56).

1.4.2: POLIMERI BIODEGRADABILI E COMPOSTABILI

Vista l'elevata produzione di materie plastiche per il settore del packaging, poter disporre di polimeri biodegradabili e compostabili, e quindi trattabili come FORSU (Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano) è uno degli obiettivi per ridurre la quantità di rifiuto destinata al riciclo. Per essere definito compostabile, un materiale deve rispettare la norma europea UNI EN 13432:2002 come spiegato nel capitolo 1.1.3.5.

1.5 BUILDING BLOCKS

Come descritto nel paragrafo 1.2.5.3, il PBF presenta dei limiti nel settore del packaging a causa della sua non compostabilità. Per migliorare questa qualità, nel seguente Lavoro di Tesi è stata sperimentata l'aggiunta di ossigeni eteri lungo la catena polimerica del PBF mediante la sostituzione del butilene glicole con il glicole dietilenico.

Entrambi i reagenti utilizzati per la sintesi del nuovo polimero poli(dietilene furanoato) (PDEF) sono di origine *biobased*:

- l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), dal quale si ottiene per esterificazione il dimetile furanoato (DMF), viene prodotto a partire dal fruttosio, dal quale, in seguito ad una prima fase di deidrogenazione e un secondo step di ossidazione, si ottiene l'acido 2,5-furandicarbossilico (Figura 1.45).

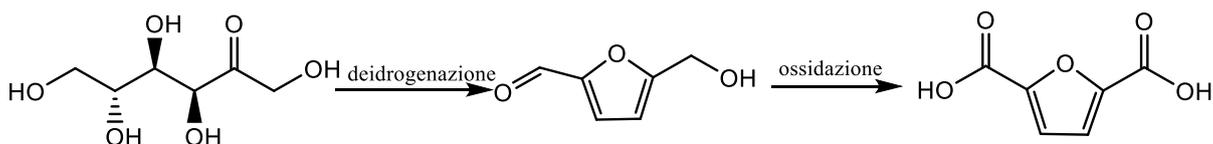


Figura 1.45 Sintesi dell'acido furandicarbossilico biobased

- Il dietilene glicole viene prodotto dall'etilene glicole, ottenuto a sua volta per fermentazione della biomassa con successivi step di disidratazione, epossidazione e apertura dell'anello con un nucleofilo anionico in soluzione acquosa.

La formazione finale del dietilene glicole si ottiene per via termica con ossido di alluminio (57) (Figura 1.46).

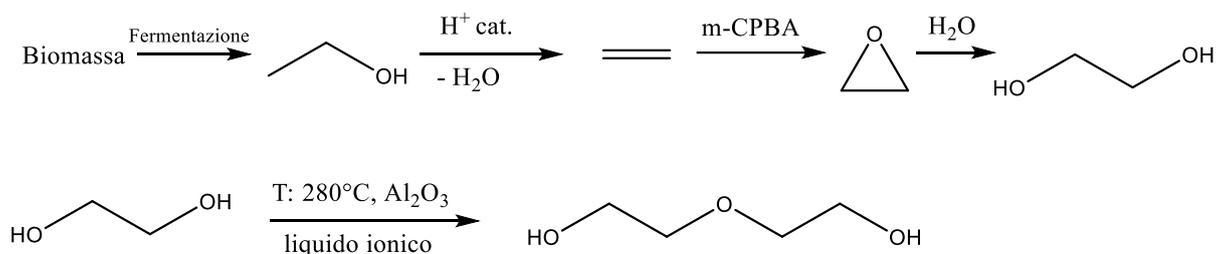


Figura 1.46 Sintesi del dietilene glicole biobased

CAPITOLO 2: SCOPO DEL LAVORO

Uno dei temi maggiormente dibattuti a livello mondiale è quello delle materie plastiche: nonostante siano continua fonte di innovazione, il loro utilizzo ha messo in evidenza molteplici problematiche ambientali, sia relative allo sfruttamento dei giacimenti petroliferi, necessari per la loro produzione, che legate al loro smaltimento a fine vita. Quest'ultimo aspetto sta assumendo sempre maggiore importanza, in quanto l'aumento globale della produzione di plastiche, in particolare nel settore del *packaging*, ha portato ad un incremento dei rifiuti da smaltire, con conseguente impatto sull'ambiente ormai divenuto insostenibile. Una delle strategie per contrastare gli effetti dell'uso così massivo di materie plastiche è il riciclo. Questa opzione permette infatti di limitare lo sfruttamento delle risorse non rinnovabili e di limitare anche il volume di rifiuti prodotti. Tuttavia, in settori come il *food-packaging*, il riciclo non è spesso praticabile sia a causa dei problemi di contaminazione degli imballaggi, che dei prodotti idonei all'impiego caratterizzati da strutture multistrato. Alla luce di ciò il mondo scientifico si è orientato verso la sintesi di nuove bioplastiche prodotte da fonte rinnovabile e compostabili, idonee per l'impiego nell'imballaggio alimentare flessibile, il cui mercato sta crescendo più rapidamente di quello rigido, in quanto comporta una riduzione dei rifiuti plastici generati (26 milioni di tonnellate per anno), con una riduzione del 77% dei rifiuti riciclati o accumulati in

discarica. Inoltre, la shelf-life del prodotto è mantenuta, pur avendo in concomitanza una riduzione significativa di emissione dei gas serra e di consumo di energia.

Le plastiche *Biobased*, per essere ritenute idonee all'utilizzo, devono possedere ottime proprietà in termini di resistenza, igiene, sicurezza, leggerezza e trasparenza, mantenendo dei costi di lavorazione competitivi con quelle ottenute per via petrolchimica. Le proprietà ottimali elencate precedentemente rappresentano una sfida per la ricerca scientifica attuale: uno dei problemi principali è legato infatti al costo di produzione, ancora troppo elevato. Nonostante ciò, sono in commercio diverse bioplastiche, come ad esempio l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA) e polimeri derivanti da amido e cellulosa.

Numerose ricerche scientifiche in quest'ultimi anni si sono indirizzate verso polimeri a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), ottenibile da fonte rinnovabile. In particolare, uno dei poliesteri derivati, di grande interesse, è il poli(butilene furanoato) (PBF), caratterizzato da ottime proprietà meccaniche, termiche e barriera. Tuttavia, la struttura chimica del polimero non garantisce un'adeguata flessibilità del prodotto finale e ne limita la biodegradabilità.

Con lo scopo di ottenere un materiale a base di FDCA flessibile e compostabile, caratterizzato da buone proprietà barriera come il PBF, nel presente lavoro di Tesi, è stato messo a punto un processo di sintesi di un nuovo poliesteri dell'acido 2,5-furandicarbossilico contenente un atomo di ossigeno etero nella sub-unità glicolica, partendo da dietilene glicole e FDCA. Il poliesteri ottenuto, il poli(dietilene furanoato) (PDEF), può essere considerato 100% *biobased*. Il PDEF differisce dal PBF esclusivamente per la presenza nella sub-unità glicola di un atomo di ossigeno etero.

I due polimeri, PBF e PDEF, sono stati sottoposti ad una completa caratterizzazione chimico-fisica con lo scopo di valutare l'effetto dell'introduzione degli atomi di ossigeno eteri lungo la catena macromolecolare.

L'attività di Tesi è stata sviluppata come riportato sotto:

- ricerca bibliografica al fine di determinare lo stato dell'arte sull'argomento trattato;
- sintesi per policondensazione in massa del PBF e PDEF;
- caratterizzazione molecolare tramite risonanza magnetica nucleare (NMR), cromatografia a permeazione su gel (GPC) e misura della viscosità in soluzione diluita;
- stampaggio dei polimeri mediante pressofusione;

- caratterizzazione termica tramite analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC);
- caratterizzazione meccanica tramite prove tensili a rottura;
- analisi delle proprietà barriera tramite misure di permeabilità a diversi tipi di gas in differenti condizioni di umidità;
- studi di compostabilità;
- analisi di risultati ottenuti ed estrapolazione di correlazioni proprietà-struttura.

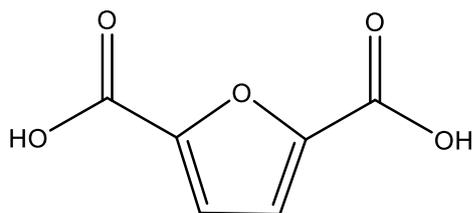
CAPITOLO 3: MATERIALE E METODI

3.1: MATERIALI

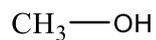
Le formule chimiche dei reagenti utilizzati sono di seguito riportate:

Sintesi del dimetil furanoato:

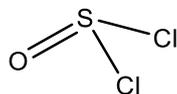
- Acido 2,5-furan dicarbossilico (FDCA)



- Metanolo

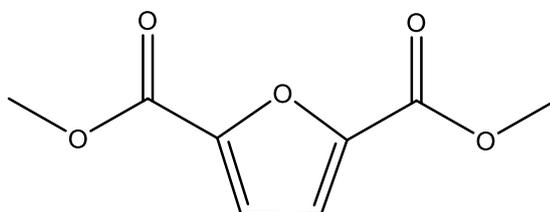


- Cloruro di tionile

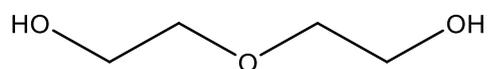


Sintesi del poli(dietilene furanoato) (PDEF)

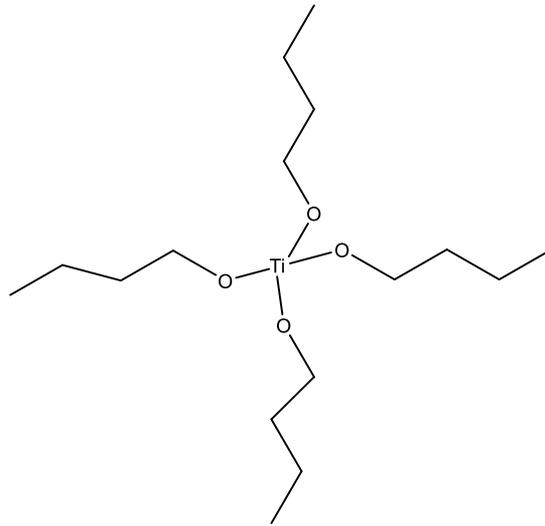
- Dimetil furanoato (DMF)



- Glicole dietilenico (DEG)

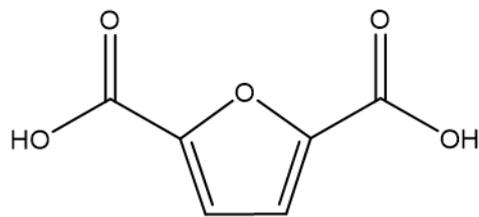


- Titanio tetrabutossido (TBT)



Sintesi del Poli(butilene furanoato) (PBF)

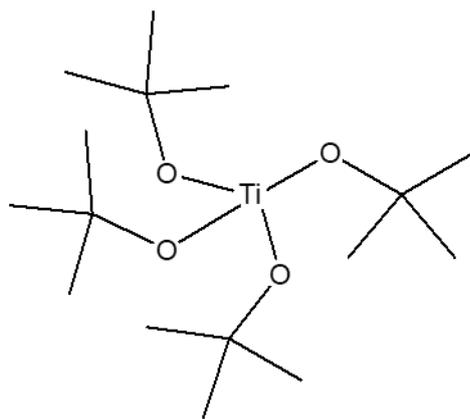
- Acido 2,5- furan dicarbossilico FDCA



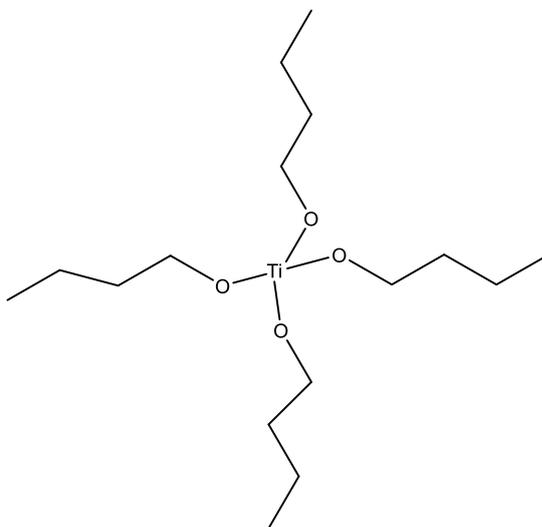
- 1,4-Butandiolo (BD)



- Titanio tetraisopropossido $Ti(O-i-Pr)_4$



- Titanio tetrabutossido (TBT)



3.2: SINTESI DEL DIMETIL FURANOATO

Come reagente di partenza per la sintesi del poli(dietilene furanoato), PDEF, è stato utilizzato il dimetil furanoato, prodotto dall'esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico. L'estere, a differenza del corrispondente acido, ha una maggiore reattività e allo stesso tempo mostra una temperatura di fusione più bassa, fattore di notevole importanza per limitare la colorazione del prodotto finale.

Di seguito sono riportate le condizioni in cui si è operato.

Il dimetil furanoato è stato sintetizzato a partire dall'acido 2,5-furandicarbossilico e metanolo, quest'ultimo usato in forte eccesso (30 volte).

I reagenti sono stati caricati all'interno di un pallone di reazione. Il primo step di sintesi è stato condotto a 70°C a refluxo per un'ora. La soluzione ottenuta è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio; successivamente è stato aggiunto a freddo del cloruro di tionile. Essendo una reazione

esotermica, quest'ultimo è stato aggiunto con l'utilizzo di un imbuto gocciolatore, in modo da limitare lo sviluppo di calore.

In questa fase, si promuove la formazione del cloruro acilico, il quale risulterà essere molto più reattivo rispetto all'acido iniziale per la successiva reazione con il metanolo.

Terminata l'aggiunta, la soluzione è stata prima raffreddata e poi riportata a 70 °C e lasciata a riflusso per tre ore, ottenendo in questo modo l'esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico a dimetil furanoato.

Al termine del procedimento, la soluzione è diventata gialla trasparente, indice dell'avvenuta reazione. Dopo aver raffreddato in un bagno di ghiaccio, la soluzione è stata riportata a 60 °C in presenza di refrigerante e di nuovo raffreddata per favorire la riprecipitazione del prodotto. Il materiale ottenuto è stato poi filtrato con un imbuto buchner e lavato con metanolo freddo. Il dimetil furanoato sintetizzato è riportato nella Figura 3.1.

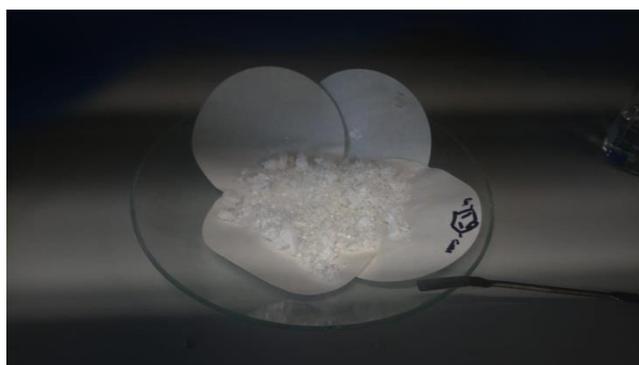


Figura 3.1. Sintesi del dimetil furanoato.

3.3: SINTESI DEL POLI(BUTILENE FURANOATO) (PBF) E DEL POLI(DIETILENE FURANOATO) (PDEF)

Nel presente lavoro di Tesi Magistrale è stato messo a punto un metodo di sintesi del PDEF, le cui proprietà sono state messe a confronto con quelle del PBF.

La strumentazione utilizzata (Figura 3.2) si compone di un reattore in vetro, immerso in un bagno di olio di silicone che garantisce il mantenimento di una temperatura uniforme e costante. Il sistema di agitazione è di tipo meccanico, formato da un albero motore su cui sono attaccati degli estensimetri che misurano il momento torcente necessario a mantenere costante la rotazione delle pale. Esse, infatti, a causa dell'aumento della viscosità del fluido dovuta

all'incremento del peso molecolare, incontrano maggiore resistenza al procedere della polimerizzazione e questo si riflette in un aumento del torque.



Figura 3.2 Strumentazione utilizzata per la sintesi del PDEF e PBF

La sintesi di entrambi i polimeri è stata eseguita tramite policondensazione in massa. Nella Tabella 3.1 vengono riportate le condizioni di reazione.

	Reagenti	Catalizzatori
PBF	FDCA e BD (700% in eccesso rispetto all'FDCA)	Ti(OBut) ₄ (8 g/Kg di polimero) e Ti(O-i-Pr) ₄ (12 g/Kg di polimero)
PDEF	DMF e DEG (rapporto 1:2)	Ti(OBut) ₄ (8 g/Kg di polimero)

Tabella 3.1 Reagenti e catalizzatori utilizzati per la sintesi del PBF e PDEF

In entrambi i casi, i reagenti e i catalizzatori sono stati caricati simultaneamente all'interno del reattore all'inizio del processo e mescolati costantemente da un agitatore meccanico.

Nelle Figure 3.3 e 3.4 sono riportate le fasi di sintesi del PBF e PDEF.

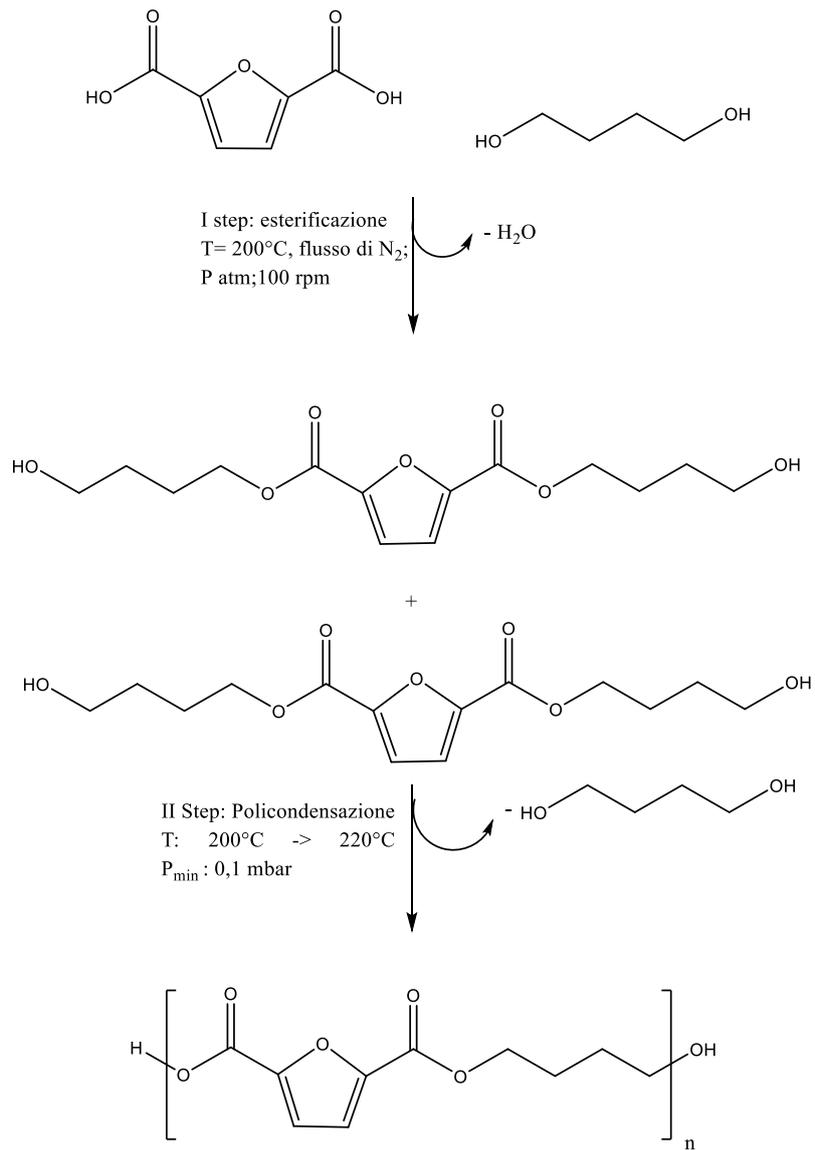


Figura 3.3 Schema di sintesi del PBF

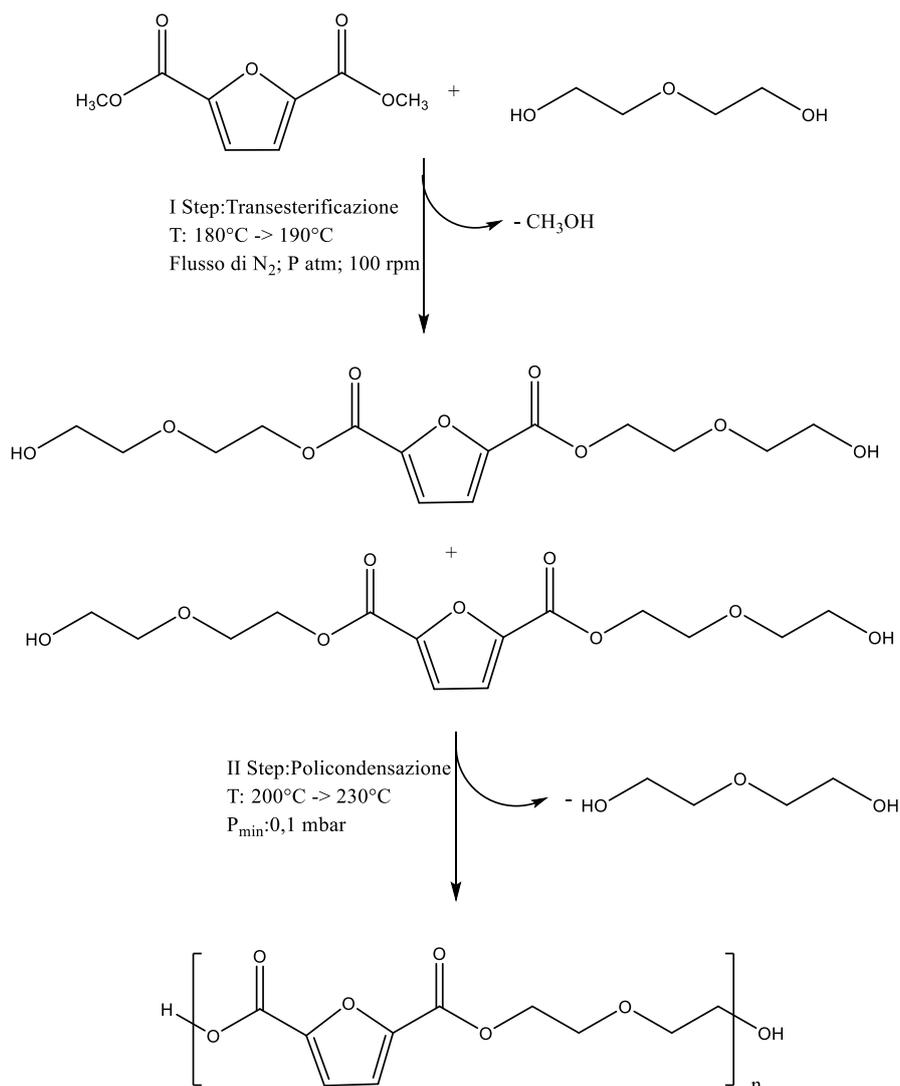


Figura 3.4 Schema di sintesi del PDEF

Nella prima fase è avvenuto il processo di esterificazione nel caso del PBF e di transesterificazione nel caso del PDEF, con rilascio di acqua e metanolo, rispettivamente, raccolti nella trappola. Nel caso del PBF, il primo stadio è stato condotto per circa 4 ore, 3 delle quali con l'utilizzo del refrigerante a ricadere che ha limitato la fuoriuscita di BD. Nel caso invece del PDEF, la prima fase di sintesi è durata circa 1 ora e 30 minuti, fino alla formazione di una soluzione liquida marroncina all'interno del reattore (Figura 3.5).



Figura 3.5 Reazione di transesterificazione all'interno del reattore

Nel secondo step è stata rimossa la linea di azoto, collegando il reattore con la pompa da vuoto. In questa fase prende luogo il processo di policondensazione con progressivo aumento del peso molecolare per eliminazione del rispettivo glicole.

Per quanto riguarda la rampa di temperatura e pressione applicate, nel caso del PBF la temperatura è stata alzata fino a 200°C, con un aumento dell'agitazione a 125 giri/minuto. La pressione nel frattempo è stata diminuita, in modo tale che dopo 90 minuti dall'inizio della seconda fase la pressione risultasse 0,1 mBar. La temperatura è stata quindi aumentata fino a 220°C per poi passare a 235 °C negli ultimi cinque minuti. Lo stesso procedimento è stato applicato per la sintesi del PDEF; in questo caso la temperatura è stata portata a 190 °C e pressione a 0,04 mBar, con un contemporaneo aumento del numero di giri di agitazione, passando da 50 giri/min a 108 giri/min. Il vuoto è stato applicato progressivamente, impostando dopo quindici minuti una pressione di 1,8 mBar e una temperatura di 210°C ed infine, trascorsi altri trenta minuti, la pressione è stata portata a 0,07 mBar, e la temperatura a 220°C. Una volta arrivati alle condizioni impostate, è stata aumentata ulteriormente la temperatura fino a 230°C per cinque minuti, al fine di promuovere un ulteriore aumento del peso molecolare. Durante il secondo stadio, in entrambi i casi è stata osservata un aumento della viscosità della massa polimerica, come indicato dalla crescita del torque ovvero del momento torcente al quale è sottoposta la pala di agitazione, indice dell'aumento del grado di polimerizzazione. Le sintesi sono state interrotte una volta raggiunto un valore costante del torque e i polimeri sono stati quindi scaricati dal reattore.

I prodotti sintetizzati sono risultati essere entrambi di un colore piuttosto scuro (Figure 3.6 e 3.7).



Figura 3.6 PDEF ottenuto in seguito alla reazione di policondensazione



Figura 3.7 PBF ottenuto in seguito alla reazione di policondensazione

3.3.1 Purificazione dei polimeri PBF e PDEF

La purificazione dei polimeri è stata condotta tramite dissoluzione/riprecipitazione in solvente. I polimeri allo stato solido sono stati solubilizzati all'interno del reattore con la minima quantità di cloroformio. Il sistema è stato lasciato in agitazione fino a completa solubilizzazione.

Le soluzioni ottenute sono state aggiunte goccia a goccia all'interno di un becher contenente un non solvente in agitazione (metanolo freddo). Si è osservata la precipitazione dei polimeri sui rispettivi fondi dei becher mentre in soluzione sono rimasti gli oligomeri, i quali essendo costituiti da catene più corte, sono solubili nella miscela $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$.

3.4: SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica analitica che consente di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura molecolare.

Il principio di funzionamento si basa sull'interazione del campo magnetico applicato (B_0) con i nuclei di alcuni elementi. Tutto ciò avviene solo se l'atomo possiede un numero quantico di spin (I) non intero, il quale darà origine ad un campo magnetico μ .

$$\mu = \gamma I \frac{h}{2\pi}$$

Dove γ è il rapporto giromagnetico, I è il numero quantico di spin nucleare e h è la costante di Plank. In molti atomi I è uguale a zero in quanto possiedono tutti gli spin accoppiati. Diversa invece è la situazione del ^1H e ^{13}C che hanno I diverso da zero, il quale permette l'interazione del nucleo con il campo magnetico B_0 provocando a sua volta diverse orientazioni del nucleo.

L'orientazione assunta dal nucleo viene descritta dal numero quantico m , il quale assume valori da $-I$ a $+I$, ottenendo $2I + 1$ valori diversi. Quindi nel caso del ^1H con spin $1/2$, m assumerà come valori $+1/2$ e $-1/2$. Questi valori si traducono in due possibili orientazioni del nucleo che saranno parallele (quindi ad energia minore) e antiparallele (ad energia maggiore) al campo magnetico B_0 (Figura 3.8).

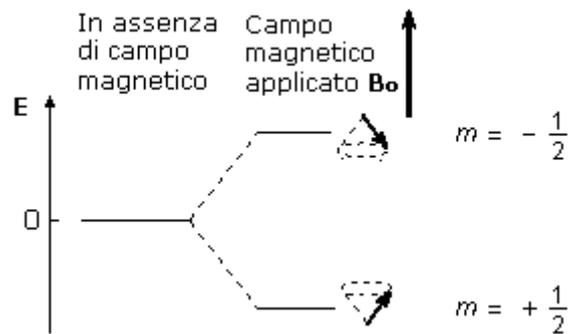


Figura 3.8 Possibili orientazioni dei nuclei in seguito all'applicazione del campo magnetico

Una volta applicato B_0 , il momento magnetico nucleare non rimane fermo ma continua ad oscillare intorno alla direzione di B_0 , compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola.

Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli, detta frequenza di Larmor, data dalla formula:

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

dove γ è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. All'aumentare del campo applicato B_0 , aumenta la frequenza di Larmor e quindi aumenta la differenza di energia tra i due livelli. Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, si ha un'interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari. L'energia della radiazione può così essere trasferita ai nuclei, ed ogni assorbimento di tale radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare, che ruota da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata (da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare).

Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi è circa uguale in quanto la differenza di energia che intercorre tra essi è minima. Per risolvere questo problema, nei moderni strumenti FT-NMR il segnale NMR viene generato con il metodo ad impulso e acquisito sfruttando la trasformata di Fourier. Quando si interrompe l'impulso della radiazione elettromagnetica, i nuclei eccitati continuano ad emettere per qualche istante un debole segnale di radiofrequenza che si esaurisce nel tempo, e che viene registrato da un circuito ricevente. Questo segnale viene detto FID, ovvero libero decadimento dell'induzione (Free Induction Decay). Nel grafico FID la frequenza d'oscillazione è facilmente misurabile a

partire dalla lunghezza d'onda λ (cioè la distanza tra due creste successive) applicando la formula:

$$v = \frac{1}{\lambda}$$

A partire da questo grafico in funzione del tempo, il FID, si ottiene così un nuovo grafico in funzione delle frequenze, chiamato spettro NMR che mostra la frequenza assorbita dagli atomi in esame, ad esempio quelli di idrogeno (Figura 3.9).

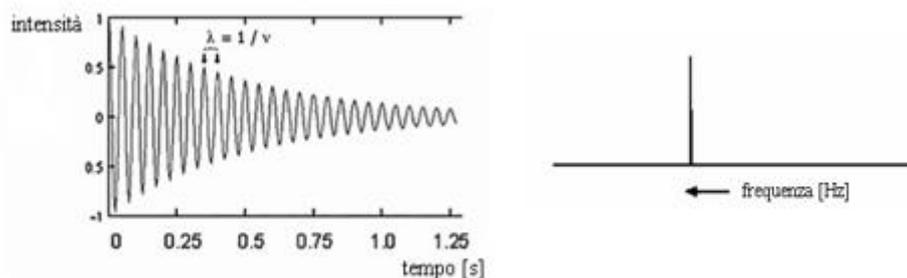


Figura 3.9 Grafico FID e corrispondente spettro NMR

Il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro, a frequenze più alte o più basse, a seconda del suo intorno chimico. Tutto ciò accade a causa della presenza degli elettroni in prossimità del nucleo preso in esame, i quali, essendo particelle cariche, una volta immerse in un campo magnetico, si muoveranno generando un campo magnetico secondario opposto a B_0 . Questo campo magnetico secondario scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato e tanto più grande è la densità elettronica, tanto maggiore sarà l'effetto di schermatura; di conseguenza, i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni percepiranno un campo magnetico meno intenso e saranno quindi caratterizzati da una minore frequenza di Larmor, cioè subiranno la transizione ad una frequenza applicata più bassa rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni. In generale quindi, protoni o carboni adiacenti ad atomi più elettronegativi risulteranno deschermati e di conseguenza avvertiranno un campo magnetico applicato più intenso, subendo quindi la transizione a frequenze maggiori con conseguente spostamento chimico più alto nello spettro NMR.

Lo spostamento chimico è la differenza tra la frequenza ν (in Hz) del segnale NMR del nucleo in esame e quella del TMS (tetrametilsilano), che viene preso come riferimento. Nel caso di ^1H -NMR:

$$\text{Spostamento chimico (assoluto)} = \nu_{(H_{\text{misurato}})} - \nu_{(H_{\text{TMS}})}$$

Per convenzione, infatti, sia per ^1H -NMR che per ^{13}C -NMR, lo zero della scala degli spostamenti chimici è attribuito all'assorbimento all'NMR del tetrametilsilano TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$,

nel quale gli idrogeni e i carboni sono più fortemente schermati di quanto si osserva nella maggior parte delle altre molecole organiche che quindi hanno tutte spostamenti chimici positivi.

Lo spostamento chimico assoluto, però, è proporzionale al campo applicato, quindi strumenti che usano campi magnetici più intensi producono spostamenti chimici assoluti maggiori. Per questo si utilizza lo spostamento chimico relativo δ definito dalla seguente equazione:

$$\delta = \frac{\nu(H_{\text{misurato}}) - \nu(H_{\text{TMS}})}{\nu(H_{\text{TMS}})} \times 10^6 \text{ ppm}$$

In questo modo lo spostamento chimico δ , misurato in ppm (Hz/MHz), è indipendente dal campo applicato, quindi è uguale su tutti gli strumenti indipendentemente dall'intensità del loro campo magnetico.

Per $^1\text{H-NMR}$, la scala δ generalmente si estende da 0 a 12 ppm; mentre per $^{13}\text{C-NMR}$ è molto più grande e copre l'intervallo 0-220 ppm. In generale, idrogeni o carboni legati ad atomi più elettronegativi risultano deschermati e, nello spettro, si trovano più a sinistra, ad uno spostamento chimico più alto.

Gli spettri sono stati ottenuti usando uno spettrometro NMR Varian XL-400. Le soluzioni di PDEF sono state preparate sciogliendo circa 10 mg di polimero in cloroformio deuterato, mentre per quanto riguarda il PBF, è stata utilizzata una miscela di cloroformio deuterato e acido trifluoroacetico deuterato 50/50.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati acquisiti a temperatura ambiente (25°C) con concentrazione dei polimeri pari al 0.5 wt% (con tempo di rilassamento pari a 0 secondi, tempo di acquisizione di 2 secondi per 100 ripetizioni) (36).

3.5: CROMATOGRAFIA A PERMEAZIONE SUL GEL (GPC)

La cromatografia a permeazione su gel (GPC) è una tecnica di separazione fisica che permette di determinare la distribuzione del peso molecolare di un polimero. Il metodo di analisi è basato sulla creazione di curve di taratura attraverso standard polimerici a peso noto e su un successivo confronto tra queste ed i segnali provenienti dai campioni.

L'apparato è costituito da una pompa volumetrica in grado di mantenere costante il flusso di solvente, da una colonna cromatografica e da un rivelatore. Il campione viene sciolto nel solvente circolante e filtrato per mezzo di un'apposita siringa con setto poroso, al fine di eliminare eventuali particelle non solubili, che potrebbero ostruire la colonna. L'analita così preparato viene iniettato tramite un sistema a loop, nella colonna cromatografica all'interno

della quale si trova una resina più o meno reticolata, solitamente costituita da stirene e divinilbenzene. In base al grado di reticolazione, si hanno pori di varie dimensioni, all'interno dei quali permangono le macromolecole a seconda del loro volume idrodinamico, generalmente correlato al peso molecolare. Il tempo di ritenzione varia a seconda della frazione di porosità permeata: molecole di piccolo peso molecolare riescono a permeare tutta la porosità con tempi di ritenzione più lunghi, molecole di grandi dimensioni sono invece escluse dalla porosità, e vengono di conseguenza eluite a bassi tempi di ritenzione.

In uscita dallo strumento, il solvente eluito viene analizzato, fornendo un segnale la cui intensità è proporzionale alla concentrazione del polimero. I detector più utilizzati sono i rilevatori UV e quelli basati sulla misura dell'indice di rifrazione che analizzano in continuo la differenza d'indice di rifrazione tra il solvente puro e la soluzione che eluisce nella colonna.

Il risultato finale è un grafico in cui viene riportato sull'asse delle ordinate l'intensità del segnale mentre su quello delle ascisse il tempo di eluizione (Figura 3.10). Per convertire i tempi di eluizione in pesi molecolari si fa riferimento a curve di taratura, ottenute facendo passare in colonna degli standard di PS a peso molecolare noto.

Le misure di GPC sono state ottenute a 30°C con un cromatografo HP Series 1100 HPLC per mezzo di una colonna PL gel 5µm MiniMIX-C (rapporto lunghezza/diametro in mm interno 250/4.6). I cromatogrammi sono stati registrati con HP Chemstation versione A.05.04 ed elaborati con GPC Calculator 7.6 software sviluppato dalla General Electric Company. Come eluente è stato utilizzato cloroformio, con flusso in colonna pari a 0,3 mL/min, precedentemente filtrato e fatto fluire attraverso un degasatore, al fine di rimuovere le particelle gassose che, analogamente a quelle non solubili, potrebbero ostruire i pori del gel. I campioni sono stati preparati tramite dissoluzione di una quantità adeguata di analita nel solvente impiegato come eluente, e successiva filtrazione mediante siringa e filtro poroso in PTFE (0.3 µm). Tutte le soluzioni utilizzate contenevano una concentrazione di polimero pari a 2 mg/mL. Per costruire la curva di taratura (polinomiale del terzo ordine) sono stati impiegati vari standard di polistirene con peso molecolare variabile tra 2000 e 100000. Il software associato al cromatografo calcola automaticamente, in base alla distribuzione ottenuta, il peso molecolare medio numerico e l'indice di polidispersità del campione.

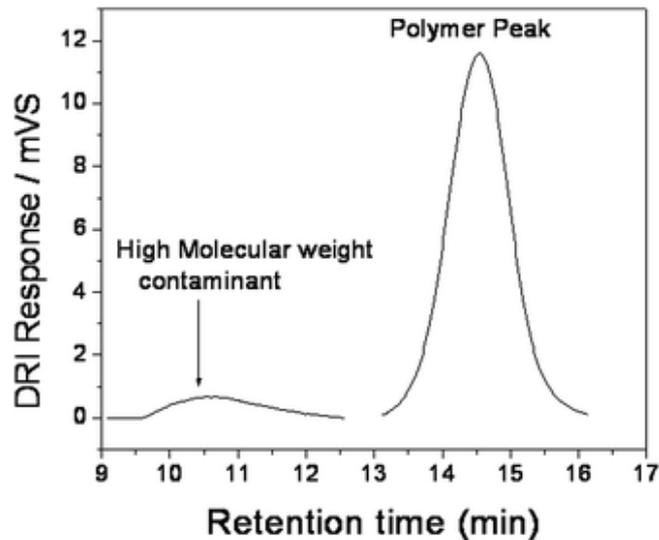


Figura 3.10 Cromatogramma ottenuto dall'analisi GPC

3.6: DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITÀ INTRINSECA

Con lo scopo di ottenere delle misure indicative sul peso molecolare del PBF e PDEF sintetizzati è stata calcolata la viscosità intrinseca.

Attraverso le misure di viscosità in soluzione diluite (a temperatura costante) è possibile effettuare una correlazione tra l'aumento della viscosità e le effettive dimensioni idrodinamiche della catena polimerica, le quali dipendono, oltre che dalla massa molecolare, dalla struttura che il polimero assume in soluzione e dalle interazioni soluto-solvente.

La strumentazione consiste in un viscosimetro a caduta SCHOTT-Geräte di tipo Ubbelodhe 531 13/Ic (d.i. 0,84 mm), un apparato per la misurazione automatica del tempo di efflusso con l'ausilio di fotocellule, un bagno termostato ed un termometro analogico per il controllo della temperatura del bagno.

Per la misurazione della viscosità è stato utilizzato il metodo viscosimetrico, basato sulla misura dei tempi di efflusso di soluzioni a concentrazione nota del polimero attraverso un capillare di diametro noto.

Inizialmente, è stata effettuata una misura preliminare della viscosità inerente (η_{IN}):

$$\eta_{in} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c}$$

t_0 : tempo di efflusso del solvente in s

t: tempo di efflusso del polimero + solvente in s

c: concentrazione del polimero in g/dl

Per le misure, nel caso del PBF è stata usata una miscela di fenolo/tetracloroetano (60/40 in peso) per sciogliere il polimero, mentre nel caso del PDEF è stata impiegato cloroformio. Le soluzioni ottenute sono state filtrate attraverso un filtro gooch. La quantità di campione utilizzata è stata di circa 0,16 g, in modo da avere una concentrazione di circa 0,8 g/dl.

In primo luogo si sono effettuate delle misure del bianco, studiando il tempo di deflusso del solvente tal quale. Successivamente si sono analizzate le soluzioni dei campioni precedentemente preparate. Ogni soluzione è stata diluita progressivamente, raggiungendo concentrazioni definite di 0,80 – 0,47 g/dl.

I dati sono stati riportati in un diagramma applicando le equazioni di Huggins e Kraemer, in quanto se la soluzione è sufficientemente diluita, risultano valide le seguenti relazioni:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1 [\eta]^2 \text{ eq. di Huggins}$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + k_2 [\eta]^2 \text{ eq. di Kraemer}$$

dove:

$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ è la viscosità specifica

$\eta_r = \eta/\eta_0$ è la viscosità relativa

η è la viscosità intrinseca definita come:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = \lim_{c \rightarrow 0} [(\ln \eta_r/c)]$$

3.5: REALIZZAZIONE DEL FILM TRAMITE PRESSOFUSIONE

Prima della realizzazione del film tramite pressofusione, i polimeri sintetizzati sono stati conservati sottovuoto in essiccatore al fine di eliminare eventuali residui di solvente (Figura 3.11).



Figura 3.11 PDEF conservato sottovuoto prima della pressofusione.

Concluso questo passaggio, il polimero è stato posto tra due piastre di teflon all'interno della pressa di laboratorio (Carver Laboratory Press, modello 3851-0) facendo attenzione a posizionare il materiale il più uniformemente possibile, con lo scopo di ridurre al minimo la formazione di bolle o imperfezioni.

La formazione del film polimerico avviene tramite riscaldamento delle piastre ad una temperatura superiore di 40 °C alla T_m in modo da favorire la completa fusione del materiale, successivamente è stata applicata una pressione crescente. Il polimero viene mantenuto in pressione e temperatura per due minuti.



Figura 3.12. Film di polimero ottenuto tramite pressofusione.

3.7: CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ TERMICHE

3.7.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica utilizzabile per misurare la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono nel

campione. Il principio di base consiste nell'ottenere informazioni sul materiale effettuando un riscaldamento o raffreddamento controllato: in particolare la DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione preso in esame e un riferimento sottoponendo entrambi ad un programma di temperatura prestabilito.

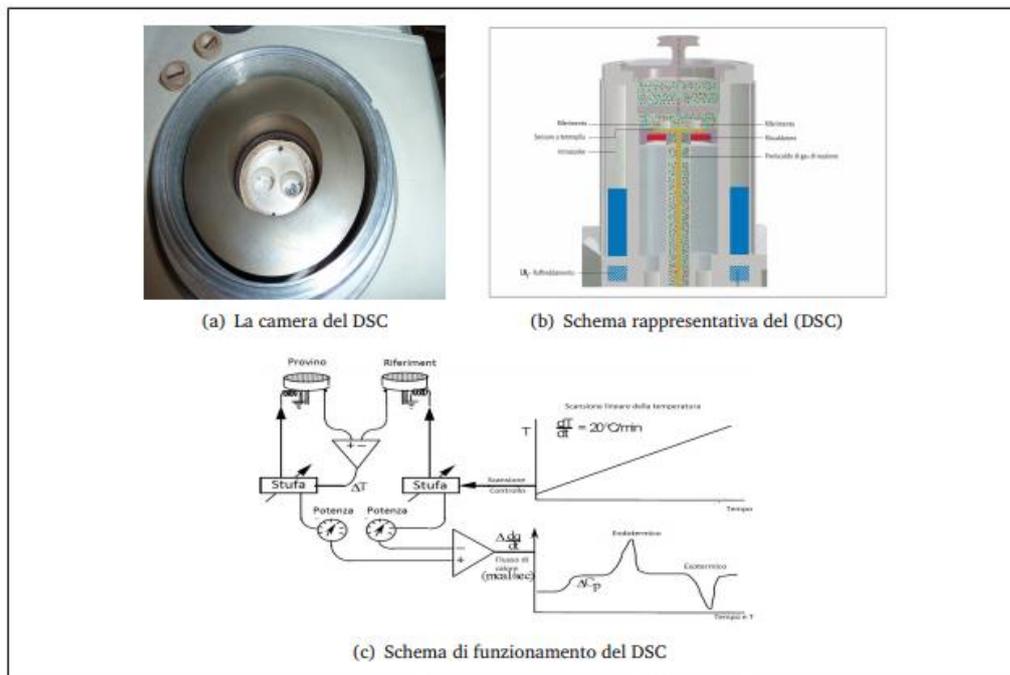


Figura 3.13 Calorimetria a scansione differenziale

Le misure sono state condotte con una DSC6 Perkin-Elmer. Lo strumento è composto da due piatti riscaldatori sopra i quali vengono posti i due crogioli, uno contenente il campione (circa 6-8 mg) e l'altro vuoto (riferimento).

Prima di avviare l'analisi, viene impostato il programma termico per entrambe le celle. Selezionati i vari parametri, si sottopongono le celle calorimetriche ad un flusso di N_2 e si avvia l'analisi: in assenza di transizione di fase la differenza del flusso di calore fornito alle due celle risulta costante.

In caso invece di variazione di fase si assiste ad uno squilibrio termico, che viene registrato dalle termoresistenze, le quali hanno come compito quello di fornire o sottrarre calore al campione, al fine di mantenere invariata la rampa di temperatura nelle due celle.

Un esempio di transizione termica è la T_g (temperatura di transizione vetrosa), la quale si manifesta come una transizione endoterma della linea di base e il suo valore viene determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associata alla transizione.

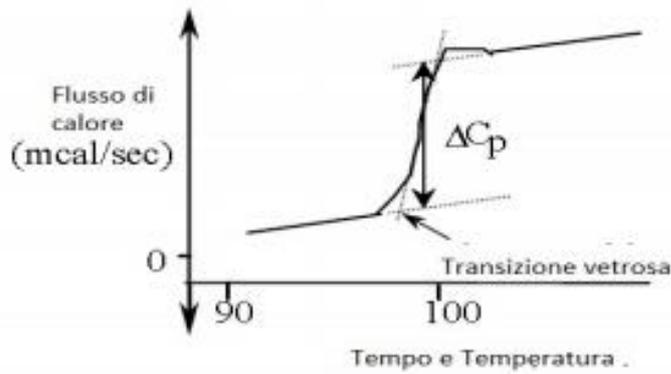


Figura 3.14 Transizione endoterma associata alla temperatura di transizione vetrosa (T_g)

L'entità della variazione del calore specifico legata alla T_g , proporzionale alla componente amorfa presente nel materiale, è pari alla distanza verticale tra le linee di base estrapolate alla T_g .

$$\Delta c_p = \Delta \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \Delta \left(\frac{dQ}{dt} \right) \cdot \left(\frac{dt}{dT} \right)$$

dove (dT/dt) è la velocità di scansione.

In presenza di fase cristallina, oltre alla T_g si osserva una seconda transizione termica: la fusione. Tale transizione ha luogo alla temperatura di fusione (T_m) (Figura 3.15), risulta essere del primo ordine ed è caratterizzata da un picco endotermico, il quale costituisce la soglia termica alla quale si verifica il passaggio da polimero solido a polimero fuso.

Dal picco endotermico è possibile ricavare il calore di fusione ΔH_m (J/g), il quale sarà proporzionale alla cristallinità del polimero. Il rapporto tra quest'ultima grandezza e il calore di fusione del polimero completamente cristallino costituisce il grado di cristallinità del materiale. Nel caso invece di formazione di strutture ordinate (cristalli), si avrà cessione di calore latente dal materiale (transizione esotermica), che si osserverà con una diminuzione del flusso di calore fornito dal sistema. Questo fenomeno, detto di cristallizzazione, viene quindi caratterizzato da T_c e ΔH_c (J/g).

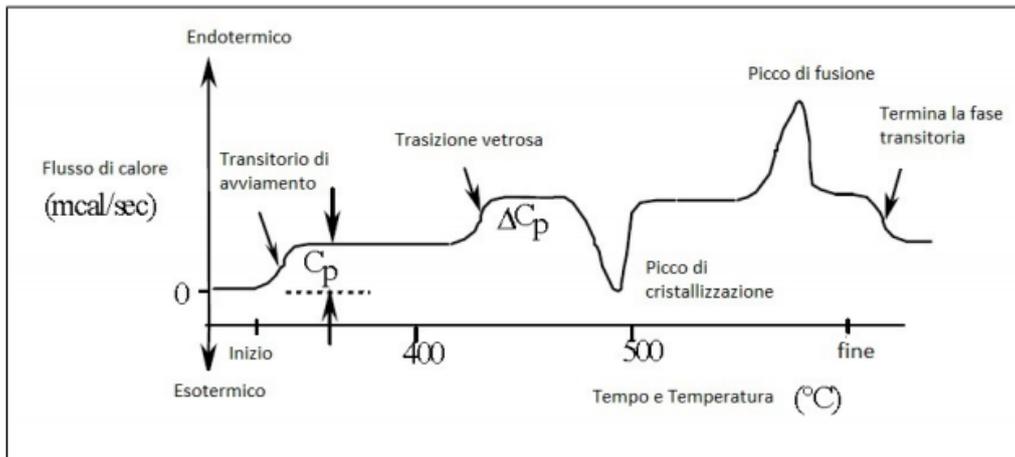


Figura 3.15 Grafico DSC in presenza di fase cristallina

Le analisi sono state effettuate eseguendo diversi scan in successione

- **I scansione:** durante la prima scansione il polimero viene raffreddato fino a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ per poi essere riscaldato a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una temperatura di $200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- **II scansione:** il polimero fuso viene bruscamente raffreddato fino a raggiungere una T di $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, al fine di limitare il più possibile la cristallizzazione;
- **III scansione:** viene eseguito un secondo riscaldamento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una T di $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.7.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica viene effettuata al fine di fornire informazioni sulla stabilità termica del materiale, ottenendo il valore di temperatura massimo oltre il quale si andrebbe incontro a degradazione del polimero.

La prova viene effettuata sottoponendo il campione ad un graduale aumento della temperatura, in atmosfera controllata (N_2 , O_2 , aria). Durante l'analisi si registreranno quindi dei cambiamenti in peso dovuti alla degradazione del materiale in sostanze volatili.

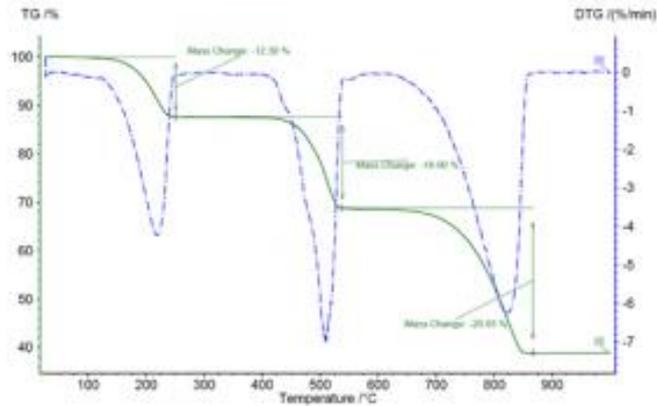


Figura 3.16 Esempio di curva termogravimetrica

Le prove sono state condotte in atmosfera di azoto su campioni di 10 mg, riscaldati alla velocità di 10°C/min, in un intervallo di temperature tra 60 e 800°C, utilizzando la bilancia termogravimetrica PerkinElmer TGA4000.

Il termogramma in uscita, detto anche curva termogravimetrica o curva di decomposizione termica, riporta la variazione percentuale di peso all'aumentare della temperatura. Nel presente lavoro di tesi sono state prese in considerazione la temperatura di inizio decomposizione (T_{onset}) e la temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso (T_{max}).

3.8: CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE TENSILI

Una delle prove meccaniche maggiormente utilizzata per studiare il comportamento dei materiali ai diversi tipi di sollecitazione, è la prova a trazione.

La prova consiste nel sottoporre un provino di dimensione standard (descritto da un'apposita norma UNI), ad uno sforzo σ , in seguito al quale si misura allungamento del provino che termina con la rottura del materiale (Figura 3.17).



Figura 3.17 Materiale polimerico sottoposto a sforzo di trazione

I risultati vengono poi elaborati e riportati in un diagramma che presenta in ascissa ϵ (%) ed in ordinata σ (MPa). Un andamento tipico della curva sforzo-deformazione, caratteristica di ogni materiale, è mostrato nella Figura 3.18.

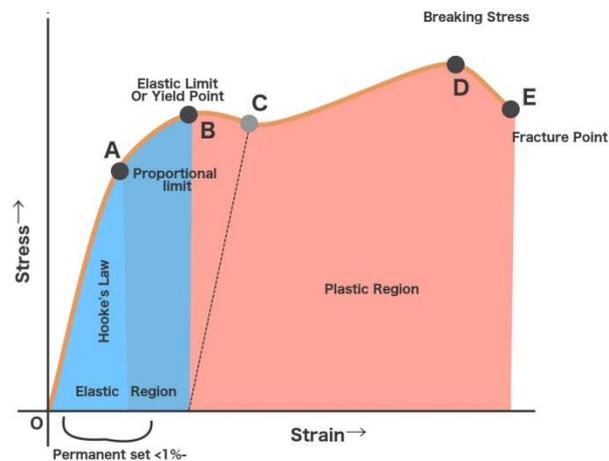


Figura 3.18 Andamento della curva sforzo deformazione per un comune materiale termoplastico

Si definisce *stress* (tensione, σ) il rapporto tra F, carico applicato e l'area della sezione del provino a riposo A:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

e *strain* (deformazione, ε) l'allungamento del provino Δl , rapportato alla lunghezza iniziale l :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Sottoponendo un materiale a trazione, si avrà una deformazione di tipo elastico se il campione al termine dell'applicazione della forza è in grado di tornare nella sua forma originaria; nel caso di una deformazione di tipo plastico, il materiale polimerico mantiene la deformazione applicata. L'entità di deformazione elastica che un materiale polimerico può tollerare dipende dalla sua struttura chimica, in quanto durante la trazione a livello microscopico le catene polimeriche si muovono rispetto alla loro posizione originaria; di conseguenza, quando la forza viene rimossa, se le catene polimeriche ritornano alla loro posizione originale il campione, macroscopicamente, assume nuovamente la sua forma iniziale. In caso di deformazione plastica, invece, le catene polimeriche si spostano in maniera irreversibile, assumendo nuove posizioni all'interno del reticolo: questa situazione comporta, come già detto, una deformazione permanente del campione a livello macroscopico.

La prima parte della curva sforzo-deformazione (Figura 3.18) mostra un andamento lineare e in questa prima parte del grafico, in particolare fino al punto di snervamento, vale la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

dove E è il modulo di Young, che corrisponde alla pendenza del tratto iniziale rettilineo della curva, anch'esso tipico di ciascun materiale. Dopo il punto di snervamento, la deformazione permane anche dopo la rimozione del carico, a causa dello scorrimento dei piani reticolari: il materiale subisce perciò una deformazione permanente che provoca un successivo restringimento localizzato della sezione (strizione). Conseguentemente lo sforzo nominale diminuisce all'aumentare della deformazione fino al sopraggiungere della rottura, che si manifesta come la separazione, in due o più parti, del provino sollecitato. Tutto ciò è valido solamente per materiali termoplastici, mentre nel caso di fibre, polimeri termoindurenti, elastomeri, si osserva un andamento diverso.

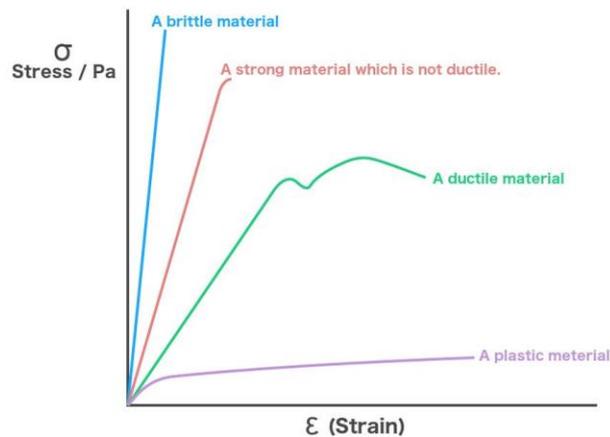


Figura 3.19 Andamento della curva sforzo deformazione per diverse classi di materiali polimerici

Dalla curva sforzo deformazione si possono ricavare diversi dati, tra i quali:

- modulo elastico
- carico di snervamento
- carico di rottura
- allungamento percentuale a rottura
- tenacità

Il modulo elastico (E) rappresenta il rapporto tra il valore dello sforzo (σ) e la corrispondente deformazione (ϵ) nella prima parte lineare della curva, quando il materiale viene deformato elasticamente. Più sarà alto il valore, maggiore sarà la rigidità del polimero.

Il carico di snervamento (σ_y) descrive lo sforzo sopra al quale il materiale subirà significative deformazioni plastiche.

Il carico di rottura (σ_b) è il valore di sforzo al quale il provino viene portato a rottura.

L'allungamento percentuale a rottura (ϵ_b) fornisce un valore di duttilità di un materiale, in particolare maggiore sarà ϵ_b e più alta sarà la duttilità.

La tenacità rappresenta l'energia necessaria per rompere il materiale e nel grafico sforzo deformazione viene data dall'area sottesa alla curva.

I dati ottenuti da queste prove risentono, oltre che del tipo di materiale utilizzato, anche delle condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, e delle condizioni sperimentali, come velocità di scorrimento, forma e dimensioni dei provini.

Le prove meccaniche sono state condotte utilizzando un dinamometro Instron 5966 con cella di carico di 10 kN. Lo strumento è costituito da una struttura rigida di base e una traversa mobile

posta nella parte superiore. I campioni di film di forma rettangolare (secondo la norma ISO 6892), di dimensione 5 mm · 40 mm sono stati posti tra due morsetti distanti 20 mm (lunghezza tratto utile). Le prove sono state condotte a temperatura ambiente con velocità di deformazione pari a 10 mm/min. Per i polimeri sintetizzati sono state effettuate le misure su sei provini diversi (per ciascun campione) e i valori di modulo elastico, tensione a rottura ed allungamento a rottura sono stati riportati come valore medio \pm deviazione standard delle sei prove (36).

3.9: MISURE DI PERMEABILITÀ A DIVERSI TIPI DI GAS

Le misure di permeabilità consentono di determinare le proprietà barriera di un dato materiale attraversato da uno specifico gas.

Questo è un aspetto fondamentale per il packaging alimentare, in quanto il film polimerico deve garantire freschezza e allo stesso tempo resistenza durante il trasporto.

I gas utilizzati per le prove di permeabilità sono anidride carbonica e ossigeno: l'anidride carbonica e l'ossigeno sono entrambi presenti all'esterno della confezione, la quale avrà come scopo quello di bloccare il passaggio di entrambi i gas al fine di evitare che l'alimento subisca un processo di deterioramento accelerato.

I test di permeabilità vengono eseguiti procedendo attraverso nel modo seguente:

- **misura dello spessore del film:** la misura avviene attraverso l'utilizzo di un misuratore digitale modello DMG Sample Thickness tester collegato ad un computer, il quale andrà a registrare un valore minimo, medio e massimo. Sono state eseguite dieci misurazioni, ciascuna ripetuta cinque volte, su dieci punti diversi della superficie polimerica.
- **misure di permeabilità dei film ai gas:** le misure di permeabilità sono state eseguite utilizzando un permeabilmetro modello GDP-C della BruggerFeinmechanik, metodo manometrico, utilizzando come standard un film sottile di polietilene tereftalato (PET) puro di spessore pari a 100 micron. Il permeabilmetro è costituito da 2 camere, che costituiscono la cella di permeazione, separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene applicata una differenza di pressione per valutare il passaggio di gas da una cella all'altra attraverso il film. La camera superiore è composta da un cilindro fissato alla sede in cui viene collocato il film; quella inferiore, anch'essa a contatto con il materiale, si trova invece all'interno del macchinario, e durante la prova viene svuotata da qualsiasi gas per mezzo di una pompa da vuoto, per garantire una differenza di

pressione tra le due camere. Una guarnizione in gomma consente inoltre di isolare le camere da infiltrazioni atmosferiche esterne. I campioni in esame, sotto forma di film circolari di 10 cm di diametro ed area complessiva di 78.5 cm², sono stati inseriti tra la parte superiore e la parte inferiore della cella di permeazione, senza alcun pre-trattamento, alla temperatura di 23°C. Sono stati utilizzati CO₂ e O₂ *food grade*, ovvero caratterizzati da elevatissima purezza e completa assenza di umidità (0% RH), insufflati alla velocità di 100 m³/min.

Sono state eseguite inoltre misure di permeabilità in presenza di umidità: la prova è stata condotta utilizzando il sistema delle due camere come descritto precedentemente, aggiungendo in questo caso tra il campione e la zona contenente il gas a P amb un filtro contenente una soluzione satura di KCl, con lo scopo di ottenere una percentuale di umidità pari all' 85 % (85% RH).

E' stato dunque possibile determinare, per ciascun gas, il valore di *Gas Transmission Rate (GTR)*, cioè il valore di permeabilità al gas, espresso in cm³ · cm/m² · d · atm, dove *d* (day) indica la durata della prova e *atm* la pressione. In particolare, maggiore è la GTR relativa ad un determinato gas, maggiore è la permeabilità del film al gas stesso. Oltre al valore della permeabilità può essere misurato il *time lag*, ovvero il tempo che il sistema impiega per arrivare al massimo regime di diffusione, dopo il quale la velocità di permeazione resta costante, la *costante di diffusione (D)* del gas attraverso il film, che esprime la velocità con cui il gas test diffonde attraverso il materiale polimerico e la *solubilità (S)* del gas nel film, che è un indice della modalità d'adsorbimento del permeante nel mezzo permeabile.

3.10: PROVE DI DEGRADAZIONE IN COMPOST

Le prove di biodegradabilità dei polimeri ottenuti sono stati eseguiti in laboratorio utilizzando del compost fornito da "Gardea" (VR).

I campioni sono stati realizzati tagliando quadrati di circa 1,5 cm x 1,5 cm dai film stampati con la pressa idraulica. Il peso di questi campioni è compreso tra i 30 e 90 mg.

I campioni sono stati collocati all'interno di vasetti tra due strati di compost aggiungendo 5mL di acqua distillata sopra ciascun strato di terreno. Successivamente, i contenitori sono stati chiusi avvitando parzialmente il tappo di plastica, etichettati e collocati in un bagno di acqua distillata a temperatura costante di 58°C e con umidità relativa del 90%.



Figura 3.20 Bagno termostato con umidità controllata per le prove di compostaggio.

3.11 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI BIODEGRADABILITÀ TRAMITE PROVE IN ACQUE DI MARE

Il film di PDEF, ottenuto mediante pressofusione, è stato tagliato in modo da realizzare campioni di forma quadrata ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) e di circa 40 mg.

I campioni sono stati posti all'interno di vasetti di vetro insieme a 45 g di sabbia e 65 mL di acqua di mare prelevati dal mare Adriatico nel mese di Marzo 2019.

Successivamente i contenitori sono stati avvitati parzialmente e inseriti all'interno di un incubatore (orbital incubator S 1500) a 25°C sotto agitazione costante di 80 rpm (58).

I campioni sono stati prelevati a diversi tempi (10, 30, 60 e 90 giorni), lavati e sottoposti a caratterizzazione molecolare per valutare gli eventuali effetti degradativi.



Figura 3.21 Incubatore per le prove di degradazione in acqua di mare

3.12: CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA TRAMITE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica analitica che permette di esaminare la morfologia superficiale di un campione. Un fascio di elettroni, emesso da una sorgente mobile, viene fatto collimare da un sistema di lenti verso il campione; l'interazione tra il fascio di elettroni e la superficie del campione in esame dà luogo a numerosi fenomeni tra i quali l'emissione di elettroni secondari, di elettroni retrodiffusi, di Raggi X e di radiazione UV-visibile. Tali fenomeni forniscono informazioni sulla topologia superficiale, sulla composizione e sulle proprietà elettroniche del materiale. L'immagine della superficie si ottiene attraverso l'elaborazione del segnale fornito dagli elettroni secondari in uscita dal campione (Figura 3.22). La peculiarità dei microscopi elettronici rispetto a quelli ottici è l'utilizzo di radiazioni provenienti non da fotoni luminosi, bensì da elettroni, caratterizzati da una lunghezza d'onda minore. In questo modo si possono ottenere immagini con risoluzione più alta e dettagli dalle dimensioni anche inferiori al nanometro.

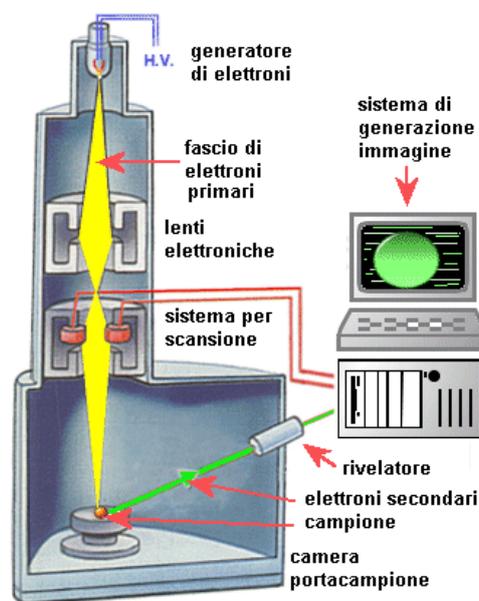


Figura 3.22 Schema della strumentazione SEM

I campioni ottenuti dalle prove di compostaggio sono stati recuperati e analizzati tramite microscopia a scansione elettronica.

I campioni, frammenti del film polimerico, sono stati fissati su supporti di alluminio, chiamati stub.

Come adesivo si è usato un nastro a base grafite, che possiede le caratteristiche di conduttività adatte all'esecuzione della prova. Sul provino così realizzato è stato disposto un sottile strato di oro tramite "sputtering" in vuoto, sempre per avere una conduttività adeguata per esecuzione della prova. Per la deposizione di oro è stato usato un metallizzatore Emitech K550 (Quorum Technologies, UK).

L'analisi è stata condotta con un microscopio elettronico a scansione Philips 515 (Philips, Olanda), utilizzando una tensione di 15 keV e ingrandimenti di 1000x.

3.13: DETERMINAZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica definita come l'angolo compreso tra il solido e la tangente formata dal profilo della goccia nel punto di contatto. L'ampiezza dell'angolo che si viene a formare è influenzata dal grado di bagnabilità del liquido nei confronti del film di polimero preso in esame. Viene definita idrofobica una superficie avente angolo di contatto con l'acqua maggiore di 90°, idrofilica una superficie con angolo minore di 90°.

L'angolo di contatto che si viene a creare tra una superficie solida, che potrebbe essere il film di un polimero, e la goccia di liquido, corrisponde alla configurazione che minimizza l'energia libera superficiale del sistema e viene descritta dalla legge di Young, la quale corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale.

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos\theta = 0$$

dove γ_{SG} è la tensione all'interfaccia solido/aria, γ_{SL} è la tensione all'interfaccia solido/liquido e infine γ_{LG} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido/aria.

Le misure dell'angolo di contatto sono state effettuate mediante lo strumento DAS 03, formato da un banco ottico costituito da una sorgente di luce ad intensità regolabile, una telecamera digitale dotata di zoom ottico con funzione di rivelatore (in quanto riprende la caduta e la deposizione della goccia sul campione) e da un piatto portacampione mobile interposto tra le due. Sopra al portacampione è installato un sistema dosatore del liquido ad elevata precisione, comandato elettronicamente. La telecamera è interfacciata con un software in grado di acquisire ed analizzare l'immagine. Il software gestisce algoritmi con cui, tramite un calcolo ad approssimazioni successive, è possibile ottenere il profilo della goccia che meglio si adatta al contorno reale ottenuto dall'immagine. In base a tale profilo, sfruttando gli strumenti forniti dal

software, si procede alla stima dell'angolo di contatto tracciando la retta tangente al profilo della goccia nel suo punto di contatto con il solido.

I campioni da analizzare sono stati precedentemente sottoposti a una serie di lavaggi consecutivi con una soluzione al 70% v/v EtOH/H₂O e con acqua distillata, per rimuovere eventuali residui grassi dalla superficie, ed essiccati sottovuoto, a temperatura ambiente, per mezzo di P₂O₅.

Per entrambi i campioni sono state deposte 6 gocce di acqua deionizzata dal volume di 4 μ L in punti diversi del provino al fine di evitare zone bagnate precedentemente. Le misure sono state condotte a temperatura ambiente.

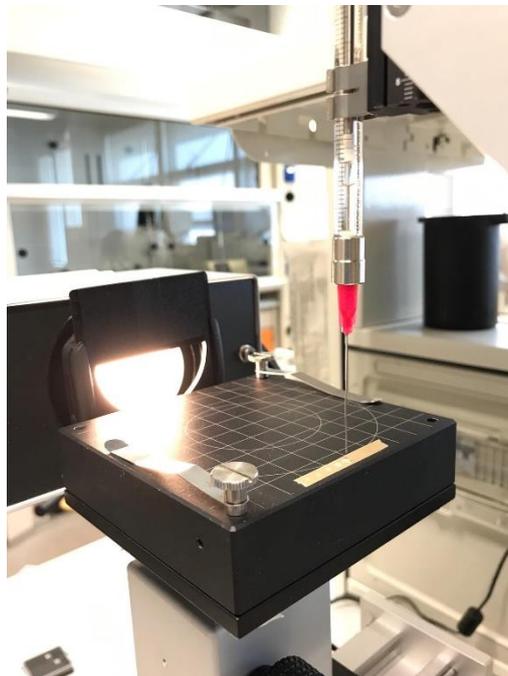


Figura 3.23 Strumentazione per la determinazione dell'angolo di contatto

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1: CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE

La struttura chimica dei polimeri sintetizzati è stata determinata tramite analisi $^1\text{H-NMR}$. Gli spettri ottenuti sono risultati coerenti con la struttura prevista, permettendo di escludere la presenza di reazioni secondarie durante la polimerizzazione.

Di seguito sono riportati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ del PBF e PDEF, con la struttura molecolare corrispondente e la relativa attribuzione dei picchi (Figure 4.1 e 4.2).

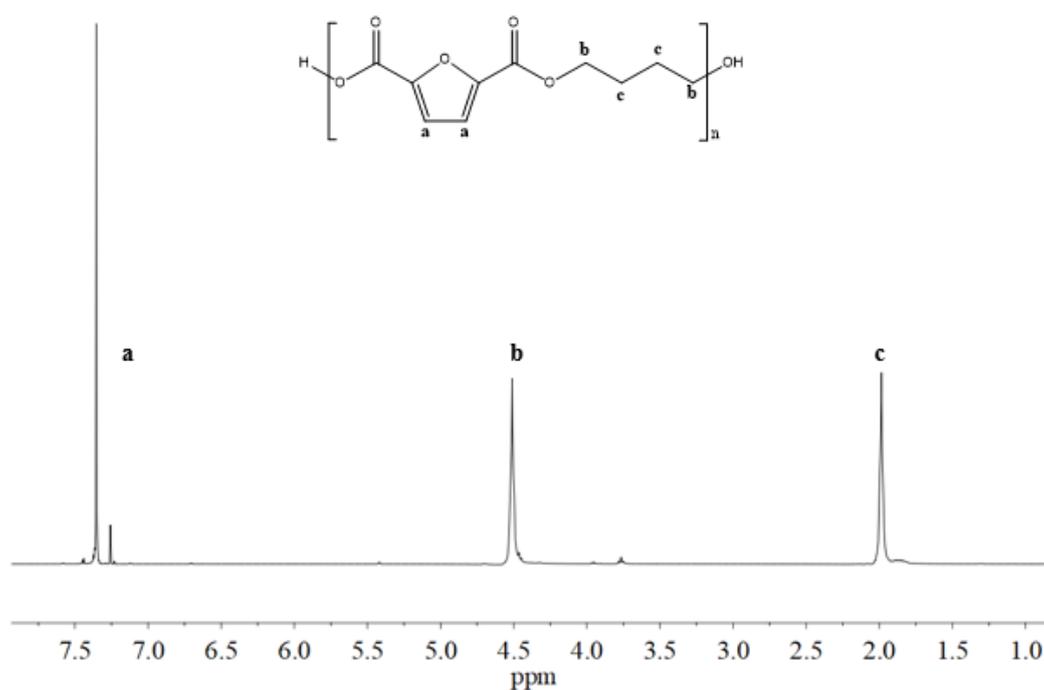


Figura 4.1 Spettro $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) del PBF con assegnazione dei picchi.

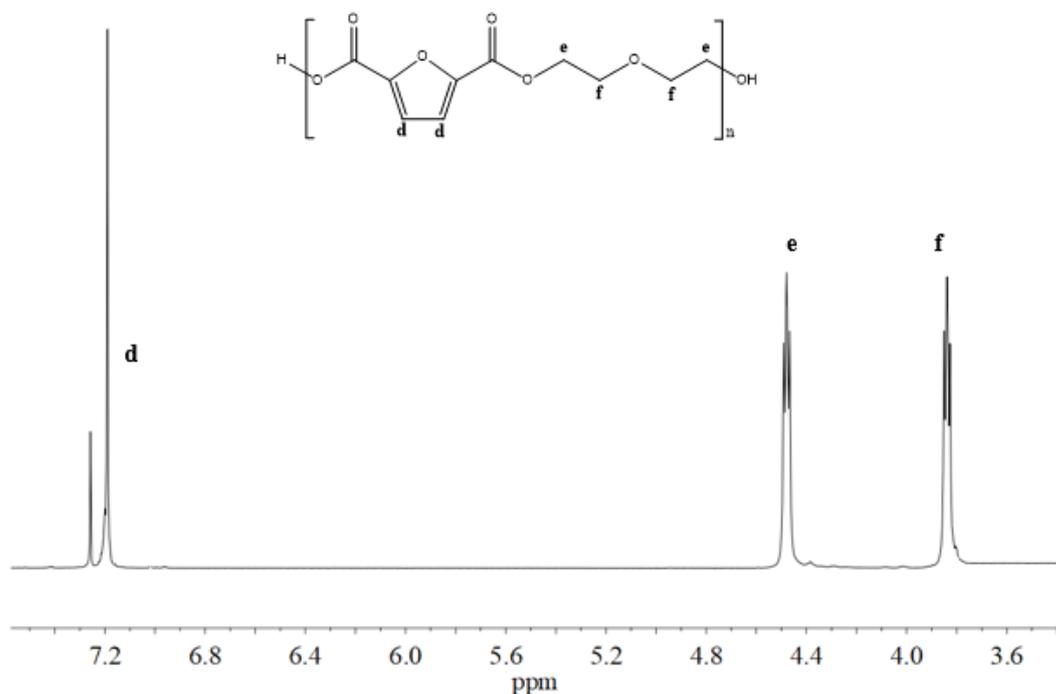


Figura 4.2 Spettro ¹H-NMR (400 MHz) del PDEF con assegnazione dei picchi.

Dall'analisi dello spettro ¹H-NMR del PBF, si osservano dei picchi a δ 4.5 ppm (b) e δ 2.0 ppm (c) dovuti alla risonanza dei protoni metilenici presenti lungo la catena glicolica; a δ 7.25 ppm si osserva invece il segnale relativo ai due idrogeni aromatici presenti nell'anello furanico (a).

Passando allo spettro del PDEF, a δ 3.8 ppm e 4.45 ppm sono presenti due tripletti riconducibili ai protoni metilenici presenti nella subunità glicolica, mentre a 7.2 ppm (d) cade il segnale dei due protoni aromatici dell'anello furanico.

Il peso molecolare medio numerico (M_n) e la polidispersità (D) del PDEF sono stati determinati tramite cromatografia a permeazione su gel (GPC) (si veda Tabella 4.1). I risultati sperimentali mostrano un valore di M_n elevato e un valore di D vicino a 2, in linea con quanto atteso per una reazione di polimerizzazione a stadi. Per quanto riguarda invece il PBF, a causa della scarsa solubilità in cloroformio si è proceduto alla misura della viscosità intrinseca (I.V.). Per poter confrontare i due polimeri, la medesima prova è stata svolta anche sul PDEF: come evidenziato dai dati raccolti in Tabella 4.1, i valori di I.V. sono elevati per entrambi i campioni e confrontabili.

	PBF	PDEF
Caratterizzazione molecolare		
M _n (g/mol)	/	21400
D	/	1,5
I.V (dl/g)	0,621	0,532
WCA (°)	92 ± 2	74 ± 1
X _c (%)	12	/
Caratterizzazione termica		
Analisi termogravimetrica (TGA)		
T _{max} (°C)	366	396
Calorimetria a scansione differenziale (DSC)		
I scan film		
T _g (°C)	35	24
ΔC _p (J/g*°C)	0,19	0,445
T _c (°C)	87	/
ΔH _c (J/g)	17	/
T _m (°C)	164	/
ΔH _m (J/g)	32	/
II scan film		
T _g (°C)	35	24
ΔC _p (J/g*°C)	0,311	0,465
T _c (°C)	104	/
ΔH _c (J/g)	28	/
T _m (°C)	164	/
ΔH _m (J/g)	32	/
Prove tensili		
E (MPa)	1289 ± 127	673 ± 76
σ _b (MPa)	21 ± 4	7 ± 1
ε _b (%)	157± 28	502 ± 40

Tabella 4.1 Dati relativi alla caratterizzazione molecolare, termica e meccanica del PBF e PDEF.

4.2: CARATTERIZZAZIONE TERMICA

4.2.1 Analisi termogravimetrica

Nel caso dei polimeri, l'analisi termogravimetrica (TGA) viene utilizzata principalmente per valutare la stabilità termica dei polimeri, per definire la temperatura massima alla quale è possibile processare il materiale plastico senza incorrere in reazioni di degradazione.

Le curve termogravimetriche del PBF e PDEF sono mostrate nella Figura 4.3.

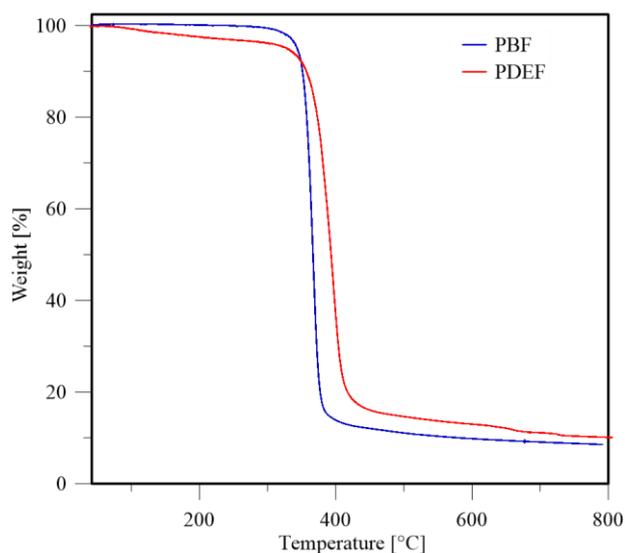


Figura 4.3 Curve termogravimetriche del PBF e PDEF in atmosfera di N_2 .

Come mostrato dalla Figura 4.3, nel caso del PDEF si ha una piccola perdita in peso (del 3-4 %) già a partire da 100°C, causata dalla presenza di acqua, legata attraverso interazioni elettrostatiche, agli ossigeni eteri. Da ciò si evince come il PDEF sia un materiale igroscopico: questa proprietà è stata confermata anche dalle misure di angolo di contatto discusse di seguito. Dalla temperatura di massima velocità di degradazione (T_{max}) (Tabella 4.1), si nota come il PDEF sia caratterizzato da una maggiore stabilità termica rispetto al PBF. Tale incremento è dovuto alla maggiore energia del legame C-O rispetto al legame C-C. Infatti, tra i vari meccanismi proposti per spiegare la degradazione termica dei poliesteri, vi è la scissione statistica dei legami presenti lungo la catena macromolecolare, che diventa il meccanismo di degradazione prevalente alle elevate temperature. Questo fenomeno avviene tanto più facilmente quanto più i legami che costituiscono il polimero sono labili. Alla presenza nel PDEF dei legami eteri C-O-C, non presenti nel PBF, è dunque da imputare la sua maggiore stabilità

termica. Come mostrato nella Figura 4.3, la perdita in peso di entrambi i polimeri avviene in un unico step e risulta essere di circa l'80% nel caso del PDEF e del 90% nel caso del PBF. Il residuo, cosiddetto “*char residue*”, è probabilmente residuo organico che non viene ossidato a causa dell'atmosfera inerte in cui viene condotta la prova.

4.2.2 Analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) viene utilizzata per determinare le temperature legate alle transizioni termiche caratteristiche del materiale polimerico preso in esame e per valutare la capacità a cristallizzare di un polimero.

Nella Figura 4.4 sono riportati i tracciati calorimetrici di prima e seconda scansione dei film ottenuti mediante pressofusione. Le analisi condotte sottolineano la natura semicristallina del PBF: la curva calorimetrica di prima scansione mostra infatti una variazione endoterma della linea di base a 35°C, associata alla transizione vetro-gomma, un picco esotermico (87°C), dovuto alla cristallizzazione del materiale durante la scansione ed infine un picco endotermico di fusione della fase cristallina a 164°C. Come si evince dai dati calorimetrici riportati in Tabella 4.1, il calore associato alla fusione (ΔH_m) risulta maggiore di quello di cristallizzazione (ΔH_c), ad indicare la natura semicristallina del materiale. Lo stesso andamento si nota nel secondo scan, effettuato dopo rapido raffreddamento (*quenching*) dal fuso per bloccare il materiale nello stato amorfo. Anche in questo caso il ΔH_m è maggiore del ΔH_c , indice che la velocità intrinseca di cristallizzazione del PBF è maggiore di quella di raffreddamento utilizzata. Sul film di PBF è stato condotto anche uno studio di diffrazione ai raggi X (WAXS), che ha confermato la natura semicristallina del film, ed ha permesso di quantificare il grado di cristallinità, che è risultato pari al 12%.

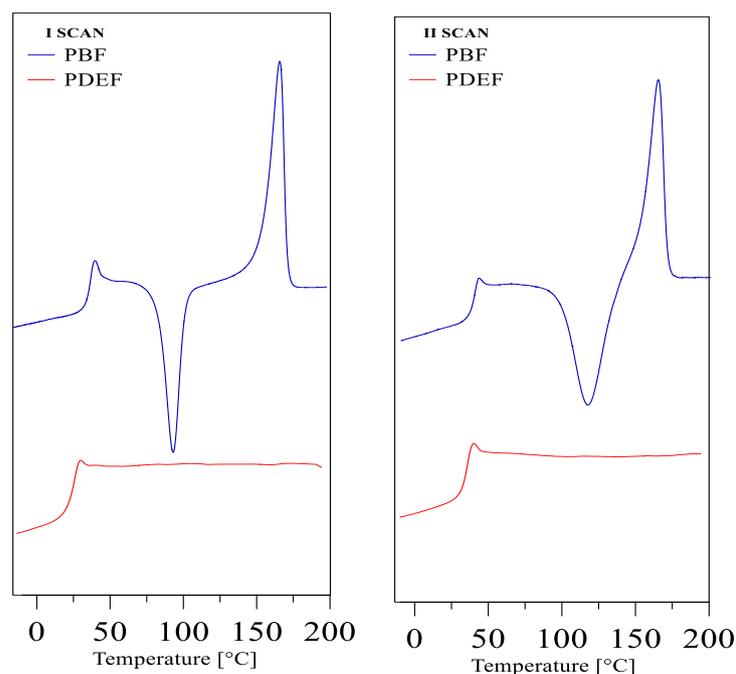


Figura 4.4 Curve calorimetriche di prima e seconda scansione del PBF (blu) e PDEF (rossa).

Il PDEF risulta caratterizzato da un diverso comportamento di fase: esso è completamente amorfo con una T_g intorno a temperatura ambiente ($T_g=24^\circ\text{C}$) (Figura 4.4 e Tabella 4.1). La corrispondente curva DSC presenta infatti esclusivamente il salto endo dovuto alla transizione vetro-gomma. Come noto, la cristallizzabilità di un polimero dipende da vari fattori, tra i quali la regolarità costituzionale, che viene compromessa nel PDEF dall'introduzione di atomi di ossigeno etero caratterizzati da una dimensione minore rispetto agli adiacenti gruppi metilenici ($r_{\text{O}} (1.4 \text{ \AA}) < r_{\text{CH}_2} (2.0 \text{ \AA})$).

E' interessante notare come il PDEF presenti una T_g minore rispetto a quella del PBF (Tabella 4.1). Questo risultato può essere nuovamente imputato alla struttura molecolare del PDEF: la presenza di un ossigeno etero nella sub-unità glicolica, rispetto a PBF, determina un allungamento del segmento alifatico dell'unità ripetitiva con conseguente aumento della flessibilità di catena, in accordo con quanto precedentemente trovato dal gruppo di ricerca per i poliesteri a base di acido tereftalico o naftalenico e contenenti in catena atomi di ossigeno etero.

In conclusione, relativamente alle proprietà termiche, i risultati ottenuti nel presente studio sono in perfetto accordo con quelli ottenuti dal gruppo di ricerca presso cui è stata condotta la presente Tesi nello studio di poliesteri dell'acido tereftalico e dell'acido naftalenico (59) (60).

4.3: CARATTERIZZAZIONE FISICA

4.3.1 Prove tensili

La caratterizzazione meccanica del PBF e PDEF è stata eseguita su campioni di forma rettangolare preparati come descritto nel paragrafo 3.8. Le prove di trazione sono state condotte sottoponendo i provini ad un allungamento a velocità costante, ottenendo un grafico finale sforzo/deformazione (Figura 4.5). Per ogni campione sono stati analizzati sei provini, ottenendo un valore medio con la relativa deviazione standard.

Come noto, il comportamento meccanico dei materiali dipende da diversi fattori, i principali sono di seguito riportati:

- grado di cristallinità, che determina un aumento dello sforzo a rottura e del modulo elastico e una diminuzione dell'allungamento a rottura;
- flessibilità della catena, strettamente legata alla temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Nella Tabella 4.1 sono riportati i valori di sforzo (σ^b) e deformazione a rottura (ϵ^b) e modulo elastico (E) dei due polimeri analizzati.

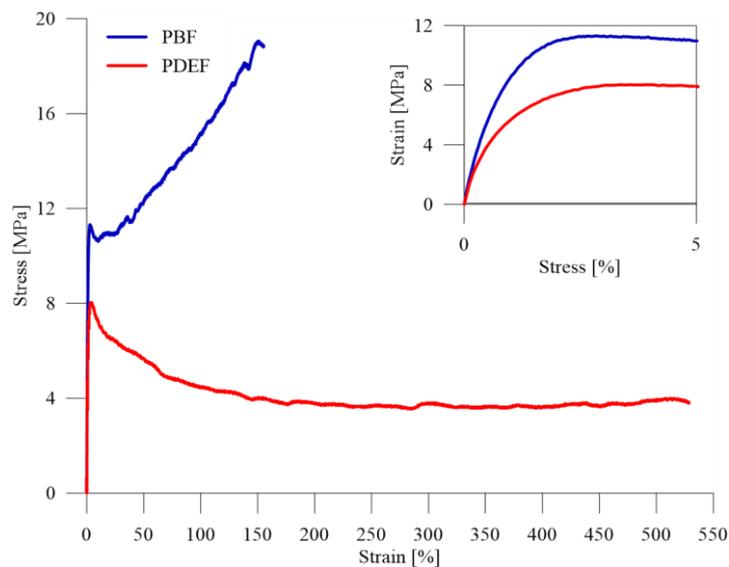


Figura 4.5 Curve sforzo-deformazione del PBF (blu) e PDEF (rosso)

I risultati sono in linea con la microstruttura dei due materiali in esame. Il PDEF, grazie alla sua natura amorfa e ad una T_g intorno a temperatura ambiente, presenta catene macromolecolari in parte già mobili, che scorrono facilmente le une sulle altre in presenza di uno sforzo applicato. Per questo motivo, il PDEF presenta un modulo elastico E dimezzato rispetto a quello del PBF. Inoltre all'aumento della deformazione a rottura corrisponde una diminuzione dello sforzo a rottura. Differentemente, il PBF grazie ad un valore di T_g sopra a temperatura ambiente e alla natura semicristallina, è caratterizzato da un modulo elastico maggiore. Infatti, per questo campione, le catene che costituiscono la fase amorfa sono sensibilmente meno mobili di quelle del PDEF, sia per la più elevata T_g rispetto al PDEF, sia per la presenza di cristalli che fungono da nodi fisici limitando la deformazione. Ne conseguono un modulo elastico maggiore rispetto al PDEF, ma anche un fenomeno di rottura che si verifica in corrispondenza di uno sforzo maggiore e dopo una deformazione minore.

4.3.2 Misure di angolo di contatto

Per valutare la bagnabilità dei film oggetto della presente Tesi, sono state effettuate misure di angolo di contatto con l'acqua. La superficie viene definita idrofobica se si ottiene un angolo maggiore di 90° , idrofilica minore di 90° .

La figura 4.6 riporta le immagini di una goccia di acqua depositata sui film di PDEF e PBF al tempo di deposizione 0 e dopo 30s e 60s.

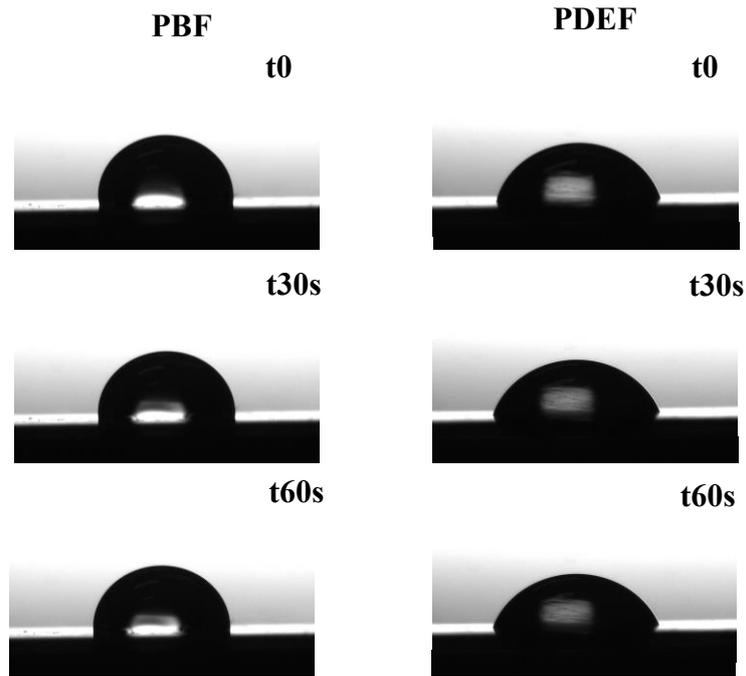


Figura 4.6 Immagini di goccia di acqua su film di PBF e PDEF dopo la deposizione e dopo 30s e 60s.

Dalla Figura 4.6 è possibile notare una notevole differenza in termini di bagnabilità delle due superfici; nel caso del PDEF l'angolo risulta essere minore di circa 20° rispetto a quello misurato nel caso del PBF (Tabella 4.1). La maggiore idrofilicità del PDEF può essere chiaramente attribuita all'introduzione di uno ossigeno etero nell'unità ripetitiva, che grazie alla sua elevata elettronegatività, conferisce una maggiore polarità al materiale finale.

4.4: PROVE DI PERMEABILITÀ

Le prove di permeabilità sono state effettuate sui film polimerici ottenuti tramite pressofusione. In Figure 4.7 sono riportati i risultati dei test di misura della *Gas Transmission Rate* (GTR) ai gas O_2 e CO_2 , effettuati sottoponendo il film al seguente trattamento:

- 1) misura a $23^\circ C$ e umidità 0%;
- 2) misura a $23^\circ C$ e umidità 85%;
- 3) misura a $23^\circ C$ e umidità 0%, quest'ultima ottenuta applicando il vuoto dopo il trattamento 2.

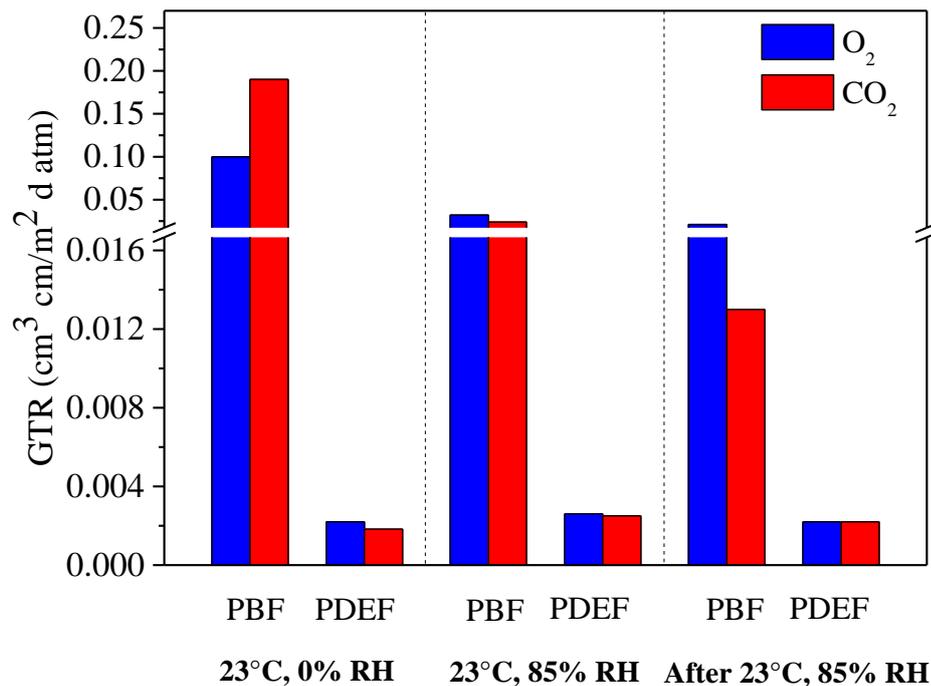


Figura 4.7 Valori di permeabilità del PBF e PDEF alla temperatura di 23 °C in diverse condizioni di umidità.

Come ben noto, le proprietà barriera di un materiale sono principalmente influenzate dalla flessibilità di catena e dall'eventuale presenza di zone ordinate. In particolare, quest'ultimo fattore porta a un miglioramento delle performance rispetto allo stesso materiale completamente amorfo, mentre la mobilità delle catene polimeriche è direttamente proporzionale alla permeabilità. Più specificamente, un più basso valore di T_g presuppone un maggiore volume libero che comporta più elevati valori di GTR. Sulla base di queste considerazioni sono stati analizzati i risultati ottenuti dai test condotti su PDEF e PBF riportati in Figura 4.7. È possibile notare che, nonostante il PBF abbia una temperatura di transizione vetrosa più alta (in particolare a 23°C il polimero si trovi nello stato vetroso) e sia semicristallino, la GTR del PDEF è minore per entrambi i gas (O₂ e CO₂) in tutte le condizioni in cui sono state eseguite le misure rispetto a quelle del PBF. Possiamo quindi affermare che l'introduzione nell'unità ripetitiva di ossigeni eteri determina un miglioramento delle performance barriera del materiale. È ipotizzabile che la presenza dei segmenti C-O-C porti ad un aumento del numero di legami ad idrogeno inter-catena che possono favorire la formazione di una microstruttura compatta e caratterizzata da un certo grado di ordine in grado di ostacolare più efficientemente il passaggio dei gas (Figura 4.8).

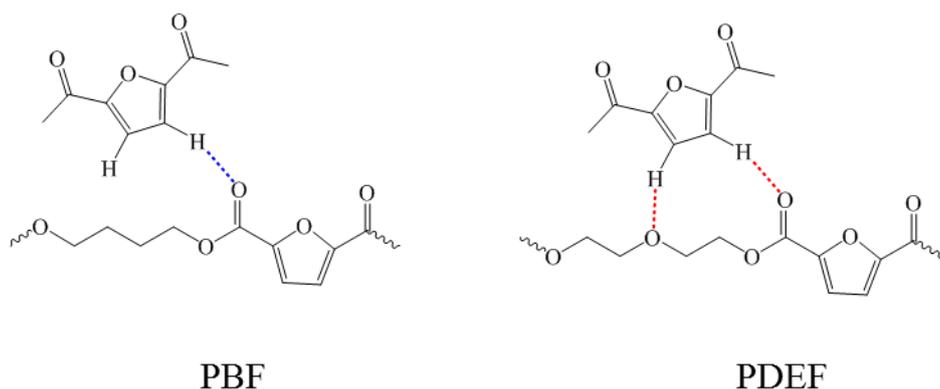


Figura 4.8 Interazioni inter-catena nel PBF e PDEF

La performance barriera dei due omopolimeri è stata poi testata anche in presenza di umidità (RH 85%). Come è possibile notare dai dati riportati in Figura 4.7, il PBF mostra addirittura un miglioramento mentre il PDEF mantiene gli ottimi valori di permeabilità rilevati in assenza di umidità. L'ottima risposta viene mantenuta anche nei test successivi effettuati utilizzando nuovamente gas secchi (Figura 4.7). Tale comportamento è estremamente peculiare in quanto solitamente l'acqua funge da plastificante, dunque le prove in condizioni umide determinano un abbassamento della T_g del materiale con conseguente aumento della mobilità delle catene che provoca un maggiore volume libero. Tutto ciò determina una maggiore permeabilità ai gas, dunque un peggioramento delle proprietà barriera. Nel caso invece dei due omopolimeri oggetto del presente lavoro di Tesi Magistrale, si assiste a un miglioramento delle proprietà barriera. Per spiegare tale andamento, è stato ipotizzato che la presenza dell'acqua determini lo stabilirsi di ulteriori legami a idrogeno che coinvolgono gli atomi di ossigeno dell'anello furanico e, nel caso del PDEF, anche dell'atomo di ossigeno etereo della sub-unità glicolica. Tali interazioni determinano la formazione di una microstruttura ancora più compatta, capace di ostacolare in modo ulteriormente più efficiente il passaggio dei gas.

Inoltre, a differenza della maggior parte dei materiali polimerici utilizzati nel packaging, che presentano valori di GTR_{CO_2} maggiori di quelli di GTR_{O_2} , il PBF e il PDEF sono caratterizzati da un rapporto di permeabilità O_2/CO_2 vicino a 1 (Figura 4.7) e che aumenta dopo aver testato il materiale in atmosfera umida. Una spiegazione di tale fenomeno potrebbe essere data dall'alta polarità della catena polimerica che ostacola in modo efficace anche le molecole di CO_2 che, seppure apolari nel loro insieme per questioni di simmetria, presentano dei legami polarizzabili che permettono l'interazione elettrostatica degli atomi carbonio con gli ossigeni furanici del PBF e PDEF e, per quest'ultimo, anche con quelli eterei. Tale ipotesi è confermata se si

consideri che il rapporto di perm-selettività è praticamente 1 nel caso del PDEF, che è più polare del PBF, data la presenza nella sub-unità glicolica dell'atomo di ossigeno etero.

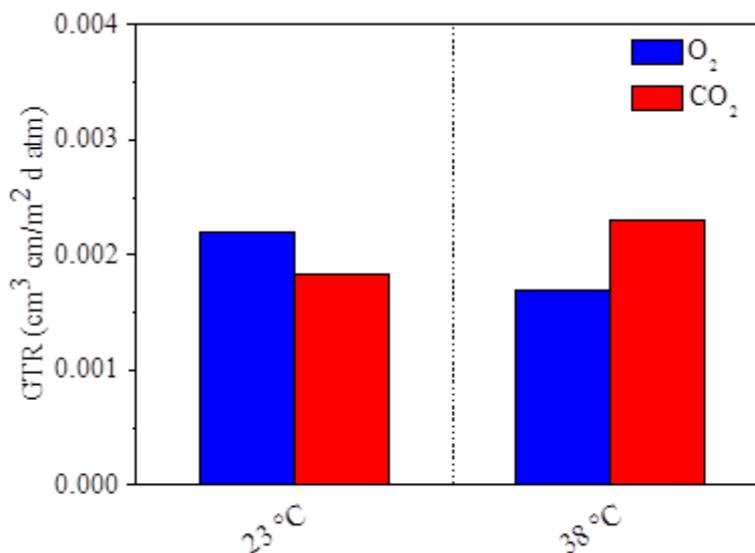


Figura 4.9 Prove di permeabilità ai gas del PDEF a 23°C e 38°C

Sul PDEF sono state effettuate ulteriori prove a 38 °C, temperatura maggiore della sua T_g, condizioni in cui il materiale risulta nello stato gommoso. Inaspettatamente, dall'analisi dei risultati ottenuti (Figura 4.9), si evince come le eccezionali performance barriera del PDEF sia mantenute anche sopra T_g. Questo risultato è un'ulteriore conferma della presenza nel PDEF di una microstruttura compatta generata dai legami ad idrogeno tra le catene macromolecolari, che garantisce un volume libero costante anche quando il materiale si trova nello stato gommoso, con conseguente costanza della GTR ai due gas.

Nella Figura 4.10 vengono messi a confronto i valori di GTR del PDEF, relativi ad O₂ e CO₂, con quelli di altri poliesteri dell'acido furandicarbossilico, precedentemente studiati dal gruppo di ricerca, che differiscono dal PDEF per la sub-unità glicolica. I dati riportati evidenziano una notevole differenza in termini di permeabilità; il PDEF presenta dei valori di GTR molto più bassi rispetto al resto dei polimeri, ad eccezione del PPeF, che mostra performances barriera molto simili. Tale effetto può essere nuovamente ricondotto all'architettura molecolare del polimero: grazie all'aggiunta di ossigeni eteri nell'unità glicolica, la densità di legami ad idrogeno responsabili della microstruttura compatta caratteristica di questa famiglia di polimeri aumenta e quindi le prestazioni in termini di proprietà barriera migliorano. Per quanto concerne il PDEF in rapporto al PPeF, va sottolineato che il gruppo metilenico centrale della sub-unità

glicolica presente nel PPeF è sostituito nel PDEF con l'atomo di ossigeno etero. Si può pertanto affermare che le due sub-unità glicoliche abbiano lunghezza simile. Tale lunghezza sembra essere quella ottimale nel favorire lo sviluppo di questa microstruttura compatta che prevede un ordinamento dei gruppi furanici. Studi più approfonditi volti a verificare questa ipotesi sono tuttora in corso.

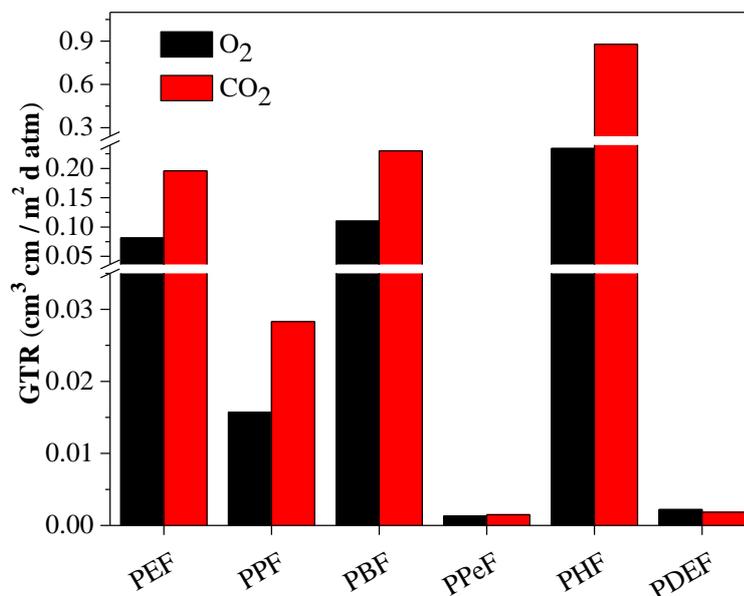


Figura 4.10. Valori di permeabilità a CO₂ e O₂ dei principali poliesteri prodotti a partire da acido furan dicarbossilico

4.5: STUDI DI BIODEGRADABILITÀ

Nel caso di rifiuti plastici derivanti da imballaggio alimentare, il riciclo non è facilmente attuabile e soprattutto economicamente conveniente. Infatti, la contaminazione da materia organica, nonché il breve ciclo vita del prodotto, privilegiano per un'efficiente gestione dei rifiuti, l'utilizzo di bioplastiche biodegradabili. In particolare, nell'ottica di utilizzo di una nuova bioplastica, diventa importante verificarne la compostabilità.

Nel presente Lavoro di Tesi, sono stati quindi condotti studi di compostabilità su PDEF e PBF: entrambi i campioni sono stati incubati in compost, secondo le condizioni descritte nel paragrafo 3.10, per tempi diversi. Nel caso del PBF, dopo 62 giorni di incubazione, il campione incubato non presenta significative variazioni di peso; inoltre, l'analisi superficiale condotta tramite SEM (Figura 4.11) non mostra particolari segni di erosione superficiale.

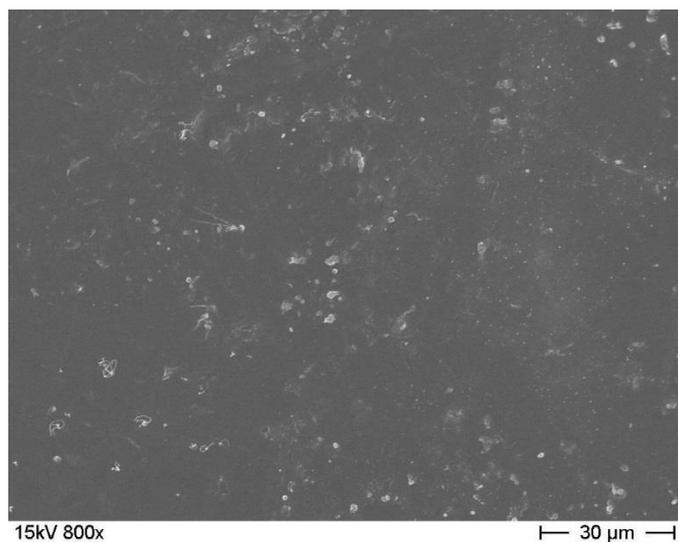


Figura 4.11 Immagine SEM del campione PBF dopo un periodo d'incubazione di 62 giorni

Radicalmente diversa invece è la situazione per il PDEF, che mostra un'elevatissima velocità di degradazione in compost, come indicato sia dalle macrografie che dalle immagini SEM di Figura 4.12. I microorganismi presenti nel compost infatti, determinano un'ingente perdita di peso del materiale già dopo le prime 24 h di incubazione.

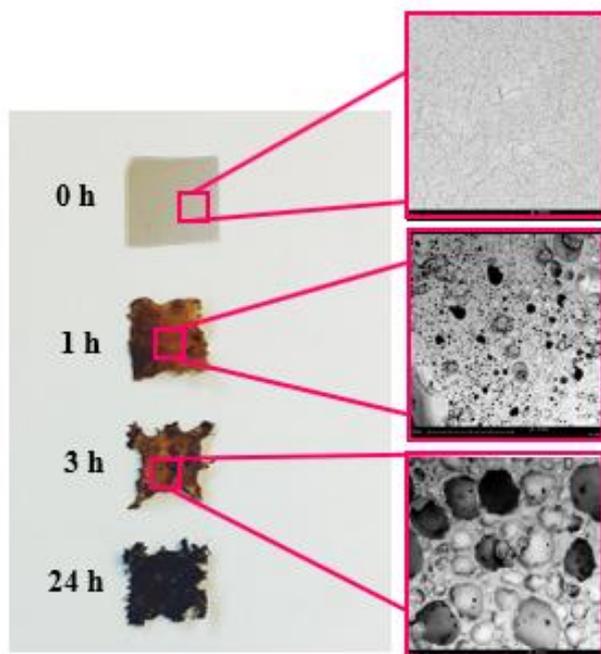


Figura 4.12 Macrografie del film di PDEF dopo 0h, 1h, 3h e 24 h di incubazione in compost, con relative immagini SEM

Il diverso comportamento dei due polimeri è sicuramente ascrivibile alla presenza degli ossigeni eterici, i quali, come spiegato nei paragrafi precedenti, rendono il PDEF amorfo e, come mostrato tramite misure di angolo di contatto, anche più idrofilo. Questi due fattori rendono il poli(dietilene furanoato) compostabile in tempi record, dunque un ottimo candidato come plastica *biobased* da utilizzare nel settore del packaging.

4.5.1: Studi di biodegradabilità in acqua di mare

Vista l'elevata compostabilità del PDEF già nelle prime 24 h, sono stati effettuati studi di degradazione del polimero in ambiente marino.

Il campione è stato incubato in un sistema composto da sabbia e acqua di mare secondo le condizioni descritte nel paragrafo 3.11: sono stati effettuati dei prelievi a distanza di tempo, in particolare a 10, 30, 60, 90 giorni, misurando per ogni prelievo sia la perdita di peso gravimetrica che la perdita di peso molecolare ($\Delta\%M_n$), quest'ultima determinata tramite analisi GPC (*Gel Permeation Chromatography*). Infatti, è presumibile che alla degradazione dei campioni contribuiscano sia un processo dovuto ai microrganismi presenti nella sabbia che un processo di degradazione idrolitica dovuto all'acqua di mare. Per quanto concerne la perdita di peso gravimetrica, dovuta alla biodegradazione ad opera dei microrganismi presenti nella sabbia, i valori sono risultati molto bassi: dopo 90 giorni di incubazione, la perdita di peso misurata è stata infatti dell'2,5%. Nell'intervallo di tempo considerato, non si è osservato alcun apprezzabile processo di degradazione idrolitica, come testimoniato dall'insignificante calo del peso molecolare del polimero incubato per 90 giorni.

I risultati ottenuti sono in linea con quelli riportati in letteratura. È infatti noto che in ambiente marino la degradazione dei polimeri procede decisamente più lentamente per la presenza nella sabbia di una carica microbica minore rispetto al compost. Inoltre, è risaputo che il processo di degradazione idrolitica è più lento dei processi degradativi ad opera dei microrganismi (62).



Figura 4.13 A sinistra: sistema utilizzato per lo studio di degradazione in acqua di mare. A destra: film di PDEF prelevato dal sistema a distanza di 10 giorni

CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

Il presente lavoro di Tesi Magistrale ha portato all'ottenimento di un nuovo biopolimero, il poli(dietilene furanoato) (PDEF), ottenuto mediante policondensazione in massa a due stadi.

Il nuovo materiale si differenzia dal più noto poli(butilene furanoato) (PBF) per la sola presenza nella sub-unità glicolica di atomi di ossigeno etero lungo la catena macromolecolare.

La natura *biobased* dei reagenti, insieme ad una polimerizzazione *solvent free* ha reso il processo di sintesi in linea con i principi della *green chemistry*.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti, il PDEF ha mostrato migliori proprietà rispetto al PBF sotto diversi punti di vista. L'analisi termogravimetrica ha messo in evidenza una maggiore stabilità termica del PDEF rispetto al PBF, risultato ascrivibile alla maggiore energia e quindi stabilità del legame C-O rispetto al legame C-C. Tale risultato è di notevole importanza industriale, poiché garantisce un'ampia finestra di processabilità.

Dall'analisi calorimetrica a scansione differenziale, il PDEF è risultato essere un materiale completamente amorfo con T_g minore rispetto al PBF, materiale semicristallino. Questi risultati sono riconducibili direttamente alla struttura chimica. La presenza di ossigeni eteri infatti, porta ad una perdita di regolarità costituzionale, con conseguente riduzione a zero della capacità a cristallizzare del polimero PDEF. Gli atomi di ossigeno etero sono altresì responsabili di un aumento della flessibilità di catena.

Le proprietà termiche dei due polimeri hanno influenzato la risposta meccanica degli stessi: il PDEF infatti, essendo completamente amorfo e con T_g intorno a temperatura ambiente, presenta un modulo elastico e uno sforzo a rottura minore, con una conseguente deformazione a rottura maggiore rispetto al PBF.

Sono stati effettuati, inoltre, studi di bagnabilità dei due polimeri, i quali hanno evidenziato il maggior carattere idrofilico del PDEF rispetto al PBF, un dato di estrema importanza per le proprietà finali del polimero in termini di compostabilità. In particolare, i due polimeri oggetto del presente studio hanno mostrato un comportamento molto differente: nel caso del PBF, dopo 62 giorni d'incubazione in compost, non vi è alcuna evidenza di biodegradazione; diversamente, il PDEF ha mostrato un'elevata compostabilità, già nelle prime 24 h, che ha impedito la misura della perdita di peso del campione in funzione del tempo di incubazione per l'elevato grado di frammentazione dello stesso. La spiegazione di tale comportamento è

riconducibile alla natura amorfa e alla maggiore idrofilicità del poli(dietilene furanoato) rispetto al poli(butilene furanoato).

I materiali sintetizzati sono stati testati anche in termini di permeabilità ai gas O₂ e CO₂. I risultati delle analisi hanno messo in evidenza la migliorata capacità del PDEF di bloccare entrambi i gas, sia in atmosfera secca che umida. Di nuovo, i risultati sperimentali sono imputabili alla presenza nel PDEF degli ossigeni eterici, responsabili dell'aumento dei legami idrogeno intercatena, grazie ai quale si forma una microstruttura ordinata presente anche nei cristalli liquidi polimerici, che, come noto, sono caratterizzati da eccezionali proprietà barriera ai gas. Di rilevanza il mantenimento delle performance in ambiente umido e a temperatura superiore a temperatura ambiente, che permette l'utilizzo del nuovo materiale anche in ambienti tropicali. Le ottime proprietà barriera del nuovo biopoliestere sintetizzato sono inoltre confermate dal confronto dei valori di *Gas Transmission Rate* GTR del PDEF con quelli di altri poliesteri a base di acido furandicarbossilico.

In conclusione, si può affermare che gli obiettivi del presente lavoro di Tesi sono stati pienamente raggiunti: infatti *l'eco-design* del nuovo materiale, ovvero l'introduzione di atomi di ossigeno eterico lungo la catena macromolecolare del PBF, ha comportato un significativo miglioramento delle sue proprietà non ottimali, nell'ottica di un utilizzo nel settore del *packaging* alimentare flessibile.

BIBLIOGRAFIA

1. *La storia della materia plastica*. www.corepla.it.
2. *Application and societal benefits of plastic*. Anthony L. Andrady, Mike A. Neal. 27 Luglio 2009, Philosophical transactions of the Royal Society B.
3. *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Roland Geyer, Jenna R. Jambeck, Kara Lavender Law. s.l. : Science advances, 2017.
4. *Plastics – the Facts 2018, An analysis of European plastics production demand and waste data*. 2018.
5. *Plastics recycling: challenges and opportunities*. Jefferson Hopewell, Robert Dvorak, Edward Kosior. 2115-2126, s.l. : Philosophical transactions of the Royal Society B, 27 luglio 2009, Vol. 364.
6. *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. J.H.Song, R.J. Murphy, R. Narayam, G.B.H. Davies. 2127-2139, s.l. : Philosophical transactions of the Royal Society, Vol. 364.
7. *Sources, quantities and distribution of persistent plastics in the marine environment*. *Mar. Poll. Bull.*, 18: 305–310. 305-310, s.l. : Mar. Poll. Bull, Vol. 18.
8. *Pathways of marine debris from trajectories of Lagrangian drifters*. Maximenko, N., Hafner, J., Niiler, P. 51-62, s.l. : Mar. Poll. Bull., 2012, Vol. 65.
9. Cause e conseguenze della dispersione delle microplastiche in mare e del bioaccumulo di sostanze inquinanti derivanti dalla loro ingestione. www.marevivo.it. [Online]
10. *Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea*. Collignon, A., Hecq, J.H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A. 861-864, s.l. : Mar. Poll. Bull, 2012, Vol. 64.
11. *Associations of metals with plastic production pellets in the marine environment*. . Ashton, K., Holmes, L., Turner, A. 2050-2055, s.l. : Marine Pollution Bulletin, 2010, Vol. 60.
12. *Application of bioplastics for food packaging* . Nanou Peelman, b, Peter Ragaerta,b,* , Bruno De Meulenaerb, Dimitri Adonsc, Roos Peetersc, Ludwig Cardond,e, Filip Van Impef and Frank Devliegherea. 128-141, 2013, Vol. 32 .
13. *Bioplastics market data 2017, Global production capacities of bioplastics 2017-2022*. Bioplastics, REPORT European.
14. <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=19234>. [Online]
15. www.reteimprese.it, *Le "Bionorme" UNI EN 13432 : 2002 e la UNI EN 14995 : 2007*. [Online]

16. *Tesi di Dottorato: Sintesi, caratterizzazione e correlazioni proprietà - struttura di poliesteri innovativi per usi speciali*. Soccio, Dott.ssa Michelina.
17. *Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol*. Kraus, George A. 648-651, s.l. : Clean, 2008, Vol. 36.
18. *Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation*. Keyi Wang, Martin C. Hawley, and Scott J. DeAthos. 2913-2923, s.l. : Ind. Eng. Chem. Res. , 2003, Vol. 42.
19. *The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate):.* Alessandro Gandini, Armando J. D. Silvestre, Carlos Pascoal Neto,. s.l. : Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 47, 295–298 , 2009, Vol. Part A: Polymer Chemistry, Vol. 47, 295–298 .
20. *Synthesis and Characterization of Novel Renewable Polyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid and 2,3-Butanediol*. E. Gubbels, L. Jasinska-Walc, C. E. Koning. 890-898, s.l. : Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2013, 2013, Vol. 51.
21. *Interplay between crystallization and the Diels–Alder reaction in biobased multiblock copolyesters possessing dynamic covalent bonds*. Yang Zhang, Zehui Dai, Jiarui Han, Ting Li, Jun Xu and Baohua Guo. 4280-4289, s.l. : Polymer Chemistry, 2017, Vol. 8.
22. *High Molecular Weight Poly(ethylene-2,5-furanoate); Critical Aspects in Synthesis and Mechanical Property Determination*. Rutger J. I. Knoop, Willem Vogelzang, Jacco van Haveren, Daan S. van Es. 4191-4199, s.l. : Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2013, 51, 4191–4199 , 2013, Vol. 51.
23. *Synthesis and Characterization of Poly(2,5-furan dicarboxylate)s Based on a Variety of Diols*. Mo ´ Nica Gomes, Alessandro Gandini, Armando J. D. Silvestre, Bruno Reis. 3759-3768, s.l. : Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49.
24. Industry Chemistry. www.industrychemistry.com. [Online]
25. *Metabolic engineering for the microbial production of 1-3 propanediol*. Whitedy, Charles E Nakamura and Gregory M. 454-459, s.l. : Current Opinion in Biotechnology , 2003, Vol. 14.
26. *Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid*. A Boisen, T.B. Christensen, W.Fub, Y.Y. Gorbanev, T.S. Hansenc, J.S. Jensen, S.K. Klitgaard, S. Pedersen, A. Riisager, T. Ståhlberg, J.M. Woodley. 1318-1327, s.l. : chemical engineering research and design, 2009, Vol. 87.
27. *Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN*. George Z. Papageorgiou, Vasilios Tsanaktsis and Dimitrios N. Bikiaris. 7946--7958, s.l. : Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, Vol. 16.

28. *Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Furanoate) Biobased Polyester, II: An Efficient and facile method to synthesize high molecular weight polyester appropriate for food packaging applications.* Nejib Kasmi, George Z. Papageorgiou, Dimitris S. Achilias, Dimitrios N. Bikiaris. 471, s.l. : Polymers, 2018, Vol. 19.
29. *High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination.* Es, Rutger J. I. Knoop Willem Vogelzang Jacco van Haveren Daan S. van. 4191-4199, s.l. : Chem., 2013, Vol. 51.
30. *Enzymatic degradation of Poly(ethylene 2,5-furanoate) Powders and Amorphous Films.* Weinberger, S., et al. 318, s.l. : Catalysts, 2017, Vol. 7.
31. *Crystallization and Polymorphism of Poly(ethylene furanoate).* Tsanaktsis, V., et al. 5505-5512, s.l. : Cryst. Growth Des, 2015, Vol. 15.
32. *“Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters.* G. G.-J. M. Jong E., Dam M. A., Sipos L. s.l. : Polym.Mater, 2012, Vol. 1-13.
33. *Carbon dioxide sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate).* Burgess, S.K., Kriegel, R.M. e Koros, W.J. 2184-2193, s.l. : Macromolecules, 2015, Vol. 48.
34. *Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters.* E. de Jong, M. A. Dam, L. Sipos, and G.-J. M. Gruter. s.l. : American Chemical Society, 2012 .
35. *Poly(propylene 2,5-thiophenedicarboxylate) vs Poly(propylene 2,5-furandicarboxylate): Two Examples of High Gas Barrier Bio-Based Polyesters.* Giulia Guidotti, Nadia Lotti, Michelina Soccio, Massimo Gazzano, Valentina Siracusa, Andrea Munari. 785, s.l. : Polymers, 2018, Vol. 10.
36. *Tesi Magistrale Nuovi copolimeri statistici a base di poli(butilene 2-5 furanoato) : effetto della copolimerizzazione sulle proprietà chimico fisiche, proprietà barriera e compostabilità.* Giorgio, Piccioli De Carolis.
37. *Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties.* G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, and D. N. Bikiaris. 202-229, s.l. : Eur.Polym.J, 2016, Vol. 83.
38. *Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity.* M. Vannini, P. Marchese, A. Celli, and C. Lorenzetti,. 4162-4166, s.l. : Green Chem., 2015, Vol. 17.
39. *Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: Synthesis, physical properties, and crystal structure.* Zhu, J., Cai J., Xie W., Chen P. H., Gazzano M., Scandola M., Gross R. A. 796-804, s.l. : Macromolecules, 2013, Vol. 46.
40. *Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate).* Jiping Ma, Xinfei Yu, Jie Xu, Yi Pang. 4145-4151, s.l. : Polymer, 2012, Vol. 53.

41. *Novel fully biobased poly(butylene 2,5-furanoate/diglycolate) copolymers containing ether linkages: Structure-property relationships*. M. Soccio, M. Costa, N. Lotti, M. Gazzano, V. Siracusa, E. Salatelli, P. Manaresi, A. Munari. 397-412, s.l. : European Polymer Journal, 2016, Vol. 81.
42. *A Brief History of Packaging*. Kenneth R. Berger, reviewed by B. Welt. s.l. : Agricultural and Biological Engineering Department, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, Gainesville., 2002.
43. *Food Packaging History and Innovations*. Risch, Sara J. 8089-8092, s.l. : J. Agric. Food Chem., 2009, Vol. 57.
44. *Flexible Packaging: state of the industry report, 2017, / The End-Of-Life Challenge For Flexible Packaging: Multilayer Films, Barrier Structures And Pouches, Cooper T.A . Cooper, Terence A.* s.l. : ARGO Group International, 2017.
45. *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa. 634-643, s.l. : Trends Food Sci Technol., 2008, Vol. 19.
46. *Effects of Structural Order on Barrier Properties in Barrier Polymers and Structures* . P. D. R. Weinkauff, D. H. 60, s.l. : Ed. W. J. Koros Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1990, Vol. 423.
47. *Diffusion of Gases in Poly(ethylene terephthalate)*. B. J. A. Michaels A. S., Vieth W. R. s.l. : J. Appl. Phys, 1963, Vol. 34(1).
48. *Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities*. A., K. W. J. Singh. s.l. : Polym. Laminations Coatings Conf. San Fr. CA, 1998.
49. *Food Packaging—Roles, Materials and Environmental Issues*. Kenneth Marsh, PH.D., and Betty Bugusu, PH.D. 3, s.l. : Journal Of Food Science , 2007, Vol. 72.
50. *Integrated Sustainable Life Cycle Design: A Review*. Karthik Ramani, Devarajan Ramanujan, William Z. Bernstein, Fu Zhao, John Sutherland, Carol Handwerker, Jun-Ki Choi, Harrison Kim and Deborah Thurston. 9, s.l. : Journal of Mechanical Design , 2010, Vol. 132.
51. *Biodegradable Polymers*. Tighzert, Isabelle Vroman and Lan. 307-344, s.l. : Materials , 2009, Vol. 2.
52. *Il recupero di sostanza organica dai rifiuti per la produzione di ammendanti di qualità*. s.l. : ANPA-ONR, 2002.
53. *Rapporto rifiuti urbani*. s.l. : ISPRA, Edizione 2018.
54. *Direttiva (UE) 2018/851 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 30 maggio 2018 che modifica la direttiva 2008/98/CE relativa ai rifiuti*. s.l. : Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 2018.

55. www.gazzettaufficiale.it Decreto Legislativo 16 gennaio 2008, n. 4 . [Online]
56. <http://ha.gruppohera.it/impianti/compostaggio/>. [Online]
57. *Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition towards Renewable Resources* . James H. Clark, Thomas J. Farmer, Andrew J. Hunt and James Sherwood. 17101-17159, s.l. : International Journal of Molecular Sciences , 2015, Vol. 16.
58. *Enviromental biodegradation of synthetic polymers. Test methodologies and procedures* . Jan P. Eubeler, Marco Bernhard, Sabine Zok, Thomas P. Knepper. s.l. s.l. : Trends in Analytical Chemistry,, 2009, Vol. 28.
59. *Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate-co-diethylene terephthalate) copolyesters*. N. Lotti, L. Finelli, M. Fiorini, M.C. Righetti, A. Munari. 5297-5304, s.l. : Polymer, 2000, Vol. 41.
60. *Novel ethero atoms containing polyesters based on 2,6-naphthalendicarboxylic acid: A comparative study with poly(butylene naphthalate)*. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, V. Siracusa, T.A. Ezquerria, A. Munari. 1, s.l. : J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., Vol. 45 (13).
61. Suppa, Maria Rosa. *Tesi Magistrale Nuovi copoliesteri statistici 100% biobased con eccellenti proprietà meccaniche e barriera, per un packaging ecosostenibile*.
62. *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine enviroment*. Berit Gewert, Merle M. Plassmann and Matthew MacLeod. 1513, s.l. : Environ. Sci. Processes, 2015, Vol. 17.