

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI  
DICAM*

*Corso di Laurea Magistrale in INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO*

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

in  
Materials Characterization

CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ MORFOLOGICHE E DI  
TRASPORTO DELLE MEMBRANE POLIMERICHE A BASE DI PHA

Candidato:  
KSENIYA PAPCHENKO

Relatore:  
Chiar.ma Prof.ssa PAOLA FABBRI

Correlatore:  
Chiar.ma Prof.ssa  
MARIA GRAZIA DE ANGELIS

Sessione II

---

Anno Accademico 2018/2019

# INDICE

<b>1.</b>	<b><i>Introduzione</i></b>	<b>-1-</b>
<b>1.1</b>	<b>Materiali per separazione di gas</b>	<b>-1-</b>
1.1.1	<i>Sistemi di separazione di gas: stato dell'arte</i>	
1.1.2	<i>Sistemi di separazione di gas con membrane polimeriche</i>	
1.1.3	<i>PHAs come nuova matrice polimerica per sistemi di separazione di gas</i>	
<b>1.2</b>	<b>Scopo della tesi</b>	<b>-8-</b>
<b>2.</b>	<b><i>Materiali e Metodi</i></b>	<b>-9-</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiali</b>	<b>-9-</b>
<b>2.2</b>	<b>Metodi per preparazione dei campioni</b>	<b>-9-</b>
2.2.1	<i>Purificazione dei PHAs</i>	
2.2.2	<i>Studio preliminare per la preparazione delle membrane</i>	
2.2.3	<i>Preparazione delle membrane</i>	
<b>2.3</b>	<b>Metodi di caratterizzazione dei campioni</b>	<b>-13-</b>
2.3.1	<i>Microscopia Elettronica a Scansione</i>	
2.3.2	<i>Spettroscopia Infrarossi in Trasformata di Fourier</i>	
2.3.3	<i>Calorimetria Differenziale a Scansione</i>	
2.3.4	<i>Cromatografia a Permeazione di Gel</i>	
2.3.5	<i>Misure di assorbimento di gas</i>	
2.3.6	<i>Misure di permeazione di gas</i>	
<b>3.</b>	<b><i>Risultati e Discussione</i></b>	<b>-18-</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparazione delle membrane</b>	<b>-18-</b>
<b>3.2</b>	<b>Caratterizzazione delle membrane</b>	<b>-23-</b>
3.3.1	<i>Caratterizzazione chimica, fisica e morfologica</i>	
3.3.2	<i>Caratterizzazione delle proprietà di trasporto</i>	
<b>4.</b>	<b><i>Conclusioni</i></b>	<b>-45-</b>
<b>5.</b>	<b><i>Bibliografia</i></b>	<b>-46-</b>

## **1. Introduzione**

### **1.1 Materiali per separazione di gas**

#### *1.1.1 Sistemi di separazione di gas: stato dell'arte*

I processi industriali producono, come prodotti o sottoprodotti, grandi quantità di miscele di composti chimici che necessitano di trattamenti secondari, quali purificazione dei prodotti, separazione dei reagenti non reagiti e riduzione di inquinanti. I processi tipicamente utilizzati in tali stadi, come per esempio la distillazione, sono di norma energeticamente dispendiosi e richiedono, secondo diverse stime, tra il 10 e il 15% di consumo energetico mondiale<sup>1</sup>.

Basti pensare a tutti i processi di separazione e purificazione necessari per rendere il gas naturale grezzo conforme alle specifiche dei gasdotti e utilizzabile come combustibile industriale e civile<sup>2</sup>. Le tecniche normalmente utilizzate prevedono stadi di assorbimento con solventi (talvolta anche sfruttando reazioni chimiche), stadi di adsorbimento su matrici solide, stadi di distillazione e stadi di separazione con membrane<sup>2</sup>.

Un' importante produzione industrialmente è quella di syngas o gas di sintesi, una miscela di gassosa composta principalmente da monossido di carbonio (CO) ed idrogeno (H<sub>2</sub>). Il syngas può essere utilizzato come combustibile, con elevato potere calorifico, come reagente per la produzione di alcani ed alcheni, ma anche come fonte di idrogeno. Una parte significativa dei costi di produzione del gas di sintesi è attribuibile proprio alla necessità di separazione dei vari componenti e di purificazione del prodotto finale, anche nel caso di processi maggiormente sostenibili quale per esempio la gassificazione a partire dalle biomasse<sup>3</sup>. I processi di separazione utilizzati per la purificazione del syngas sono fisici, termici e/o catalitici.

Considerando una delle più gravi problematiche odierne, cioè il riscaldamento globale causato dal costante accumulo dei gas serra nell'atmosfera, è essenziale ridurre le emissioni dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) nei processi che utilizzano i combustibili fossili. Tale riduzione permetterebbe l'utilizzo dei combustibili non rinnovabili senza compromettere ulteriormente l'ambiente. Nell'industria di processo sono molti i processi in costante evoluzione per permettere la rimozione della CO<sub>2</sub> dai prodotti della combustione. La rimozione post-processo presenta infatti, rispetto alle tecniche pre-processo, diversi vantaggi quali una più facile integrazione negli impianti già esistenti e maggiore flessibilità nella gestione globale dell'impianto<sup>4</sup>. Il processo di separazione

utilizzato convenzionalmente su larga scala è l'assorbimento con soluzioni di ammine. Fra i metodi attualmente di maggiore interesse si ricordano l'adsorbimento e l'assorbimento con solventi e supporti innovativi, separazione criogenica e con membrane, biofissazione da microalghe<sup>4</sup>. liquidi ionici, miscele di sali a bassa volatilità composti principalmente da ioni con elevata solubilità alla CO<sub>2</sub>, sembrano essere un solvente sostenibile particolarmente adatto per tale separazione<sup>5</sup>.

In generale rimane la necessità di trovare e potenziare processi di separazione che offrono un minore dispendio energetico e minori costi di scale-up. Tale processi permetterebbero di ridurre gli sprechi energetici e l'inquinamento a livello globale, aprendo strada ad un'industria di processo sempre più sostenibile ed in armonia con l'ambiente.

### *1.1.2 Sistemi di separazione di gas con membrane polimeriche*

La storia della separazione di miscele utilizzando le membrane inizia nel lontano 1748, quando Jean Antoine Nollet osservò e documentò una maggiore permeabilità all'acqua rispetto all'etanolo della vescica del maiale, membrana naturale. Una delle prime osservazioni del trasporto dei gas attraverso le membrane polimeriche si colloca invece nel 1831, quando John Kearsley Mitchell osservò dei palloncini, in caucciù naturale (più precisamente cis-1,4-poliisoprene), sgonfiarsi in tempi differenti se riempiti di gas differenti. Il concetto fondamentale dei gas diversi che attraversano lo stesso materiale con velocità diverse permise la commercializzazione delle membrane per la separazione dei gas a partire della fine degli anni '70<sup>6</sup>.

Oggi la ricerca sulle membrane polimeriche risulta essere un incredibile campo di sperimentazione sulla struttura, solubilità e morfologia dei polimeri stessi. Basti pensare ai vari parametri coinvolti in gioco: le proprietà chimico-fisiche del polimero, le tecnologie di produzione delle membrane, i filler organici ed inorganici che possono essere utilizzati e la loro modificazione superficiale per ottenere una migliore interazione<sup>7</sup>.

Al giorno d'oggi le tipologie di membrane sviluppate sono molteplici, come per esempio le mixed matrix membranes, che funzionano grazie all'introduzione all'interno della matrice polimerica delle nanoparticelle inorganiche, membrane double-layer o membrane tubolari<sup>7</sup>. Le proprietà ottenibili da tali sistemi

migliorano costantemente, e più esse migliorano più aumenta la richiesta sul loro perfezionamento e sulla loro maggiore specificità nelle applicazioni.

Il trasporto delle molecole a basso peso molecolare nelle membrane polimeriche non porose può essere descritto utilizzando il modello di “solubilità-diffusività”<sup>8</sup>. Tale modello, formulato nel diciannovesimo secolo, prevede infatti un’iniziale solubilizzazione del permeante nella matrice polimerica ed una sua successiva diffusione, dovuta alla presenza di forza motrice. Tale forza motrice, nel caso dei gas e dei vapori, è rappresentata dalla differenza di pressione o di fugacità a monte e a valle della membrana.

Dalle osservazioni empiriche è stato possibile osservare la dipendenza del flusso del gas all’equilibrio dalla forza motrice del trasporto di massa ma anche dallo spessore della membrana polimerica.

$$N = \mathcal{P} \frac{\Delta p}{l}$$

Il coefficiente di proporzionalità fra il flusso,  $N$ , e la forza motrice,  $\Delta p$ , normalizzata sullo spessore,  $l$ , ha preso il nome di coefficiente di permeabilità,  $\mathcal{P}$ . La permeabilità risulta essere una proprietà intrinseca della miscela gas-polimero; tuttavia l’espressione empirica non dà modo di comprendere la ragione fisica e molecolare alla base del fenomeno di trasporto.

Modellando la diffusione attraverso la membrana polimerica come diffusione in un piano infinito di spessore  $l$ , che segue la legge di Fick per il trasporto di massa<sup>9</sup>, è possibile esprimere il flusso del permeante in funzione della differenza di concentrazione,  $\Delta c$ , a monte e a valle del film.

$$N = \mathcal{D} \frac{\Delta c}{l}$$

In questo caso la costante di proporzionalità è il coefficiente di diffusione,  $\mathcal{D}$ , della coppia gas-polimero. Si noti che spesso tale coefficiente dipende dalla concentrazione media del permeante nel film.

Eguagliando le due espressioni per il flusso, considerando il coefficiente di diffusività indipendente dalla concentrazione, è possibile esprimere il coefficiente di permeazione come segue.

$$\mathcal{P} = \mathcal{D} \frac{\Delta c}{\Delta p}$$

Introducendo la solubilità,  $S$ , il parametro che rappresenta la quantità di gas assorbita dal polimero all’equilibrio, si conclude che la permeabilità deriva dal prodotto di solubilità del gas nel polimero per la sua diffusività<sup>10</sup>.

$$P = D \cdot S$$

La permeabilità, che altro non è che il flusso del gas attraverso la matrice polimerica normalizzato sulla pressione e sullo spessore, dipende da due fattori di diversa natura: il termine termodinamico, la solubilità, che rappresenta il numero di molecole assorbite dal polimero, ed il termine cinetico, la diffusività, che caratterizza la mobilità delle molecole all'interno della matrice polimerica. Esistono diverse possibilità per determinare i coefficienti di permeabilità, diffusività e solubilità sperimentalmente. Una tecnica comune consiste nell'effettuare il test di permeazione: in questo caso la permeabilità viene misurata in condizione di equilibrio mentre la diffusività nella fase che precede il raggiungimento di equilibrio. La solubilità viene calcolata come il rapporto fra P e D, sulla base del modello solubilità-diffusività<sup>10</sup>. Un'altra tecnica consiste nell'effettuare il test di assorbimento, dove la solubilità viene calcolata a partire dall'isoterma ottenuta aumentando man mano la pressione a monte del polimero. La diffusività viene valutata assumendo la validità della legge di Fick. La permeabilità di conseguenza viene calcolata come il prodotto tra S e D, seguendo il modello solubilità-diffusività. Da notare che la determinazione indipendente di tutti e tre i parametri risulta difficile; tuttavia non sempre i valori ottenuti da varie misure sperimentali coincidono perfettamente.

Nel sistema SI, i coefficienti di permeabilità hanno la seguente unità di misura:

$$P = [mol \cdot (m^2 s Pa)]$$

Tuttavia l'unità di misura utilizzata più frequentemente è il barrer:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^2(STP)\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cm}_{Hg})$$

I coefficienti di permeabilità dei gas comuni nei polimeri variano in un intervallo di circa sette ordini di grandezza: fra i  $10^{-3}$  ai  $10^4$  barrer<sup>8</sup>.

Un altro parametro fondamentale per definire le caratteristiche delle membrane polimeriche ai fini di separazione dei gas è la selettività,  $\alpha$ . La selettività ideale si riferisce alle prestazioni della membrana rispetto ai gas puri e viene definita come il rapporto fra le permeabilità ai due gas in considerazione. Poiché la permeabilità deriva dal prodotto di due termini, è possibile considerare separatamente l'effetto della selettività diffusiva e della selettività di solubilità per una stessa matrice. Risulta possibile separare quindi il termine cinetico dal termine termodinamico.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A \cdot S_A}{D_B \cdot S_B} = \alpha_{AB}^D \cdot \alpha_{AB}^S$$

Nonostante continui sforzi, risulta praticamente impossibile ad oggi sintetizzare un polimero che abbia valori elevati sia della permeabilità ad un determinato gas sia della selettività per tale gas rispetto ad altri. Di norma ad alti valori di permeabilità corrispondono bassi valori di selettività e viceversa. Tale comportamento è stato descritto da Robeson<sup>11</sup>, che ha osservato l'esistenza delle cosiddette linee di "upper bound", linee che rappresentano il limite superiore per le coppie di dati permeabilità-selettività. Tali linee possono essere calcolati a partire da diversi modelli teorici, considerando che la pendenza di esse dipende unicamente dal rapporto fra i diametri cinetici dei gas considerati. L'esistenza di upper bound è la ragione primaria per la comparsa e la costante ricerca sulle membrane ibride, nelle quali alla matrice polimerica vengono addizionati diversi filler inorganici<sup>7</sup>.

I processi di separazione che vedono l'utilizzo delle membrane sono particolarmente attraenti in quanto non richiedono l'utilizzo dei sorbenti solidi o liquidi e non richiedono una forza motrice termica per la separazione. La densità energetica richiesta quindi per alimentare tali processi è inferiore a quella richiesta dai processi tradizionali. Attualmente le membrane sono impiegate a livello industriale per i processi di rimozione dei gas acidi (coppia CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), di arricchimento di azoto (coppia N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), di recupero dei gas di spurgo nella produzione di ammoniaca (coppia H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), di purificazione dei gas di raffineria (coppia H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), di deumidificazione (coppia H<sub>2</sub>O/Aria)<sup>6</sup>.

### *1.1.3 PHAs come nuova matrice polimerica per sistemi di separazione di gas*

L'attuale periodo storico richiede dall'industria di processo una caratteristica fondamentale, la sostenibilità. Tale richiesta si traduce nella costante ricerca di materie prime da fonti rinnovabili e dei processi eco-sostenibili. Gli ultimi anni hanno visto infatti un aumento costante nella necessità di affiancare ai polimeri di origine sintetica i polimeri di derivazione naturale, sia per produrre oggetti di uso quotidiano sia per processi altamente specifici. Diversi campi, quali il campo biomedico, biotecnologico, farmaceutico ed alimentare, presentano naturalmente una maggiore propensione per il biodegradabile e biocompatibile, a differenza del campo di ingegneria chimica. La ricerca delle soluzioni pratiche ed efficienti per le applicazioni tipiche dell'industria di processo potrebbe

tuttavia sensibilizzare il mondo industriale all'utilizzo di materiali intrinsecamente sostenibili.

I poliidrossialcanoati (PHA) sono una classe di poliesteri lineari termoplastici, sintetizzati da vari generi di batteri attraverso la fermentazione di zuccheri o lipidi<sup>12</sup>, potrebbero rappresentare una valida alternativa ai polimeri di origine sintetica. La ricerca su tale classe dei materiali è particolarmente attiva a partire dagli anni '80 grazie soprattutto all'evoluzione tecnologica ed alla crescente richiesta commerciale. I PHA certamente non sono l'unica classe di biopolimeri di origine naturale che presentano le caratteristiche di biocompatibilità, biodegradabilità e non tossicità; tuttavia una delle loro peculiarità consiste nel fatto di essere l'unica classe di polimeri attualmente conosciuta biodegradabile nelle acque del mare<sup>13</sup>.

Un altro punto a favore di tali polimeri consiste nell'eventuale possibilità di produrre i PHA a partire da inquinanti. L'attuale produzione di plastiche a livello mondiale presuppone infatti l'accumulo di rifiuti solidi di difficile gestione, oltre che dannosi per l'ambiente. Le sostanze come IPA, idrocarburi policiclici aromatici, sono difficilmente eliminabili e spesso danneggiano l'ecosistema in cui vengono rilasciati. La ricerca odierna si occupa quindi di individuare le specie batteriche in grado di produrre i PHA a partire da tali sostanze<sup>14</sup>.

Il polimero più semplice e più conosciuto della famiglia dei PHA è il poliidrossibutirrato (PHB), la cui struttura chimica è presentata nell'immagine seguente.

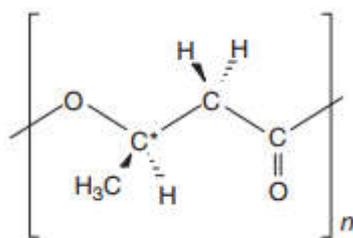


Figura 1: Struttura del PHB

Il PHB è un poliestere idrofobico, ad elevata cristallinità e temperatura di fusione, buona resistenza a solventi organici e presenta elevati valori di modulo elastico e di resistenza a trazione comparabili con quelli del polipropilene (PP), polimero commerciale. Al contrario l'allungamento a rottura risulta essere di ordini di grandezza inferiore per il PHB (tra il 5 e il 10 %) rispetto al PP (400%)<sup>13</sup>. Questo si traduce nell'elevata fragilità e poca deformabilità del materiale. Di conseguenza il PHB fatica a trovare applicazioni su larga scala, considerando

anche il suo prezzo elevato rispetto a diversi polimeri commerciali e le problematiche connesse alla lavorazione per vie convenzionali. In particolare la temperatura di degradazione risulta essere molto vicina alla temperatura di fusione del polimero, il che riduce particolarmente l'intervallo di temperature nel quale le lavorabilità è da considerarsi ottimale.

Il copolimero del PHB con il valerato (PHBV) risulta essere molto più accettabile dal punto di vista di proprietà meccaniche, mantenendo la stessa biodegradabilità e biocompatibilità. Il suo prezzo tuttavia risulta essere superiore al PHB stesso ed il processo di produzione più complesso. A discapito di ciò i due polimeri sono considerati validi per essere investigati ulteriormente. Per quel che riguarda le proprietà termiche, le temperature di fusione ( $T_m$ ) e di transizione vetrosa ( $T_g$ ) di PHB sono rispettivamente di 175°C e 4°C. La presenza nel copolimero delle unità del valerato, anche in piccole percentuali, abbassa sia la temperatura di fusione che di transizione vetrosa. Dal punto di vista di proprietà di trasporto quindi i due polimeri devono essere considerati come gommosi perché a temperatura ambiente sono al di sopra di  $T_g$ .

Per quel che riguarda la cristallinità, il PHB può raggiungere i valori di grado di cristallinità ( $X_c$ ) molto elevati, fino ad 80%. La presenza del valerato riduce, oltre alla  $T_m$  e  $T_g$ , anche la velocità di accrescimento dei cristalli, il che si traduce in una cristallinità minore del copolimero. Le unità del valerato quindi possono essere considerate come dei difetti energeticamente sfavoriti nel reticolo cristallino del PHB<sup>13</sup>.

Tenendo presente poi che la fase cristallina risulta essere impermeabile ai gas e, a parte alcuni eccezioni<sup>15</sup>, una maggiore cristallinità riduce la permeabilità delle membrane, è ragionevole supporre che il copolimero PHBV sia maggiormente adatto ai processi di separazione dei gas rispetto al PHB. Ad oggi sono stati effettuati diversi studi per verificare la possibilità di utilizzo dei PHA nel campo di separazione di gas e nel trattamento acque reflue; è possibile osservare una tendenza generale ad utilizzare la blend fra l'acido polilattico (PLA) ed il PHBV, piuttosto che il PHBV o il PHB da solo<sup>16</sup>.

## **1.2 Scopo della tesi**

Tale lavoro di tesi ha come obiettivo la sensibilizzazione del mondo industriale all'utilizzo dei biopolimeri di origine batterica attraverso la sperata dimostrazione pratica dell'efficienza di tali polimeri in un'applicazione propria dell'industria di processo, quale la separazione dei gas.

Verranno presi in considerazione diversi solventi per la produzione delle membrane polimeriche per esplorare come questi possano influenzare le proprietà morfologiche, chimico-fisiche e di trasporto del polimero stesso.

Si cercherà di individuare le soluzioni che offrono maggiori potenzialità per l'applicazione pratica e per lo scale-up del processo di separazione.

La dettagliata caratterizzazione morfologica infine è necessaria per raccogliere dati destinati allo sviluppo di un modello di simulazione molecolare dinamica del comportamento delle membrane ai fini di ottimizzare la loro geometria strutturale e quindi le loro prestazioni. La realizzazione del modello stesso esula dalle tempistiche di questo progetto di tesi e verrà svolta plausibilmente nei progetti futuri.

## **2. Materiali e Metodi**

### **2.1 Materiali**

I polimeri utilizzati per la produzione delle membrane fanno parte della famiglia dei PHA, poliidrossialcanoati, e sono stati gentilmente forniti dalla Bio-On (Bologna, Italia). In particolare, il poli(3-idrossibutirrato) (PHB), ed il suo copolimero poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato-co-4-idrossivalerato) (PHBVV), sono stati utilizzati previa purificazione per rimuovere qualsiasi possibile residuo del processo di fermentazione batterica con il quale vengono prodotti. Il contenuto molare dei blocchi 3-idrossivalerato e 4-idrossivalerato nel PHBVV è pari a 24% ed 1% rispettivamente, calcolato tramite risonanza magnetica nucleare al protone.

Cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ), dimetilcarbonato (DMC), propilene carbonato (PC), dimetilformammide (DMF), acidi formico ed acetico, acetato di etile (EtA), metanolo e toluene, così come la celite utilizzata per la purificazione, sono stati acquistati presso Sigma-Aldrich.

Tutti i reagenti, solventi e gas riportati sono commercialmente disponibili e sono stati utilizzati così come ricevuti, senza un'ulteriore purificazione.

### **2.2 Metodi per preparazione dei campioni**

#### **2.2.1 Purificazione dei PHAs**

La procedura di purificazione è identica per entrambi i polimeri. Ogni purificazione permette di ottenere all'incirca 6 – 7 g di polimero puro a partire dai 10 g iniziali. Il polimero viene disciolto in  $\text{CHCl}_3$  e la soluzione, collegata al condensatore a riflusso, è riscaldata in bagno di silicone con agitazione magnetica per un'ora e mezza circa da quando il solvente inizia a bollire. Il tempo indicato è stimato come sufficiente per solubilizzare tutto il polimero e quindi separarlo dalle impurità che sono insolubili. A questo punto la soluzione può essere filtrata sottovuoto attraverso il filtro di vetro sinterizzato con addizione di uno strato sottile di celite. Può essere necessario concentrare la soluzione filtrata per diminuirne il volume utilizzando l'evaporatore rotante. Il filtrato viene precipitato in eccesso di metanolo freddo ( $-18^\circ\text{C}$ ) e filtrato ulteriormente. Il polimero ottenuto si presenta come un solido bianco e viene essiccato in forno a  $85^\circ\text{C}$  per 2-3 ore.

Sono state eseguite tre purificazioni per ogni polimero ottenendo rispettivamente 24.8 g di PHB e 22.7 g PHBVV purificati.

### 2.2.2 *Studio preliminare per la preparazione delle membrane*

Le prove di solubilità sono state effettuate all'interno di vials da 20 mL posti su piastre dotate di controllo di temperatura e di agitazione magnetica. La differenza fra la temperatura indicata e la temperatura reale a cui viene esposta la soluzione invece si riduce durante l'evaporazione della soluzione nella piastra di Petri, in quanto il rapporto fra il volume della soluzione e la superficie a contatto con la piastra diminuisce.

Il solvente utilizzato più comunemente nel caso di polimeri facenti parte della famiglia dei PHA è il  $\text{CHCl}_3$ . In esso la solubilità, in termini di mg di polimero disciolti in mL del solvente, può raggiungere dei valori alquanto elevati, dell'ordine di 50 mg/mL. Questo, insieme alla bassa temperatura di ebollizione ed elevata volatilità, fa di  $\text{CHCl}_3$  un ottimo solvente per preparare i film a base di PHA tramite il metodo di solvent-casting.

Tuttavia oggi si cercano nuovi solventi, più sostenibili rispetto al  $\text{CHCl}_3$ , per la produzione delle membrane. Affidandosi alla letteratura già esistente, sono stati individuati i solventi come per esempio il propilene carbonato (PC)<sup>17,18</sup> ed acetato di etile (EtA)<sup>12</sup>. Tali solventi tuttavia sono stati utilizzati per l'estrazione del polimero dalla coltura batterica che lo produce e non specificamente per la preparazione delle membrane. Facendo le prove con entrambi i solventi si è visto che solo il PHBVV si solubilizza in PC ed in EtA ed in piccole quantità. Il PC però ha un punto di ebollizione molto alto e quindi una bassa volatilità a temperature vicino a quella ambiente. Questo rappresenta un problema per la produzione di membrane a base di polimeri che vanno incontro alla degradazione alle temperature vicine a quella della fusione, pari a 180°C circa. Cercando un analogo al PC, si è provato ad utilizzare il DMC. Effettivamente esso presenta un punto di ebollizione normale decisamente inferiore al PC e più vicino al  $\text{CHCl}_3$ . Anche in questo caso solo il PHBVV risulta essere solubile in DMC. La temperatura migliore per solubilizzare il polimero in tempi ragionevoli sotto agitazione vigorosa risulta essere di 80°C.

Sempre nel tentativo di trovare solventi alternativi al  $\text{CHCl}_3$  ma adatti anche per il PHB e non solo per il PHBVV, si è provato ad utilizzare DMF e due acidi organici, acido formico ed acetico.

Tutti e tre i solventi sono adatti per solubilizzare sia il PHB che il suo copolimero, tuttavia il PHBVV si solubilizza in quantità maggiori ed in tempi minori, a parità

di temperatura. Le temperature più adatte per la solubilizzazione sono comprese fra gli 80°C ed i 100°C per gli acidi e fra i 120°C ed i 140°C per la DMF. Anche se i poliesteri come i PHA sono più soggetti all'azione delle basi, risulta necessario tener presente che anche gli acidi, soprattutto ad elevate temperature, possono favorire l'apertura dei tipici legami esterei presenti in questi polimeri. Questo processo di degradazione porta quindi a una rottura parziale delle catene polimeriche e quindi a una riduzione del peso molare finale del polimero. Per questa ragione è opportuno diminuire il più possibile sia il tempo che la temperatura necessari per la solubilizzazione.

Di seguito la tabella riassuntiva con tutti i solventi utilizzati.

Solvente	Formula chimica	Abbreviazione	Massa molare (g/mol)	Densità, 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>eb</sub> , 1 atm (°C)
Cloroformio	CHCl <sub>3</sub>	-	119.38	1.48	61
Propilene carbonato	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	PC	102.09	1.20	243
Dimetilcarbonato	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CO	DMC	90.08	1.07	90
Acetato di etile	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	EtA	88.11	0.90	77
Dimetilformammide	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DMF	73.09	0.94	153
Acido formico	HCOOH	AF	46.03	1.22	101
Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	AA	60.05	1.05	117

### 2.2.3 Preparazione delle membrane

Tutte le membrane sono state preparate utilizzando il metodo di solvent-casting. Tale metodo prevede la solubilizzazione di una certa quantità di polimero nel solvente e la successiva evaporazione della soluzione nella piastra di Petri. Di norma la solubilizzazione richiede un certo tempo, che dipende dalla solubilità intrinseca del polimero nel solvente utilizzato ma che dalla temperatura e dal grado di miscelazione utilizzati. La successiva evaporazione può avvenire a temperatura diversa da quella di solubilizzazione.

Il primo parametro da definire è il diametro delle piastre di Petri da utilizzare e quindi l'area della membrana finale. Si è deciso di utilizzare il diametro di 70 mm per ottenere un numero sufficiente di campioni per le prove di permeazione e di assorbimento di gas con un numero discreto di membrane. Si è visto tuttavia che il PHB e diversi solventi non davano risultati soddisfacenti con una

superficie così elevata. Di conseguenza sono state utilizzate anche le Petri di 50 mm di diametro.

Il grado di riempimento della Petri è strettamente legato dalla quantità del polimero necessario per ottenere la membrana di un certo spessore, il che determina anche il tempo necessario per l'evaporazione, dipendendo entrambe dalla solubilità del polimero nel solvente utilizzato. Basandosi sulla necessità di caratterizzare le proprietà di trasporto delle membrane tramite le prove di permeazione e di assorbimento di gas, si è cercato di ottenere delle membrane di uno spessore medio pari a 100  $\mu\text{m}$ . Si è visto che per ottenere tale spessore sono necessari all'incirca 250-300 mg di polimero per la piastra da 50 mm di diametro e 500-600 mg per la piastra da 70 mm.

La scelta della temperatura di evaporazione è dettata dalla velocità di evaporazione desiderata, che deve assicurare la formazione di un film omogeneo senza difetti considerando l'applicazione come membrana. Nella maggioranza dei casi è stato sufficiente utilizzare la temperatura di evaporazione uguale a quella di solubilizzazione. In casi specifici la temperatura è stata aggiustata in funzione delle proprietà morfologiche desiderate in seguito a diverse prove sperimentali.

Si è cercato di riprodurre il risultato trovato in letteratura per il cast di PHB in acido acetico<sup>19</sup>. Non è stato possibile farlo perfettamente a causa di una diversa superficie di evaporazione utilizzata, tuttavia tale risultato è stato utile per capire come meglio ottimizzare il processo di solvent-casting sia per l'omopolimero che per il copolimero.

Di seguito la tabella riassuntiva delle membrane preparate:

Codice membrana	Diametro Petri (mm)	Quantità polimero (mg)	Quantità solvente (ml)	Solubilità polimero-solvente (mg/ml)	Temperatura evaporazione (°C)
PHB_CHCl <sub>3</sub>	50	250	5.5	45.45	T <sub>AMB</sub>
	70	600	8	75	T <sub>AMB</sub>
PHBVV_CHCl <sub>3</sub>	70	600	20	30	T <sub>AMB</sub>
PHBVV_DMC	70	600	26	23.08	80
PHBVV_DMF	50	250	5	50	110
PHBVV_HCOOH	50	300	8	37.5	80
PHBVV_CH <sub>3</sub> COOH	50	300	8	37.5	80
PHBVV_Acidi	50	300	4 HCOOH + 4 CH <sub>3</sub> COOH	37.5	80

## 2.3 Metodi di caratterizzazione dei campioni

### 2.3.1 Microscopia Elettronica a Scansione

La morfologia delle membrane prodotte è stata investigata con il metodo di microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (SEM-FEG). La sezione trasversale delle membrane è stata ottenuta tramite rottura fragile in azoto liquido. I campioni sono stati fissati sul porta campione (stub) per il SEM mediante il nastro adesivo al carbonio in modo da lasciare esposta la sezione trasversale. Per garantire la conducibilità elettrica, la parte del campione appoggiata sullo stub è stata ricoperta con pasta d'argento, mentre la sezione trasversale è stata rivestita attraverso il metodo di elettrodeposizione con uno strato d'oro di 10 nm di spessore. Il microscopio utilizzato è Nova NanoSEM (FEI), l'analisi delle immagini ottenute è stata effettuata utilizzando FIJI/Image J, software open-source.

Tale analisi è stata effettuata sulle seguenti membrane: PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>, PHBVV\_DMC e PHBVV\_Acidi.

### 2.3.2 Spettroscopia Infrarossi in Trasformata di Fourier

La struttura chimica di tutte le membrane preparate, così come l'assenza del solvente residuo e di umidità, è stata confermata attraverso la spettroscopia a infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR). Lo strumento utilizzato è PerkinElmer Spectrum Two, dotato di cristallo di diamante, in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR). Le misurazioni sono state effettuate fra 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente. La risoluzione è stata impostata a 4 cm<sup>-1</sup> con 64 scansioni per ogni spettro. Prima di ogni prova con il campione è stata eseguita una prova in bianco, ossia senza il campione, che serve per eliminare il contributo del così detto background. I dati ottenuti sono stati processati con il Spectrum 10, software specifico di PerkinElmer.

Ai fini di confronto fra i campioni è possibile definire la trasmittanza (T) come il rapporto fra l'intensità radiante che ha attraversato il materiale (P) e l'intensità radiante incidente (P<sub>0</sub>). I valori della trasmittanza vengono di norma visualizzati utilizzando la grandezza percentuale, T%. A partire dalla trasmittanza è possibile calcolare l'assorbanza (A) come segue.

$$T = \frac{P}{P_0}; \quad T\% = 100 \cdot T; \quad A = \log \frac{P_0}{P} = \log \frac{100}{T\%}$$

### 2.3.3 Calorimetria Differenziale a Scansione

Le proprietà ed il comportamento termico delle membrane preparate sono state valutate tramite la calorimetria differenziale a scansione (DSC). Il calorimetro, con cella standard ed il sistema di raffreddamento, sono di TA Instruments. Le misurazioni sono state effettuate sui campioni di 10 mg circa posizionati nel crogiolo di alluminio sotto flusso di azoto al 50 mL/min. Il ciclo termico applicato prevede un raffreddamento a -60°C ed il successivo riscaldamento fino a 195°C con le velocità di riscaldamento e di raffreddamento di 10°C/min e 20°C/min, rispettivamente. Le curve DSC ottenute sono state analizzate con il software TA Universal Analysis 2000 per estrapolare le informazioni sulla temperatura di transizione vetrosa e sulla temperatura ed entalpia di fusione della fase cristallina.

Tutti le membrane sono state sottoposte a tale analisi in momenti differenti per osservare l'influenza, sul processo della cristallizzazione a freddo del polimero, dell'esposizione ai gas utilizzati nelle prove di assorbimento e permeazione e del tempo di conservazione (shelf life).

Il grado di cristallinità ( $X_c$ ) dei campioni è stato calcolato utilizzando la seguente relazione:

$$X_c = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus,0}} \times 100\%$$

Dove  $\Delta H_{fus}$  rappresenta l'entalpia di fusione determinata dalla curva DSC, mentre  $\Delta H_{fus,0}$  rappresenta l'entalpia teorica di fusione del PHB completamente cristallino. Per quest'ultima grandezza è stato utilizzato il valore di 146 J/g, reperito in letteratura<sup>20</sup>.

### 2.3.4 Cromatografia a Permeazione di Gel

I pesi molecolari dei polimeri sono stati determinati tramite la cromatografia a permeazione di gel (GPC), utilizzando un Agilent 1260 Infinity come strumento. Esso consiste, oltre alla sezione dedicata alle colonne, nel degassatore, nella pompa peristaltica da laboratorio e nel rivelatore a indice di rifrazione. L'iniezione del campione è manuale. Il rivelatore a indice di rifrazione permette l'analisi di composti privi di un cromoforo UV-Vis attivo, come i polimeri in questione. Sia la sezione contenente le colonne sia la sezione dedicata al rivelatore è termostata e la temperatura scelta per effettuare le prove è di 35°C. Le due colonne utilizzate, disposte in serie, hanno le dimensioni di

particelle di 20 e 4  $\mu\text{m}$  rispettivamente. Il  $\text{CHCl}_3$  è stato utilizzato come fase mobile con portata di 0.2 mL/min, mentre il toluene è stato utilizzato come standard interno, con concentrazione nella soluzione analizzata di 0.1  $\mu\text{m}/\text{mL}$ . Il tempo di ogni analisi è stato impostato a 37 minuti. I dati ottenuti sono stati processati con il software Agilent GPC/SEC, utilizzando la curva di calibrazione ottenuta da standard di polistirene monodisperso (EasiCal PS-1 Agilent kit).

La cromatografia a permeazione di gel restituisce come risultato la distribuzione dei pesi molecolari delle catene polimeriche nel campione. Da tale distribuzione è possibile ricavare diversi parametri come: il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ ), che rappresenta il rapporto fra il peso totale delle catene ed il loro numero; il peso molecolare medio ponderale ( $M_w$ ), che evidenzia il contributo delle catene a peso molecolare maggiore; la polidispersità ( $Q$ ), che rappresenta la larghezza della distribuzione dei pesi molecolari.

Indicando con  $N_i$  il numero della catena  $i$ -esima e con  $M_i$  il suo peso molecolare, i parametri di cui prima vengono definiti nel seguente modo:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}; \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}; \quad M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}; \quad Q = \frac{M_w}{M_n}$$

Tutte le membrane a base di PHBVV, insieme al PHBVV purificato ed al PHB purificato, sono stati sottoposti a tale analisi per individuare le eventuali variazioni nel peso molecolare dei polimeri dovute all'azione dei solventi.

### 2.3.5 Misure di assorbimento di gas

La solubilità e la diffusività dei gas è stata misurata nelle membrane a base di PHBVV è stata misurata utilizzando il metodo di decadimento di pressione (pressure decay). Tale metodo consiste, una volta riempita la cella con il campione con una quantità nota del gas d'interesse, nel misurare la diminuzione di pressione nella fase gassosa per valutare la massa assorbita del relativo gas dal polimero. Una volta raggiunto l'equilibrio, è possibile valutare la solubilità gas-polimero utilizzando il valore asintotico della massa assorbita. La curva di solubilità viene costruita eseguendo i test di assorbimento in maniera consequenziale, aumentando man mano la pressione della fase gassosa nella cella.

La pressione viene monitorata da due manometri di Sensotec Super TJE con due scale differenti: il manometro a bassa pressione, con scala di 200 psi, ed il manometro ad alta pressione, con scala di 500 psi. Entrambi i manometri hanno il livello di accuratezza pari al 0.05% della scala e possono essere connessi separatamente alla camera con il campione durante l'esperimento a temperatura costante. L'utilizzo dei due manometri a scale diverse garantisce un buon livello di sensibilità della strumentazione ad ogni pressione.

Di seguito l'immagine del circuito di riferimento<sup>21</sup>.

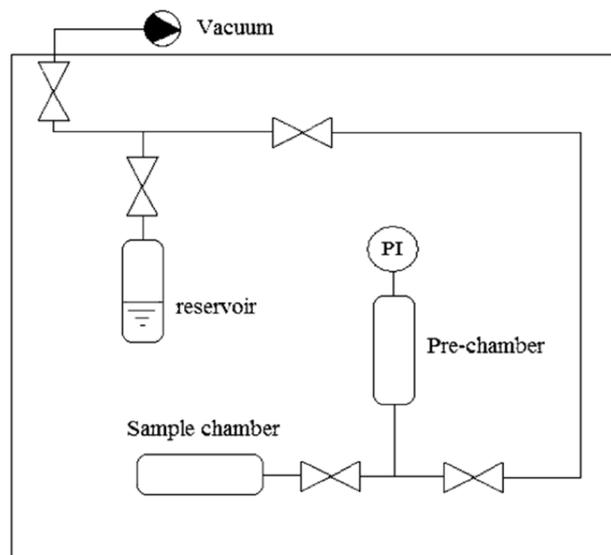


Figura 2: Schema del circuito per le prove di assorbimento.

### 2.3.6 Misure di permeazione di gas

La permeabilità ai gas puri delle membrane è stata misurata un permeometro, uno strumento che sfrutta la tecnica manometrica indicata nella ASTM D-1434 ed aggiornata nel 2009. La tecnica manometrica permette di valutare il flusso di materia attraverso il campione monitorando l'aumento della pressione in un volume chiuso calibrato a partire da condizioni di alto vuoto.

L'intero apparato sperimentale è racchiuso in una camera termostatica, con controllo di

temperatura PID (sensibilità 0.1 K). Il sistema di permeazione è composto da due volumi

calibrati: uno di alta pressione, a monte della cella, ed uno di bassa pressione, a valle della cella. La cella, che separa le due sezioni, può essere di due dimensioni diverse, per contenere il campione di forma circolare di diametro

pari a 2.5 cm e 4.6 cm. Le membrane vengono fustellate per ottenere i campioni delle dimensioni desiderate.

L'esecuzione della prova di permeazione consiste nel caricare il volume di monte con una specie gassosa pura ad una pressione nota e, permettendo il flusso di gas attraverso il campione, nel misurare l'aumento di pressione che si ottiene nel tempo nel volume di valle, inizialmente in condizioni di vuoto.

Prima e dopo la prova il campione è sottoposto alle condizioni di vuoto per ottenere il completo desorbimento dei gas dalla membrana stessa. Infine, si esegue anche la prova "a vuoto", cioè senza il gas, per verificare la tenuta del vuoto del circuito.

La valutazione della permeabilità viene effettuata quando la variazione di pressione nel tempo si è stabilizzata, questo perché la permeabilità è una grandezza relativa alle condizioni di stazionario.

Di seguito viene riportato lo schema dell'impianto utilizzato<sup>22</sup>.

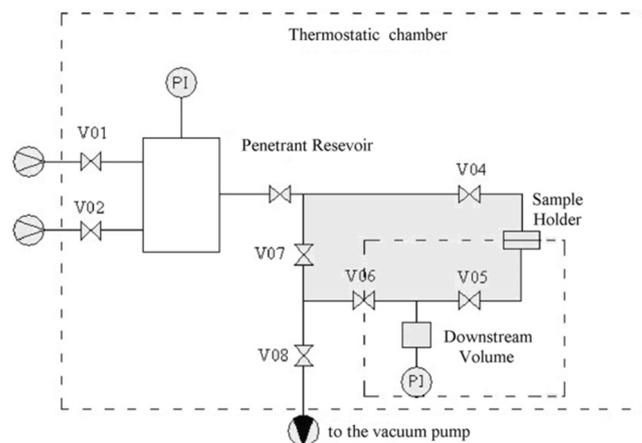


Figura 3: Schema dell'impianto per le prove di permeazione.

### **3. Risultati e Discussione**

#### **3.1 Preparazione delle membrane**

Le prove preliminari hanno permesso di individuare le quantità di polimero necessarie per ottenere le membrane dello spessore medio desiderato (circa 100  $\mu\text{m}$ ). In dettaglio è stato osservato che questo spessore si può ottenere con una quantità di 250-300 mg di polimero per la piastra di Petri da 50 mm di diametro e 500-600 mg per la piastra da 70 mm. Tuttavia, per ottenere un film continuo ed omogeneo serve ottimizzare i parametri quali la quantità di soluzione e la temperatura di evaporazione, regolando quindi la solubilità polimero-solvente e la velocità di evaporazione.

Dato l'elevato contenuto molare del monomero "valerato", (pari al 25% nel copolimero PHBVV), è ragionevole aspettarsi una maggiore flessibilità e minore opacità delle membrane a base di PHBVV, indice del minore grado di cristallinità del copolimero rispetto al PHB. Queste aspettative sono state largamente confermate durante le prove sperimentali. Non solo, si è potuto osservare quanto il PHBVV sia maggiormente adatto alla produzione di membrane a partire da un numero elevato di solventi, flessibilità che il PHB non offre. Infatti diversi solventi, come per esempio la DMF, riescono a solubilizzare il PHB anche in quantità elevate ma non permettono di ottenere dei film omogenei.

Poiché il  $\text{CHCl}_3$  è il solvente di norma utilizzato per produrre membrane a base di PHA tramite la tecnica di solvent-casting, risulta abbastanza immediato trovare in letteratura le diverse procedure utilizzate<sup>23</sup>. Di norma tali procedure sfruttano l'elevata volatilità del  $\text{CHCl}_3$  a temperatura ambiente utilizzando l'eccesso di solvente per controllare l'evaporazione. In questo modo però un'elevata quantità di polimero rimane sui bordi della piastra di Petri, rappresentando di fatto la perdita di materiale. Si è visto che aumentando la solubilità polimero-solvente il tempo necessario per l'evaporazione diminuisce notevolmente, diminuendo di fatto la capacità delle catene polimeriche di formare un maggior numero di domini cristallini, diminuendo anche la quantità di polimero che rimane sui bordi. Se si aumenta la temperatura di evaporazione, ricordando che  $T_{\text{eb}}(\text{CHCl}_3) = 61^\circ\text{C}$ , la velocità di evaporazione diventa eccessiva impedendo di fatto la formazione di un film continuo.

Si propone di seguito l'immagine dei due film, a base di PHB e PHBVV, ottenuti per solvent-casting da  $\text{CHCl}_3$ .

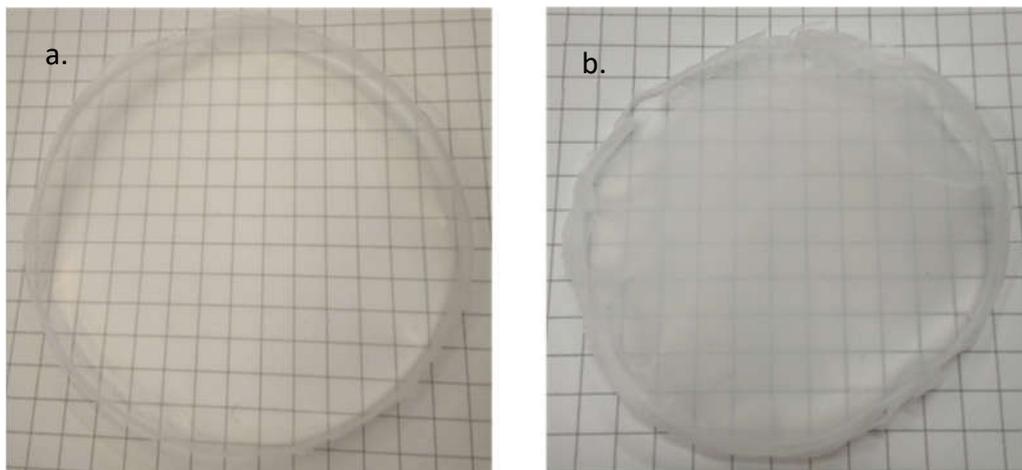


Figura 4: a. Film di PHBVV ottenuto per casting in  $\text{CHCl}_3$ ; b. Film di PHB ottenuto per casting in  $\text{CHCl}_3$ .

Risulta immediato il confronto qualitativo fra i due. Il film di PHBVV risulta essere flessibile, continuo ed omogeneo, mentre il film di PHB è fragile, continuo ma non omogeneo e particolarmente opaco.

Il DMC rappresenta invece un ottimo solvente ma solo per il PHBVV, in quanto la solubilità del PHB in esso è estremamente bassa. Variando la solubilità fra i 2.5 ed i 25 mg/mL circa è stato possibile ottenere un elevato numero di campioni di spessori diversi, compresi fra i 20 ed i 100  $\mu\text{m}$ . I film ottenuti si presentavano tutti come omogenei e con un ottimo livello di trasparenza. Si è visto inoltre che, all'aumentare della solubilità, era necessario aumentare la temperatura di evaporazione per ottenere un risultato comparabile a quello ottenuto a solubilità e temperatura minori.

Un caso particolare, che serve a dimostrare l'elevata capacità del PHBVV a formare i film continui, è rappresentato dalle membrane preparate usando come solvente l'EtA. Tale solvente non solubilizza il PHB e solo in minima parte il PHBVV. Tuttavia è stato possibile ottenere un film a base di PHBVV con solubilità di appena 2 mg/mL. Di seguito i due film a confronto: film realizzato utilizzando 100 mg di PHBVV in 49 mL di EtA, evaporato a temperatura ambiente, ed il film realizzato con 50 mg di PHBVV in 20 mL di DMC, evaporato a 40°C. Non sono state eseguite ulteriori prove con EtA per via della bassa solubilità che ne limita fortemente l'utilizzo della tecnica di solvent-casting.

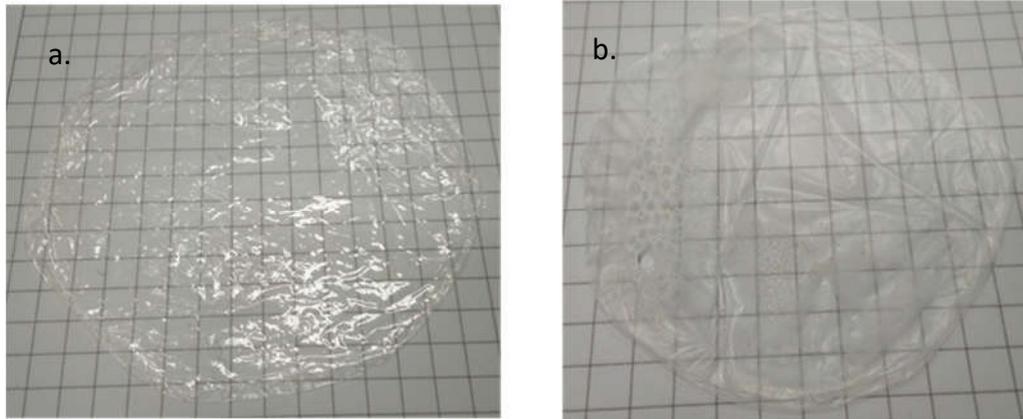


Figura 6: a. Film di PHBVV ottenuto per casting in DMC; b. Film di PHBVV ottenuto per casting in EtA.

La massima solubilità del PHB in DMF è all'incirca due volte inferiore a quella del PHBVV. Tuttavia si è potuto osservare che il parametro più importante ai fini del processo di solvent-casting è la temperatura di evaporazione e non la solubilità. Considerando la stessa solubilità polimero-solvente e lo stesso volume di soluzione, una differenza di soli 10°C permette di ottenere una variazione morfologica del film importante. L'immagine a seguire ne è un perfetto esempio: in entrambi i casi sono stati utilizzati 250 mg di PHB disciolti in 8 mL di DMF; a destra il film ottenuto tramite casting a 130°C e a sinistra quello a 120°C.

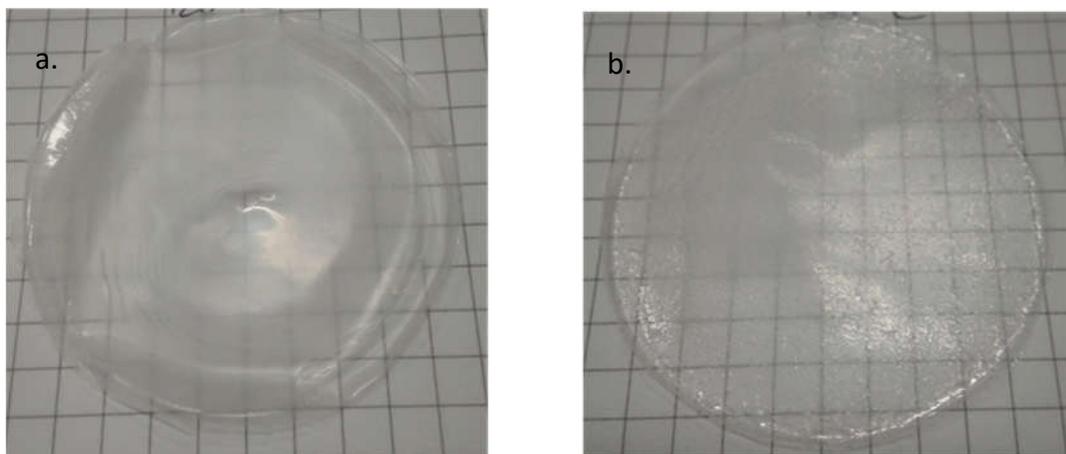


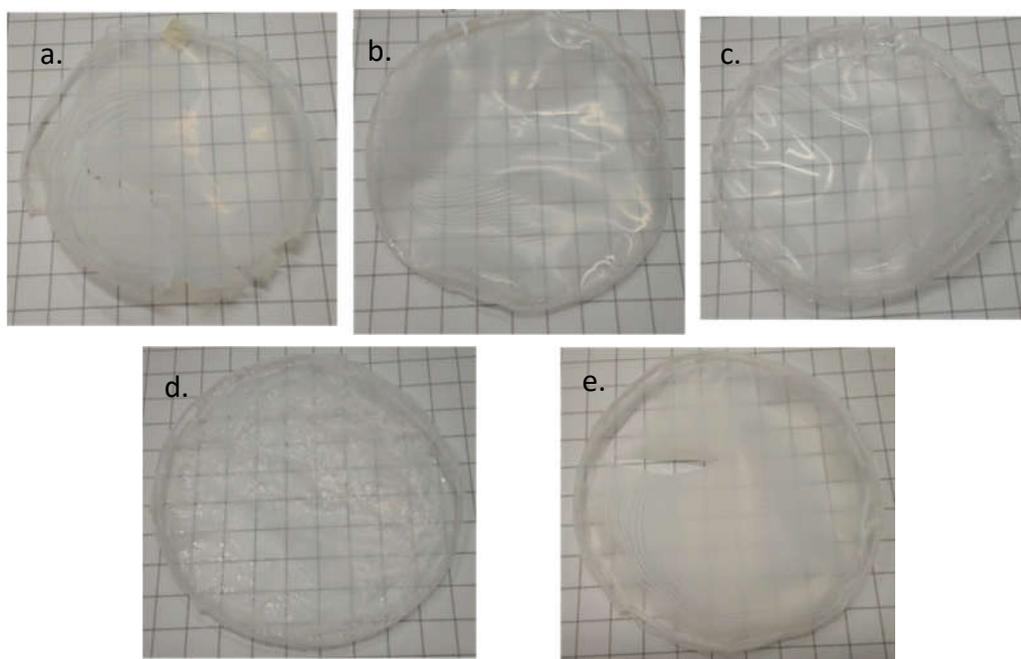
Figura 5: a. Film PHB\_DMF ottenuto tramite evaporazione a 120°C; b. Film PHB\_DMF ottenuto tramite evaporazione a 130°C.

Una così forte influenza di temperatura sul processo di evaporazione è visibile anche quando come solvente vengono utilizzati l'acido formico ed acetico. A parità di acido, le solubilità dei due polimeri sono simili e raggiungono i 65 mg/mL in HCOOH ed i 38 mg/mL in CH<sub>3</sub>COOH. Si è visto che l'utilizzo di acido formico permette di ottenere un film continuo di PHB con quantità di polimero di circa due volte inferiori a quelle necessarie per fare lo stesso con l'acido acetico.

Di conseguenza anche lo spessore medio dei film di PHB ottenuti da  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è circa doppio rispetto a quello dei film ottenuti in  $\text{HCOOH}$ . Per il PHBVV invece le differenze osservate sono molto meno rilevanti e le membrane prodotte hanno qualitativamente un aspetto simile.

La temperatura ha un forte impatto sul processo di evaporazione, variazioni di temperatura di soli  $10^\circ\text{C}$  variano considerevolmente l'aspetto della membrana a base di PHB, analogamente al caso dei casting in DMF.

Di seguito le immagini rappresentative. Utilizzando la soluzione di 200 mg di PHB in 3 mL di acido formico, ottenuta a  $70^\circ\text{C}$ , sono state eseguite cinque prove di evaporazione a temperature diverse.



*Figura 7:* Film PHB\_HCOOH ottenuti per evaporazione a  $60^\circ\text{C}$  (a.),  $70^\circ\text{C}$  (b.),  $80^\circ\text{C}$  (c.),  $85^\circ\text{C}$  (d.) e  $95^\circ\text{C}$  (e.).

Risulta curioso notare come, superata la soglia degli  $85^\circ\text{C}$ , l'aspetto visivo della membrana assomigli di nuovo a quello delle membrane prodotte a temperatura inferiore. Tale comportamento invece non viene osservato nel caso della DMF quanto la temperatura di evaporazione supera i  $130^\circ\text{C}$ . La soluzione PHB-HCOOH inoltre si dimostra sensibile alla presenza delle correnti di aria, anche a solubilità diverse ed inferiori a quelle nelle foto. Questo farebbe pensare ad un particolare aumento della viscosità della soluzione durante l'evaporazione rispetto a solventi diversi dall'acido formico.

Utilizzando la soluzione di 300 mg di PHBVV in 8 mL di acido acetico, ottenuta a 120°C e colata a 110°C, non si riesce ad ottenere un film continuo. Aumentando il volume di soluzione a 12 mL con 450 mg di polimero, mantenendo di fatto costante la solubilità, sono state eseguite diverse prove di evaporazione. Le tre più significative sono riportate di seguito: da sinistra a destra si ha il film ottenuti per evaporazione a 100°C, a 110°C e a 120°C.

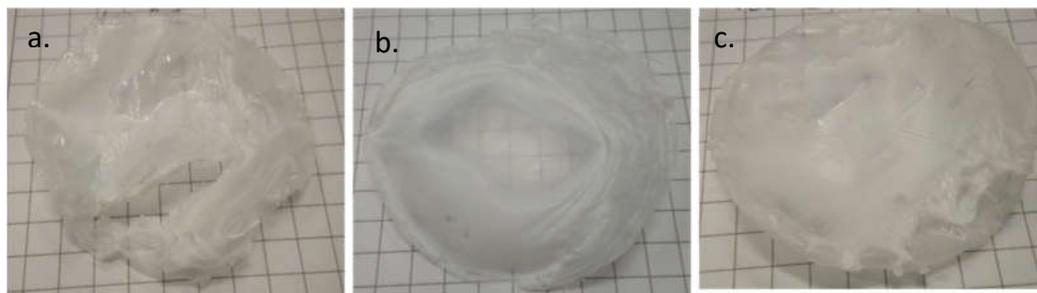


Figura 8: Film PHB-CH<sub>3</sub>COOH ottenuti per evaporazione a 100°C (a.), 110°C (b.) e 120°C (c.).

Infine è stato possibile ottenere il film a base di PHBVV usando la miscela di acidi formico ed acetico in proporzione 1:1. Le prove di solubilizzazione dei due polimeri nello stesso acido contemporaneamente, per creare di fatto la blend, non hanno avuto successo.

Di seguito il riepilogo delle membrane preparate a base di PHBVV con le relative foto.

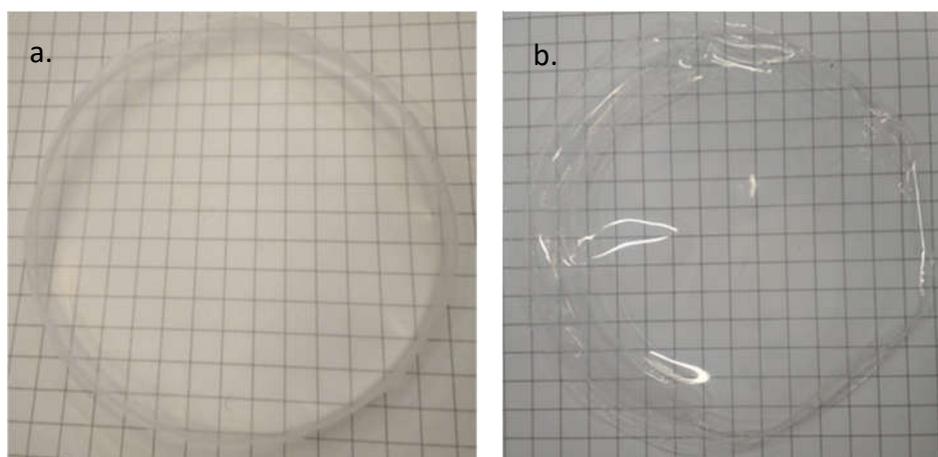


Figura 9: a. Film PHBVV-CHCl<sub>3</sub>, 600 mg polimero per 20 mL solvente, evaporazione a T<sub>AMB</sub>;  
b. Film PHBVV-DMC, 600 mg polimero per 26 mL solvente, evaporazione a veloce a 80°C.

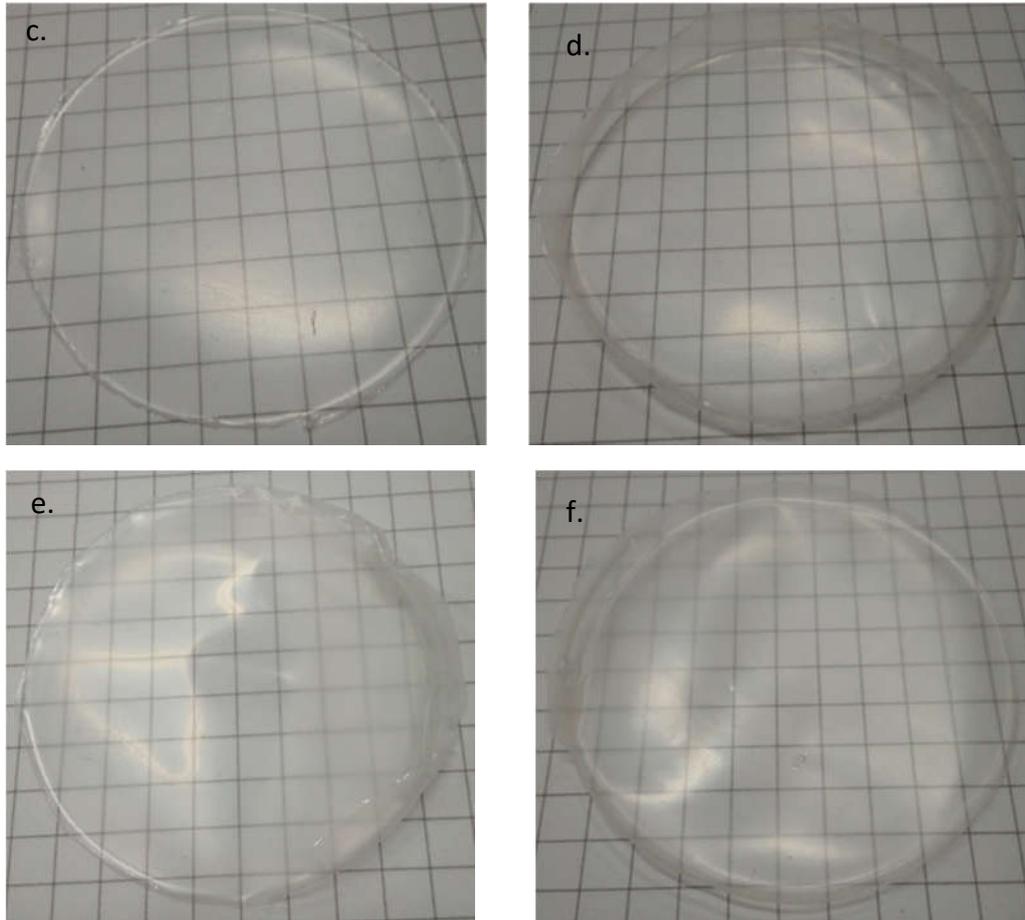


Figura 10: c. Film PHBVV\_DMF, 250 mg polimero per 5 mL solvente, evaporazione veloce a 110°C;  
 d. Film PHBVV\_HCOOH, 300 mg polimero per 8 mL solvente, evaporazione veloce a 80°C;  
 e. Film PHBVV\_CH<sub>3</sub>COOH, 300 mg polimero per 8 mL solvente, evaporazione veloce a 80°C;  
 f. Film PHBVV\_Acidi, 300 mg polimero per 4 mL acido formico e 4 mL acido acetico, evaporazione veloce a 80°C.

## 3.2 Caratterizzazione delle membrane

### 3.2.1 Caratterizzazione chimica, fisica e morfologica

Ai fini della caratterizzazione morfologica sono state effettuate delle prove di microscopia elettronica a scansione (SEM-FEG). Sono state scelte tre membrane per tale analisi: PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> in qualità di referenza, PHBVV\_DMC e PHBVV\_Acidi poiché reputate le più adatte per effettuare i test di permeazione e di assorbimento.

Di seguito le immagini ad ingrandimenti diversi. La membrana a base di PHBVV in CHCl<sub>3</sub> presenta una struttura densa con dei fori di dimensioni nanometriche. Lo si osserva dalle immagini con ingrandimenti di 2'000x e di 20'000x.

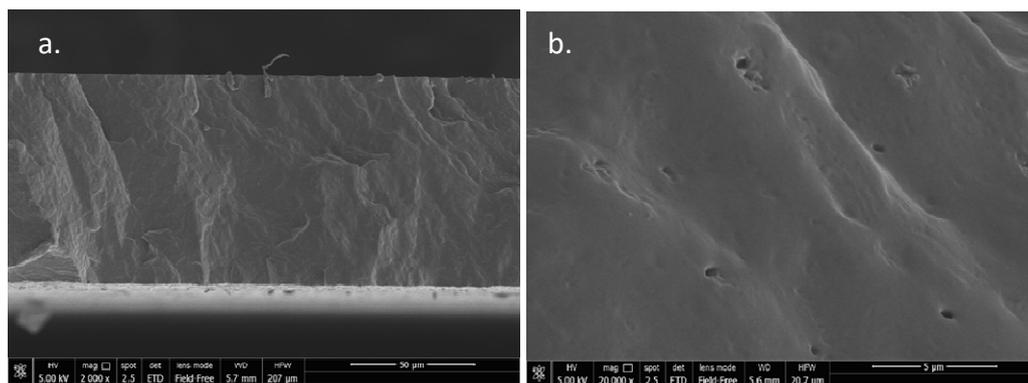


Figura 11: Immagine SEM, sezione trasversale del film PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>, ingrandimento di 2000x (a.) e 20000x (b.).

Analogamente la membrana ottenute dalla miscela 1:1 di acido formico ed acetico presenta una struttura densa con alcuni piccoli pori di dimensioni nanometriche. Ci si aspetta quindi un comportamento simile, in termini di proprietà di trasporto, delle due membrane.

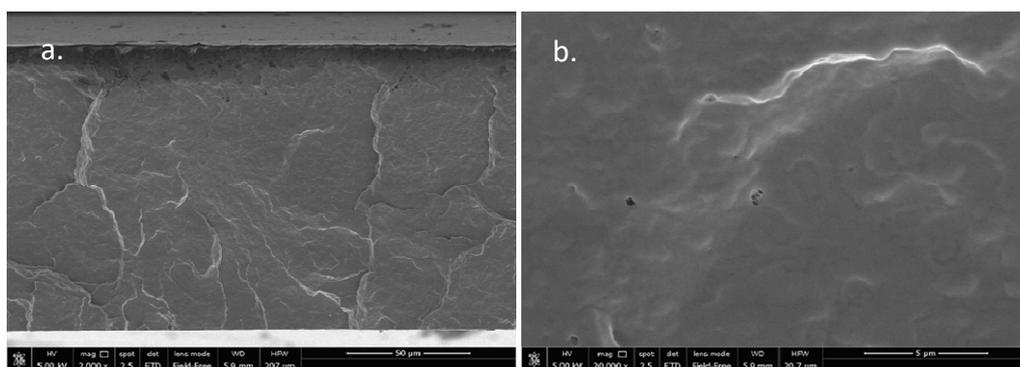


Figura 12: Immagine SEM, sezione trasversale del film PHBVV\_Acidi, ingrandimento di 2000x (a.) e 20000x (b.).

Per quel che riguarda il DMC invece, si osserva una struttura differente nelle diverse parti della membrana. Nell'immagine 13, a sinistra, infatti è visibile una struttura densa simile alle due membrane menzionate sopra. Sempre nell'immagine 13, a destra, si osserva invece la scissione strutturale in due zone, una più densa e una molto porosa. Si riporta inoltre un ingrandimento di 6'000 volte della zona porosa.

Tale zona deve essersi formata a causa di una più rapida evaporazione del solvente nel punto considerato. Facendo riferimento alla membrana stessa, si osserva che durante l'evaporazione si crea verso i bordi della piastra una zona rialzata, con porosità molto elevata. Avendo scelto, per l'analisi SEM-FEG, il campione corrispondente alla parte che precede appena tale separazione macroscopicamente visibile, è possibile trarre la seguente conclusione: al

centro della piastra si mantiene una struttura densa, simile alle altre due membrane, verso l'esterno il solvente tende ad evaporare più in fretta creando delle porosità di grandi dimensioni nel polimero. Inoltre il campione che funge da separatore fra le due strutture presenta un aumento nello spessore, esso è pari infatti a 140  $\mu\text{m}$  contro i 100  $\mu\text{m}$  di spessore nella parte centrale.

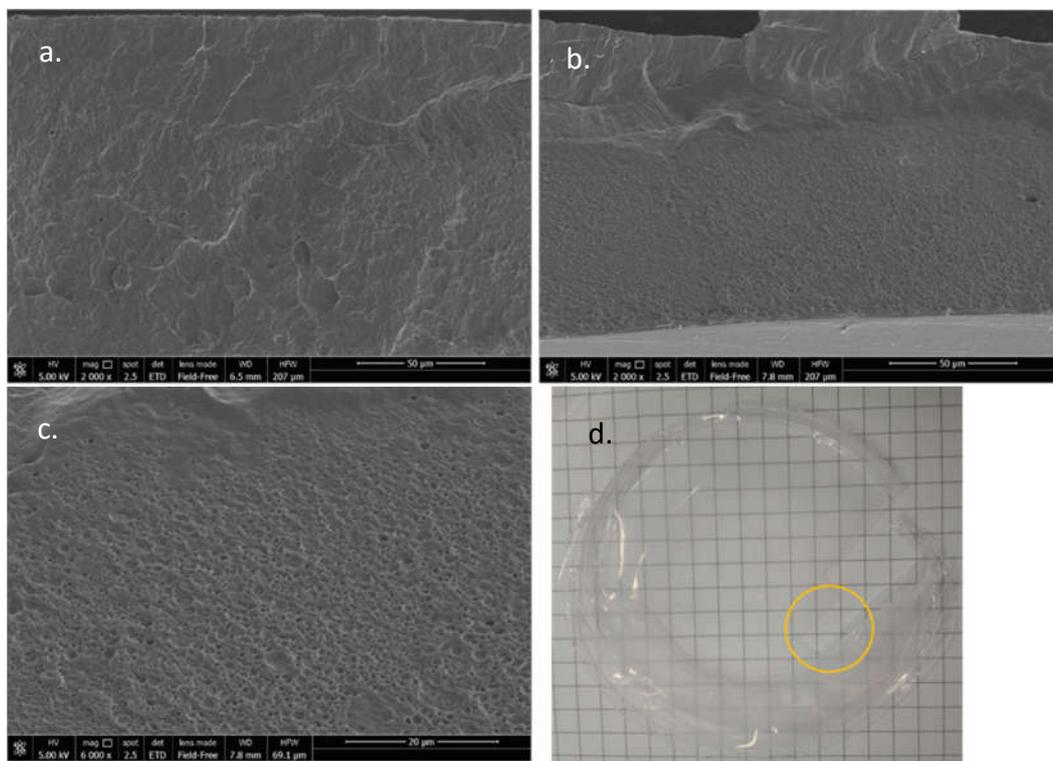


Figura 13: Immagine SEM, sezione trasversale del film PHBVV\_DMC, ingrandimento di 2000x della zona densa (a.) e della zona di scissione (b.), ingrandimento di 6000x della zona porosa (c.). Film PHBVV\_DMC con indicazione della zona sottoposta all'analisi SEM (d.).

Poiché la parte porosa non offre resistenza al trasporto dei gas, per le prove di permeazione ed assorbimento è stata utilizzata la parte centrale della membrana, omogenea e di spessore desiderato.

Si consideri a questo punto la caratterizzazione chimica eseguita tramite la tecnica di FT-IR.

Si può notare che i campioni di PHBVV non presentano differenze nella posizione dei picchi al variare del solvente. Questo risulta essere indice del fatto che i solventi considerati non influiscono sulla struttura chimica del polimero. Fra il PHB ed il PHBVV invece si osservano variazioni minime nel rapporto fra le intensità di alcuni picchi, fatto che deriva presumibilmente dalla diversa disposizione spaziale delle catene nei due polimeri per via della presenza di valerato. Infine tutte le membrane non presentano tracce di solvente residuo o di umidità.

In tutti gli spettri sono presenti i picchi corrispondenti alla vibrazione di stretching assiale del legame C—H. L'intervallo di assorbimento per tale vibrazione corrisponde alle lunghezze d'onda fra i  $3000\text{ cm}^{-1}$  ed i  $2840\text{ cm}^{-1}$ . Le vibrazioni lungo l'asse tipiche del legame carbonilico (C=O e C-O), caratteristiche degli esteri, si possono osservare fra i  $1800\text{ cm}^{-1}$  ed i  $1100\text{ cm}^{-1}$ . In particolare il legame C—O negli esteri deriva dall'accoppiamento di due vibrazioni asimmetriche corrispondenti ai legami C—C(=O)—O ed O—C—C. Osservando gli spettri dei vari campioni, riportati nel grafico a seguire, è possibile notare la presenza dei picchi multipli nella regione fra i  $1300\text{ cm}^{-1}$  ed i  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Tale comportamento di norma si osserva per la vibrazione assiale di C—C(=O)—O negli esteri che derivano dagli acidi carbossilici insaturi<sup>24</sup>.

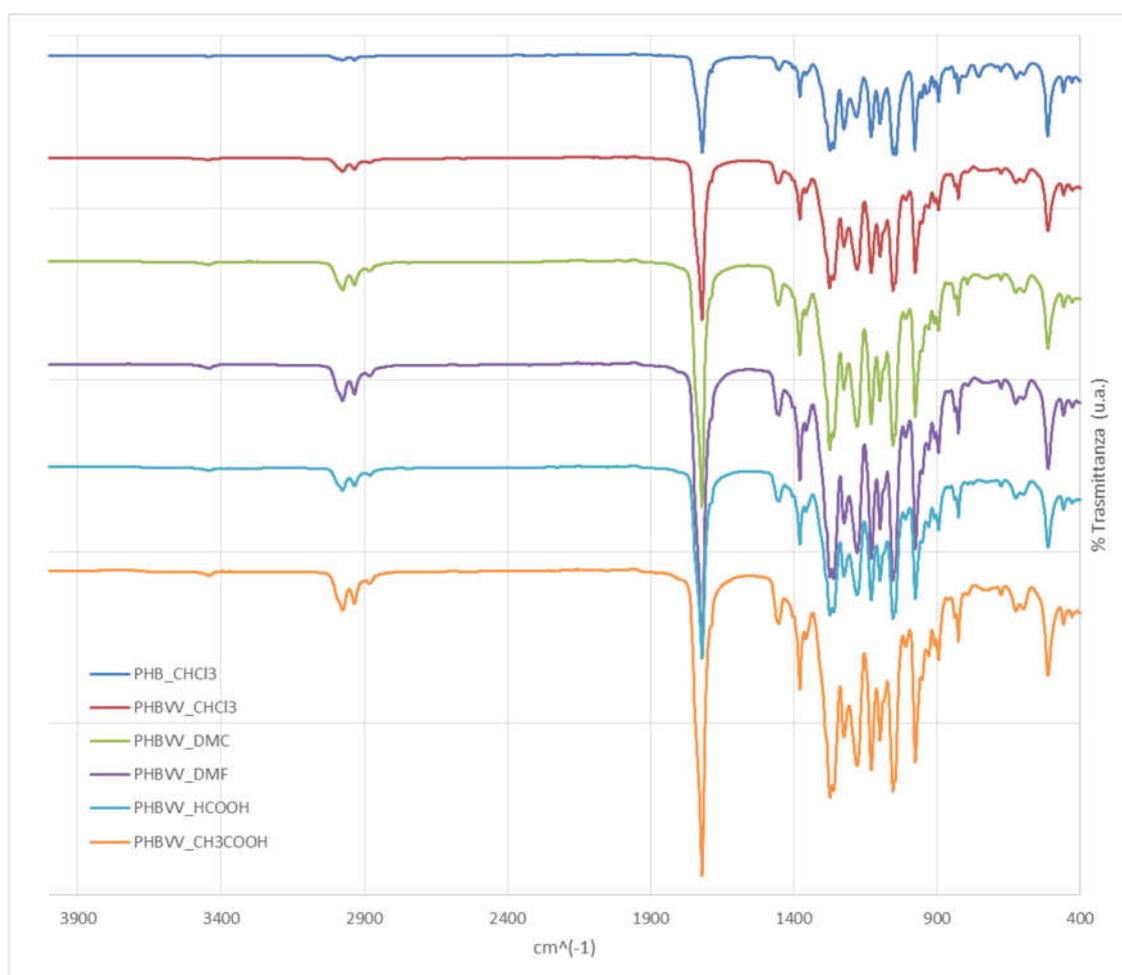


Figura 14: Spettri dei vari campioni.

Si è visto che il picco corrispondente alla vibrazione lungo l'asse del legame C=O è maggiormente sensibile alla presenza della fase cristallina rispetto agli altri picchi<sup>25</sup>. Risulta possibile osservare inoltre come ad elevate temperature il picco, che corrisponde alla vibrazione assiale del legame C=O nella fase amorfa, si sdoppia in due picchi quasi adiacenti che corrispondono alla vibrazione di tale legame nella fase amorfa e cristallina. I legami C=O nella fase cristallina presentano infatti un momento dipolare minore rispetto ai legami nella fase amorfa a causa di una diversa disposizione tridimensionale delle catene. La diminuzione del momento provoca lo sdoppiamento del picco verso una lunghezza d'onda inferiore<sup>25</sup>. Considerando che per gli esteri alifatici saturi la banda di assorbimento per il legame C=O è fra i 1750  $\text{cm}^{-1}$  ed i 1735  $\text{cm}^{-1}$ , mentre per gli acidi carbossilici alifatici saturi tale banda si trova fra i 1720  $\text{cm}^{-1}$  ed i 1706  $\text{cm}^{-1}$  e spesso si osserva una sovrapposizione fra le due bande<sup>24</sup>, è stato possibile individuare il picco corrispondente alla fase amorfa a 1737  $\text{cm}^{-1}$  ed il picco corrispondente alla fase cristallina a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , basandosi anche sui risultati riportati in letteratura<sup>25</sup>.

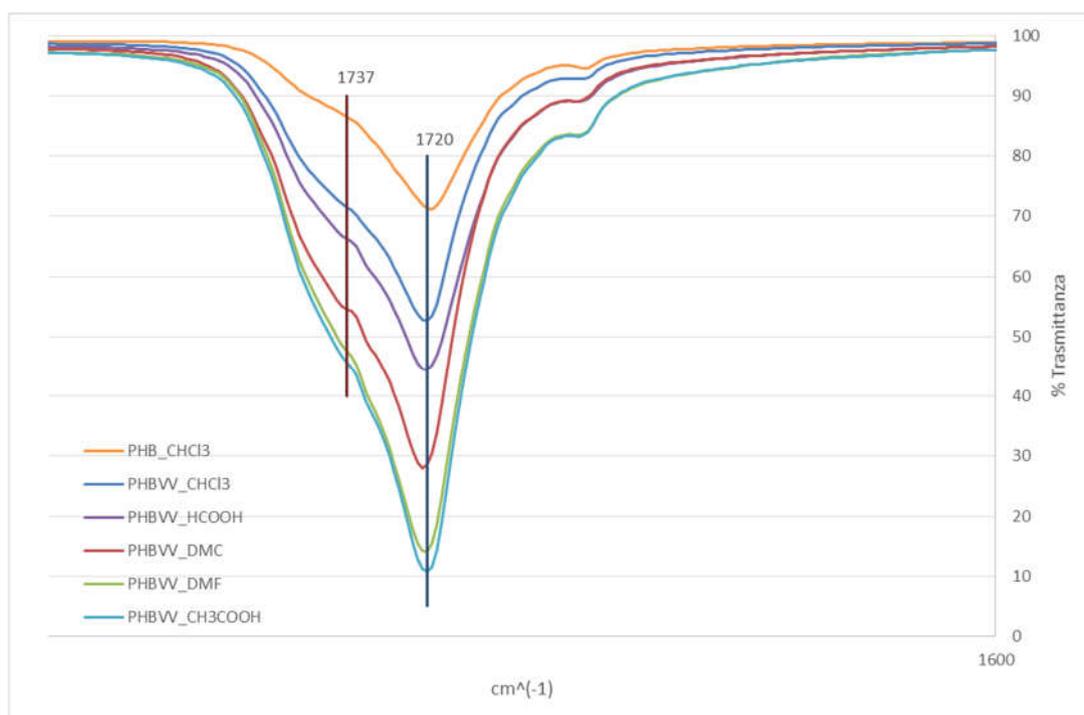


Figura 15: Confronto fra i picchi relativi alla vibrazione di stretching assiale del legame C=O nelle fasi amorfa e cristallina.

Risulta possibile valutare l'assorbanza dei moti vibrazionali assiali del legame C=O nella fase cristallina ( $A_c$ ) ed amorfa ( $A_{am}$ ), calcolando il rapporto di assorbanza fra le due fasi.

	cm <sup>-1</sup>	% T	A	$A_c/A_{am}$
PHBVV_CHCl3	1720	52,65	0,278602	1,911442
	1737	71,49	0,145755	
PHBVV_DMC	1720	28,58	0,543938	2,063469
	1737	54,5	0,263603	
PHBVV_DMF	1720	14,15	0,849244	2,633442
	1737	47,59	0,322484	
PHBVV_HCOOH	1720	44,43	0,352324	1,966008
	1737	66,19	0,179208	
PHBVV_CH3COOH	1720	10,7	0,970616	2,85405
	1737	45,7	0,340084	
PHB_CHCl3	1719	71,2	0,14752	2,340321
	1737	86,49	0,063034	

Il rapporto di assorbanza indica solo relativamente il rapporto fra la fase cristallina ed amorfa presente nel materiale; questo perché la vibrazione assiale del legame C=O è la più sensibile ma non l'unica ad indicare la differenza strutturale delle due fasi. Si nota come il CHCl<sub>3</sub>, il DMC e l'acido formico inducano il rapporto minore.

Per confermare l'ipotesi della degradazione tramite la scissione del legame estereo per azione degli acidi formico ed acetico, si può osservare e confrontare l'assorbanza relativa al picco corrispondente alla vibrazione assiale del legame C=O nella fase cristallina. Si osserva in effetti il massimo valore di assorbanza per CH<sub>3</sub>COOH (0.97) ed un valore decisamente inferiore per HCOOH (0.35), il che indica che solo l'acido formico è responsabile della degradazione. Risulta curioso però notare come l'utilizzo dei due acidi contemporaneamente favorisca il processo di degradazione anziché mitigare l'effetto del solo acido formico. Di seguito gli spettri di riferimento.

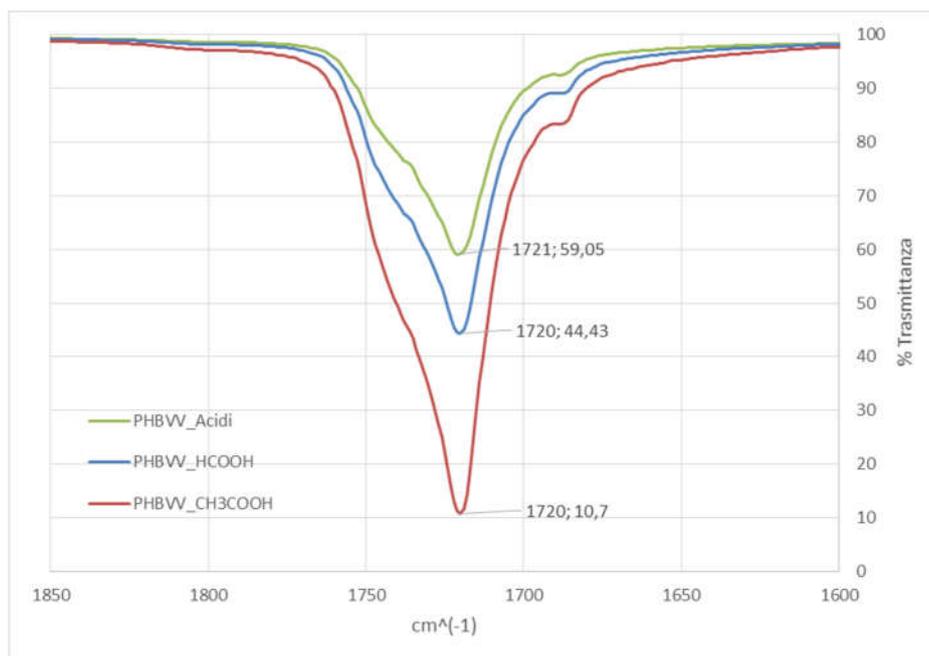


Figura 16: Confronto fra gli spettri relativi alle membrane ottenute per casting in acido formico, acetico e miscela.

Tali risultati sono stati confermati attraverso analisi GPC. La cromatografia a permeazione di gel restituisce come risultato la distribuzione dei pesi molecolari delle catene polimeriche nel campione. Da tale distribuzione è possibile ricavare diversi parametri come: il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ ), che rappresenta il rapporto fra il peso totale delle catene ed il loro numero; il peso molecolare medio ponderale ( $M_w$ ), che evidenzia il contributo delle catene a peso molecolare maggiore; la polidispersità ( $Q$ ), che rappresenta la larghezza della distribuzione dei pesi molecolari.

Per i campioni a base di PHBVV si hanno i seguenti risultati:

	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$Q$
PHBVV B077 purificato	137100	458900	946800	3,35
PHBVV_CHCl3	137100	470200	974900	3,43
PHBVV_DMC	147300	488600	1019200	3,32
PHBVV_DMF	103200	343800	727500	3,33
PHBVV_CH3COOH	113900	391100	807400	3,43
PHBVV_HCOOH	96700	298000	608600	3,08

Si può notare che i pesi molecolari medi, sia numerici che ponderali, sono più bassi per la DMF, l'acido acetico ed acido formico. L'acido formico presenta infatti i valori più bassi, il che conferma l'ipotesi della presenza delle catene

mediamente più corte nella membrana finale a causa del processo di degradazione. Da notare che, in seguito all'analisi FT-IR, tale risultato non era atteso per la DMF.

Si riportano due grafici: il grafico dei parametri riguardanti la distribuzione dei pesi molecolari ed il grafico che riporta la distribuzione dei pesi molecolari, con la presenza del picco di toluene a un tempo di ritenzione di 25.41 min.

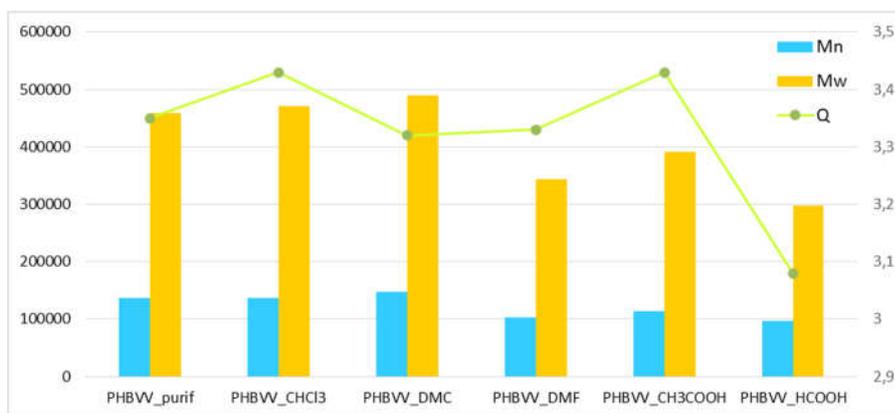


Figura 17: Confronto fra i parametri che definiscono la distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri nei vari campioni.

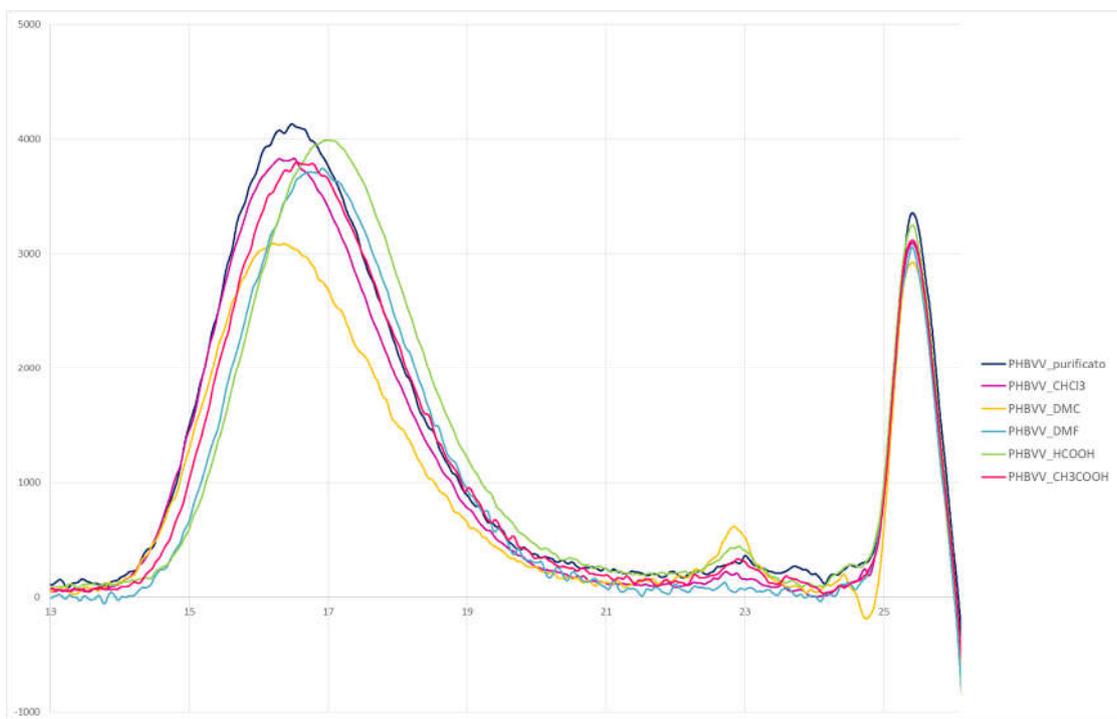


Figura 18: La distribuzione dei pesi molecolari dei vari campioni.

Risulta generalmente accettato che la fase cristallina non contribuisce all'assorbimento e quindi al trasporto delle specie a basso peso molecolare<sup>26</sup>. Per tale ragione risulta fondamentale conoscere il grado di cristallinità dei diversi campioni.

I PHA presentano inoltre la tendenza alla cristallizzazione secondaria; se il polimero è conservato a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa, condizione verificata per la temperatura ambiente, le catene polimeriche della fase amorfa hanno un grado di mobilità sufficiente da permettere loro di continuare il processo di cristallizzazione attraverso l'accrescimento delle lamelle formatasi in precedenza<sup>27</sup>.

Il comportamento termico, ottenuto dalle prove DSC, permette di ricavare informazioni importanti sull'influenza della storia termica, in particolare del metodo di fabbricazione, sul grado di cristallinità del campione ed informazioni sulla tendenza del materiale a ricristallizzare o meno. Le prove effettuate a distanza di un certo tempo permettono di apprezzare invece il fenomeno della cristallizzazione secondaria.

Si consideri il termogramma per il PHB ottenuto da  $\text{CHCl}_3$ . Si osserva che nel primo riscaldamento, affetto dalla storia termica del materiale, il PHB mostra due picchi endotermici corrispondenti alla fusione a  $155^\circ\text{C}$  ed a  $173^\circ\text{C}$ . Tali picchi corrispondono alla fusione dei cristalliti di dimensioni e forme diverse<sup>19</sup>.

In particolare il picco a più bassa temperatura corrisponde alla fusione dei cristalli metastabili formatisi durante il processo di casting. Il picco a temperatura più elevata corrisponde invece alla fusione dei cristalli più ordinati, che si formano durante l'analisi stessa grazie alla presenza di quantità elevate di energia termica<sup>19</sup>.

Durante il raffreddamento si osserva una cristallizzazione spontanea. Non è possibile inoltre distinguere la transizione vetrosa, indice questo della bassa mobilità della porzione amorfa del materiale dovuta alla presenza della fase cristallina<sup>28</sup>.

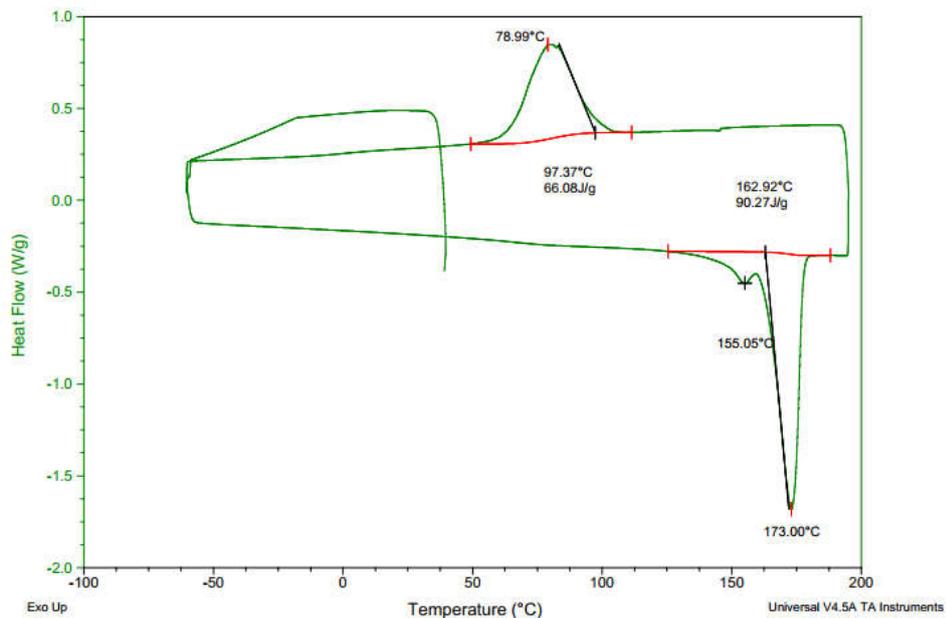


Figura 19: Curva relativa al primo riscaldamento ed il successivo raffreddamento della membrana a base di PHB, ottenuta per casting in  $\text{CHCl}_3$ .

Osservando invece la curva corrispondente al secondo riscaldamento è possibile notare sia la transizione vetrosa a  $4^\circ\text{C}$  circa sia lo spostamento dei picchi di fusione a  $162^\circ\text{C}$  e  $171^\circ\text{C}$ . Inoltre, confrontando le entalpie di fusione, si nota come il grado di cristallinità,  $X_c$ , sia pari al 62% nel primo ciclo ed al 70% nel secondo. La cristallinità del PHB quindi dipende fortemente dalla storia termica e dal processo di fabbricazione, inoltre il polimero ha un'elevatissima tendenza a cristallizzare spontaneamente.

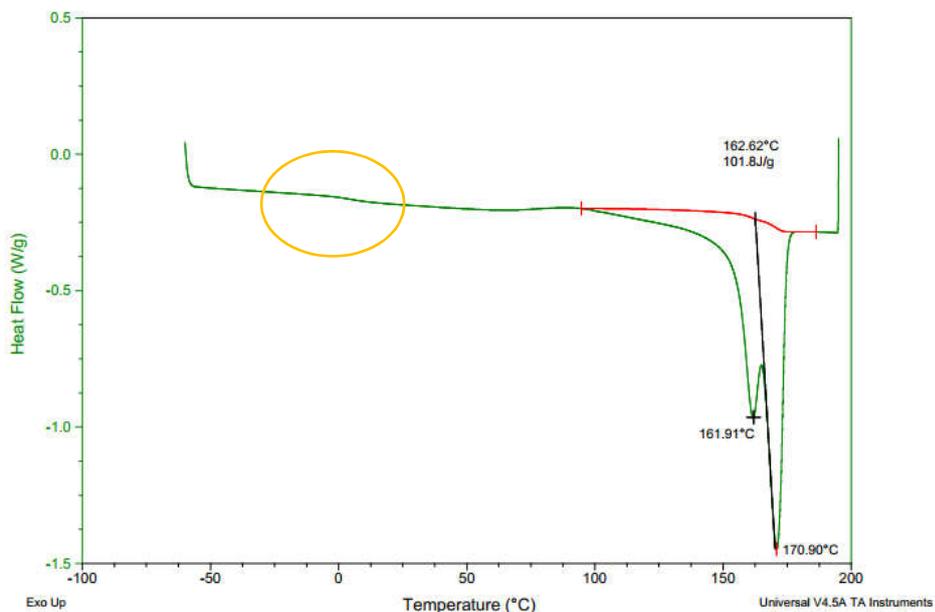


Figura 20: Curva relativa al secondo riscaldamento della membrana PHB\_  $\text{CHCl}_3$ , con evidenziata la transizione vetrosa.

Osservando le curve relative ai campioni di PHBVV preparati in solventi differenti, è possibile concludere che la fase cristallina è composta da un numero di cristalliti di dimensioni differenti decisamente maggiore rispetto al PHB e che il materiale non ricristallizza spontaneamente. Di seguito le curve del primo e del secondo ciclo relative al PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>.

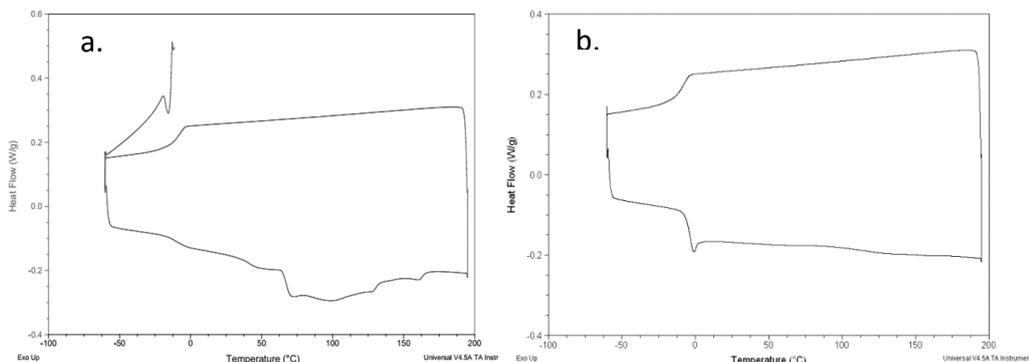


Figura 21: Curva relativa al primo (a.) ed al secondo (b.) ciclo di riscaldamento e raffreddamento di PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>.

Le curve relative al raffreddamento sono infatti completamente piatte ed in entrambi i cicli è ben visibile la transizione vetrosa appena sotto lo 0°C.

Comportamento analogo si osserva per tutti gli altri campioni di PHBVV ed è dovuto alla presenza di valerato, il quale abbassa il grado di cristallinità e sposta la transizione vetrosa verso temperature inferiori<sup>13</sup>.

Per valutare il fenomeno della cristallizzazione secondaria sono state effettuate delle DSC sulle membrane a base di PHBVV a distanza di tre mesi dalla produzione. Introducendo le unità valerato in PHB, la fase cristallina diminuisce in quantità ma il reticolo cristallino che si forma rimane uguale a quello del PHB puro fintantoché la composizione molare del valerato non raggiunge il 40%. Superati i 40%, il reticolo cristallino che si forma diventa quello del poliidrossivalerato<sup>13</sup>. Per questa ragione è possibile riferirsi al solo PHB per quel che riguarda il valore di entalpia di fusione del materiale puramente cristallino. Di seguito la tabella riassuntiva con i risultati ottenuti.

	$\Delta H_m$ , 0 mesi	$\Delta H_m$ , 3 mesi	Xc, 0 mesi	Xc, 3 mesi	Tg, 0 mesi	Tg, 3 mesi	Variazione % di Xc
PHBVV_CHCl <sub>3</sub>	53,84	57,32	36,88	39,26	-5,2	-4,79	6,46
PHBVV_DMC	55,37	58,75	37,92	40,24	—	-6,54	6,10
PHBVV_DMF	50,63	69,16	34,68	47,37	-5,92	-4,31	36,60
PHBVV_CH <sub>3</sub> COOH	58,32	65,07	39,95	44,57	-12,64	-4,87	11,57
PHBVV_HCOOH	54,34	64,01	37,22	43,84	-8,13	-5,27	17,80

Si può osservare come il PHBVV preparato da casting in  $\text{CHCl}_3$  ed in DMC risulta meno soggetto alla cristallizzazione secondaria, mentre gli altri tre solventi promuovono un significativo incremento in cristallinità del materiale. In particolare, come mostrato dalle analisi GPC, i film ottenuti da DMF e dall'acido formico presentano catene mediamente più corte, che quindi presentano una maggiore mobilità e potrebbero contribuire maggiormente alla cristallizzazione secondaria. Da notare che la DMF favorisce la variazione percentuale di  $X_c$  ben sei volte maggiore rispetto a quella attribuibile al  $\text{CHCl}_3$ . Questo potrebbe essere interpretato considerando che probabilmente l'evaporazione della DMF durante il solvent-casting lascia delle porosità di dimensioni maggiori rispetto agli altri solventi, allontanando di fatto il polimero dalle condizioni di equilibrio e fornendo alle catene uno spazio maggiore per il riarrangiamento. Tale ipotesi deve essere confermata però dalla caratterizzazione morfologica del campione. Poiché il PHBVV\_DMF rappresenta l'esempio di maggiore influenza del fenomeno di cristallizzazione secondaria, di seguito le curve DSC di tale materiale a zero ed a tre mesi dal casting.

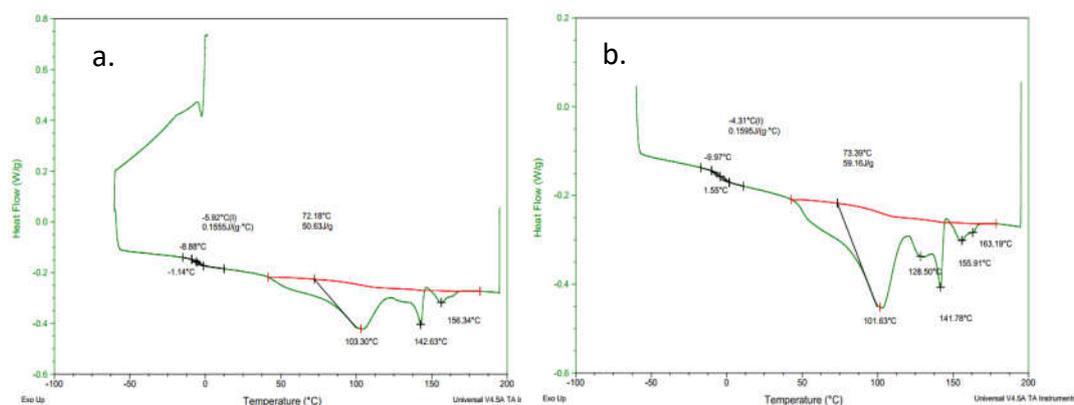


Figura 22: Curve corrispondenti al primo riscaldamento della membrana PHBVV\_DMF a zero (a.) e tre (b.) mesi di distanza dal casting.

L'accrescimento della fase cristallina risulta chiaramente visibile dall'aumento dell'area sottesa relativa ai vari picchi e dalla comparsa di picchi nuovi, solo accennati nella curva corrispondente a zero mesi. La presenza dei picchi multipli di fusione indica la presenza di un numero maggiore ad uno delle strutture cristalline<sup>29</sup>. Alcune di queste, come nel caso di PHB, si formano presumibilmente durante il processo di fusione<sup>19</sup>. Si vede inoltre lo spostamento della temperatura di transizione vetrosa da -6°C a circa -4°C. Questo indica una limitazione nei movimenti delle catene della fase amorfa, racchiusa fra le lamelle e le sferuliti della fase cristallina<sup>28</sup>.

### 3.2.2 Caratterizzazione delle proprietà di trasporto

Le membrane PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> e PHBVV\_DMC, entrambe di spessore di circa 100 µm, sono state scelte per effettuare le prove di permeazione ed assorbimento. Tale scelta si è rivelata la più opportuna a posteriori in quanto i due materiali risultano essere i meno soggetti al fenomeno della cristallizzazione secondaria.

I quattro gas, He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, sono stati scelti per ottenere una descrizione più ampia delle prestazioni delle due membrane, considerando natura diversa dei vari penetranti.

Le prove di permeazione sono state effettuate sulla membrana PHBVV\_DMC; esse restituiscono i valori di permeabilità (P) e diffusività (D) del materiale. Da tali valori viene ricavato, utilizzando il modello solubilità-diffusività<sup>10</sup> il valore corrispondente della solubilità del gas nel polimero (S). Le prove di assorbimento sono state effettuate sulla membrana PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>; esse restituiscono l'isoterma di assorbimento al variare della pressione, fornendo di fatto i valori di S all'equilibrio, e permettono di ricavare l'andamento di D con la pressione, analizzando la fase transitoria che precede l'equilibrio. Sempre attraverso il modello solubilità-diffusività si ottengono i valori di P nel polimero come prodotto S·D<sup>10</sup>.

Non è stato possibile effettuare le prove di permeazione o di assorbimento sul film di PHB in quanto troppo fragile e soggetto a rottura durante l'esecuzione della prova.

Le proprietà di trasporto nei polimeri semi-cristallini, quale il PHBVV, vengono di norma modellati considerando la fase cristallina come fase impermeabile dispersa nella fase amorfa. Di conseguenza vengono sviluppati i modelli per descrivere l'influenza della cristallinità sulla solubilità e la diffusività<sup>26</sup>. In particolare, indicando con S la solubilità misurata, S<sub>A</sub> la solubilità della fase amorfa e φ<sub>A</sub> la frazione volumetrica della fase amorfa, la dipendenza della solubilità del penetrante dal grado di cristallinità della membrana è valutata di norma come segue<sup>26</sup>.

$$S = S_A \cdot \varphi_A$$

Analogamente, indicando con D la diffusività misurata, D<sub>A</sub> la diffusività della fase amorfa, τ il fattore di tortuosità e β il fattore di immobilizzazione delle catene, la dipendenza della diffusività dal grado di cristallinità di norma è valutata come segue<sup>26</sup>.

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_A}{\tau \cdot \beta}$$

Poiché  $\tau$  rappresenta l'aumento di tortuosità nella fase amorfa dovuto alla presenza della fase cristallina, è possibile in prima approssimazione considerare tale fattore pari all'inverso di  $\varphi_A$ , sulla base dei semplici modelli per materiali compositi. Il fattore di immobilizzazione delle catene invece indica quanto la fase cristallina sia in grado di sfavorire il riarrangiamento delle catene polimeriche nella fase amorfa. In prima approssimazione, e nel caso più semplice, è possibile considerare tale fattore come unitario. Di conseguenza la permeabilità misurata, nel caso di materiale semi-cristallino, è direttamente proporzionale al quadrato della frazione volumetrica della fase amorfa.

$$\tau = \frac{1}{\varphi_A}; \quad \beta = 1 \quad \rightarrow \quad \mathcal{P} = \mathcal{S} \cdot \mathcal{D} = \mathcal{P}_A \cdot \varphi_A^2$$

La frazione volumetrica della fase amorfa dipende direttamente da quella della fase cristallina,  $\varphi_C$ . Quest'ultima frazione può essere ricavata dal grado di cristallinità  $X_C$ , ottenuto dalle prove di DSC, e dipende dal rapporto fra la densità misurata del materiale,  $\rho$ , e la densità della fase cristallina,  $\rho_C$ <sup>26</sup>.

$$\varphi_A = 1 - \varphi_C; \quad \varphi_C = \left(\frac{\rho}{\rho_C}\right) \cdot X_C$$

Tuttavia, anche se è possibile trovare la densità della fase cristallina relativa al PHB puro in letteratura, ottenere tale valore per il PHBVV con 25% molare del valerato non è così immediato. Inoltre la variazione di densità fra le fasi amorfa e cristallina dei due film può essere notevole e le due densità non necessariamente uguali.

Per tale ragione si preferisce riportare i valori ottenuti durante le prove così come misurati.

Nel caso delle prove di permeazione, la permeabilità viene misurata direttamente mentre la diffusività viene determinata a partire dal valore del time-lag ( $\vartheta$ ). Il time-lag è definito come il valore in secondi estrapolato dalla parte lineare della curva pressione-tempo, tipica per il test di permeazione. La parte lineare rappresenta la fase di raggiungimento del flusso d'equilibrio, in essa la derivata della pressione rispetto al tempo è costante. La dipendenza del coefficiente di diffusione da  $\vartheta$  e dallo spessore ( $\delta$ ) della membrana si esprime come segue<sup>30</sup>.

$$\mathcal{D} = \frac{\delta^2}{6\vartheta}$$

Di seguito l'esempio della curva pressione-tempo, con l'andamento della sua derivata, per CO<sub>2</sub> in PHBVV\_DMC con indicato  $\vartheta$ , e la tabella di riepilogo con i dati ottenuti per tale membrana per quattro gas considerati.

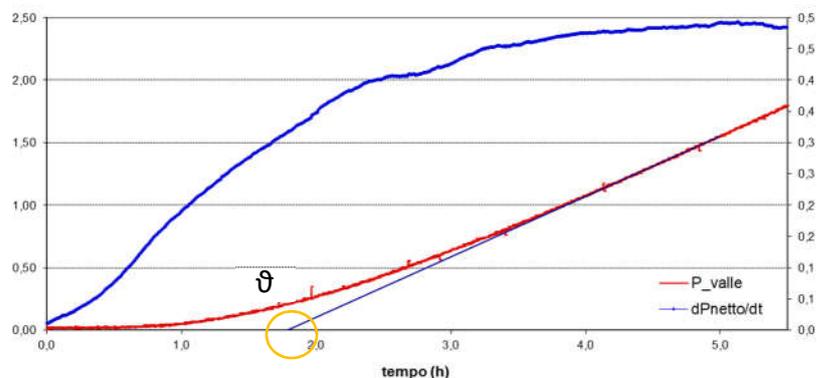


Figura 23: Curva ottenuta dalla prova di permeazione di CO<sub>2</sub> in PHBVV\_DMC.

PHBVV_DMC	Permeabilità	Diffusività	Solubilità
	Barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> atm
He	2,017	1,10E-06	0,0142
CO2	0,51	3,20E-09	1,25
N2	0,011	2,40E-09	0,035
CH4	0,02	1.70E-09	0,09

Nel caso delle prove di assorbimento, viene costruita punto per punto l'isoterma di concentrazione del penetrante al variare della pressione. I valori di S vengono registrati quando il sistema raggiunge l'equilibrio mentre i valori di D vengono ricavati dalla fase transitoria, assumendo la validità della legge di Fick<sup>9</sup>. Per la maggior parte dei polimeri gommosi le isoterme di assorbimento corrispondenti ai gas leggeri, quali He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, sono lineari e obbediscono alla legge di Henry. La legge di Henry afferma in sostanza che la concentrazione del penetrante nel polimero è direttamente proporzionale alla pressione per mezzo della solubilità.

$$C = S \cdot p$$

I gas maggiormente condensabili, come per esempio la CO<sub>2</sub>, possono favorire una deviazione dalla legge di Henry, soprattutto a pressioni elevate.

Osservando le isoterme corrispondenti al CH<sub>4</sub> ed alla CO<sub>2</sub> in PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>, è chiaramente visibile come la solubilità dei due penetranti segua la legge di Henry. Di seguito i relativi grafici.

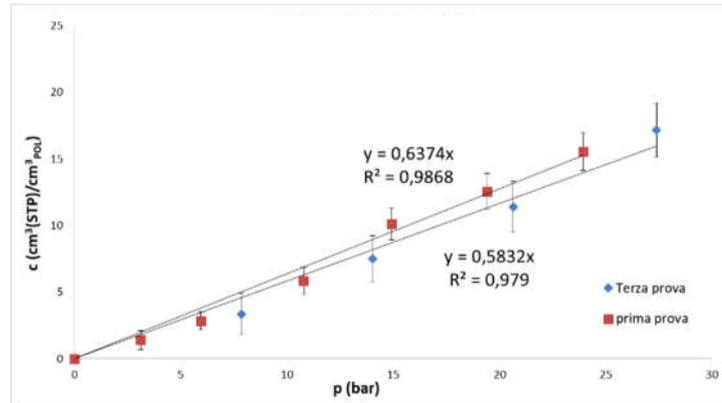


Figura 24: Isoterma di assorbimento ottenuta dalla prova di assorbimento di  $\text{CH}_4$  in  $\text{PHBVV\_CHCl}_3$ .

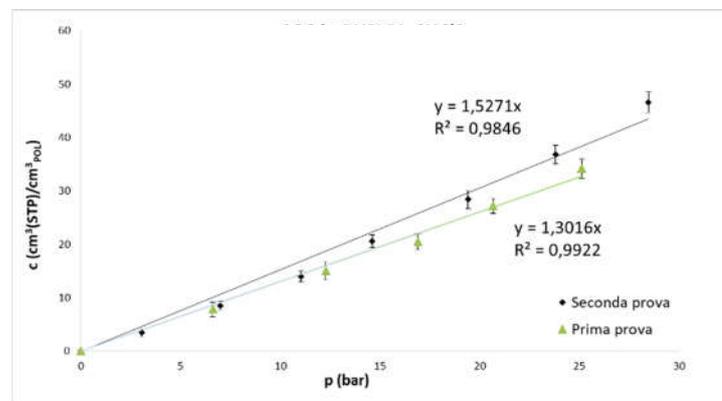


Figura 25: Isoterma di assorbimento ottenuta dalla prova di assorbimento di  $\text{CO}_2$  in  $\text{PHBVV\_CHCl}_3$ .

La solubilità quindi rimane all'incirca costante con la pressione.

La diffusività invece risulta avere un andamento di tipo esponenziale con la concentrazione media del penetrante. Tale comportamento è abbastanza comune per le matrici polimeriche<sup>30</sup>.

Osservando la dipendenza della permeabilità dei due gas con la pressione, si può dedurre che anche la diffusività debba necessariamente dipendere da essa. Tale comportamento si osserva spesso per i polimeri gommosi. Infatti la dipendenza di  $P$  dalla pressione indicherebbe un certo grado di plasticizzazione del materiale in seguito all'assorbimento del penetrante; l'indipendenza di  $S$  dalla pressione indicherebbe invece la non elevata interazione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  con la matrice polimerica<sup>31</sup>. La plasticizzazione comporta di fatto l'aumento della mobilità delle catene polimeriche in seguito all'assorbimento del penetrante, in quanto esso aumenta lo spazio disponibile per il riarrangiamento fra i vari segmenti molecolari<sup>8</sup>.

In particolare, nel caso della CO<sub>2</sub> non si osserva una sostanziale differenza fra gli andamenti della diffusività con la concentrazione e della permeabilità con la pressione fra le due prove successive; nel caso di CH<sub>4</sub> invece il comportamento relativo alla seconda prova mostra è quasi lineare, sia nel caso di D che di P. Tale variazione di andamento delle curve potrebbe essere causata dal fatto che la prova di assorbimento con metano è stata eseguita subito dopo la prova con CO<sub>2</sub> e ne sia rimasta influenzata. In quest'ultima ipotesi è possibile supporre che CO<sub>2</sub> plasticizzi il materiale maggiormente rispetto a CH<sub>4</sub>, creando un maggiore spazio fra le catene polimeriche. Se il materiale non ha raggiunto l'equilibrio in tre giorni sotto vuoto che hanno preceduto la prima prova di CH<sub>4</sub>, è possibile che tale prova sia stata compromessa dall'effetto plasticizzante della CO<sub>2</sub>. Un altro effetto che possa aver influito sulle prove di assorbimento è la cristallizzazione indotta dalla plasticizzazione: nella miscela polimero-penetrante i movimenti delle catene polimeriche possono essere favorite se il penetrante ha un effetto plasticizzante, questo permetterebbe un riarrangiamento più veloce delle catene rispetto alla condizione di conservazione sullo scaffale, con l'accrescimento delle lamelle della fase cristallina<sup>28</sup>. Di seguito i grafici di riferimento e la tabella riassuntiva dei dati ottenuti per la membrana a base di PHBVV ottenuta per casting in CHCl<sub>3</sub>.

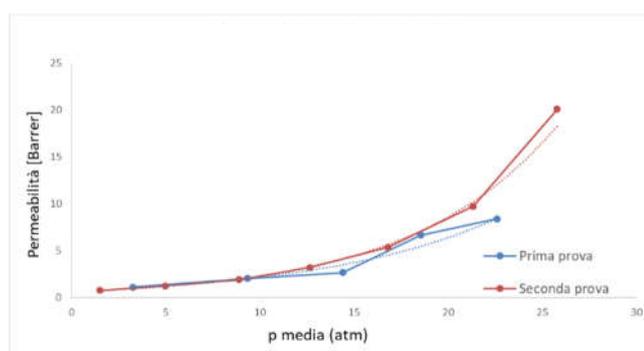


Figura 26: Andamenti di permeabilità alla CO<sub>2</sub> con la pressione per la membrana PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>.

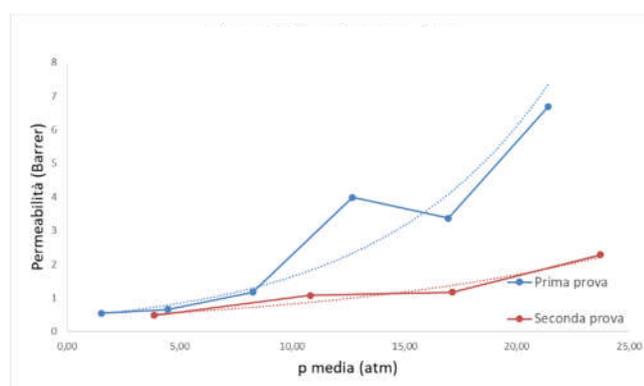


Figura 27: Andamento di permeabilità al CH<sub>4</sub> con la pressione per la membrana PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>.

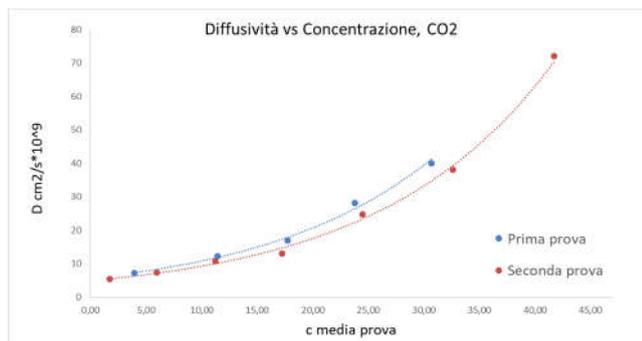


Figura 28: Andamento di diffusività di CO<sub>2</sub> con la concentrazione per PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>.

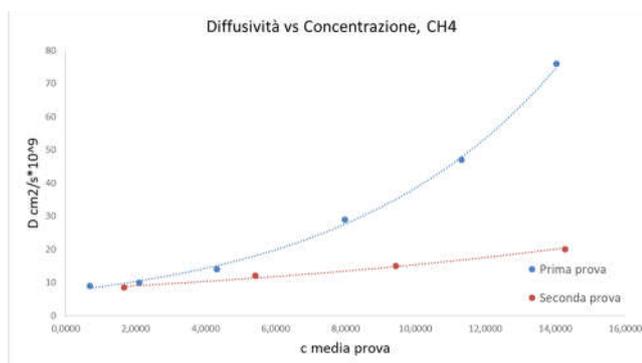


Figura 29: Andamento di diffusività di CH<sub>4</sub> con la concentrazione per PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>.

PHBVV_CHCl <sub>3</sub>	Permeabilità	Diffusività	Solubilità
	Barrer	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> atm
He	7,41	2,83E-06	0,0253
CO2	0,797	5,26E-09	1,41
CH4	0,54	9,00E-09	0,61

L'ipotesi dell'influenza della CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub> sul processo di cristallizzazione deve essere confermata da ulteriori prove sperimentali, quale per esempio il confronto di X<sub>C</sub> fra il materiale sottoposto alla prova ed il materiale conservato sullo scaffale dopo un trattamento termico che renda uguale il grado di cristallinità dei due campioni. Un'altra prova sperimentale utile per descrivere il comportamento del materiale potrebbe essere la valutazione della curva di assorbimento e di desorbimento della CO<sub>2</sub> nella membrana. La prova di desorbimento permette di apprezzare l'interazione fra il penetrante e la matrice polimerica, oltre ad indicare l'eventuale rigonfiamento del materiale in seguito all'assorbimento.

A questo punto è possibile fare un confronto qualitativo fra le due membrane. Rapportando le permeabilità, le diffusività e le solubilità delle due membrane (PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>/PHBVV\_DMC), si osserva che la permeabilità al CH<sub>4</sub> della membrana ottenuta per casting in CHCl<sub>3</sub> è quasi 30 volte superiore alla permeabilità della membrana ottenuta per casting in DMC.

Confrontando le selettività invece è possibile osservare che PHBVV\_DMC presenta la selettività CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pari a 46, circa 10 volte superiore al massimo valore reperibile in letteratura per il PHB<sup>32</sup>. Si noti che fare un confronto con i dati in letteratura per il PHBVV non è al momento possibile, non solo a causa dell'elevata frazione molare del valerato ma anche per via della presenza, seppure in minima parte, delle unità di 4-idrossivalerato.

CHCl <sub>3</sub> /DMC	P/P	D/D	S/S
He	3,67	2,57	1,78
CO <sub>2</sub>	1,56	1,64	1,13
CH <sub>4</sub>	27,00	5,29	6,78

	Selettività		Selettività diffusiva		Selettività di solubilità	
	PHBVV_DMC	PHBVV_CHCl <sub>3</sub>	PHBVV_DMC	PHBVV_CHCl <sub>3</sub>	PHBVV_DMC	PHBVV_CHCl <sub>3</sub>
He/CO <sub>2</sub>	3,95	9,30	340,53	537,79	0,01	0,02
He/CH <sub>4</sub>	103,28	13,72	658,92	314,31	0,16	0,04
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	26,15	1,48	1,93	0,58	13,92	2,31
He/N <sub>2</sub>	179,93	–	445,88	–	0,41	–
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	45,56	–	1,31	–	35,84	–

Osservando separatamente i contributi della diffusività e della solubilità alla selettività, è possibile evidenziare quanto la CO<sub>2</sub> sia più solubile nella membrana ottenuta per casting in DMC. Infatti la selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> per PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> è molto bassa a causa di una maggiore solubilità di CH<sub>4</sub> in quest'ultima.

Si riportano i grafici delle permeabilità e permselettività relative alle due membrane per confronto visivo.

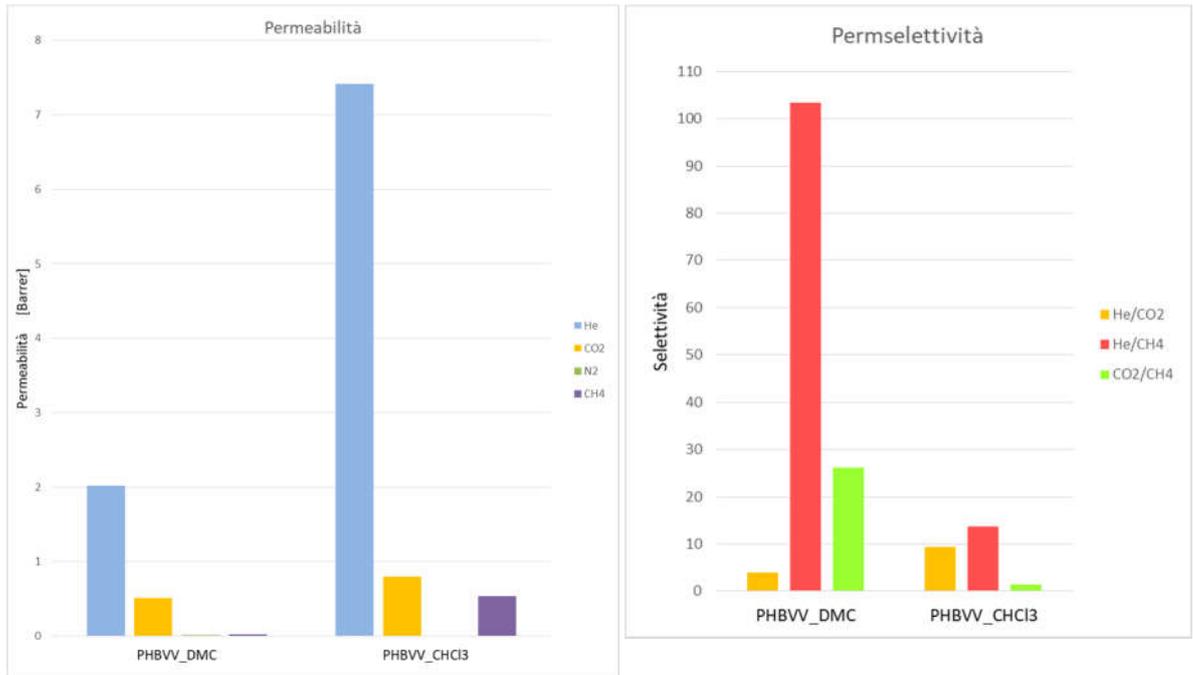


Figura 30: Gli andamenti di permeabilità e permselectività nelle membrane PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> e PHBVV\_DMC.

Confrontando i valori di P, D ed S con i parametri propri dei penetranti, come la temperatura critica ( $T_c$ ) ed il diametro cinetico, è possibile evidenziare degli andamenti specifici.

In particolare, il logaritmo della solubilità dei gas nei polimeri spesso presenta l'andamento lineare con  $T_c$ , parametro indice della condensabilità del gas. Altrimenti è possibile confrontare l'andamento del logaritmo con il quadrato del rapporto fra la temperatura critica e la temperatura a cui si esegue la prova,  $(T_c/T)^2$ .<sup>31</sup>

Per quel che riguarda la diffusività, essa solitamente decresce all'aumentare delle dimensioni del penetrante, in particolare quando le interazioni fra il penetrante e la matrice polimerica sono deboli. Le dimensioni del penetrante spesso vengono espresse attraverso il diametro cinetico,  $d_k$ . Da notare però che in molti polimeri gommosi l'effetto sulla selettività della solubilità è maggiore rispetto all'effetto della diffusività ed in essi non si osserva particolarmente l'effetto "setaccio", che favorisce il passaggio delle molecole più piccole<sup>8</sup>.

Di seguito la  $T_c$  e  $d_k$  per i gas di interesse; si riportano inoltre i grafici di solubilità in funzione di  $T_c$  e di diffusività in funzione di  $d_k$ .

Gas	He	CO2	N2	CH4
$\varnothing_k$ [pm]	260	330	364	380
$T_c$ [K]	5,19	304,1	126,2	190,4

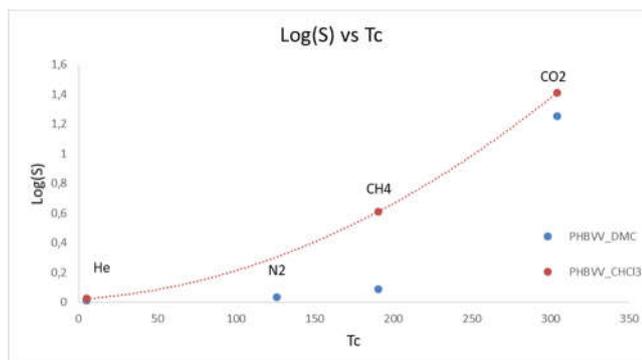


Figura 31: Il logaritmo di solubilità in funzione della temperatura critica del gas, per le due membrane.

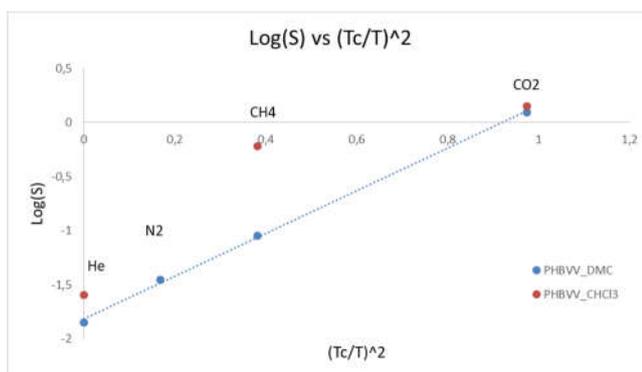


Figura 32: Il logaritmo di solubilità in funzione della temperatura critica del gas e delle temperatura a cui viene effettuata la prova, per le due membrane.

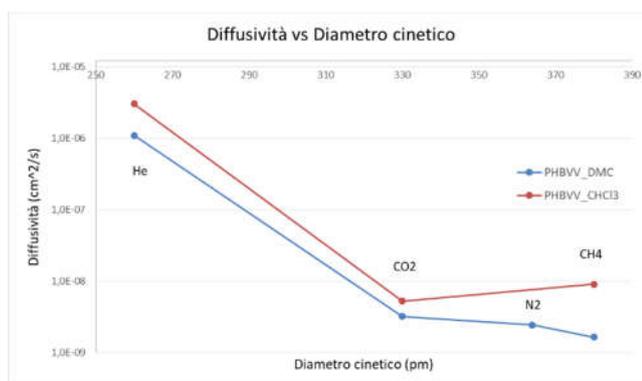


Figura 33: La diffusività del gas in funzione del suo diametro cinetico, per le due membrane.

Si può notare un andamento lineare del logaritmo della solubilità con  $(T_c/T)^2$  per PHBVV\_DMC, mentre, nel caso del PHBVV\_CHCl<sub>3</sub>, il logaritmo presenta un andamento di tipo parabolico con  $T_c$ . Tali andamenti dovrebbero essere confermati da un maggiore numero di dati per gas diversi.

Osservando l'andamento della diffusività, si nota che la membrana ottenuta per casting in DMC presenta un maggiore potere di separazione in funzione delle dimensioni molecolari.

Infine è possibile confrontare le prestazioni delle due membrane con quelle di altri polimeri attraverso l'upper bound di Robeson<sup>11</sup>.

Di seguito i grafici relativi alle tre selettività: He/CO<sub>2</sub>, He/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. In essi sono state indicate le prestazioni delle due membrane, indicando con il cerchio giallo la membrana PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> e con il cerchio verde la membrana PHBVV\_DMC. Si vede che solo per la separazione He/CO<sub>2</sub> le prestazioni di PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> superano leggermente quelle di PHBVV\_DMC. Entrambe le membrane però si posizionano abbastanza lontano dagli upper bound definiti da Robeson. Questo indica la necessità di migliorare le proprietà di trasporto delle membrane a base di PHBVV. Esistono diversi metodi per farlo: cambiare il metodo di produzione delle membrane, utilizzando per esempio lo stampaggio in pressa o la filatura elettrostatica; aggiungere i plasticizzanti per ridurre X<sub>c</sub> delle membrane; considerare la produzione di membrane composite con filler inorganici.

Le membrane a base di PHBVV hanno un certo potenziale per essere utilizzate nel campo di separazione dei gas ma deve essere attentamente valutata la convenienza economica di ogni metodo utile per aumentare tale potenziale prima di condurre ulteriori ricerche.

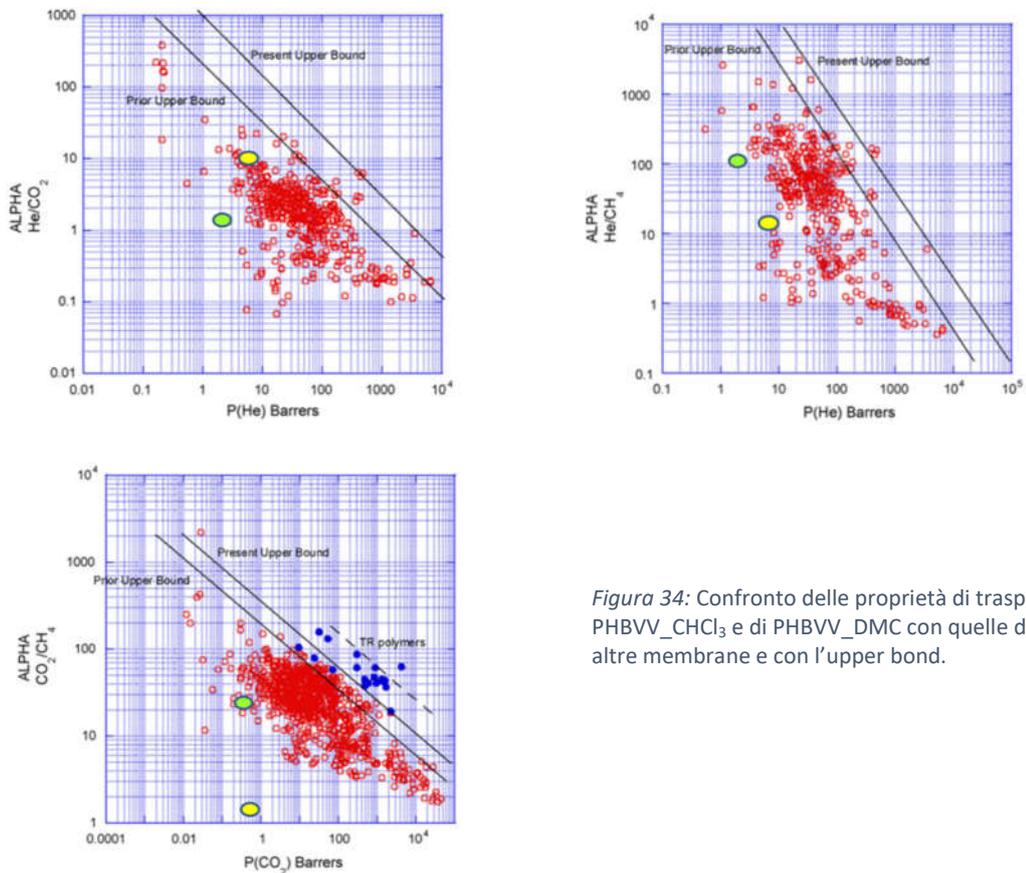


Figura 34: Confronto delle proprietà di trasporto di PHBVV\_CHCl<sub>3</sub> e di PHBVV\_DMC con quelle delle altre membrane e con l'upper bond.

#### **4. Conclusioni**

Tale lavoro di tesi ha permesso di individuare nuovi solventi per la produzione di membrane polimeriche a base di PHA. La caratterizzazione morfologica, chimica e fisica ha reso evidente come i polimeri possano essere influenzati sia dall'azione del solvente che dalle condizioni di produzione delle membrane tramite il processo di solvent-casting. Tale influenza è visibile anche nelle proprietà di trasporto di membrane realizzate a partire da solventi diversi.

In conclusione, tale lavoro di tesi non è sufficiente per dimostrare l'efficienza di membrane polimeriche a base di PHA in un'applicazione propria dell'industria di processo, quale la separazione dei gas. Tuttavia questo lavoro potrebbe costituire un spinta ulteriore verso la sensibilizzazione del mondo industriale all'utilizzo dei biopolimeri, considerando come tali sia i polimeri biodegradabili sia i polimeri provenienti da fonti rinnovabili.

## 5. Bibliografia

1. Sholl, D. S. & Lively, R. P. Seven chemical separations to change the world. *Nature* **532**, 435–437 (2016).
2. Faramawy, S., Zaki, T. & Sakr, A. A. E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **34**, 34–54 (2016).
3. Richardson, Y., Blin, J. & Julbe, A. A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Prog. Energy Combust. Sci.* **38**, 765–781 (2012).
4. Ben-Mansour, R. *et al.* Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Appl. Energy* **161**, 225–255 (2016).
5. Ramdin, M., De Loos, T. W. & Vlucht, T. J. H. State-of-the-art of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 8149–8177 (2012).
6. Sanders, D. F. *et al.* Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer* **54**, 4729–4761 (2013).
7. Kumar, S. K., Benicewicz, B. C., Vaia, R. A. & Winey, K. I. 50th Anniversary Perspective: Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? *Macromolecules* **50**, 714–731 (2017).
8. Matteucci, S., Yampolskii, Y., Freeman, B. D. & Pinnau, I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* 1–48 (2006).
9. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press (1975).
10. Wijmans, J. G. & Baker, R. W. The solution-diffusion model: a review. *J. Memb. Sci.* **107**, 1–21 (1995).
11. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* **320**, 390–400 (2008).
12. Belgacem, M. N. & Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (2008).
13. Sudesh, K., Abe, H. & Doi, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1503–1555 (2000).
14. Nahar, S., Jeong, M. H. & Hur, J. S. Lichen-associated bacterium, a novel bioresource of Polyhydroxyalkanoate (PHA) production and simultaneous degradation of naphthalene and anthracene. *J. Microbiol. Biotechnol.* **29**, 79–90 (2019).
15. Van Goethem, C. *et al.* Increasing Membrane Permeability by Increasing the Polymer Crystallinity: The Unique Case of Polythiophenes. *Macromolecules* **51**, 9943–9950 (2018).
16. Galiano, F. *et al.* Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. *J. Memb. Sci.* **564**, 562–586 (2018).
17. Rosengart, A. *et al.* Efficient P(3HB) extraction from *Burkholderia sacchari* cells using non-chlorinated solvents. *Biochem. Eng. J.* **103**, 39–46 (2015).
18. Fiorese, M. L. *et al.* Recovery of polyhydroxybutyrate (PHB) from *Cupriavidus necator* biomass by solvent extraction with 1,2-propylene carbonate. *Eng. Life Sci.* **9**, 454–461 (2009).
19. Anbukarasu, P., Sauvageau, D. & Elias, A. Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting. *Sci. Rep.* **5**, 1–14 (2015).

20. Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. L. & Holmes, P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J. Mater. Sci.* **19**, 2781–2794 (1984).
21. Ferrari, M. C., Galizia, M., De Angelis, M. G. & Sarti, G. C. Gas and vapor transport in mixed matrix membranes based on amorphous Teflon AF1600 and AF2400 and fumed silica. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 11920–11935 (2010).
22. Minelli, M. *et al.* Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: I. Effects of organic-inorganic ratio and molecular weight of the organic component. *Eur. Polym. J.* **44**, 2581–2588 (2008).
23. Follain, N. *et al.* Structure and barrier properties of biodegradable polyhydroxyalkanoate films. *J. Phys. Chem. C* **118**, 6165–6177 (2014).
24. Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. (2005).
25. Cheng, M. L., Sun, Y. M., Chen, H. & Jean, Y. C. Change of structure and free volume properties of semi-crystalline poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) during thermal treatments by positron annihilation lifetime. *Polymer (Guildf)*. **50**, 1957–1964 (2009).
26. Lin, H. & Freeman, B. D. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). *J. Memb. Sci.* **239**, 105–117 (2004).
27. Jenkins, M. J., Robbins, K. E. & Kelly, C. A. Secondary crystallisation and degradation in P(3HB-co-3HV): An assessment of long-term stability. *Polym. J.* **50**, 365–373 (2018).
28. Van Krevelen, D. W. Transition Temperatures. in *Properties of polymers* (2009).
29. Sauer, B. B., Kampert, W. G., Neal Blanchard, E., Threefoot, S. A. & Hsiao, B. S. Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms. *Polymer (Guildf)*. **41**, 1099–1108 (2000).
30. Van Krevelen, D. W. Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems. in *Properties of polymers* (2009).
31. Merkel, T. C., Bondar, V. I., Nagai, K., Freeman, B. D. & Pinnau, I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2000).
32. Siracusa, V., Ingrao, C., Karpova, S. G., Olkhov, A. A. & Iordanskii, A. L. Gas transport and characterization of poly ( 3 hydroxybutyrate ) films. *Eur. Polym. J.* **91**, 149–161 (2017).