



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN CHIMICA  
INDUSTRIALE

Polimeri Ecocompatibili: acido polilattico e poliidrossialcanoati  
come alternative sostenibili alle materie plastiche tradizionali

**Relatore**

Prof. Paolo Centomo

**Laureanda**

Tara Sekulić

**Anno accademico 2022/2023**



## Indice

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Scopo della Tesi .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Produzione dell'acido polilattico.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Produzione dell'acido lattico .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Produzione del lattide ciclico .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Produzione dell'acido polilattico .....</b>	<b>9</b>
a) Policondensazione .....	9
b) Polimerizzazione per apertura di anello .....	10
c) ROP enzimatica .....	12
<b>3. Produzione dei poliidrossialcanoati.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1. Difficoltà da superare .....</b>	<b>17</b>
<b>4. Proprietà dell'acido polilattico .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1. Proprietà reologiche dell'acido polilattico .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2. Proprietà meccaniche del PLA .....</b>	<b>20</b>
<b>4.3. Permeabilità ai gas.....</b>	<b>21</b>
<b>5. Proprietà dei poliidrossialcanoati .....</b>	<b>22</b>
<b>5.1. Stabilità termica dei poliidrossialcanoati .....</b>	<b>24</b>
<b>5.2. Proprietà meccaniche dei poliidrossialcanoati.....</b>	<b>24</b>
<b>5.3. Pemeabilità all'acqua dei poliidrossialcanoati.....</b>	<b>25</b>
<b>6. Conclusioni .....</b>	<b>26</b>
<b>7. Riferimenti bibliografici.....</b>	<b>29</b>
<b>8. Ringraziamenti.....</b>	<b>33</b>



## 1. Introduzione

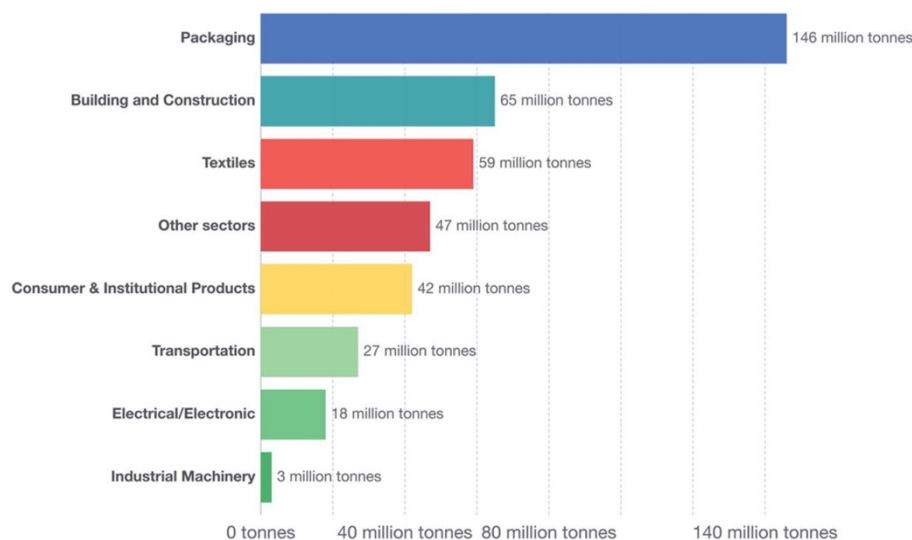
I materiali plastici sono polimeri, ovvero molecole ad elevato peso molecolare (macromolecole) e vengono sintetizzati chimicamente, attraverso reazioni di trasformazione di un polimero naturale o attraverso reazioni di policondensazione o di poliaddizione, in genere di monomeri contenenti da due a sette atomi di carbonio. Al polimero grezzo vengono tipicamente aggiunti opportuni additivi, in funzione delle caratteristiche che si vogliono impartire al plastomero.

La storia delle materie plastiche ha radici antiche, ma l'invenzione e lo sviluppo delle prime materie plastiche moderne sono avvenuti nel corso del XIX e XX secolo. Nel 1869, l'ingegnere statunitense John Wesley Hyatt ottenne la celluloido, un polimero artificiale costituito dal nitrato di cellulosa e canfora e realizzato mediante un processo condotto a pressione elevata. Questa invenzione ha aperto strada all'uso delle materie plastiche in molte applicazioni industriali, come bottoni, pettini e pellicole fotografiche. Nel 1907, il chimico belga Leo Hendrik Baekeland<sup>[1]</sup> ha sviluppato la bakelite, la prima resina polimerica totalmente sintetica a base di fenolo e formaldeide. Questa materia plastica entrò in produzione nel 1910 ed ebbe subito un enorme successo per le sue innovative proprietà meccaniche quali la rigidità, resistenza e proprietà isolanti. Negli anni successivi, la ricerca scientifica ha promosso lo sviluppo delle materie plastiche a partire dal Cellophane inventato nel 1908 dallo svizzero Jacques Edwin Brandenberger e passando per il PVC, scoperto nel 1913 dal chimico tedesco Fritz Klatte. Gli anni '30 del secolo scorso sono stati particolarmente importanti: nel 1933, il chimico inglese Eric Fawcett e il chimico tedesco Reginald Gibson hanno sviluppato il polietilene<sup>[2]</sup>, un polimero termoplastico che diventerà uno dei polimeri più utilizzati al mondo, con applicazioni che spaziano dall'imballaggio degli alimenti alla produzione di tubi per il trasporto di gas naturale. Nel 1935, i chimici statunitensi Wallace Carothers e Julian Hill hanno scoperto il Nylon, polimero sintetico a base di poliammidi alifatiche.<sup>[1]</sup> Questa è stata la scoperta che ha rivoluzionato l'industria tessile e quella automobilistica introducendo un'alternativa leggera e resistente al metallo per la produzione di componenti automobilistiche.

Anche gli anni '50 rappresentano un periodo di svolta per la ricerca in questo campo. Le necessità dell'industria bellica hanno portato alla scoperta del polimero Melamina-Formaldeide e del Polipropilene Isotattico. Nel 1952, Karl Ziegler fece una scoperta importante: alcuni composti di metalli di transizione, come il  $TiCl_4$ , potevano essere attivati

con alluminio alchili per la polimerizzazione dell'etilene, utilizzando condizioni relativamente blande di pressione e temperatura. L'anno seguente, a Milano, Giulio Natta utilizzò il catalizzatore di Ziegler nella polimerizzazione del propilene e ottenne un polimero con una struttura stereoregolare. Questo nuovo materiale fu chiamato polipropilene isotattico da Natta stesso. Lo sviluppo della polimerizzazione stereospecifica ha avuto un impatto significativo sull'industria chimica in quanto ha permesso la produzione di polimeri con proprietà progettabili su misura.<sup>[1]</sup> La versatilità di questi materiali ha portato ad una notevole crescita della loro produzione e le materie plastiche, dopo poco più di un secolo e mezzo dalla loro scoperta, sono diventate uno dei materiali artificiali più diffusi sulla terra, passando dai 15 milioni di tonnellate prodotte nel 1964 agli oltre 460 milioni attuali (WWF, 2019).<sup>[3]</sup>

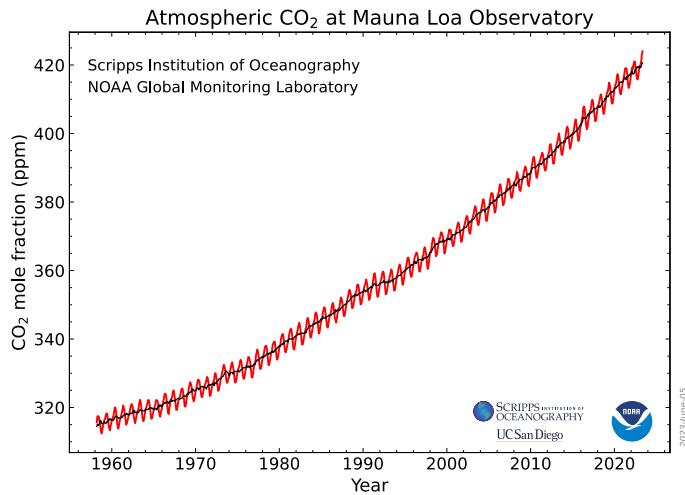
Questa rapidissima crescita è dovuta al fatto che l'utilizzo di materie plastiche ha migliorato diversi ambienti della nostra vita quali quello alimentare, sanitario, dell'industria elettronica e dei trasporti. La quantità di materie plastiche impiegata in diversi settori tecnologici è illustrata in *Figura 1*.



**Fig. 1** Produzione di plastica primaria nei diversi settori industriali nel 2015<sup>[5]</sup>

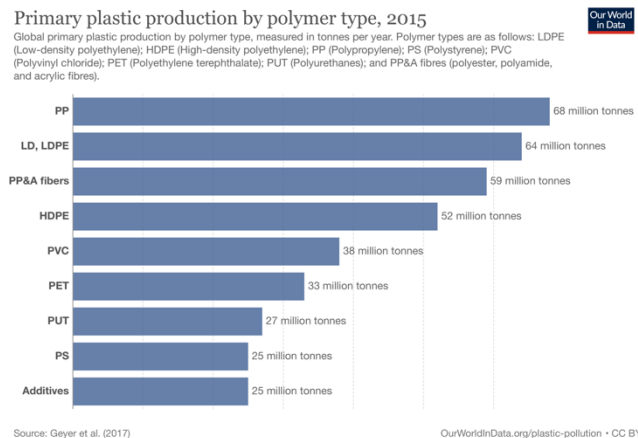
Tuttavia, questi vantaggi, hanno un costo, in quanto i rifiuti plastici si accumulano sulla terraferma, nei fiumi, nei mari di tutto il mondo. A illustrare al meglio l'entità del problema sono le 'isole di plastica', aree in cui la plastica si concentra in modo preferenziale rispetto alle altre parti dell'oceano. Questi accumuli di rifiuti plastici, detti anche '*plastic soupe*', sono principalmente costituiti da piccoli frammenti di plastica, noti come microplastiche. L'impatto delle microplastiche negli oceani è significativo in quanto possono essere ingerite dagli organismi marini, entrando così nella catena alimentare. Questo rappresenta

una minaccia agli ecosistemi marini e agli organismi che dipendono da essi, incluso l'uomo.<sup>[4]</sup> Alla produzione delle materie plastiche sono associati anche i problemi legati allo smaltimento. Si stima che fino al 2017 siano state prodotte 8300 (Mt) di plastica vergine. Nel 2015 sono stati prodotti circa 6300 Mt di rifiuti di plastica, di cui circa il 9% è stato riciclato, il 12% è stato incenerito e soltanto il 10% è stato riciclato più di una volta.<sup>[5]</sup> Approssimativamente, il 60% di tutte le plastiche prodotte fino al 2015 è stato scartato e viene accumulato nelle discariche o nell'ambiente naturale.<sup>[6]</sup> Se le attuali tendenze di produzione e gestione dei rifiuti fossero mantenute, circa 12.000 Mt di rifiuti di plastica finiranno nelle discariche o nell'ambiente naturale entro il 2050.<sup>[6]</sup> Come accennato, l'incenerimento è un'altra strategia largamente usata e altamente dannosa, dato che porta allo sviluppo di sottoprodotti volatili e tossici, dannosi sia per l'ambiente che per gli esseri umani. L'impatto dell'incenerimento sulla salute e sull'ambiente è fortemente determinato dalla tecnologia di controllo delle emissioni, nonché dal tipo di impianto in cui viene realizzata tale operazione. L'inquinamento prodotto dall'industria delle materie plastiche non riguarda soltanto lo smaltimento dei rifiuti, ma anche la fase di produzione in quanto richiede l'utilizzo di petrolio o gas naturale come materia prima. Le stime esatte delle emissioni di CO<sub>2</sub> dipendono da molteplici fattori, come l'efficienza dei processi produttivi, origine delle materie prime nonché dalle tecnologie adottate per l'estrazione di queste ultime. Alcuni studi stimano che per ogni tonnellata di plastica prodotta, si possano generare da 1.5 a 3.5 tonnellate di CO<sub>2</sub>.<sup>[6]</sup> Le prove scientifiche che il biossido di carbonio sia una delle principali cause del riscaldamento globale e dei cambiamenti climatici sono incontestabili. Le misure della concentrazione di anidride carbonica raccolte presso l'osservatorio di Mauna Loa sin dal 1958, mostrano un continuo incremento dei livelli della CO<sub>2</sub> da 313 parti per milione in volume (ppmv) nel marzo 1958 a 406 ppmv nel novembre 2018, con un aumento medio annuale pari a  $2,48 \pm 0,26$  ppmv CO<sub>2</sub> (media  $\pm$  2 dev std) all'anno (*Figura 2*).<sup>[7]</sup>



**Fig. 2** Medie mensili di concentrazioni atmosferiche di CO<sub>2</sub> rilevate presso la stazione di monitoraggio di Mauna Loa (Global Monitoring Laboratory)

I polimeri più comuni e prodotti su scala più ampia includono il polietilene (PE), polipropilene (PP), il policloruro di vinile (PVC), il polietilentereftalato (PET), diversi poliuretani (PUR) e il polistirene (PS) (*Figura 3*).



**Fig. 3** Produzione primaria globale di plastica per tipo di polimero, Our World in Data

La produzione di rifiuti plastici è fortemente influenzata non solo dal settore produttivo nel quale vengono utilizzate le materie plastiche primarie, ma anche dalla durata del prodotto. Ad esempio, l'imballaggio ha una durata "di utilizzo" molto breve (tipicamente intorno ai 6 mesi). Al contrario, nel settore edile e delle costruzioni, i materiali plastici hanno una durata media di 35 anni. L'imballaggio è quindi il principale responsabile della produzione di rifiuti plastici, che rappresentano quasi la metà del globale.<sup>[8]</sup>

È ampiamente riconosciuto che per far fronte alla richiesta crescente di materiali di una popolazione mondiale in costante aumento, rispettando allo stesso tempo gli ecosistemi

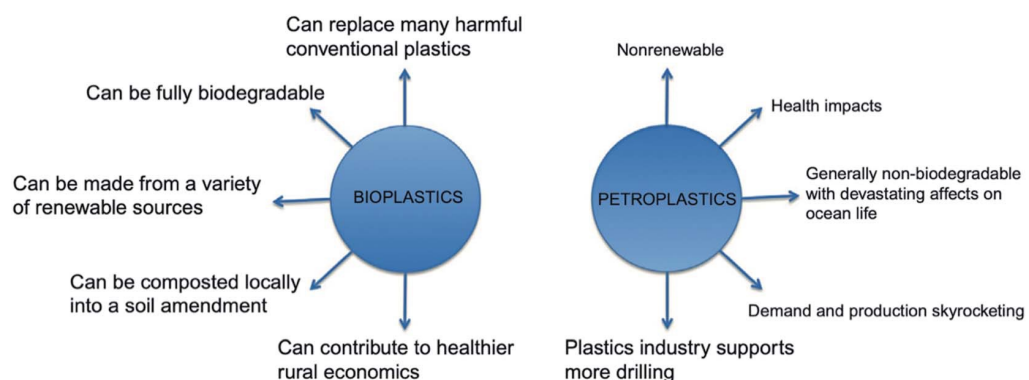


terrestri, la società deve orientarsi verso la sostenibilità e in particolare verso l'impiego di risorse di origine vegetale, che sono rinnovabili e il cui consumo e conversione sono sostenibili. L'obiettivo principale è quello di sviluppare polimeri biodegradabili che utilizzano risorse rinnovabili come materia prima. Esistono diverse tipologie di bioplastiche che vengono classificate come *biobased*, biodegradabili e/o compostabili.

Le bioplastiche *biobased* sono realizzate utilizzando risorse rinnovabili anziché risorse non rinnovabili derivate dal petrolio. Queste risorse rinnovabili possono includere mais, patate, riso, soia, canna da zucchero, grano e oli vegetali. Le bioplastiche *biobased* vengono prodotte a partire da questi materiali, tramite processi chimici o biologici.<sup>[9]</sup> Le bioplastiche vengono considerate biodegradabili se si decompongono in condizioni ambientali adeguate e grazie all'intervento di microrganismi che li utilizzano come fonte di nutrimento. Invece, sono considerate compostabili se, entro 180 giorni, si verifica un completo processo di disintegrazione del materiale in condizioni di umidità e temperatura ambiente.

Le bioplastiche possono essere suddivise in tre categorie in base alla loro origine. La prima categoria comprende i polimeri prodotti a partire da risorse rinnovabili o biomasse agricole. Il secondo gruppo include i polimeri ottenuti da fonti di origine animale o prodotti microbici, che trovano applicazione nel settore farmaceutico e medicale. Infine, l'ultima categoria comprende i polimeri biodegradabili sintetizzati chimicamente, che possono essere derivati da polimeri naturali o da risorse petrolchimiche.<sup>[11]</sup>

In *Figura 4* vengono illustrate le principali differenze tra le bioplastiche e le plastiche derivate dal petrolio.<sup>[11]</sup>

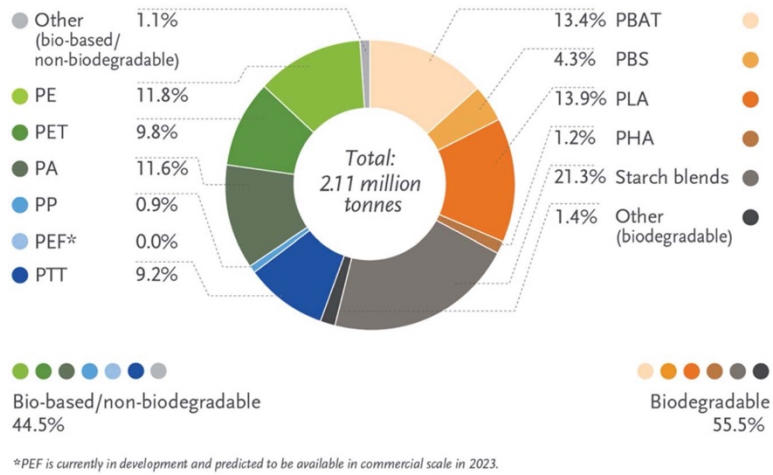


**Fig. 4** Principali differenze tra plastiche e plastiche derivate dal petrolio

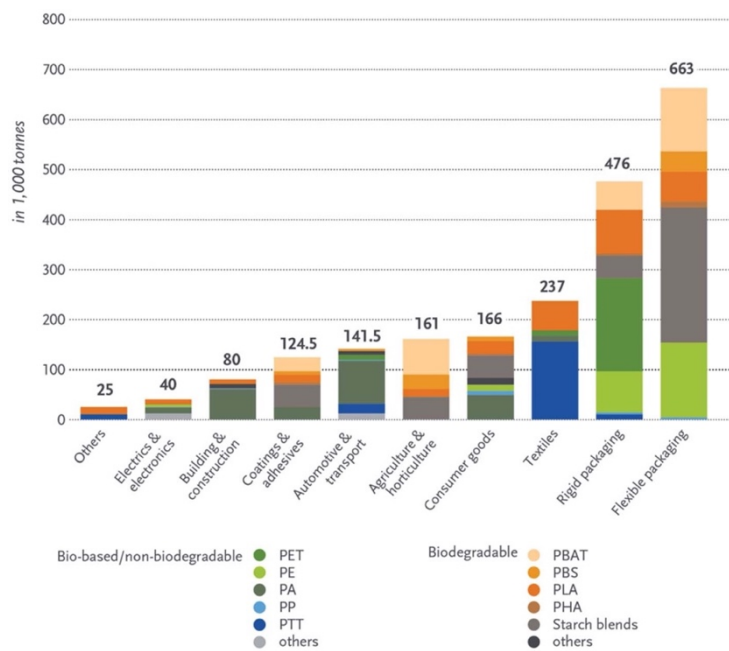
Tutti questi vantaggi contribuiscono ad aumentare la domanda del mercato con l'incremento della domanda delle bioplastiche che supera il 10% all'anno.<sup>[11]</sup> Si prevede che la domanda globale di bioplastiche possa aumentare ulteriormente grazie alla

disponibilità di materie prime, alla loro natura rinnovabile, alle loro proprietà tecniche avanzate, alle funzionalità sviluppate e alle soluzioni di riciclaggio adottate.

La produzione mondiale di bioplastiche nel 2019, suddivisa per tipologia di materiale e settore di mercato è presentata nelle *Figure 5 e 6*.<sup>[10]</sup>

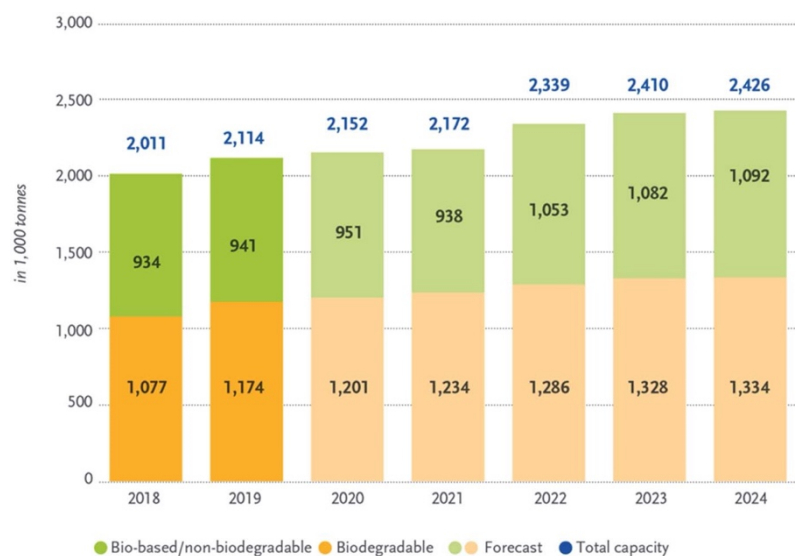


**Fig. 5** Produzione globale delle bioplastiche per tipo di materiale



**Fig. 6** Produzione globale delle bioplastiche nei diversi settori industriali

La produzione globale di bioplastiche dal 2018 al 2024 è presentata in *Figura 7*.



**Fig. 7** Produzione globale delle bioplastiche in termini di capacità produttiva

Le produzioni di polipropilene (PP) di alcuni biopolimeri come i poliidrossialcanoati (PHA), mostrano il tasso di crescita relativo più elevato. Le materie plastiche biodegradabili, inclusi il PLA e le PHA, vengono prodotte sulla scala di 1 milione di tonnellate anno e si prevede che la produzione di plastiche biodegradabili aumenterà a 1.33 milioni di tonnellate nel 2024, principalmente grazie alla rapida crescita delle PHA.<sup>[9]</sup>

## 1. Scopo della Tesi

La scelta di scrivere una Tesi sui polimeri sostenibili è motivata dalla crescente consapevolezza dell'impatto negativo che i polimeri tradizionali hanno sull'ambiente e dalla necessità di trovare soluzioni più sostenibili e responsabili dal punto di vista ambientale. Promuovere l'adozione di polimeri sostenibili a livello industriale richiede una profonda comprensione delle esigenze del mercato e la determinazione nello sviluppare nuovi materiali che abbiano proprietà simili a quelle dei polimeri tradizionali, ma possano essere prodotti e smaltiti in armonia con l'ambiente.

In questa Tesi, saranno presentate le caratteristiche, le applicazioni e i metodi di produzione dei poliidrossialcanoati (PHA) e dell'acido polilattico (PLA). Entrambi sono polimeri biodegradabili e vengono considerati materiali promettenti nel campo delle bioplastiche.

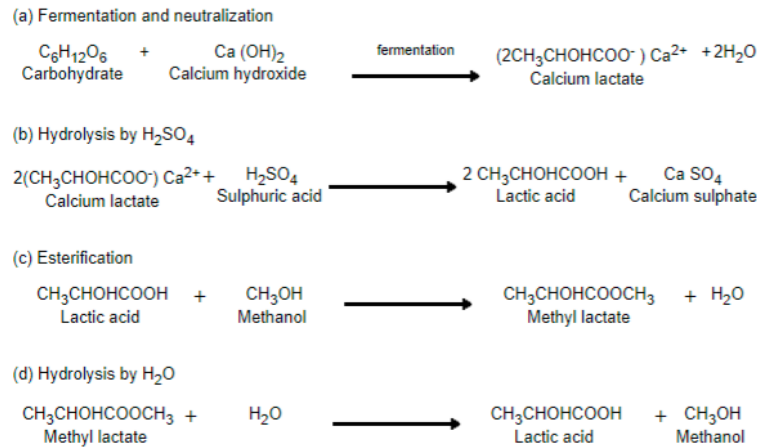
## 2. Produzione dell'acido polilattico

### 2.1. Produzione dell'acido lattico

L'acido lattico (LA) viene prodotto industrialmente attraverso la fermentazione anaerobica di prodotti agricoli, come grano, patate, barbabietole da zucchero, mais e melassa di canna da zucchero. Durante questo processo, amido e zuccheri presenti nei prodotti agricoli vengono trasformati in acido lattico attraverso la fermentazione batterica. A questo scopo vengono utilizzati dei batteri dell'acido lattico (LAB) come *Lactobacillus casei*, *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus bulgaricus* e *Lactobacillus helveticus*.<sup>[14]</sup> Tra i batteri LAB utilizzati, *Lactobacillus helveticus* è il ceppo più comunemente impiegato e produce una miscela racemica di acido lattico. Inoltre, è possibile produrre acido lattico a partire da prodotti cellulosici come il cotone e scarti agricoli, tramite la conversione di lignina, xilano, arabina e glicani in acido lattico mediante fermentazione.<sup>[15]</sup> Un'altra importante fonte di materia prima per la produzione di acido lattico è il siero di latte, che deriva dai sottoprodotti del processo di lavorazione lattiero-casearia. Il siero di latte è ricco di lattosio, che può essere trasformato in acido lattico tramite fermentazione microbica.<sup>[16]</sup>

La fermentazione batterica avviene principalmente in reattori di tipo *batch*, in cui i carboidrati vengono trasformati in acido lattico (LA) utilizzando acqua e colture batteriche, in una miscela simile a un brodo. Dopo il processo di fermentazione, il brodo contenente il lattato di calcio viene filtrato per rimuovere le cellule batteriche. Successivamente, il lattato di calcio viene trattato con carbone attivo per purificare ulteriormente il prodotto. Il brodo purificato viene sottoposto a un processo di evaporazione per concentrare l'acido lattico. Successivamente, viene aggiunto acido solforico per acidificare la soluzione e precipitare il lattato di calcio sotto forma di solfato di calcio insolubile. Questo precipitato di solfato di calcio viene rimosso tramite filtrazione.<sup>[17]</sup>

L'acido lattico può essere ottenuto dal filtrato attraverso una serie di passaggi, tra cui idrolisi, esterificazione, distillazione e un'ulteriore idrolisi.



**Fig. 8** Passaggi nella produzione dell'acido lattico<sup>[17]</sup>

## 2.2. Produzione del lattide ciclico

la sintesi a due fasi del lattide, la sintesi in fase gassosa del lattide e la sintesi in fase liquida.

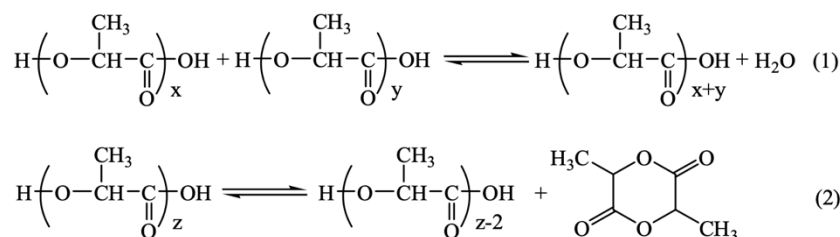
## 2.3. Produzione dell'acido polilattico

### a) Policondensazione

La policondensazione rappresenta l'approccio più economico per la produzione di PLA ed include la policondensazione in soluzione e in fusione. Tuttavia, utilizzando queste metodologie, è difficile ottenere PLA privo di solventi con un alto peso molecolare. Ciò è dovuto ai lunghi tempi di reazione e all'uso di solventi nella condensazione diretta, che portano a pesi molecolari bassi o alla formazione di intermedi del polimero.

Inoltre, a causa della viscosità elevata della miscela di reazione, la rimozione dell'acqua risulta difficile; conseguentemente l'equilibrio di reazione regredisce e si forma una quantità limitata di PLA a basso peso molecolare ( $<50.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

(Reazione 1, *Figura 9*).



**Fig. 9** Produzione dell'acido polilattico per condensazione<sup>[18]</sup>

Per ottenere PLA ad alto peso molecolare, sono stati policondensati direttamente l'acido lattico o i suoi oligomeri. In particolare, negli ultimi anni, le strategie più studiate sono state la policondensazione azeotropica (AP) e la polimerizzazione in stato solido (SSP). Tuttavia, durante la policondensazione, non è possibile controllare la stereoregolarità del polimero, con il rischio di ottenere materiali con proprietà meccaniche inferiori. Pertanto, questo metodo viene preferito solo quando si necessita di PLA a basso peso molecolare. La distillazione azeotropica è considerata una delle alternative più promettenti alla policondensazione diretta dell'acido lattico, in quanto l'acqua prodotta come sottoprodotto durante la policondensazione viene efficientemente rimossa utilizzando un solvente azeotropico appropriato. La distillazione azeotropica viene quindi utilizzata per controllare l'equilibrio tra monomero e polimero nel solvente organico selezionato, consentendo di ottenere PLA con un peso molecolare relativamente elevato. Nel 1994, la Mitsui Toatsu Chemicals ha brevettato un metodo di distillazione azeotropica basato sull'impiego di un solvente altobollente, che facilita la rimozione dell'acqua nel processo di esterificazione e permette di produrre PLA ad alto peso molecolare.<sup>[19]</sup> Durante la distillazione azeotropica, la temperatura di polimerizzazione è mantenuta inferiore al punto di fusione del polimero, per evitare la presenza di sottoprodotti di depolimerizzazione e racemizzazione.

#### **b) Polimerizzazione per apertura di anello**

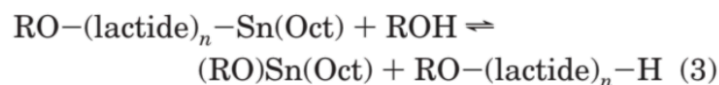
La polimerizzazione per apertura di anello (Ring Opening Polymerization, ROP) può essere ottenuta sia in massa, che in soluzione (THF, toluene, cloroformio), emulsione o dispersione.<sup>[20]</sup> Per avviare la polimerizzazione, è necessario un iniziatore. L'intero processo è particolarmente influenzato dal solvente scelto, poiché ne determina le condizioni di polimerizzazione e, conseguentemente, le proprietà del PLA finale.

La tecnica di policondensazione è meno costosa rispetto alla ROP, ma è difficile ottenere composti ad alto peso molecolare con gruppi terminali specifici. I problemi associati alla polimerizzazione per condensazione, come la necessità di impiegare temperature alte di reazione e di rimuovere sottoprodotti a basso peso molecolare (ad esempio, l'acqua), vengono superati con la ROP, che permette di ottenere polimeri ad alto peso molecolare a bassa polidispersità in condizioni piuttosto miti e in un breve periodo di tempo.<sup>[13]</sup>

La ROP del lattide può decorrere con meccanismi cationici, anionici e di coordinazione-inserzione, a seconda dell'iniziatore utilizzato. L'alta solubilità di Sn(Oct)<sub>2</sub> nel monomero/polimero liquido, insieme alla sua stabilità elevata, buona attività e facilità

d'uso, hanno reso questo composto l'iniziatore più comunemente utilizzato. Il controllo sul processo di polimerizzazione dipende dal rapporto molare tra Sn(Oct)<sub>2</sub> e l'alcol iniziatore e dalla temperatura di reazione. In particolare, a temperature inferiori a 120 °C e con rapporti molari tra l'alcol iniziatore e Sn(Oct)<sub>2</sub> nell'intervallo di 400:150, si possano ottenere polimeri con un eccellente controllo del peso molecolare e una polidispersità ridotta. L'uso del trifenilfosfina (TPP) come co-iniziatore migliora la velocità di polimerizzazione e aumenta il peso molecolare del polilattide da migliaia a diverse decine di migliaia unità di massa atomica.<sup>[20]</sup>

In presenza di un eccesso di iniziatore alcolico, è comune osservare che Sn(Oct)<sub>2</sub> formi i corrispondenti alcossidi metallici Sn(OR)(Oct). Gli agenti protici possono quindi essere coinvolti nel trasferimento reversibile della catena in crescita (eq 3), rendendo importante l'ottimizzazione del rapporto tra ROH (alcol iniziatore) e Sn(Oct)<sub>2</sub>. Questo processo è fortemente influenzato da diversi fattori sperimentali, come la temperatura, la natura del solvente, i rapporti dei reagenti, ecc.<sup>[21]</sup>

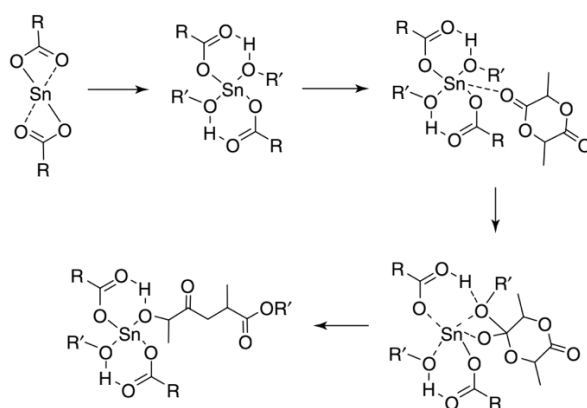


Lo studio teorico di un sistema modello costituito da MeOH e un biscarbossilato di stagno (SnOct<sub>2</sub>) in cui i leganti 2-etilesanolato sono stati sostituiti da gruppi acetato ha provato che la ROP mediata dall'ottanoato di stagno e da altri complessi metallici opera tramite un meccanismo di coordinazione-inserzione.<sup>[21]</sup> Si è scoperto che entrambe le molecole di metanolo si coordinano a Sn(OAc)<sub>2</sub>. Questa coordinazione avviene in modo associativo, con formazione di legami idrogeno tra i gruppi alcolici e i leganti ottanoato. Queste interazioni intermolecolari sono favorevoli dal punto di vista energetico, con un rilascio di energia di circa 59-63 kJ/mol.

Inoltre, è previsto un debole legame tra lattide e l'ottanoato di stagno(II) (entalpia di coordinazione di 16 kJ/mol). Nel secondo passaggio di coordinazione, il protone dal metanolo migra sul legante ottanoato vicino, trasformando così il legante alcolico in un anione alcolato.<sup>[21]</sup> Successivamente, l'inserzione avviene in due fasi distinte: nella prima fase, si ha un attacco nucleofilo dell'alcolato (proveniente dal metanolo coordinato) sulla molecola di lattide coordinata. Nella seconda fase, avviene l'apertura dell'anello del lattide,

risultando nell'inserimento formale di una molecola di lattide nel legame O-H del metanolo coordinato.

I bilanci di energia suggeriscono che l'acido ottanoico rimanga coordinato allo stagno durante il decorso della reazione. Tuttavia, tenendo conto sia dell'entropia del sistema che della temperatura di reazione, si è concluso che potrebbe essere possibile che l'acido ottanoico si dissocia dal complesso di stagno durante lo stadio di coordinazione. Questo dipende dalle condizioni di reazione, come la temperatura, il rapporto alcol/stagno, il solvente utilizzato e altri fattori. [21]



**Fig. 10** Meccanismo previsto per la polimerizzazione per apertura di anello (ROP) del lattide catalizzata da  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  in presenza di metanolo<sup>[21]</sup>

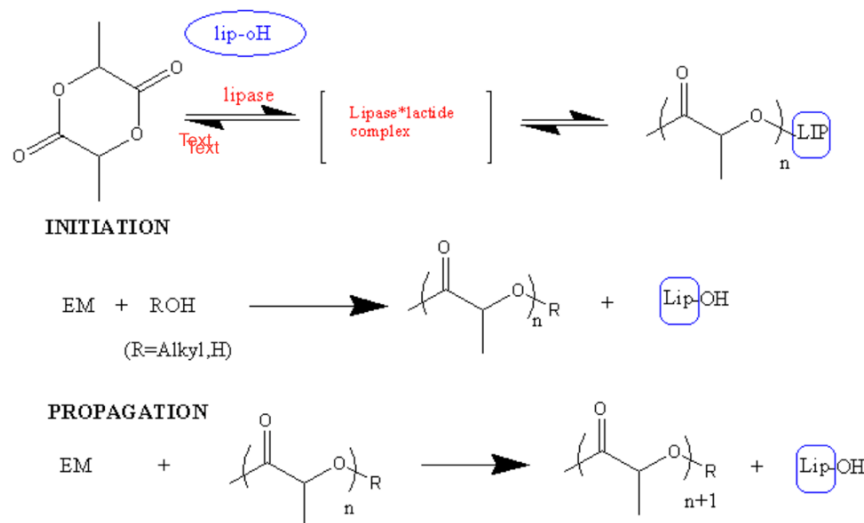
Quando la polimerizzazione viene interrotta mediante l'aggiunta di una fonte protica, si ottiene un polimero con un'estremità di catena idrossilica. Sono state utilizzate anche altre specie, come cloruri di acidi carbossilici o isocianati, per modificare la chimica delle estremità di catena.

### c) ROP enzimatica

Da quando è stata scoperta la polimerizzazione a catena aperta promossa da enzimi (eROP) nel 1993, diversi lattoni sono stati con successo polimerizzati mediante catalisi enzimatica per ottenere poliesteri corrispondenti. L'eROP enzimatico dei lattidi utilizzando lipasi ed esterasi è una promettente alternativa "più verde" ai catalizzatori a base di metalli. Questo metodo produce acido polilattico (PLA), un poliesteri biodegradabile, con migliori proprietà fisiche e chimiche rispetto al PLA ottenuto tramite policondensazione e senza la necessità di temperature e pressioni elevate. Diverse lipasi, che sono esterasi in grado di idrolizzare i trigliceridi (o esteri) in gliceroli e acidi grassi in un'interfaccia acqua-olio, sono state studiate per questo processo.



Il meccanismo di eROP per la produzione del PLA coinvolge principalmente due passaggi chiave: l'apertura del lattone e la successiva polimerizzazione (Figura 11).



**Fig. 11** Meccanismo della ROP tramite lipasi<sup>[13]</sup>

Nel primo stadio il lattone subisce l'apertura dell'anello attraverso l'azione catalitica dell'enzima lipasi. In particolare inizialmente, il lattone si adsorbe sulla superficie dell'enzima lipasi tramite interazioni non covalenti tra i gruppi funzionali del lattone e i siti attivi presenti sulla superficie dell'enzima. Successivamente, un residuo nucleofilo dell'enzima lipasi, spesso un residuo di serina, attacca il gruppo estereo del lattone attraverso una reazione di addizione nucleofila. Si forma un complesso intermedio chiamato acil-enzima. La reazione di iniziazione della polimerizzazione è facilitata dall'attacco nucleofilo delle molecole d'acqua sul carbonio acilico dell'intermedio acil-enzima. L'attacco nucleofilo dell'acqua provoca la rottura dell'intermedio acil-enzima, generando un estere attivato che può reagire con altri monomeri aperti. Nello specifico gruppi terminali reattivi degli intermedi aperti si combinano tra di loro per formare legami esterei all'interno della catena polimerica.

La ROP enzimatica, sebbene promettente come alternativa sostenibile alla polimerizzazione tradizionale basata su catalizzatori metallici, presenta sfide significative. I limiti principali di questa strategia sono la mancanza di controllo sulla polimerizzazione, la velocità ridotta, i costi elevati, la stabilità degli enzimi (si mostrano più sensibili alle variazioni di temperatura o di pH rispetto ai catalizzatori metallici) e la composizione chimica del polimero (a seconda dell'enzima usato il polimero risultante potrebbe presentare impurezze che possono influenzare le proprietà del materiale). Nonostante le

difficoltà, l'interesse nella ricerca rimane alto, poiché il processo offre potenziali vantaggi ambientali.

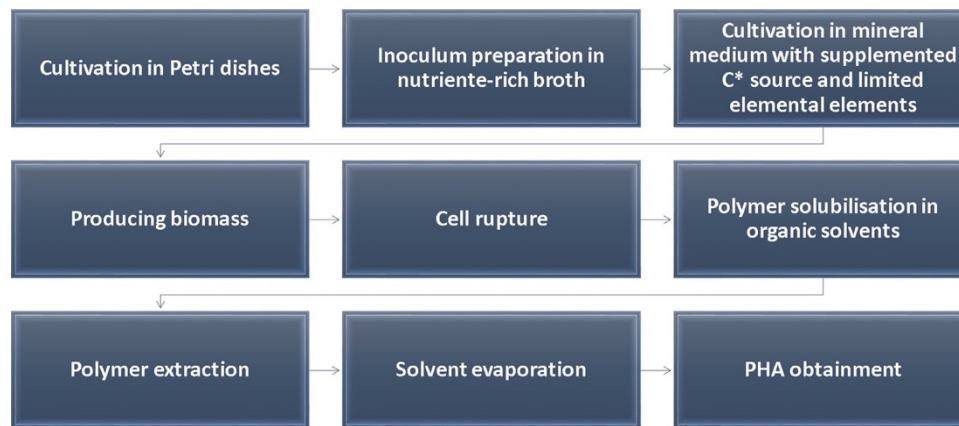
### **3. Produzione dei poliidrossialcanoati**

I poliidrossialcanoati (PHA) sono una classe di polimeri rinnovabili, biodegradabili e di origine biologica, che appartengono alla categoria dei poliesteri. Assieme all'acido polilattico (PLA) e al polibutilene succinato (PBS), sono considerati i polimeri ecologici del futuro in quanto ci si aspetta che, in maniera graduale, sostituiscano parzialmente le plastiche convenzionali. Mentre PLA e PBS vengono prodotti attraverso la polimerizzazione dell'acido lattico e dell'acido succinico, rispettivamente, la polimerizzazione dei PHA avviene naturalmente all'interno dei batteri.

I batteri possono accumulare PHA sotto forma di granuli intracellulari come riserva di carbonio ed energia. Questo accumulo di PHA avviene tipicamente quando i batteri si trovano in condizioni in cui il carbonio è presente in quantità abbondanti mentre un altro nutriente essenziale (fosforo, azoto, ossigeno) è carente. Quando la fonte di carbonio nel mezzo di coltura si esaurisce, i batteri possono utilizzare i granuli di PHA come fonte alternativa di carbonio ed energia. Questo meccanismo di accumulo (immagazzinamento) di PHA come fonte di acidi grassi è una caratteristica fondamentale dei batteri che producono PHA e contribuisce alla loro adattabilità e robustezza in diversi ambienti.

Nonostante il loro enorme potenziale, la commercializzazione e industrializzazione dei PHA stenta ancora a decollare a causa del loro elevato costo di produzione, che si traduce in prezzi più elevati rispetto ai polimeri convenzionali. Mentre il prezzo di polimeri come PP e PE si aggira intorno a 0,60-0,87 dollari per libbra, il costo del biopolimero PHA è stimato essere 3-4 volte superiore, oscillando tra 2,25-2,75 dollari per libbra. Le principali ragioni dell'elevato costo di produzione sono il prezzo elevato dei substrati ad alta purezza, come il glucosio, la produzione in modalità di coltivazione discontinua a *batch* e *fed-batch*, l'uso di grandi quantità di solventi e manodopera necessari per il processo di lavorazione successivo.

Le fasi della produzione industriale di PHA sono illustrate in *Figura 12*.



**Fig. 12** Panoramica delle diverse fasi associate all'ottenimento del PHA da microrganismi (C\* = carbonio)<sup>[24]</sup>

Il processo di produzione di tipo *batch* inizia con la riattivazione e l'adattamento delle cellule batteriche, che vengono stimulate alla crescita attraverso la coltivazione in un mezzo nutriente ricco di nutrienti essenziali per la crescita, senza alcuna carenza di sostanze nutritive, sotto agitazione costante a circa 200 giri al minuto e a una temperatura di circa 30 °C. Le cellule in crescita vengono trasferite in una nuova coltura con un volume maggiore e una composizione simili a quelli utilizzati nel processo di fermentazione. Per ottenere una quantità significativa di cellule batteriche per la produzione di poliidrossialcanoati (PHA), il processo di crescita viene ripetuto più volte attraverso passaggi di sotto-coltura. Questo significa che le cellule ottenute da una coltura precedente vengono trasferite in un nuovo fermentatore con un volume maggiore di mezzo di coltura, ripetendo il ciclo di crescita e accumulo di PHA. Durante questo processo è essenziale garantire la disponibilità di macronutrienti, come sali di ferro, boro, molibdeno, nichel, rame, manganese, cobalto, zinco e calcio, il fosfato di potassio o il fosfato di calcio, come fonte di fosforo, e l'idrossido di ammoniaca, come fonte di azoto. Tutti questi componenti sono essenziali per la crescita cellulare e la sintesi del PHA. Il pH del mezzo di coltura deve essere mantenuto stabile per fornire un ambiente favorevole alle cellule batteriche. Poiché il pH influisce sulle reazioni biochimiche all'interno delle cellule è importante mantenerlo a un valore appropriato e stabile. Questa prima fase di fermentazione avviene senza accumulo di PHA nei batteri, viene condotta a pH basico e dura circa 16 ore.<sup>[23]</sup>

Una volta raggiunta una quantità adeguata di cellule, si passa alla fase successiva di fermentazione, in cui la sintesi del polimero verrà indotta limitando i nutrienti essenziali per la crescita delle cellule, come fosforo e azoto, e fornendo una quantità in eccesso di una fonte di carbonio. Si possono utilizzare diverse fonti di carbonio per produrre diversi tipi

di PHA, ad esempio carboidrati come glucosio, saccarosio, lattosio, amido, trigliceridi, acidi grassi, glicerolo, grassi animali, oli vegetali, oli di frittura e residui di metanolo dall'industria del biodiesel. Durante questa fase del processo di fermentazione, è fondamentale mantenere livelli adeguati di ossigeno disciolto nel mezzo di coltura controllando attentamente le condizioni di agitazione e aerazione nel fermentatore. Poiché la fermentazione avviene in condizioni aerobiche, la concentrazione di ossigeno disciolto nel mezzo di coltura gioca un ruolo cruciale nei processi biochimici e cinetici all'interno delle cellule batteriche. Livelli insufficienti di ossigeno possono limitare la crescita cellulare e l'accumulo di PHA, riducendo così l'efficienza del processo. <sup>[25,26]</sup> La transizione tra la fase di crescita e la fase di accumulo di PHA può essere facilmente rilevata dal cambio nel consumo di nutrienti, nell'aumento del pH del mezzo e nella riduzione della richiesta di ossigeno. Questi processi indicano che le cellule si preparano per l'accumulo del polimero PHA. <sup>[27]</sup>

Alla fine della fase di accumulo, i processi enzimatici all'interno delle cellule devono essere disattivati rapidamente per prevenire il consumo del PHA accumulato dopo l'esaurimento della fonte di carbonio. La disattivazione avviene di solito mediante pastorizzazione, aumentando la temperatura intorno a 80 °C per 15 minuti. Dopo che le cellule batteriche hanno completato la fase di accumulo di PHA, il mezzo di coltura fermentato contiene una miscela di cellule batteriche, PHA e altri componenti del mezzo di coltura. Per ottenere i PHA purificati e pronti per l'utilizzo, è necessario separarli dalle cellule batteriche e dagli altri contaminanti presenti nel mezzo.

La fase di *downstream* inizia con l'interruzione delle cellule batteriche nota anche come lisi cellulare. Questo processo viene effettuato mediante metodi fisici o chimici per spezzare le membrane cellulari e liberare i granuli di PHA all'interno delle cellule.

Successivamente, il PHA viene estratto dai granuli utilizzando solventi o altre sostanze chimiche che sono in grado di separare il PHA dagli altri componenti del mezzo di coltura. È importante sottolineare che i solventi o le sostanze chimiche utilizzate devono essere selezionate in modo da dissolvere il PHA senza danneggiarlo o degradarlo. Il PHA così estratto viene ulteriormente purificato per rimuovere le impurezze residue. Le fasi di estrazione e purificazione, note come fasi di *downstream*, contribuiscono in modo significativo all'aumento dei costi di produzione dei polioidrossialcanoati.

Il PHA estratto e purificato può essere raccolto e concentrato. Il prodotto finale è costituito dai polioidrossialcanoati purificati, che possono essere utilizzati per una varietà di applicazioni industriali e commerciali.

Nel processo di produzione dei poliidrossialcanoati (PHA), l'approccio più comune utilizzato su scala di laboratorio è chiamato fermentazione sommersa, e prevede che le cellule batteriche vengano coltivate in un mezzo di coltura liquido con agitazione e aerazione. Questo metodo è ampiamente utilizzato, sebbene preveda costi di produzione elevati dovuti alle fasi di *downstream* (come l'estrazione e purificazione) e all'uso di substrati liquidi.

Per superare questo problema è stata proposta la fermentazione allo stato solido (SSF) in cui le cellule batteriche vengono coltivate su un substrato solido, come ad esempio residui dell'industria agronomica. Questi substrati solidi possono essere utilizzati sia come fonte di carbonio che come supporto inerte per le cellule batteriche. La SSF è un'alternativa interessante alla fermentazione sommersa in quanto permette di ridurre le fasi di *downstream* e conseguentemente a ridurre i costi di produzione.<sup>[28]</sup>

### **3.1. Difficoltà da superare**

Nel 2016, la capacità di produzione annua di bioplastiche era di circa 4,2 milioni di tonnellate. Anche se il valore può sembrare elevato, è da notare che la produzione sfruttava solo il 0,01% della superficie coltivabile disponibile nel mondo. Questo implica che, sebbene il mercato delle bioplastiche sia in fase di crescita, l'uso di materie prime rinnovabili per la produzione di bioplastiche è ancora relativamente limitato rispetto all'utilizzo della biomassa nelle altre industrie come in quella alimentare. È fondamentale, quindi, rendere il processo di produzione di bioplastiche più efficiente ed economico, al fine di promuoverne maggiormente l'adozione e contribuire così a sostituire le plastiche tradizionali con alternative eco-compatibili.<sup>[30]</sup>

## **4. Proprietà dell'acido polilattico**

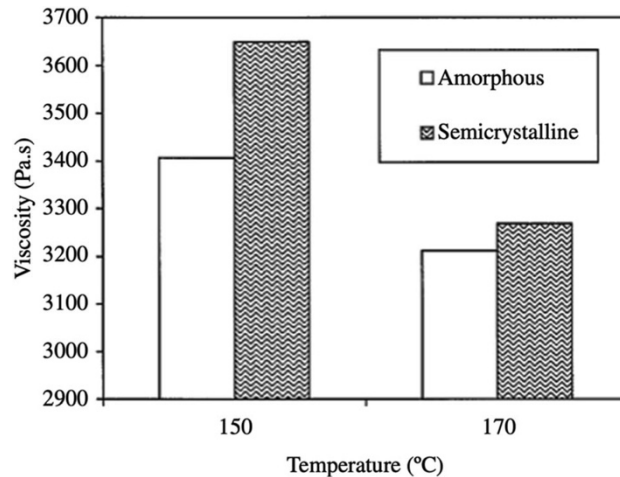
### **4.1. Proprietà reologiche dell'acido polilattico**

Le proprietà fisiche, meccaniche e reologiche dell'PLA sono influenzate dalla sua temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). La  $T_g$  è la temperatura a cui un polimero passa da uno stato vetroso a uno stato più gommoso e morbido. Il PLA può essere utilizzato per preparare diversi oggetti mediante processi termici, come l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione. Di conseguenza, le proprietà reologiche dell'PLA, in particolare la sua viscosità a taglio (o viscosità dinamica) influenzano in modo significativo il modo in cui il polimero fluisce e si comporta durante il processo di lavorazione. In generale, il PLA ad alto peso molecolare presenta una viscosità fusa nell'ordine di 500-1000 Pa a velocità di taglio di 10-

50 s<sup>-1</sup>. Questa viscosità è considerata adatta per il processo di stampaggio ad iniezione. Questi valori di viscosità corrispondono a un peso molecolare di circa 100.000 g/mol per l'applicazione di stampaggio ad iniezione e di circa 300.000 g/mol per l'applicazione di estrusione a film.<sup>[31]</sup> Il PLA a basso peso molecolare, circa 40.000 g/mol, mostra un comportamento tipico di un fluido newtoniano. Un fluido newtoniano è caratterizzato da una viscosità che rimane costante indipendentemente dalla velocità di taglio. Questo comporta che il PLA a basso peso molecolare scorre in modo più prevedibile e uniforme, senza grandi cambiamenti nella viscosità durante il processo di estrusione. I fusi di PLA ad alto peso molecolare si comportano come fluidi pseudoplastici. Rispetto all'PLA amorfo, il PLA semicristallino tende a mostrare una viscosità a taglio più elevata nelle stesse condizioni di lavorazione. Inoltre, quando le velocità di taglio aumentano, le viscosità del fuso diminuiscono drasticamente, cioè il fuso polimerico mostra un comportamento di assottigliamento del taglio. Ciò significa che man mano che aumenta la velocità con cui viene lavorato il fuso di PLA (ad esempio, aumentando la velocità di estrusione o di iniezione), la sua viscosità diminuisce notevolmente. La temperatura di transizione vetrosa è il parametro fisico fondamentale per prevedere il comportamento del PLA amorfo. D'altra parte, per il PLA semicristallino, oltre alla T<sub>g</sub>, è importante considerare anche il punto di fusione (T<sub>m</sub>).

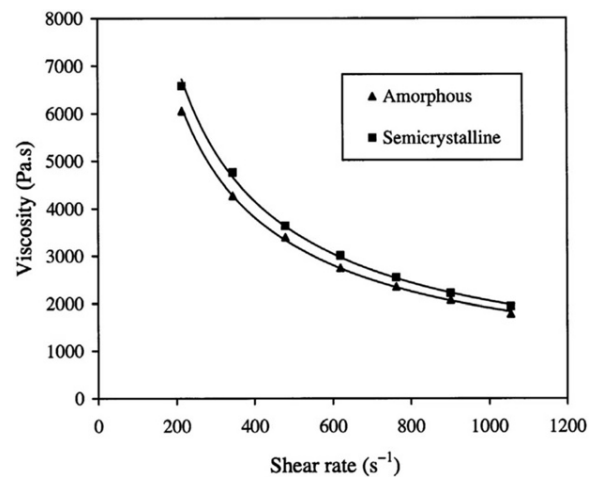
Se il PLA contiene più del 93% di acido lattico L, si dice che è semicristallino. D'altra parte, il PLA con una purezza ottica inferiore, cioè un PLA con il 50-93% di acido lattico L, è completamente amorfo. In uno studio condotto da *Fang e Hanna*, le proprietà reologiche di resine di PLA sia semicristalline che amorfe sono state ottenute collegando un reometro a tubo a un estrusore. L'indagine è stata condotta a temperature di 150 °C e 170 °C. <sup>[32]</sup> I risultati della ricerca indicano che a temperature più elevate, il PLA semicristallino mostra una viscosità più elevata rispetto al PLA amorfo, in accordo con la diversa struttura molecolare (*Figura 13*). Nel PLA semicristallino, infatti, le molecole sono disposte in un modo ordinato. Ciò comporta una resistenza al flusso relativamente elevata a causa delle interazioni intermolecolari più forti. Nel PLA amorfo, le molecole sono disposte casualmente e quindi hanno una minore capacità di opporsi allo scorrimento quando vengono sottoposte a forze di taglio durante il processo di lavorazione. In generale, le strutture semicristalline mostrano proprietà fisiche e meccaniche più robuste rispetto ai materiali amorfi. All'aumentare della temperatura, si osserva una diminuzione delle viscosità a taglio sia per il PLA semicristallino che per il PLA amorfo. Nel caso specifico delle viscosità a taglio del PLA, i valori più elevati osservati a 150 °C rispetto a quelli a

170 °C possono essere attribuiti alla maggiore fluidità delle catene polimeriche a temperature più elevate. A 170 °C, le catene polimeriche sono più flessibili e mobili rispetto a 150 °C e quindi il materiale offre meno resistenza al flusso, determinando viscosità a taglio più basse. Infatti, a temperature elevate, le connessioni tra le catene molecolari diventano più deboli a causa di un aumento dell'ampiezza delle vibrazioni molecolari. [32]



**Fig. 13** Viscosità del PLA semicristallino e amorfo fuso a diverse temperature

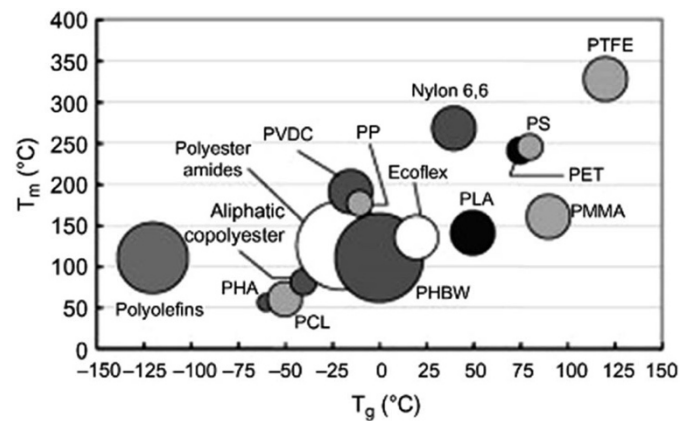
La viscosità del fuso di PLA è fortemente influenzata dalla velocità di taglio. Infatti, si è osservato che all'aumentare della forza di taglio la viscosità sia del PLA amorfo che di quello cristallino diminuisce drasticamente. Il comportamento pseudoplastico non newtoniano osservato nel PLA semicristallino e nel PLA amorfo può essere spiegato dall'azione della forza di taglio elevata durante il processo di lavorazione, che porta alla rottura delle catene molecolari. [32]



**Fig. 14** Impatto del tasso di taglio sulla viscosità del fuso sia per il PLA semicristallino che per quello amorfo. [32]

Le proprietà termiche del PLA, come il grado di cristallinità, la cristallizzazione, la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e il punto di fusione ( $T_m$ ), dipendono da vari fattori come il peso molecolare del polimero, le condizioni di polimerizzazione, la storia termica e la purezza ottica.

Nel caso del PLA, la  $T_g$  presenta valori nell'intervallo tra 50 e 80 °C. Il punto di fusione di un polimero cristallino o semicristallino  $T_m$  è la temperatura alla quale il polimero cambia stato da solido a liquido. Nel caso del PLA, la temperatura di fusione varia tra 130 e 180 °C. Il PLA ha una  $T_m$  relativamente bassa e una  $T_g$  alta rispetto ad altri polimeri. Le temperature di fusione e di transizione vetrosa del PLA e altri polimeri commerciali sono presentate in *Figura 15*.



**Fig. 15** Temperatura di fusione e temperatura di transizione vetrosa del PLA e di alcuni altri polimeri

#### 4.2. Proprietà meccaniche del PLA

Proprietà meccaniche del PLA come la flessibilità, la rigidità, l'elevata resistenza, la fragilità dipendono da parametri chimici-fisici e sperimentali come la struttura del polimero, la composizione chimica del materiale (la presenza di additivi, plastificanti, riempitivi e altre sostanze nella formulazione del PLA), l'orientamento delle molecole, la cristallinità e il peso molecolare. Analogamente al PS, il PLA è un materiale fragile con un basso allungamento a rottura e resistenza agli urti. A causa di queste proprietà il PLA non è la scelta ideale per applicazioni che richiedono resistenza agli urti o duttilità elevate, come accade ad esempio nell'ambito dell'industria automobilistica o nella produzione di contenitori rigidi. Tuttavia, poiché la resistenza a trazione e il modulo elastico sono paragonabili a quelli del PET, il PLA viene ampiamente utilizzato in applicazioni come il packaging e la produzione di stoviglie monouso e giocattoli. Le proprietà meccaniche di PLLA, PS e PET sono presentate in *Tabella 1*.



Polymer	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Percentage elongation	Notched Izod (J m <sup>-1</sup> )
PLLA	59	3.8	4-7	26
PS	45	3.2	3	21
PET	57	2.8-4.1	300	59

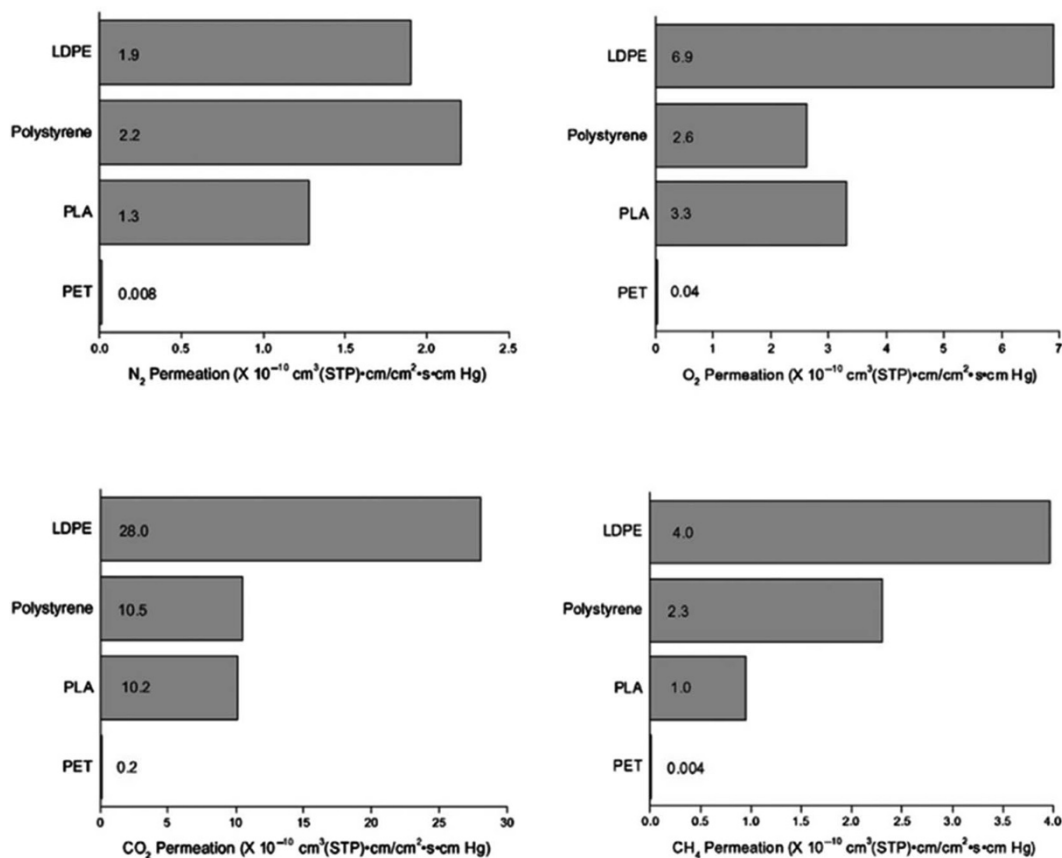
<sup>a</sup> Abbreviations: PLLA, poly(L-lactic acid); PS, poly(styrene); PET, poly(ethylene terephthalate).

**Tabella 1.** Un confronto delle proprietà meccaniche di PLLA, PS e PET

La tenacità del polimero può essere migliorata applicando tecniche lavorative opportune, come il miscelamento con altri polimeri, l'uso di plastificanti e l'aggiunta di fibre rinforzanti e agenti nucleanti. [33]

### 4.3. Permeabilità ai gas

La permeabilità del PLA ai gas quali ossigeno, metano, azoto e biossido di carbonio è stata studiata da *Lehermeier et al.* [34] Lo studio indica che il PET presenta proprietà di barriera superiori rispetto al PLA con un rapporto L:D di 96:4. Infatti, la presenza di anelli aromatici del *backbone* delle catene polimeriche del PET, riduce il volume libero e la mobilità delle catene. L'aumento della cristallinità di film di PLA con un rapporto L:D di 95:5 e una cristallinità del 16% ha portato a una diminuzione della permeabilità di 4.5 volte rispetto ai campioni di film di PLA con rapporto L:D di 96:4 e 98:2 e con una cristallinità del 1.5% e 3% rispettivamente. L'aumento della cristallinità migliora la compattezza della struttura e quindi rende più difficile la diffusione delle molecole di gas attraverso la struttura cristallina. Le proprietà di permeazione del PLA lineare al 100% con un rapporto L:D di 96:4 e di alcuni dei polimeri principalmente utilizzati per il packaging sono presentate in *Figura 16*. Le proprietà di barriera superiori a quelle di PS e LDPE, rendono il PLA un'alternativa interessante per il packaging di prodotti alimentari e altre applicazioni in cui è necessario proteggere il contenuto da ossidazione e perdita di aroma. [34]



**Fig. 16** Proprietà di permeazione per il PLA lineare al 100% (senza aggiunta di additivi) con un rapporto L : D di 96 : 4 confrontato con altri materiali plastici comunemente utilizzati per l'imballaggio a 30°C [34]

## 5. Proprietà dei poliidrossialcanoati

Rispetto ad altri poliesteri biodegradabili, il polidrossibutirato (PHB) presenta un punto di fusione elevato, compreso tra 173°C e 180°C, mentre la sua temperatura di transizione vetrosa è di circa 5°C. Il PHB ha una temperatura di fusione e una temperatura di lavorazione molto vicine l'una all'altra. Di conseguenza, il PHB presenta un intervallo di lavorazione molto ristretto e può verificarsi una degradazione del polimero e quindi variazione di alcune delle sue proprietà, se il polimero viene processato ad una temperatura superiore al suo punto di fusione.

Il PHB è altamente cristallino e soffre di elevata fragilità e rigidità rispetto ai polimeri termoplastici convenzionali. Di conseguenza, è possibile incorporare altri monomeri, durante la polimerizzazione del PHB. Ad esempio, aggiungendo monomeri come il 3-idrossiesanoato (HHx) o il 3-idrossivalerato (3-HV) si possono ottenere copolimeri del PHB, come il PHBV (poliidrossibutirrato-co-valerato). Questi copolimeri presentano una struttura meno cristallina rispetto al PHB puro e quindi maggiori flessibilità e resistenza.

Il poliidrossibutirrato-co-valerato (PHBV) presenta alcune proprietà migliori rispetto al PHB, come riportato in *Tabella 2*. In particolare, rispetto all'omopolimero PHB, il copolimero PHBV presenta migliori proprietà meccaniche, come la tenacità, la resistenza agli urti, la flessibilità e la lavorabilità.

Properties	PHB	PHBV
Density (g cm <sup>-3</sup> )	1.25	1.25
Young's modulus (GPa)	0.93	2.38
Elongation at break (%)	5.2-8.4	1.4
Traction resistance (MPa)	21	25.9
Glass transition temperature (°C)	(-) <b>10</b>	(-) <b>1</b>
Fusion temperature (°C)	161	153

<sup>a</sup> Abbreviations: PHB, polyhydroxybutyrate; PHBV, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).

**Tabella 2.** Proprietà fisiche dei PHB e dei PHBV [36]

Tuttavia, nonostante gli sforzi per migliorare le proprietà del PHB tramite l'impiego di comonomeri come l'HHx o il 3-HV, il PHBV continua a mostrare alcune caratteristiche meno soddisfacenti rispetto ai polimeri derivati dal petrolio come la sua elevata fragilità, la scarsa resistenza agli urti e la limitata stabilità termica, che possono renderne complicata la sua applicazione in determinati contesti industriali. È importante sottolineare che le proprietà fisiche e meccaniche del PHBV possono essere modificate significativamente variando il contenuto del monomero valerato. Un aumento del contenuto di 3-HV dal 0% al 50% può comportare una significativa riduzione delle temperature di fusione e transizione vetrosa del polimero risultante. Inoltre, un aumento del contenuto di 3-HV può aumentare la resistenza agli urti ma allo stesso tempo fa diminuire la resistenza a trazione, la cristallinità, la velocità di degradazione e la permeabilità all'acqua.<sup>[39]</sup> I poliidrossialcanoati possono presentare cristallinità diverse, che possono variare da 0% a 60%, e dare luogo sia a materiali altamente cristallini che più flessibili.

Il PHB isotattico è un omopolimero altamente cristallino e presenta una struttura molecolare fortemente ordinata. Inoltre, durante la conservazione del PHB a temperatura ambiente, possono formarsi sferuliti, che sono aggregati di cristalli all'interno del materiale. Questa cristallizzazione secondaria può causare la riorganizzazione delle lamelle cristalline all'interno del PHB, rendendolo ancora più rigido e fragile. Come già menzionato la cristallinità del PHBV diminuisce leggermente con l'aumento del contenuto di idrossivalerato. Questo potrebbe essere attribuito alla maggiore difficoltà nel permettere

alle catene polimeriche di organizzarsi nella fase cristallina a causa del maggiore ingombro sterico dovuto alla presenza del gruppo etilico nel monomero idrossivalerato.

### **5.1. Stabilità termica dei poliidrossialcanoati**

La degradazione termica dei poliidrossialcanoati vicino al punto di fusione avviene a causa della reazione di scissione delle catene polimeriche in modo non-radicalico e casuale. Questo significa che le catene polimeriche si spezzano in modo casuale a causa del calore e delle condizioni di processo. Questa reazione di degradazione è chiamata scissione delle catene e rappresenta il processo chiave durante la degradazione termica del PHA. La degradazione termica del PHA diventa particolarmente importante a temperature superiori a 200 °C. La temperatura di transizione vetrosa del PHA varia da -52 °C a 4 °C, mentre la temperatura di fusione non è osservabile fino a 177 °C. La temperatura di degradazione termica del PHA cade nell'intervallo 227-256 °C.<sup>[9]</sup> Molti studi hanno dimostrato che l'aumento del contenuto di idrossivalerato in un copolimero PHBV porta ad una riduzione della temperatura di fusione ( $T_m$ ).<sup>[38]</sup> Ciò comporta un aumento dell'intervallo di temperatura utile per la lavorazione e permette di mantenere i livelli di degradazione entro limiti accettabili. In particolare, è stata riportata una riduzione della  $T_m$  del PHB da 176 °C a 158 °C con il contenuto di idrossivalerato del 22%.<sup>[37]</sup> La degradazione termica può essere influenzata anche dal peso molecolare iniziale del polimero. E, in particolare, risulta maggiore per il PHA con un peso molecolare più basso.

È possibile migliorare la stabilità termica dei poliidrossialcanoati aggiungendo riempitivi inorganici come montmorilloniti (MMTs) e idrossidi doppi stratificati (LDHs).<sup>[9]</sup>

### **5.2. Proprietà meccaniche dei poliidrossialcanoati**

I poliidrossialcanoati possono presentare una vasta gamma di proprietà meccaniche a seconda della composizione delle loro unità monomeriche. Alcuni, come il PHB, sono cristallini e duri, mentre altri, come il poli(3-idrossiocatanoato) possono essere più elastici e flessibili. Rispetto al PP, il PHB mostra una resistenza a trazione e un modulo di elasticità simili, ma ha un allungamento a rottura che si aggira intorno al 5-10% rispetto al PP.<sup>[40,41]</sup> Il PHB ha una struttura cristallina altamente ordinata, caratterizzata dalla presenza di sferuliti, che sono aggregati di cristalli organizzati in modo regolare. Quando il PHB viene sottoposto a una forza meccanica, si formano delle microfratture all'interno degli sferuliti. Poiché il materiale è cristallino, rigido e ordinato, le crepe che si formano tendono a propagarsi attraverso la struttura cristallina riducendo la capacità del materiale di allungarsi

o deformarsi plasticamente. Per ridurre la fragilità del PHB e aumentarne l'allungamento a rottura, è possibile aggiungere agenti nucleanti durante la lavorazione in modo da diminuire le dimensioni degli sferuliti e quindi aumentare, conseguentemente, la capacità del materiale di assorbire e dissipare energia.

Le tipiche proprietà meccaniche del PHB e del PHBV e di alcune altre materie plastiche commerciali sono elencate in *Tabella 3*.

Polymer <sup>a</sup>	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage elongation at break
PHB	1.7-3.5	40	3.0-6.0
PHBV	0.7-2.9	30-38	20
PLA	1.2-2.7	28-50	7.0-9.0
PCL	0.4	16.0	120-800
TPS	0.5-1.0 <sup>b</sup>	2.6	47.0
PET	2.2	56.0	70-100
LDPE	0.2	10-15	300-500
PP	1.7	35-40	150
PS	1.6-3.1	12-50	3.0-4.0
PVC	0.3-2.4	10-60	12-32

<sup>a</sup> The values for mechanical properties will vary according to different factors such as, polymer crystallinity, molecular weight, orientation, as well as testing conditions. <sup>b</sup> At low water content (5.0-7.0 wt%). Abbreviations: PHB, polyhydroxybutyrate; PHBV, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); PLA, poly(lactic acid); PCL, poly( $\epsilon$ -caprolactone); TPS, thermoplastic starch; PET, poly(ethylene terephthalate); LDPE, low-density poly(ethylene); PP, poly(propylene); PS, poly(styrene); PVC, polyvinyl chloride.

**Tabella 3.** Tipiche proprietà meccaniche per i polioidrossialcanoati e alcuni altri polimeri commerciali [35]

### 5.3. Pemeabilità all'acqua dei polioidrossialcanoati

La permeabilità al vapore acqueo dei film di PHB e PHBV è simile a quella di polimeri termoplastici derivati da fonti fossili come il polivinilcloruro (PVC) o il polietilentereftalato (PET). [9] La caratteristica dei polioidrossialcanoati di non assorbire acqua li ha resi molto interessanti per l'industria alimentare per l'imballaggio. Inoltre, i polioidrossialcanoati sono meno idrofili rispetto ad altri biomateriali come la cellulosa e l'amido e non aumentano il loro volume in presenza di acqua. Poiché la degradazione dei PHA può essere innescata sia da idrolisi enzimatica che non enzimatica, proprietà come solubilità e diffusione dell'acqua all'interno dei PHA diventano molto importanti. È interessante notare che la sensibilità all'acqua di diversi biopolimeri può essere ridotta mediante l'aggiunta dei PHA.

## 6. Conclusioni

Il PLA presenta caratteristiche tipiche del PET, come la trasparenza, la resistenza agli urti e alla deformazione termica, e offre, allo stesso tempo, prestazioni simili a quelle del PP, noto per la sua resistenza chimica e termica. Grazie alle sue eccezionali caratteristiche organolettiche, il PLA può essere utilizzato con successo per applicazioni che prevedono il contatto con gli alimenti e come l'imballaggio alimentare. Il PLA può essere modellato in formati diversi in base alle esigenze specifiche dell'applicazione: può essere utilizzato nel processo di soffiaggio ad iniezione per creare bottiglie e contenitori, ma allo stesso tempo può essere trasformato in pellicole sottili e fibre. Ciò rende possibile una vasta gamma di utilizzi in settori diversi, che vanno dall'industria dell'imballaggio a quella tessile e oltre. Rispetto ai polimeri derivati dal petrolio, il PLA offre buone proprietà fisiche, meccaniche, ottiche e di barriera. Il PLA presenta anche una permeabilità all'acqua e all'ossigeno di livello medio, simile al PS e leggermente superiore a quella del PET. Il PLA orientato presenta una buona rigidità e resistenza meccanica, paragonabile a quella del PET orientato e superiore a quella del PS.<sup>[9]</sup> Le proprietà precedentemente elencate e un prezzo ragionevole hanno reso il PLA il polimero biodegradabile più utilizzato al mondo. Di conseguenza, diverse industrie alimentari e degli articoli igienici stanno iniziando a utilizzare il PLA come materiale per l'imballaggio di cibo e bevande e per la produzione di prodotti usa e getta come pannolini per bambini e assorbenti igienici. Grazie alle sue caratteristiche di bioassorbimento e biocompatibilità, il PLA è considerato una buona alternativa ai metalli per la produzione di fissaggi ortopedici (viti, chiodi), fili di sutura e clip e impianti riassorbibili.<sup>[9]</sup>

I PHA, invece, dimostrano buone proprietà di barriera contro l'ossigeno e un effetto di barriera nei confronti del vapore acqueo leggermente superiore rispetto ad altri tipi di polimeri biocompatibili. I PHA sono impiegati nell'industria alimentare, nei biocarburanti, nei farmaci, nelle bioplastiche e negli impianti biologici. Date le loro ottime proprietà di barriera, i PHA sono perfettamente adatti per la produzione di coperchi per contenitori, bottiglie, rivestimenti per diversi tipi di imballaggi e sacchetti compostabili. Inoltre, essendo biocompatibili, sono stati utilizzati per produrre indumenti chirurgici monouso come camici, cappelli e maschere.<sup>[9]</sup>

Le eccellenti proprietà del PHBV, come la sua bassa citotossicità, l'origine biologica, la capacità assorbente, le caratteristiche piezoelettriche, la plasticità termica, il grado di cristallinità elevato e la sua resistenza alla radiazione ultravioletta e alla degradazione chimica da alcoli, grassi e oli, hanno reso questo copolimero molto promettente per le

applicazioni biomediche. Il PHBV è utilizzato nella fabbricazione di impalcature porose che consentono il trattamento di difetti ossei causati da malattie o lesioni in cui i trattamenti convenzionali sono inefficaci. Fuori dal campo biomedico il PHBV è stato utilizzato con successo per la preparazione di manufatti che richiedono un'alta resistenza meccanica, come ad esempio circuiti stampati (per l'elettronica), diverse parti per auto e caschi per ciclisti.<sup>[9]</sup>

Nonostante l'enorme potenziale, i polimeri eco-compatibili devono vincere diverse sfide per diventare economicamente sostenibili dal punto di vista commerciale. Alcune riguardano la fattibilità economica, la coltivazione sostenibile di biomasse, la mancanza di etichettatura adeguata, lo sviluppo di infrastrutture per il compostaggio, nonché le preoccupazioni circa la contaminazione dei sistemi di riciclo. Inoltre, l'utilizzo diffuso dei biopolimeri è ostacolato da problemi economici, in particolare i costi di produzione e gli investimenti necessari per la realizzazione di infrastrutture. È importante notare che una produzione altamente diffusa del PLA richiede una coltivazione intensiva per l'ottenimento delle materie prime. Questa coltivazione intensiva può avere un impatto negativo, a causa del degrado del suolo e del consumo di risorse come acqua, suolo e fertilizzanti. Inoltre, la coltivazione di biomasse per la produzione di bioplastiche può concorrere con la produzione di biomasse edibili e solleva preoccupazioni sulla sicurezza alimentare, specialmente in un mondo in cui la domanda di cibo è in continua crescita.

Anche l'utilizzo dei PHA rimane limitato nonostante le loro eccellenti proprietà, principalmente a causa dei costi di produzione particolarmente elevati. Di conseguenza, l'utilizzo dei PHA è economicamente sostenibile solo per applicazioni specifiche. Pertanto, è necessario sviluppare percorsi fermentativi più efficienti che utilizzino fonti rinnovabili come substrato per la fermentazione. È necessario inoltre sviluppare nuovi ceppi batterici in grado di accumulare livelli più elevati di PHA e ridurre i costi associati al processo di estrazione del polimero.

Affinché PLA e PHA possano sostituire le materie plastiche derivate dal petrolio, è necessario implementare processi di sviluppo, innovazione e ricerca in diversi ambiti. Attualmente, la sostenibilità ambientale dei prodotti in PLA è oggetto di dibattito, perché le attività agricole associate alla produzione di questo materiale possono portare a emissioni significative di biossido di carbonio, all'inquinamento delle risorse idriche e al consumo di combustibili fossili per la produzione di energia elettrica. Pertanto, è necessario in futuro ridurre le emissioni di carbonio durante la produzione di PLA. Per aumentare la produzione di PHA, è ancora necessario studiare le proprietà di migrazione nei materiali di imballaggio.

Alcuni PHA possono contenere additivi, nanoargille o catalizzatori utilizzati nel processo di produzione che potrebbero migrare all'interno del materiale. È importante garantire che eventuali sostanze incorporate nel polimero non migrino verso gli alimenti e siano rilasciati in quantità superiori ai limiti di sicurezza stabiliti dalle normative alimentari. Queste proprietà sono molto importanti e devono essere studiate in dettaglio per espandere la produzione dei prodotti a base di PHA su scala commerciale nell'ambito degli imballaggi alimentari. Inoltre, per rendere le proprietà di PHA quanto più simili possibile a quelle dei materiali plastici convenzionali, sarà necessario limitare i costi di produzione della bioplastica e sviluppare tecnologie di lavorazione innovative.



## 7. Riferimenti bibliografici

1. Dorel Feldman (2008) Polymer History, *Designed Monomers and Polymers*, 11:1, 1-15
2. S. Travis Anthony, Storia della Scienza (2004), tratto da [https://www.treccani.it/enciclopedia/la-seconda-rivoluzione-scientifica-fisica-e-chimica-i-prodotti-di-sintesi\\_%28Storia-della-Scienza%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/la-seconda-rivoluzione-scientifica-fisica-e-chimica-i-prodotti-di-sintesi_%28Storia-della-Scienza%29/)
3. H. Ritchie, M. Roser, *Plastic Pollution*, Pubblicato online da OurWorldInData.org. Tratto da: 'https://ourworldindata.org/plastic-pollution'
4. J.P. Lange, M. Dusselier, S. De Wildeman, *Biodegradable Polymers – A Tutorial for a Circular Plastics Economy*, © 2022 WILEY-VCH GmbH. Published 2022 by WILEY-VCH GmbH.
5. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Sci. Adv., 2017, 3, 25– 29.
6. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Sci. Adv., 2017, 3, 25– 29.
7. C.E. Rasmussen, Atmospheric Carbon Dioxide Growth Rate, 2013, Tratto da: <https://mlg.eng.cam.ac.uk/carl/words/carbon.html>
8. Cedervall T, Hansson LA, Lard M, Frohm B, Linse S. 2012. *Food chain transport of nanoparticles affects behaviour and fat metabolism in fish*.
9. Ahmed Z. Naser, Deiaba and Basil M. Darras, *Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review*, RSC Adv., 2021, 11, 17151
10. European Bioplastics, *Bioplastics facts and figures*, Berlin, 2019.
11. S. A. Ashter, Introduction to Bioplastics Engineering, Elsevier, Cambridge, 1st ed, 2016.
12. G. Cecchin, G. Morini and F. Piemontesi, *Ziegler-Natta Catalysts*, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Online Edition, John Wiley & Sons Inc. Tratto da: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk>.
13. E. Balla, V. Daniilidis, G. Karlioti, T. Kalamas, M. Stefanidou, A. Vlachopoulos, I. Koumentakou, *Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties-From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications*. Polymers (Basel), 202, 16.

14. M.A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, *Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits*. J. Biotechnol. 2011, 156, 286–301.
15. M.A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, *Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes*. Biotechnol. Adv. 2013, 31, 877–902.
16. V. Helen Shiphrah, S. Sahu, A. Ranjan Thakur, S. Ray Chaudhuri, *Screening of bacteria for lactic acid production from whey water*. Am. J. Biochem. Biotechnol. 2013, 9, 118–123.
17. Narayanan, N.; Roychoudhury, P.K.; Srivastava, A. *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*. Electron. J. Biotechnol. 2004, 7.
18. Ren, J. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing*; Springer: Heidelberg, Germany; Dordrecht, The Netherlands; London, UK; New York, NY, USA; Beijing, China, 2010.
19. X. Montané, J.M. Montornes, A. Nogalska, M. Olkiewicz, M. Giamberini, R. Garcia-Valls, M. Badia-Fabregat, I. Jubany, B. Tylkowski, *Synthesis and synthetic mechanism of Polylactic acid.*, Phys. Sci. Rev. 2020, 5, 1–11.
20. K. Paramjit, *Literature Review: Ring Opening Polymerization of Polylactide*; Department of Chemistry, Bebe Nanaki University College, Mithra, Kapurthala, Punjab, India, © 2018 JETIR May 2018, Volume 5, Issue 5.
21. Odile Dechy-Cabaret, Blanca Martin-Vaca, and Didier Bourissou\*; *Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide*; Chem. Rev. 2004, 104, 6147–6176.
22. Jan M. Becker and Andrew P. Dove; *Poly(lactide)s as Robust Renewable Materials*
23. R.V. Nonato, P.E. Mantelatto, C.E.V. Rossell, *Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 57 (2001), 1-5.
24. Priscilla B.S. Albuquerque, Carolina B. Malafaia, *International Journal of Biological Macromolecules* (2018), *Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates*, 615.
25. G. Jiang, D.J. Hill, M. Kowalczyk, B. Johnston, G. Adamus, V. Irorere, I. Radecka, *Carbon sources for polyhydroxyalkanoates and an integrated biorefinery*, Int. J. Mol. Sci. 17 (2016).
26. B. Laycock, P. Halley, S. Pratt, A. Werker, P. Lant, *The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates*, Prog. Polym. Sci. 39 (2014), 397–442.

27. S. Follonier, S. Panke, M. Zinn, *A reduction in growth rate of Pseudomonas putida KT2442 counteracts productivity advances in medium-chain-length polyhydroxyalkanoate production from gluconate*, *Microb. Cell Fact.* 10 (2011), 25.
28. N.A. Yazid, R. Barrena, D. Komilis, A. Sánchez, *Solid-state fermentation as a novel paradigm for organic waste valorization: a review*, *Sustainability* 9 (2017) 1–28.
29. S. Khanna, A.K. Srivastava, *Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates*, *Process Biochem.* 40 (2005) 607–619.
30. Plastics Europe, *What Is Plastic? Bio-Based Plastics*, 01 Mars (2017) <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/bio-based-plastics.aspx>.
31. D. Garlotta, *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*, *Journal of Polymers and the Environment* (2001), 63–84.
32. Q. Fang, M.A. Hanna, *Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers*. *Ind Crop Prod* 1999; 10: 47–53.
33. S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, S. Kabasci, *Poly(lactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review.*, *Polymers*. 2019, 10.
34. H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan and J. D. Way, *Gas permeation properties of poly (lactic acid)*, *J. Membr. Sci.*, 2001, 285.
35. S. Khanna, A.K. Srivastava, (2005) *Recent Advances in Microbial Polyhydroxyalkanoates*. *Process Biochemistry*, 40, 607-619.
36. L. Yan, B. Kasal and L. Huang, *A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering*, Part B, 2016, 92.
37. J. D. He, M. K. Cheung, P. H. Yu and G. Q. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001.
38. E. Ohashi, W. S. Drumond, N. P. Zane, P. W. D. F. Barros, M. G. Lachtermacher, H. Wiebeck and S. H. Wang, *Macromol. Symp.*, 2009.
39. C. Thellen, M. Coyne, D. Froio, M. Auerbach, C. Wirsén and J. A. Ratto, *J. Polym. Environ.*, 2008, 16, 1–11.
40. C.W. McChalicher, F. Sreenc, *Investigating the structure-property relationship of bacterial PHA block copolymers.*, *J Biotechnol.* 2007, 296-302.
41. K. Sudesh, T. Iwata, (2008), *Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics*. *Clean Soil Air Water*, 36: 433-442.



## **8. Ringraziamenti**

Desidero esprimere la mia più profonda gratitudine al Prof. Petković, che ha condiviso con me la sua passione per la chimica. Le sue lezioni hanno lasciato un'impronta profonda in me, spingendomi ad esplorare ed apprezzare le meraviglie della chimica. Un ringraziamento speciale va anche a mio padre, che ha dedicato innumerevoli ore ad ascoltarmi ripetere, dimostrando un sostegno incrollabile. Un sentito grazie anche a mia madre, che è stata il mio incondizionato sostegno morale e logistico. Non posso dimenticare Alessandro, Alessio e Camilla, compagni di corso straordinari che hanno reso ogni sfida un'opportunità di crescita. A Ioanna e Siria, coinquiline e preziose amiche, va la mia gratitudine per aver reso Padova non solo una città, ma un luogo dove ho trovato una casa e una famiglia. Ringrazio pure le mie migliori amiche nonché sorelle Dora e Živa per il loro costante supporto emotivo, che ha reso ogni sfida più leggera e ogni successo più significativo.

Un ringraziamento di particolare rilievo va al Prof. Centomo, che mi ha guidato con pazienza e saggezza nella stesura di questa Tesi. Le sue preziose direzioni, la sua disponibilità immensa e le parole di conforto nei momenti di ansia hanno reso possibile questo traguardo.

Con il cuore colmo di riconoscenza, dedico questo lavoro a tutti coloro che hanno reso questo percorso un'esperienza indimenticabile.