



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PAVIA

Corso di Laurea Magistrale interdipartimentale in
Biotecnologie mediche e farmaceutiche

**Progettazione e caratterizzazione di materiali
biodegradabili per il packaging dei prodotti
cosmetici**

Relatore:

Chiar.ma Prof. Perugini

Tesi di Laurea Magistrale in

Biotecnologie mediche e
farmaceutiche

Fioletti Andrea 494946

Anno Accademico 2022/2023

Sommario

ABSTRACT	5
1. INTRODUZIONE	6
1.1 Definizione di “packaging”	6
1.2 Funzioni e caratteristiche del packaging nel settore cosmetico	7
1.3 Rapporto tra contenuto e contenitore	7
1.4 Rifiuti di imballaggi plastici non biodegradabili e possibili soluzioni.....	8
1.5 Il mercato dei cosmetici e del packaging, le tendenze di consumo	9
1.6 Le materie plastiche ecosostenibili.....	11
1.7 Processi produttivi per il packaging cosmetico biodegradabile e compostabile	12
1.8 Prodotti cosmetici biodegradabili e compostabili: Una panoramica sul mercato e casi studio di aziende sostenibili	13
1.9 Impatto ambientale del packaging cosmetico biodegradabile e compostabile	14
2. Materie plastiche ecosostenibili	15
2.1 concetto di biodegradabilità, cos'è la bioplastica, cosa sono i biopolimeri	15
3. poli (Acido Lattico) – PLA	16
3.1 Caratteristiche del Polimero	16
3.2 Proprietà chimico fisiche	19
3.3 Arricchimento PLA con Scarti dell'Industria Alimentare	20
3.3.1 Arricchimento con lolla di riso	21
Scopo della Tesi	23
4. Materiali e Metodi	24
4.1 Prima Generazione	24
4.1.1 proprietà chimico-fisiche e meccaniche PLA	24
4.1.2 Fusione.....	25
4.1.3 Analisi tramite surPASS 3 TM (Anton Paar)	27
4.1.4 Prove meccaniche.....	27
4.1.5 Studi di stabilità	31
4.2 Seconda Generazione	32
4.2.1 Fusione.....	34
4.2.2 Macinazione e scatti al microscopio	36
4.2.3 Angolo di contatto	39
4.2.4 Prove meccaniche.....	40
4.2.5 SurPass 3 TM	42

4.2.6 Prove di Stabilità	43
5. risultati	45
5.1 Prima Generazione	45
5.1.1 Prove Meccaniche	45
5.1.2 Analisi SurPASS 3™	50
5.1.3 Prove di Stabilità	53
5.2 Seconda Generazione	60
5.2.1 Angolo di contatto	60
5.2.2 Prove Meccaniche	65
5.2.3 Analisi SurPASS 3™	68
5.2.4 Studi di Stabilità	72
6. Discussione	79
6.1 Materie Prime e Macinazione	79
6.2 Fusione	80
6.3 Angolo di Contatto	83
6.4 Analisi in SurPASS 3™	85
6.5 Prove meccaniche	86
6.6 Studi di Stabilità	89
7. Conclusione	92
Bibliografia	94

ABSTRACT

Il packaging mette a contatto il consumatore con un prodotto ed è una risorsa che diventa rifiuto appena svolta la sua funzione, generando rifiuti da smaltire. È spesso capitato che i rifiuti prodotti non fossero controllati venendo dismessi in discariche o che venissero dispersi nell'ambiente con il risultato dell'inquinamento del suolo e del mare. Per troppo tempo la progettazione del packaging è stata influenzata dal modello di economia lineare per cui, il progettista, si è dovuto occupare di progettare il packaging, senza prevederne il fine vita.

Il tema proposto affronta l'utilizzo di un imballaggio biodegradabile biobased; la progettazione e i processi produttivi e i test eseguiti su di esso per verificarne l'integrità, l'utilità e l'innovazione.

Il lavoro svolto si concentra in particolar modo sullo studio di formulazione di packaging biobased il quale viene arricchito con scarti dell'industria alimentare. Il progetto è stato messo in atto grazie al Laboratorio Universitario "*Labunicosm*" che fa capo alla Prof.ssa Perugini. È un progetto che unisce diverse competenze multidisciplinari finalizzata alla valutazione di un packaging che azzeri l'impatto ambientale tramite *upcycling* di prodotti di scarto alimentari.

1. INTRODUZIONE

1.1 Definizione di "packaging"

Diventato una presenza costante nella sfera personale, il packaging, rivestimento del prodotto, segno distintivo della produzione industriale, custodisce ogni merce che acquistiamo. (1)

Durante l'acquisto, il packaging contribuisce maggiormente alla percezione positiva del prodotto da parte del consumatore, è una sorta di biglietto da visita, che dovrebbe incoraggiarne l'acquisto. Il design grafico e la forma della confezione dovrebbero ispirare la fiducia dei clienti ed essere estremamente attraenti. (2)

Esso si distingue in primario e secondario.



Figure 1: Sfera di parole per il termine "Packaging"

Per packaging primario si intendono tutti quei materiali che svolgono un compito di contenimento e protezione (flaconi, vasetti, tubi, capsule, laminati plastici, ecc.), che sono quindi a contatto diretto con il prodotto e che saranno l'oggetto di questo lavoro. Viene invece definito packaging secondario tutto ciò che non è a diretto contatto con il prodotto, ma che

concorre al completamento di un prodotto finito (astucci, etichette, espositori in materiale cartotecnico oppure in plastica termoformata). Vi è anche una terza categoria di packaging, che comprende tutti quei materiali che concorrono alla veicolazione del prodotto dal luogo di produzione al punto vendita (bancali, imballi di trasporto, film estensibili con cui si avvolge l'intero bancale, ecc.) (3).

1.2 Funzioni e caratteristiche del packaging nel settore cosmetico

Il packaging deve, innanzitutto, garantire sicurezza e funzionalità, deve essere inviolabile, avere sempre una perfetta chiusura, rimanere integro con un'adeguata protezione meccanica ed un effetto barriera in tutto il suo cammino, dal trasporto all'immagazzinamento e durante l'uso che, naturalmente, dovrà essere reso agevole (4).

Nell'industria cosmetica di oggi, il packaging non è solo un elemento indipendente di promozione, ma anche una parte della strategia di marketing dell'azienda. Il packaging è il fattore chiave che attira l'attenzione del cliente verso l'azienda (2).

I materiali primari e secondari scelti per il packaging rivestono un'importanza fondamentale in quanto devono offrire al prodotto tutte le garanzie necessarie per giungere nelle condizioni ottimali in mano al consumatore. I materiali utilizzati per contenere i prodotti cosmetici sono molteplici: vetro, materiali plastici, carta e cartone, materiali metallici (alluminio o banda stagnata), laminati plastici poliaccoppiati e materiali compositi, oggetto di questo lavoro (3).

1.3 Rapporto tra contenuto e contenitore

Nello sviluppo di un prodotto cosmetico, oltre a considerarne le caratteristiche estetiche, andrebbero valutati altri aspetti legati alla sua funzionalità:

1. il ciclo di vita del prodotto, per comprendere come quest'ultimo possa essere danneggiato meccanicamente;
2. gli agenti climatici esterni a cui andrà incontro;
3. le possibili interazioni tra materiale e prodotto in relazione al packaging primario;
4. le abitudini di consumo del prodotto, per svolgere test che simulino la manipolazione da parte del consumatore finale. (3)

Comunemente, allo scopo di valutare questi aspetti, si svolgono studi di stabilità sulla formulazione e sulle caratteristiche del packaging.

Interazioni contenuto-contenitore, infatti, potrebbero causare reazioni all'interno della formulazione, determinando cambiamenti nell'aspetto del prodotto, nella sua efficacia e soprattutto nella sua sicurezza nei confronti dell'utilizzatore, nonché modificazioni del confezionamento stesso. Potrebbero infatti verificarsi, per esempio, l'assorbimento di sostanze chimiche del prodotto da parte del contenitore, l'alterazione delle proprietà meccaniche del contenitore, la cessione di sostanze dal contenitore al prodotto, un aumento della permeabilità del contenitore e quindi la perdita di alcuni componenti della formula o l'assorbimento di sostanze o di odori dall'esterno del contenitore (5).

1.4 Rifiuti di imballaggi plastici non biodegradabili e possibili soluzioni

Il problema ambientale causato dai rifiuti di packaging cosmetici non biodegradabili è un tema di crescente preoccupazione a livello globale. Secondo un rapporto pubblicato da Euromonitor International nel 2021 (6), il settore dei cosmetici e del beauty produce circa 120 miliardi di unità di imballaggi all'anno, gran parte dei quali non sono biodegradabili. Inoltre, il rapporto stima che solo il 50% dei rifiuti di packaging cosmetici viene correttamente smaltito, mentre il



Figure 2: Statistiche recenti sui rifiuti di imballaggio nei 27 Stati membri dell'Unione europea (UE) e in alcuni paesi terzi (42)

restante 50% finisce in discarica o viene incenerito, causando l'emissione di gas serra e la produzione di rifiuti tossici. Un altro studio, pubblicato su Journal of Cleaner Production nel 2020 (7), ha stimato che i rifiuti di plastica prodotti dal settore cosmetico raggiungeranno i 12 milioni di tonnellate entro il 2050, se non verranno adottate misure per ridurre la produzione di imballaggi non biodegradabili. Questi dati indicano l'urgenza di sviluppare soluzioni sostenibili per il packaging cosmetico, al fine di limitare l'impatto ambientale negativo della produzione di cosmetici e di prevenire la continua accumulazione di rifiuti non biodegradabili.

Per affrontare il problema del packaging cosmetico non biodegradabile, sono state proposte diverse soluzioni sostenibili. Una di queste è l'adozione di materiali biodegradabili e compostabili, come la cellulosa, l'amido e il PLA (acido polilattico). Questi materiali sono prodotti da fonti rinnovabili e possono essere smaltiti in modo sostenibile. Un'altra soluzione è l'utilizzo di materiali riciclati e riciclabili, come il PET (tereftalato di polietilene) riciclato, che può essere utilizzato per produrre nuovi imballaggi. Inoltre, molte aziende del settore cosmetico stanno adottando soluzioni di packaging minimaliste, utilizzando meno materiale per l'imballaggio e utilizzando confezioni riutilizzabili. Alcune aziende stanno anche adottando modelli di business circolari, in cui i prodotti vengono riparati e riutilizzati, riducendo così la quantità di imballaggi necessari. L'adozione di queste soluzioni sostenibili può contribuire a ridurre l'impatto ambientale del packaging cosmetico e promuovere la transizione verso un'economia circolare e sostenibile.

1.5 Il mercato dei cosmetici e del packaging, le tendenze di consumo

Il mercato dei cosmetici e del packaging sta vivendo una crescita costante, grazie all'aumento della domanda da parte dei consumatori e alla continua innovazione tecnologica. Il mercato globale dovrebbe raggiungere i 758,4 miliardi di dollari

entro il 2027, con un tasso di crescita annuale composto del 5,9% (8). Inoltre, il rapporto indica che i consumatori sono sempre più attenti alla sostenibilità e alla responsabilità sociale delle aziende del settore cosmetico. Ciò ha portato alla diffusione di pratiche di sostenibilità nel settore, con molte aziende che adottano politiche di packaging ecologico e di utilizzo di ingredienti naturali e biologici.

Il mercato globale dei prodotti di bellezza ha subito notevoli cambiamenti rispetto all'inizio del XXI secolo, con l'analisi delle tendenze annuali che mette in luce la dimensione del mercato, la dinamica dell'industria, gli atteggiamenti dei consumatori e nuovi modi di coinvolgere gli acquirenti di prodotti di bellezza. Lo sviluppo di questo mercato viene guidato principalmente da individui più ricchi e da un aumento del reddito discrezionale nei paesi occidentali, nonché dalla crescita delle classi medie nei paesi in via di sviluppo come Cina e Brasile. Questi mercati emergenti, ancora in fase embrionale, offrono un grande potenziale di crescita. Tuttavia, i produttori di cosmetici affrontano sfide difficili nella loro espansione in questi mercati emergenti. Un fattore significativo dietro la notevole crescita dell'industria globale della bellezza è la delocalizzazione delle unità di produzione verso economie asiatiche più convenienti. Inoltre, l'emergere di nuovi canali di distribuzione come la vendita al dettaglio online sta guidando la crescita di questo mercato. Un'altra tendenza importante è l'aumento delle preferenze dei consumatori per l'uso di prodotti cosmetici naturali, che sta costringendo i produttori di cosmetici a modificare le loro strategie in base alle preferenze dei consumatori.

Negli ultimi 20 anni, il mercato globale della bellezza è cresciuto in media del 4,5% all'anno, con tassi di crescita annui che variano dal 3% al 5,5%. Questo mercato ha dimostrato sia la sua capacità di ottenere una crescita stabile e continua, sia la sua capacità di resistere in condizioni economiche sfavorevoli. Nel contesto del packaging, è importante sottolineare la continua diversificazione del prodotto in termini di prezzi delle linee di prodotti, con nuove linee che vengono rilasciate a prezzi sempre più bassi. Questa strategia viene effettuata in risposta alla crescente

consapevolezza dei consumatori che alcuni prodotti di mercato di massa possono fornire la stessa qualità dei loro omologhi di lusso, in particolare tra i cosmetici colorati e i prodotti per la cura della pelle. (9)

1.6 Le materie plastiche ecosostenibili

Le materie plastiche sono diventate il materiale principale per l'imballaggio poiché presentano molte proprietà desiderabili come trasparenza, morbidezza, capacità di tenuta termica e buon rapporto forza-peso. Pertanto, anche per i prodotti cosmetici, le materie plastiche sono ampiamente utilizzate sia come imballaggi rigidi che flessibili.

Le materie plastiche a base petrolchimica, come PET, poli(cloruro di vinile) (PVC), Polietilene PE (PE), Polipropilene PP (PP), poli(stirene) (PS) e poli(ammide) (PA) sono largamente utilizzate nel campo dell'imballaggio e confezionamento di cosmetici, a causa della loro grande disponibilità, basso costo, buone prestazioni meccaniche, e ottima facilità di saldatura a caldo. Inoltre, questi materiali sono buone barriere all'ossigeno, anidride carbonica, anidride e composti aromatici. (10)

La consapevolezza dei consumatori circa i danni che i rifiuti di imballaggi in plastica causano all'ambiente, insieme alle politiche di bioeconomia e di economia circolare, stanno portando ad accantonare l'uso di prodotti con imballaggi in plastica e prediligere l'uso di prodotti che sfruttano materiali bio-based e biodegradabili. Secondo la definizione dell'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), un polimero bioplastico è derivato da biomassa o prodotto da derivati della biomassa, mentre la biodegradabilità è la capacità di un materiale di essere degradato in sostanze più semplici attraverso l'attività enzimatica di microorganismi. Al termine del processo di biodegradazione le sostanze organiche di partenza vengono alterate e trasformate in molecole inorganiche semplici ovvero l'acqua, anidride carbonica e in metano, senza il rilascio di sostanze inquinanti. Questa caratteristica non dipende dalla materia

prima, ma dalla natura chimica della materia prima, ragion per cui si può avere un prodotto da materia prima rinnovabile non biodegradabile e un prodotto da petrolio biodegradabile” (11)

In questo contesto, il settore cosmetico è alla ricerca di soluzioni sostenibili ed essa si concentra sulla modifica dei polimeri bio-based e biodegradabili per soddisfare i requisiti impegnativi circa la conservazione cosmetica, mantenendo la sostenibilità e la biodegradabilità. Sono disponibili diversi polimeri bio-based e biodegradabili come il poli(acido lattico) (PLA), i poli-idrossialcanoati, i polisaccaridi, ecc., e alcune prime soluzioni per gli imballaggi rigidi e flessibili sono già presenti sul mercato, mentre molte altre sono in fase di studio e ottimizzazione. (12)

1.7 Processi produttivi per il packaging cosmetico biodegradabile e compostabile

I processi produttivi per il packaging cosmetico biodegradabile e compostabile rivestono un ruolo cruciale nel raggiungimento di soluzioni sostenibili per l'industria cosmetica. La realizzazione di imballaggi biodegradabili richiede l'utilizzo di materiali eco-friendly e l'adozione di processi produttivi attenti all'impatto ambientale. Attualmente, il mercato offre diverse tecniche di produzione che consentono la fabbricazione di packaging cosmetico biodegradabile e compostabile.

Tra le principali metodologie impiegate, si trovano:

1. Estrusione e soffiaggio: Questa tecnica è ampiamente utilizzata per la produzione di contenitori in acido polilattico (PLA) biodegradabile. Durante l'estrusione, il PLA fuso viene spinto attraverso uno stampo, assumendo la forma desiderata. Successivamente, il processo di soffiaggio consente di gonfiare il materiale a forma di preforma, ottenendo così il contenitore finale.

2. Termoformatura: Questo metodo è comunemente adottato per creare imballaggi cosmetici compostabili a base di materiali come la cellulosa o l'amido di mais. La termoformatura prevede il riscaldamento del materiale fino a renderlo morbido e, successivamente, la stampa in una forma specifica utilizzando uno stampo.
3. Stampaggio ad iniezione: Questa tecnica è ideale per la produzione di contenitori cosmetici biodegradabili e compostabili con dettagli intricati. Il materiale, come il PLA miscelato con scarti dell'industria alimentare, viene fuso e iniettato in uno stampo, assicurando così la riproduzione precisa delle forme desiderate (13).
4. Co-estrusione: La co-estrusione è utilizzata per realizzare packaging stratificati, combinando materiali biodegradabili con barriere protettive contro l'umidità o l'ossigeno. Questo processo migliora le prestazioni del packaging e ne aumenta la durata.

1.8 Prodotti cosmetici biodegradabili e compostabili: Una panoramica sul mercato e casi studio di aziende sostenibili

Il settore cosmetico sta abbracciando sempre più l'importanza della sostenibilità ambientale, e ciò si riflette nella disponibilità di una vasta gamma di prodotti cosmetici biodegradabili e compostabili. Dalle creme idratanti ai detergenti per il viso, passando per mascara e rossetti, profumi, l'offerta di cosmetici eco-friendly è in costante crescita. In questo ambiente si distinguono:

- Linea ***Alter-Care*** di Stella McCartney nuova gamma di prodotti per la cura della pelle, naturali, vegani, efficaci e sostenibili, con a imballaggi eco-progettati, riciclabili e ricaricabili. Alter-Care è sviluppato in collaborazione con la divisione bellezza di LVMH e composto da tre prodotti: Reset Cleanser, Alter-Care Serum e Restore Moisturizing Cream.

Sia il siero Restore che la crema idratante lo sono ricaricabili. La confezione è così riciclabile come ricaricabile.

- Giorgio Armani ha **My Way**, nuova fragranza floreale, progettata con un fermo impegno alla sostenibilità. Grazie alla combinazione di questi sforzi e alla conservazione di 650 ettari di foresta malgascia, la fragranza My Way raggiunge la neutralità del carbonio. Come risultato di un nuovo piano d'azione quinquennale, Armani Beauty si impegna a continuare a ridurre la propria impronta di carbonio di un ulteriore 5% e a raggiungere la neutralità del carbonio in tutti i suoi prodotti entro il 25.
- Tre produttori leader nel settore dell'imballaggio, **Eviosys**, **Grown.Bio** e **Verescence**, si sono uniti per innovare una Confezione regalo cosmetica riciclabile e riutilizzabile al 100%. **Eviosys**, azienda leader nel settore degli imballaggi metallici, ha fornito il contenitore esterno in metallo; il contenitore fungo® di **Grown.Bio**, realizzato solo con micelio, struttura delle radici di funghi e sottoprodotto agricolo, offre anche la possibilità di essere utilizzato per altri scopi e può essere miscelato con il terreno per rinutrire la Terra; **Verescence**, pioniere in Soluzioni eco-compatibili per barattoli di vetro di lusso, presenta la sua nuova gamma di profumeria di alta gamma Cara, con un nuovo collo a vite standard (GPI 15 400), che consente al consumatore di ricaricare la bottiglia a casa o in negozio (14).

1.9 Impatto ambientale del packaging cosmetico biodegradabile e compostabile

L'adozione di soluzioni sostenibili nel settore cosmetico è fondamentale per affrontare il problema ambientale causato dai rifiuti di packaging cosmetici non biodegradabili. Uno studio condotto in Cina (15) ha evidenziato come la tendenza del consumo di cosmetici sia in crescita nell'arco temporale tra il 2018 e il 2021 e che in alcuni casi il packaging genera un impatto ambientale superiore all'impatto generato dall'estrazione degli ingredienti.

Il packaging biodegradabile e compostabile ha un'impronta di carbonio fino al 50% inferiore rispetto ai materiali tradizionali a base di petrolio (16). Inoltre, l'utilizzo di materiali biodegradabili ha ridotto del 30% l'accumulo di rifiuti plastici negli oceani, contribuendo così alla preservazione degli ecosistemi marini (17).

Un'altra valutazione dell'impatto ambientale ha evidenziato che l'adozione diffusa di packaging cosmetico biodegradabile potrebbe portare a una riduzione delle emissioni di CO² pari a 1,5 milioni di tonnellate entro il prossimo decennio (18). Ciò dimostra come l'utilizzo di materiali biodegradabili e compostabili possa avere un impatto positivo sulla lotta contro il cambiamento climatico.

Inoltre, un'indagine condotta da Sustainable Beauty Association (2023) (19) ha rivelato che i consumatori sono sempre più consapevoli dell'importanza della sostenibilità nei prodotti cosmetici. Il 72% dei consumatori intervistati ha dichiarato che preferirebbe acquistare prodotti cosmetici con packaging biodegradabile o compostabile, dimostrando una crescente richiesta di soluzioni sostenibili da parte del mercato.

2. Materie plastiche ecosostenibili

2.1 concetto di biodegradabilità, cos'è la bioplastica, cosa sono i biopolimeri

Il concetto di biodegradabilità è un aspetto fondamentale nella scelta dei materiali da utilizzare per il packaging cosmetico, in particolare se si mira alla sostenibilità ambientale. La biodegradabilità si riferisce alla capacità di un materiale di essere scomposto da microrganismi, come batteri o funghi, in composti più semplici, come acqua, anidride carbonica e metano (20). Questa proprietà è particolarmente importante nel contesto dei materiali plastici, che possono prendere centinaia di anni per decomporsi completamente se non sono biodegradabili.

La bioplastica rappresenta una classe di materiali plastici che o sono derivati da risorse rinnovabili (biobased), o sono biodegradabili, o entrambi. Questi materiali

possono essere prodotti da una varietà di risorse rinnovabili, come amido di mais, cellulosa, acidi polilattici e poliidrossialcanoati (21). Il loro utilizzo nel packaging cosmetico potrebbe ridurre la dipendenza dai combustibili fossili e diminuire l'impatto ambientale dei prodotti cosmetici.

I biopolimeri, infine, sono un tipo di bioplastica che è sia biodegradabile che deriva da risorse rinnovabili. Questi polimeri possono essere prodotti da microrganismi attraverso processi di fermentazione o sintetizzati chimicamente da monomeri derivati da biomasse (22). I biopolimeri hanno mostrato grande potenziale per il packaging cosmetico, grazie alla loro biodegradabilità, alle proprietà meccaniche e chimiche e alla loro origine rinnovabile.

In questo studio, esploreremo l'utilizzo di un biopolimero specifico, il PLA, per lo sviluppo di un packaging cosmetico biodegradabile, con l'obiettivo di contribuire a un futuro più sostenibile nel settore cosmetico.

3. poli (Acido Lattico) – PLA

3.1 Caratteristiche del Polimero

L'acido polilattico, noto anche come PLA, è un poliestere alifatico biocompatibile, che possiede proprietà termoplastiche. Il PLA è stato scoperto nel 1932 da Carothers (DuPont). (23)

Esso rientra nella categoria dei cosiddetti "biobased polymers"; questo termine si riferisce non solo ai materiali polimerici esistenti in natura, ma anche a sostanze naturali che hanno subito polimerizzazione in materiali ad elevato peso molecolare mediante metodi chimici e/o biologici. (24)

La principale caratteristica di questi materiali è quella di poter essere prodotti naturalmente o sintetizzati da fonti rinnovabili, come, ad esempio, amido e zuccheri. (25)

L'interesse verso questo polimero come materiale di confezionamento è cresciuto nel corso degli anni poiché esso, insieme ai poliidrossialcanoati (PHA), presenta proprietà meccaniche che assomigliano a quelle dei materiali termoplastici comunemente utilizzati per il packaging, quali PE, PP, PS. (24)

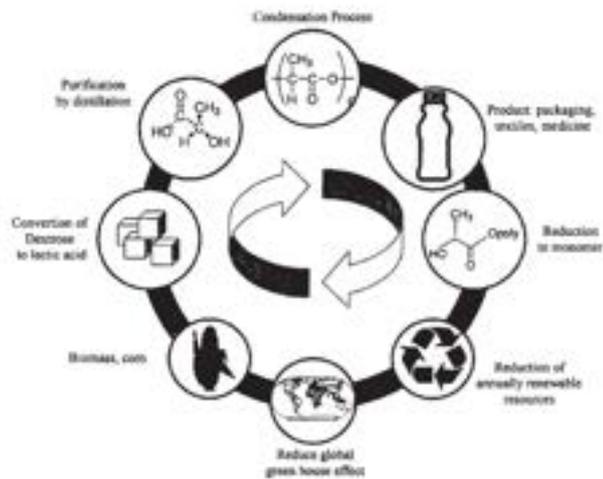


Figure 3: Ciclo di vita dei polimeri di polilattide (30)

Il PLA e i suoi copolimeri sono stati ampiamente utilizzati con successo fin dagli anni '70 per applicazioni biomediche e farmaceutiche, come fili di sutura e matrici per sistemi a rilascio modificato di farmaci. Solo nel corso degli anni '80 il PLA è stato preso in considerazione come potenziale materiale plastico. (26)

Nonostante il costo iniziale del PLA fosse inizialmente elevato, e quindi il suo utilizzo limitato al campo medico, nel corso degli ultimi anni sono stati brevettati diversi metodi per la produzione a basso costo di polimeri a base di acido lattico, rendendo così possibile il suo utilizzo per applicazioni in bulk. (27)

Le sue proprietà lo rendono adatto ad un'ampia gamma di metodi di lavorazione, quali stampaggio a iniezione, formazione di film, estrusione, soffiaggio, stampaggio ad espansione, ecc. (24)

Oggi il PLA trova diversi campi di applicazione, tra cui il maggiore è sicuramente quello del packaging (70%). In particolare, questo materiale viene utilizzato nel settore alimentare, specialmente per prodotti freschi e la cui qualità non rischia di essere compromessa. Il PLA, infatti, ha una permeabilità all'ossigeno inversamente proporzionale allo spessore del film (28). Tuttavia, esso presenta molte altre proprietà, quali trasparenza, durezza, tenuta, saldabilità a caldo a basse temperature, ed infine buone proprietà barriera nei confronti degli aromi.

Conseguentemente a quanto è stato detto, oggi il PLA viene utilizzato poiché è biodegradabile, prodotto da fonti rinnovabili e poiché rappresenta il giusto compromesso performance-costo. (23)

Il PLA trova applicazioni anche in campo biomedico, come impianti ad uso ortopedico, chiodi per l'anca, il ginocchio e la mano, viti per legamenti e fissaggi dell'osso maxillofacciale, ma anche per suture chirurgiche e sistemi a rilascio modificato di farmaci. (29)

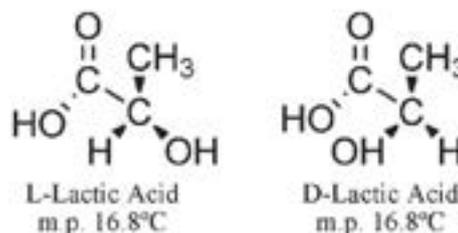


Figure 4: Struttura chimica dell'acido L- e D-lattico (m.p. è melting point, punto di fusione) (30)

Il PLA può esistere in tre forme stereochimiche: L-polilattide o PLLA, D-polilattide o PDLA, e poli-DL-lattato o PDLLA. (30)

Rispetto ad altri biopolimeri, la produzione di PLA ha numerosi vantaggi, tra cui:

- la produzione del monomero (acido lattico) da fonti rinnovabili; (23)
- l'ingente risparmio energetico;
- le abbondanti quantità di anidride carbonica consumate dalla sua produzione;
- la possibilità di riciclare acido lattico mediante idrolisi o alcolisi;
- la possibilità di produrre film plastici compostabili;
- la riduzione di volume delle discariche;
- il progresso dell'economia agricola;
- l'importante possibilità di controllare e adattare proprietà fisiche mediante modificazioni dell'architettura stereochimica e della struttura del materiale.

(31)

Altro elemento da considerare è, inoltre, il fatto che i livelli di acido lattico che migrano nel prodotto (nel caso di alimenti) dai contenitori è molto minore rispetto alle quantità di acido lattico comunemente usato negli ingredienti degli alimenti e dunque tollerato. (32)

In conclusione, i polimeri che derivano dall'acido lattico possono essere buoni candidati per applicazioni nel settore dell'imballaggio. (27)

3.2 Proprietà chimico fisiche

Tra gli svantaggi attribuiti al PLA va ricordata l'instabilità termica. In seguito a trattamento termico, alle temperature di processo, si verifica una perdita di massa, con conseguente riduzione del peso molecolare. I legami esterei tendono infatti a "degradarsi" durante il trattamento termico o in condizioni idrolitiche. Il PLA subisce degradazione termica a temperature inferiori rispetto alla temperatura di fusione del polimero e la velocità di degradazione aumenta rapidamente al di sopra della temperatura di fusione. Si suppone che diverse reazioni, come l'idrolisi, la depolimerizzazione, la degradazione ossidativa, le reazioni di trans-esterificazione inter e intramolecolare, siano coinvolte nel processo di degradazione, quando il PLA è sottoposto a trattamento termico.

Tuttavia, le prestazioni termo-meccaniche del PLA possono essere migliorate grazie alla formulazione di miscele con altri biopolimeri, quali il polibutilsuccinato (PBS), i PHA, il PCL (poli-ε-caprolattone) e la cellulosa. Miscelando infatti diversi polimeri biocompostabili è possibile modificare la fluidità del polimero allo stato fuso e renderlo così compatibile con le diverse tecnologie produttive convenzionali per la produzione di imballaggi simili a quelli di PE, PET, PP, ecc.

Le proprietà del PLA dipendono dagli isomeri costituenti, dalla temperatura di trattamento, dal tempo e dal peso molecolare. La possibilità di controllare la stereochimica del polimero permette di controllare oltremodo la velocità di cristallizzazione e il grado finale di cristallinità, le proprietà meccaniche e la temperatura di lavorazione del materiale. (30)

In comparazione con i composti plastici di maggior utilizzo, i film di PLA hanno migliori proprietà di barriera alla luce ultravioletta rispetto al polietilene a bassa densità (LDPE), ma sono leggermente peggiori di quelli di cellophane, polistirene (PS) e poli(etilene tereftalato) (PET). I film di PLA hanno proprietà meccaniche paragonabili a quelle del PET e migliori di quelle del PS. Il PLA ha anche

temperature di fusione e transizione vetrosa inferiori rispetto al PET e al PS. La temperatura di transizione vetrosa del PLA cambia con il tempo. L'umidità compresa tra il 10 e il 95% e le temperature di stoccaggio comprese tra 5 e 40 °C non hanno un effetto sulla temperatura di transizione del PLA, che può essere spiegato dai suoi bassi valori di assorbimento dell'acqua (ad es. <100 ppm in Water activity (a_w) = 1). Il PLA sigilla bene a temperature inferiori alla temperatura di fusione, ma si è notato un sensibile restringimento dei film quando il materiale è sigillato vicino alla sua temperatura di fusione. Le previsioni dei parametri di solubilità indicano che il PLA interagirà con composti azotati, anidridi e alcuni alcoli e che non interagirà con idrocarburi aromatici, chetoni, esteri, composti di zolfo o acqua. I coefficienti di CO₂, O₂ e di permeabilità all'acqua del PLA sono inferiori a quelli del PS e superiori a quelli del PET. La sua barriera all'acetato di etile e al D-limonene è paragonabile al PET. (30)

3.3 Arricchimento PLA con Scarti dell'Industria Alimentare

L'acido polilattico (PLA) è un polimero biodegradabile di origine rinnovabile, ma la sua fragilità e la sua bassa resistenza termica limitano le sue applicazioni. (30) L'arricchimento attraverso l'incorporazione di scarti provenienti dall'industria alimentare, come la lolla di riso, rappresenta un'innovativa strategia per migliorarne le proprietà fisiche e chimiche. Questa pratica non solo consente di valorizzare sottoprodotti alimentari, ma contribuisce anche all'ottimizzazione delle caratteristiche meccaniche e termiche del PLA, rendendolo un materiale versatile e adatto a diverse applicazioni, oltre che diminuire la percentuale di polimero e, quindi, ottenere un risparmio economico. Considerando le preoccupazioni ambientali in tutto il mondo e le lezioni apprese dal concetto di economia circolare, è molto utile introdurre materie prime biodegradabili, rinnovabili, riciclate o a base di rifiuti come riempitivi e modificatori nelle materie plastiche (33). Questa pratica viene realizzata durante la preparazione di compositi polimerici, dove i polimeri biobased o biodegradabili sono spesso applicati come matrici, mentre i materiali lignocellulosici vegetali sono incorporati come biofillers (33).

Altri studi affermano come l'arricchimento di PLA con lolla di riso ha dimostrato un miglioramento significativo della resistenza meccanica e della biodegradabilità del materiale risultante grazie alle caratteristiche lignocellulosiche (34).

L'arricchimento del PLA, tuttavia, non si limita alla sola lolla di riso. Uno studio ha esaminato l'utilizzo di bucce di agrumi come scarto alimentare per migliorare le proprietà del PLA. Questa ricerca ha dimostrato che l'aggiunta di bucce di agrumi al PLA può aumentare la flessibilità del materiale e migliorarne la resistenza agli urti (35). Inoltre, ha analizzato l'effetto dell'incorporazione di scarti di caffè nel PLA, rivelando che questa pratica può contribuire a incrementare la resistenza meccanica del materiale, velocizzare il processo di degradazione e conferirgli una colorazione distintiva (36).

3.3.1 Arricchimento con lolla di riso

La lolla di riso è il rivestimento duro e protettivo dei chicchi di riso, che si forma da materiali duri, tra cui silice e lignina. La lolla di riso è un sottoprodotto agricolo abbondante e a basso costo, che può essere utilizzato come rinforzo naturale in compositi con matrice di PLA. Il PLA ha buone proprietà meccaniche, termiche e ottiche, ma anche alcuni svantaggi, come la bassa resistenza all'impatto, la scarsa stabilità termica e la permeabilità ai gas (37).

L'aggiunta di lolla di riso al PLA può migliorare le prestazioni del composito, in quanto la lolla di riso ha una elevata resistenza alla trazione, alla compressione e all'abrasione, una buona stabilità termica e chimica, una bassa densità e una elevata porosità. Inoltre, la lolla di riso può ridurre il costo e l'impatto ambientale del composito, in quanto è un materiale riciclato e biodegradabile. La lolla di riso ha una composizione chimica particolare, in quanto contiene circa il 20% di silice amorfa e il 50% di cellulosa. La silice conferisce alla lolla di riso una maggiore durezza e resistenza all'usura, mentre la cellulosa le conferisce una maggiore flessibilità e leggerezza. La lolla di riso ha anche una struttura fisica

porosa, con una superficie specifica di circa $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Questa porosità favorisce la dispersione della lolla di riso nella matrice polimerica e la formazione di legami interfacciali con il PLA (38).

Per preparare i compositi PLA/lolla di riso, si possono usare diverse tecniche, come l'estrusione, l'iniezione o lo stampaggio a compressione. La percentuale di lolla di riso influisce sulle proprietà del composito: in generale, un aumento della percentuale di lolla di riso porta ad un aumento del modulo elastico e della resistenza alla trazione, ma ad una diminuzione della resistenza all'impatto e della deformazione a rottura. Inoltre, la lolla di riso agisce come una barriera ai gas e al vapore acqueo, riducendo la permeabilità del composito. I compositi PLA/lolla di riso possono avere diverse applicazioni nel campo dell'imballaggio sostenibile, in quanto offrono vantaggi sia dal punto di vista delle prestazioni che da quello ambientale. Infatti, questi compositi hanno una buona resistenza meccanica e termica, una buona barriera ai gas e al vapore acqueo, una bassa densità e un basso costo. Inoltre, sono biodegradabili e compostabili, in quanto derivano da materiali naturali. Alcuni esempi di applicazioni sono le bottiglie per bevande, i film flessibili per alimenti secchi o freschi, i vassoi per frutta o verdura e i contenitori per prodotti da forno o latticini (37).

Scopo della Tesi

Il presente lavoro di ricerca mira a esplorare in dettaglio l'applicazione dell'arricchimento del PLA con scarti dell'industria alimentare, focalizzandosi specificamente sull'utilizzo di lolla di riso utilizzata come bio-filler.

Lo scopo principale è indagare come l'incorporazione di lolla di riso possa influenzare le proprietà chimico-fisiche del PLA e del composito risultante. Attraverso un approccio interdisciplinare, verranno esaminati gli aspetti tecnici, ambientali ed economici di questa pratica, con l'obiettivo di valutare l'efficacia del PLA arricchito come materiale biodegradabile e sostenibile per applicazioni nel settore cosmetico e non solo.

La tesi mira a contribuire alla comprensione dei processi di miglioramento dei materiali biodegradabili attraverso l'uso di sottoprodotti dell'industria alimentare e ad evidenziare le opportunità di adottare approcci circolari nell'ambito del packaging cosmetico.

4. Materiali e Metodi

L'obiettivo della ricerca è di realizzare un campione di PLA arricchito con lolla di riso, con la funzione di bio-filler, affinché vengano delineate le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche.

L'attività di ricerca è stata svolta nel Laboratorio di Prodotti Cosmetici e Farmaceutici coordinato dalla Prof.ssa Paola Perugini presso il Dipartimento di Scienze del Farmaco, Pavia. La durata totale della ricerca si è svolta in sei mesi circa.

Cercando di seguire lo sviluppo della ricerca stessa, il lavoro viene diviso per un totale di 3 generazioni. È stato scelto questo termine in quanto aiuta a comprendere come ci sia un aggiornamento dalla generazione precedente a quella successiva.

4.1 Prima Generazione

4.1.1 proprietà chimico-fisiche e meccaniche PLA

Il PLA utilizzato è stato ricavato da bottiglie stampate ad iniezione per stiramento e soffiaggio prodotte utilizzando il polimero Ingeo™ Biopolymer 7001D fornito da NatureWorks LLC. (39)

Di seguito vengono riportate le caratteristiche del polimero:

Tabella 1: Proprietà tipiche del materiale e dell'applicazione

Typical Material & Application Properties		
Physical Properties	Ingeo 7001D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D0792
MFR, g/10 min (210° C, 2.16kg)	6	D1238
Glass Transition Temperature	55-600C	D3418
Crystalline Melt Temperature	145-1600C	D3418
Transmission Rates: Oxygen	675 cc-mil/m ² -24hr-atm	D1434
Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/ m ² -24hr-atm	Internal

Water Vapor	375 g-mil/ m2-24hr	F1249
Clarity	Transparent	
General Blow Molding Guidelines2		
Preform Temperature	80-100 0 C (1 76-21 2 0 5)	
Stretch Rod Speed	1.2-2 m/sec	
Mold Temperature	21-38° C (70-100°F)	

4.1.2 Fusione

Inizialmente, sono stati preparati i campioni di PLA utilizzando bottigliette commerciali da 150 ml realizzate con la resina Ingeo biopolimer prodotta da NatureWorks, Minnetonka. Le parti superiori e inferiori delle bottigliette sono state rimosse mediante l'uso di un seghetto, poiché il polimero in queste aree non è omogeneo rispetto al corpo principale delle bottiglie. I pezzi di PLA così ottenuti sono stati ulteriormente suddivisi in frammenti più piccoli in modo approssimativo.

Per la preparazione dei campioni contenenti lolla di riso, è stato necessario tritare la lolla stessa con l'ausilio di un frullatore Moulinex. Successivamente, la polvere risultante è stata setacciata attraverso setacci da laboratorio per ottenere particelle con una grandezza compresa tra 600 e 200 μm , garantendo una distribuzione granulometrica uniforme.

La fusione dei campioni di PLA è stata condotta mediante una procedura specifica:

1. Preparazione della piastra di fusione: Una delle piastre riscaldanti è stata utilizzata in accoppiata con una lamina di alluminio come piano di fusione del PLA. La temperatura di questa piastra è stata regolata a 200 °C, considerando che il PLA fonde a 174 °C (Chien-Chung Chen, 2003).
2. Riscaldamento dei listelli di multistrato resinato: La seconda piastra riscaldante, impostata a circa 130 °C, è stata utilizzata per riscaldare due listelli di multistrato resinato. Questo passaggio aveva lo scopo di ridurre la differenza di temperatura tra la lamina di alluminio e i listelli di multistrato, che servivano come base per comprimere il polimero tramite una morsa.

3. Fusione del PLA: Sulla lamina di alluminio è stato posizionato 1g di PLA in frammenti. Nel campione con la lolla di riso, viene aggiunta in questo stadio, assieme al PLA. Durante il processo di fusione, il polimero ha mostrato un'iniziale tendenza ad accartocciarsi prima di fondersi completamente. Per migliorare questo passaggio, è stato utilizzato un cristallizzatore in vetro da 20 mL posizionato capovolto sopra il campione per uniformare la temperatura e creare un ambiente di "forno" per la fusione.
4. Compressione e Raffreddamento: Una volta fuso, il campione di PLA è stato prelevato con una spatola e trasferito sui listelli di multistrato precedentemente riscaldati. I due listelli sono stati posti uno sopra l'altro e il sistema è stato posizionato nella morsa da banco. Questo processo ha permesso di comprimere il polimero fuso al fine di ridurre lo spessore. Il raffreddamento è avvenuto all'interno della morsa, garantendo che il polimero si raffreddasse gradualmente per evitare deformazioni indesiderate. Una pistola ad aria compressa è stata utilizzata per accelerare il processo di raffreddamento.

Creazione dei Campioni: Le operazioni descritte sopra sono state ripetute per creare due tipi di campioni:

- a. PLA puro
- b. PLA con lolla di riso (rapporto 5:1 p/p)

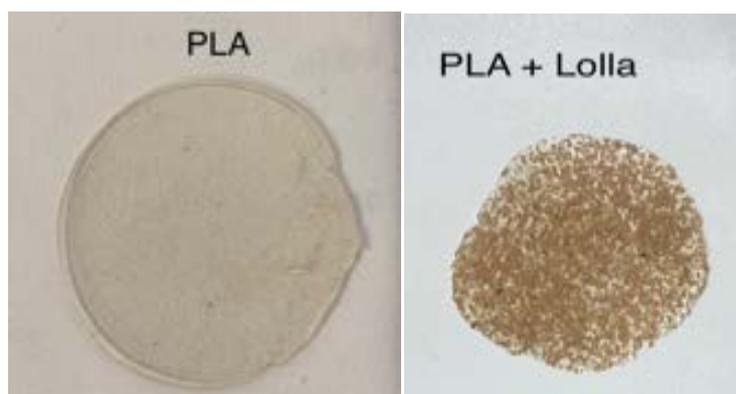


Figure 5: Campioni PLA puro e PLA arricchito con lolla di riso

4.1.3 Analisi tramite surPASS 3TM (Anton Paar)

Lo strumento SurPASS 3TM (Anton Paar) è stato utilizzato per valutare il potenziale elettrocinetico dei campioni di pack formulati utilizzando PLA tal quale e PLA miscelato con lolla di riso.

Affinché sia possibile condurre l'analisi, i campioni vengono lasciati in H₂O milliQ per 30 minuti, poi si procede con la valutazione del potenziale elettrocinetico. A tale scopo viene usata la cella clamping 10x10 adatta per l'analisi di campioni solidi. Dopo la preparazione adeguata dello strumento, si analizza il campione, ritagliato per ottenere una grandezza di 2 cm x 2,5 cm, usando la funzione "pH Scan" che permette di analizzare il potenziale elettrocinetico del campione mettendolo a contatto idrodinamico con una soluzione elettrolitica di KCl 1 mM (Sigma-Aldrich). È possibile eseguire l'analisi in ambiente acido (da pH 6 a pH 2), basico (da pH 6 a pH 9) o da acido a basico (da pH 2 a pH 9). Per ottenere un risultato più preciso, sono state separate le due analisi. È comunque possibile eseguire un'analisi completa, associata ad un controllo (solo in base o solo in acido) per verificare l'attendibilità dei risultati. I reagenti acido e base dello strumento sono HCl 0,05 M (Sigma-Aldrich) e NaOH 0,05 M (Sigma-Aldrich).

Da ogni analisi si ricava un grafico in cui nell'asse delle ascisse viene riportato il gradiente di pH, mentre nelle ordinate è presente il potenziale zeta, così da poter osservare come varia il potenziale elettrocinetico al variare del pH.

4.1.4 Prove meccaniche

In questa sezione, vengono descritte le prove meccaniche condotte sui campioni di PLA, sia da bottiglie sia post fusione e PLA fuso arricchito con lolla di riso della prima generazione, prima e dopo aver subito l'analisi tramite SurPASS 3TM (Anton Paar). Le prove sono state effettuate utilizzando una macchina di prova universale (UTM) Shimadzu EZ-LX (Fig. 6) attraverso l'analisi "Tensile Test".

La metodica riguarda un test di ingegneria e scienza dei materiali fondamentale in cui un campione viene sottoposto ad una tensione controllata fino al suo cedimento. Durante questa prova meccanica, il provino viene assoggettato ad un carico mono assiale sempre più elevato, innescando un processo di deformazione che si sviluppa attraverso le seguenti fasi:

1. Comportamento Elastico: In questa fase iniziale, le deformazioni sono reversibili, il che significa che il campione ritorna alla sua lunghezza iniziale quando la tensione viene rimossa. In questa fase, gli allungamenti sono direttamente proporzionali ai carichi (per cui nel diagramma sforzo-deformazione è rappresentata da un tratto rettilineo) e il rapporto è pari ad una costante che viene detta modulo di Young.
2. Snervamento: Nella seconda fase, il comportamento del materiale non è più lineare. Aumentando il carico, si registra la formazione di “microcricche” che portano ad una caduta della resistenza del materiale.
3. Comportamento Plastico: Nella terza fase, le deformazioni diventano permanenti, anche quando il carico viene rimosso. Il campione mantiene una lunghezza maggiore rispetto a quella originale.
4. Strizione: Nella fase successiva, una piccola parte del campione subisce una rapida diminuzione della sezione trasversale.
5. Rottura del Campione: Questa è la fase finale del test, che si verifica quando il carico di rottura è raggiunto. (40)



Figure 6: Macchina di Prova Universale (UTM) Shimadzu EZ-LX

Le proprietà che vengono misurate:

- Forza massima: forza applicata al campione in un test con conseguente rottura
- Spostamento massimo: allungamento massimo, fino alla rottura
- Energia: il lavoro necessario per portare alla rottura il campione
- Yielding point (YP): Il “limite di snervamento” è il punto su una curva sforzo-deformazione che indica il limite del comportamento elastico del materiale in esame e l'inizio del comportamento plastico. Al di sotto del limite di snervamento, un materiale si deformerà elasticamente e tornerà alla sua forma originale quando la sollecitazione applicata viene rimossa.
- Modulo Elastico: anche detto Modulo di Young (E) è una grandezza i cui valori dipendono dal materiale considerato e che esprime la propensione del materiale ad allungarsi o ad accorciarsi a seguito dell'azione di una forza di carico (40)

Per garantire risultati accurati, riproducibili e confrontabili è stato necessario ottenere un campione conforme alle normative ISO 527-2:1996 (Fig. 7) denominato “*Dog Bone*” o “*Osso di cane*”. Le ragioni principali per la quale si opta per seguire le normative ISO è per:

- 1- Standardizzazione internazionale: Le normative ISO (Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione) forniscono standard e linee guida accettati a livello internazionale per diverse procedure e misure. Seguire queste normative garantisce che le prove siano eseguite in modo coerente e uniforme, rendendo i risultati confrontabili tra laboratori e nel tempo.
- 2- Affidabilità dei risultati: Le normative ISO stabiliscono criteri rigorosi per la preparazione dei campioni, le condizioni di prova, i metodi di misurazione e la segnalazione dei risultati. Questo contribuisce a

minimizzare errori sperimentali e a garantire che i dati ottenuti siano affidabili.

- 3- Riconoscimento internazionale: Seguire le normative ISO conferisce riconoscimento e credibilità ai risultati ottenuti nei test e nelle analisi. Questo è particolarmente importante quando si deve condividere o confrontare i dati con altri laboratori o enti di ricerca in tutto il mondo.
- 4- Conformità alle aspettative del settore: Molte industrie e settori, come l'industria manifatturiera, l'edilizia, l'automotive e l'aerospaziale, richiedono la conformità alle normative ISO per garantire che i materiali e i componenti rispettino specifiche prestazioni e requisiti di qualità.
- 5- Accettabilità regolamentare: In alcune giurisdizioni, i dati ottenuti da prove conformi alle normative ISO possono essere richiesti o accettati dalle autorità regolamentari come parte di processi di approvazione, certificazione o conformità normativa.
- 6- Ricerca e sviluppo: Anche in campo scientifico e di ricerca, il rispetto delle normative ISO è essenziale per ottenere risultati attendibili. Questo è particolarmente importante quando si conducono studi di base o sperimentazioni che potrebbero portare a nuovi standard o specifiche industriali. (41)

Inoltre, vengono collezionati dati e scatti fotografici riguardo allo spessore del provino e alla distanza che intercorre esattamente nel mezzo del campione a “osso di cane”, così da poter ricavare la sezione, dato fondamentale ai fini della comprensione della meccanica del polimero, se confrontata con il modulo elastico. Gli scatti sono eseguiti tramite Microcamera *Futura Elettronica*® CP745 e il software utilizzato per le misurazioni effettuate su campioni è *Motic*™ *Image Plus 3.0*.

L'analisi tramite UTM è stata eseguita ad una velocità di 10 mm/min. La cella di carico utilizzata è Shimadzu con risoluzione di 50N a temperatura ambiente (circa 23°C).

Dopo il processo di fusione, sono stati ottenuti dei dischi sottili di PLA e PLA arricchito con lolla di riso con uno spessore non uniforme. Da ognuno di questi dischi, sono stati ricavati due ritagli rettangolari. Un ritaglio è stato destinato all'analisi mediante SurPASS 3TM (Anton Paar), il secondo ritaglio è stato utilizzato per ottenere tre campioni di tipo "Dog Bone" conformi alla norma ISO 527-2:1996.

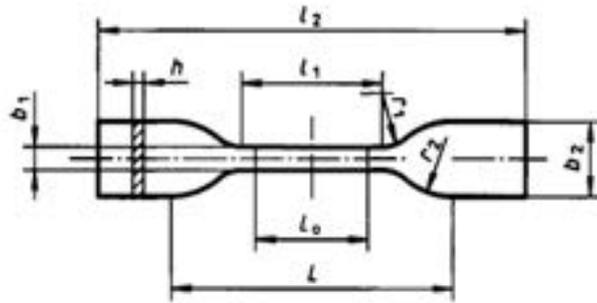


Figure 7: Campione ISO 527-2: 1996 (44)

Successivamente alle analisi con SurPASS, il ritaglio utilizzato per quelle finalità è stato impiegato per ottenere campioni "Dog Bone", al fine di valutare se l'analisi stessa in SurPASS avesse potuto influenzare in qualche modo il comportamento del multicomposito.

Tali dati sono stati poi confrontati con campioni "Dog Bone" ottenuti dalle bottiglie di PLA, utilizzate come riferimento dal punto di vista meccanico.

4.1.5 Studi di stabilità

In questa fase di ricerca, viene eseguita un'analisi approfondita per valutare la stabilità dei multicompositi di PLA e PLA arricchito con la lolla di riso quando esposti a differenti solventi (acqua a pH 4, acqua a pH 7,5, ed etanolo al 50% p/p). Successivamente, i solventi che sono stati a contatto con i campioni vengono sottoposti a un'analisi dettagliata mediante uno spettrofotometro UV-Vis (Shimadzu UV-Vis 1900, Italia) in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 200 e 800 nm.

Questo approccio consente di valutare la risposta dei materiali alla solubilità in vari ambienti e di rilevare eventuali variazioni nelle caratteristiche spettrali che possono fornire preziose informazioni sulla stabilità dei multicompositi di PLA.

Per la prova, i campioni di 80 mg sono stati immersi in 15 mL acqua milliQ a pH 4 e pH 7.5 (acqua portata a pH desiderato tramite aggiunta rispettivamente di HCL 0,1 M e NaOH 0,1 M) (Sigma-Aldrich) e EtOH 50 % p/p (Carlo Erba Reagents, France). Il procedimento è stato eseguito per tutti i tipi di campione in ogni solvente ottenendo così 9 campioni in totale. Si prepara, per il confronto, anche il bianco.

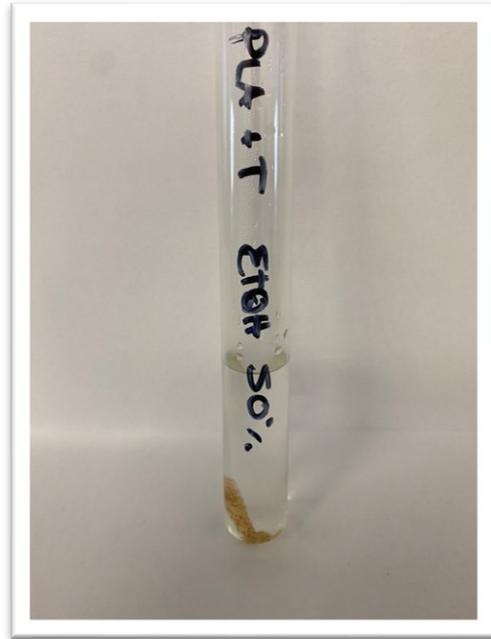


Figure 8: esempio di provetta con campione in solvente EtOH 50% p/p

Le provette di vetro utilizzate sono state pesate da sole, con il tappo e infine con il campione al loro interno (chiuse con tappo e parafilmate). Tutti i campioni e i bianchi sono stati posti in stufa a 40 °C. Sono state quindi eseguite le pesate delle provette (tappo e parafilm) per quantificare eventuale evaporazione del solvente dopo 24h, 48h e 96h e, successivamente, analizzato il solvente tramite spettrofotometro UV-Vis (*Shimadzu UV-Vis 1900*, Italia) facendo confronto con il bianco.

4.2 Seconda Generazione

Nel percorso di sviluppo di materiali innovativi, la ricerca scientifica spesso si confronta con la necessità di raffinare costantemente i processi e migliorare le metodologie al fine di raggiungere risultati sempre più accurati e significativi. Questo approccio evolutivo e progressivo è evidente nell'indagine sui campioni fusi di PLA e PLA arricchito con lolla di riso. La suddivisione del lavoro in

generazioni successive non è solo una mera convenzione, ma piuttosto una testimonianza dell'impegno costante nel perfezionare la metodologia di ricerca. La Seconda Generazione di campioni fusi rappresenta un passo avanti significativo rispetto alla prima fase dello studio. In questa nuova fase, sono stati introdotti una serie di miglioramenti mirati al fine di ottenere una fusione più ottimale e controllata e dati più dettagliati e significativi sulla stabilità e sul comportamento dei multicompositi di PLA in ambienti variabili.

Una delle principali innovazioni nella seconda generazione è l'adozione di un nuovo approccio alla fusione dei campioni. L'obiettivo era quello di ottimizzare, dal punto di vista energetico e funzionale, il processo di fusione, aumentando il numero di campioni ottenuti nell'unità di tempo e consentendo una migliore integrazione tra il PLA e la lolla di riso, con l'obiettivo di massimizzare l'omogeneità. Questo nuovo metodo di fusione sarà esaminato in dettaglio, evidenziando le sue implicazioni sulle caratteristiche dei campioni risultanti.

Inoltre, è stata ampliata la gamma delle analisi eseguite sui campioni. Oltre alle prove meccaniche e alla stabilità descritte nella precedente fase, è stata introdotta una valutazione dell'angolo di contatto, un parametro cruciale per valutare la bagnabilità e l'interazione superficiale di un materiale con un liquido. L'aggiunta di questa analisi consente di acquisire una visione più completa del comportamento dei materiali in situazioni reali. Per completare questa panoramica avanzata, è stata inserita una fase di osservazione al microscopio, delle materie prime e del risultato fuso, effettuando scatti tramite camera per Microscopio *Motic™ Moticam A2*. Questo strumento permette di esaminare dettagliatamente il comportamento del multicomposito prima e dopo le prove di stabilità, consentendo di identificare cambiamenti morfologici e comportamentali che potrebbero non essere rilevabili attraverso altre analisi.

4.2.1 Fusione

I campioni di PLA utilizzati in questo studio sono stati ottenuti da flaconi commerciali da 150 ml realizzati con la resina biopolimerica Ingeo prodotta da NatureWorks, Minnetonka. Per ottenere le polveri da fondere successivamente sono stati seguiti gli stessi passaggi utilizzati nella prima generazione. Successivamente, i pezzetti grossolani sono stati ulteriormente ridotti di dimensione utilizzando due tipologie di mulino a coltelli: per PLA è stato utilizzato Retsch™ *Ultra Centrifugo ZM300*, Milano, Italia con grandezza particellare finale compresa tra 500 μm e 200 μm , mentre per lolla di riso è stato usato Retsch *Grindomix GM200*, Milano, Italia fino a ottenere una finezza finale inferiore a 300 μm .



Figure 9: particolare dei cilindri con resistenze posizionate in pressa. Si può osservare come in un primo momento son stati utilizzati degli spessori rettangolari risultati inutili, in quanto in fase di pressa, scivolano fuori.

Gli strumenti e i materiali utilizzati per la fusione dei campioni includono:

- Una pressa a secco da laboratorio.
- 4 termocoppie per stampante 3D.
- Due cilindri di alluminio pieni, utilizzati come base per la stampa e la pressa del multicomposito.
- Un cannello a gas.
- Un regolatore di temperatura digitale per stampanti 3D.
- Un alimentatore da banco.
- Navicelle in plastica.
- Una spatola di metallo da laboratorio.
- Un relè a stato solido.
- Un barattolo di plastica con tappo in gomma.

Son state ridotte le quantità di materiale totale utilizzato per la fusione, in quanto, tramite l'utilizzo dei due cilindri di alluminio, riscaldati attraverso le termocoppie, e soprattutto l'utilizzo di una pressa da laboratorio, invece delle aste pressate con la morsa, è stato possibile ridurre drasticamente lo spessore dei campioni.

La necessità di ridurre lo spessore dei campioni deriva dalla necessità di ridurre la forza necessaria per stressare e rompere il multicomposito tramite UTM, nel "Tensile test". Riducendo lo spessore, si riduce la sezione e di conseguenza, si riduce anche la forza necessaria allo snervamento e successiva rottura del campione.

Le quantità dei campioni sono state preparate come segue:



- PLA: 0,3 g.
- PLA + Lolla di riso: 0,24 g di PLA e 0,06 g di lolla di riso (rapporto 80:20).
- PLA + Lolla di riso: 0,3 g di PLA e 0,3 g di lolla di riso (rapporto 50:50).

Figure 10: Campioni preparati e pesati di PLA e Lolla di riso

La procedura di fusione è stata eseguita come segue:

- 1- I campioni sono stati tritati separatamente attraverso i mulini a coltelli.
- 2- Per riscaldare i cilindri e il multicomposito in polvere, è stato utilizzato un sistema di riscaldamento e controllo della temperatura che viene utilizzato nelle stampanti 3D. Come si evince dalla fig. 9, i cilindri presentano due fori ciascuno, per l'alloggiamento delle termocoppie. Il cilindro più grande ha anche un alloggiamento per il termometro. Il termostato, a cui è stata impostata la temperatura target di 160 °C, dà potenza alle termocoppie che scaldano entrambi i cilindri. Questo passaggio è stato velocizzato tramite

l'uso di un cannello a gas posto in direzione di entrambi i cilindri a uniformare e innalzare velocemente la temperatura.

- 3- Nel caso di blend tra PLA e un arricchimento (lolla di riso), le due polveri sono state mescolate in un barattolo per omogeneizzare la distribuzione delle particelle.
- 4- Raggiunta la temperatura desiderata, il multicomposito in polvere è stato posizionato tra i due cilindri preriscaldati e la pressa idraulica è stata utilizzata per applicare una forza nota affinché una piccola quantità di materiale fosse estrusa, assicurando così una copertura uniforme della sezione del cilindro.
- 5- Il campione è stato quindi lasciato raffreddare, interrompendo l'alimentazione delle resistenze e attivando una ventola da PC posizionata accanto alla pressa per dissipare rapidamente il calore.



Figure 11: Risultati fusione PLA e PLA arricchito con lolla in rapporto 50:50 o 80:20

4.2.2 Macinazione e scatti al microscopio

Come accennato nel paragrafo precedentemente, la macinazione di PLA e lolla di riso ha subito un miglioramento tramite l'utilizzo di due mulini a coltelli professionali.



Figure 12: Mulino a coltelli Retsch® Grindomix GM200

Per la lolla di riso è stato utilizzato il mulino a coltelli Retsch® Grindomix GM200, Milano, Italia (Figura 12), mentre per il PLA è stato usato il mulino a coltelli Retsch® Ultracentrifugo ZM300 (Figura 13) con l'ausilio di azoto liquido per congelare il PLA tagliato grossolanamente dalle bottiglie e facilitarne la macinazione.

Il procedimento è stato eseguito portando il PLA a contatto con l'azoto liquido in un becher per 5 minuti, prima di procedere con la macinazione.

La setacciatura del macinato ha seguito anch'essa percorsi diversi: la lolla macinata con *GM200* è stata setacciata manualmente tramite setacci di laboratorio per ottenere una grandezza particellare compresa tra 600 e 200 μm .

Per quanto riguarda il PLA, il mulino a coltelli ZM300 presenta, a valle della macinazione, un alloggiamento per setaccio intercambiabile. È stato utilizzato il setaccio per ottenere particelle inferiori a 300 μm .

Grazie a ciò è stato possibile raggiungere una grandezza particellare atta ad ottenere una distribuzione più omogenea delle due polveri in fase di fusione. Quest'affermazione è vera in parte, in quanto, nel PLA macinato son state ritrovate impurezze di colore nero, probabilmente di materiale estraneo proveniente dal mulino stesso, che ha deteriorato qualitativamente il risultato finale. Successive



Figure 13: Mulino a coltelli Retsch® Ultra Centrifugo ZM300

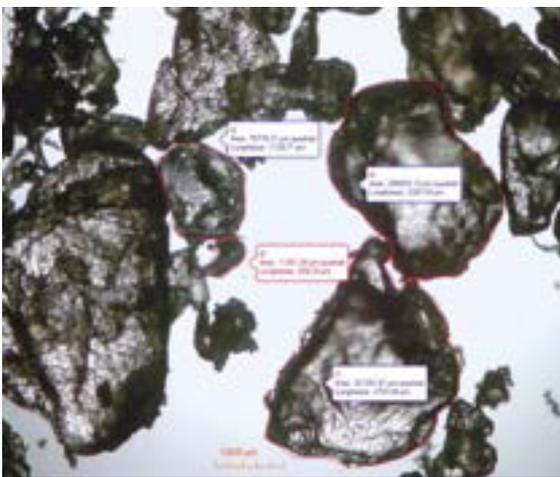


Figure 14: Particelle PLA Tritate con ZM 300, scattate tramite Motic™ Moticam A2 e misurate tramite Motic Image Plus 3.0

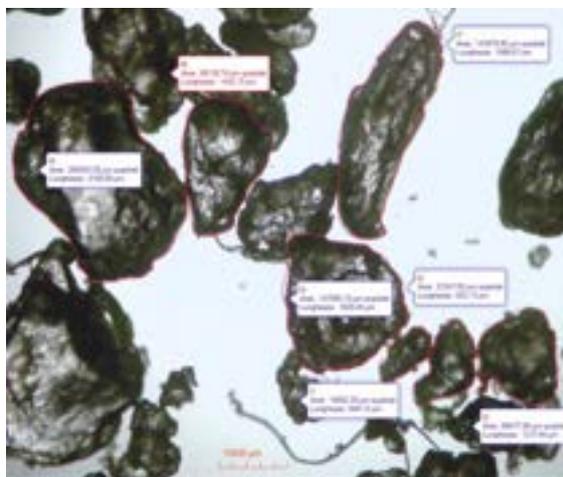


Figure 15: Particelle PLA (2) tritate con ZM 300, scattate tramite Motic™ Moticam A2 e misurate tramite Motic Image Plus 3.0

analisi al microscopio confermano questa impurezza. Di seguito, scatti al microscopio di PLA macinato (Figura 14 e 15).

Come si evince dalle immagini, il tritato è eterogeneo come grandezza particellare, passando da 50 μm a 300 μm , con presenza di materiale aspecifico.

La lunghezza delle particelle è disomogenea, come si deduce dalla figura 14. Essa può raggiungere 1 mm.

In figura 16 è mostrato uno corpuscolo di lolla di riso di grandezza particellare di 2400 μm , molto maggiore rispetto all'intervallo di grandezze particellari post setacciatura.



Figure 16: Lolla di riso particella tritata con Grindomix GM 200

La strumentazione necessaria per eseguire gli scatti è stata:

- Microscopio Binoculare *Motic™ BA310E* (Fig. 17)
- Camera per Microscopio *Motic™ Moticom A2* montata secondo la fig. 18
- Microcamera *Futura Elettronica® CP745*
- Software con cui son state eseguite le misurazioni delle particelle *Motic™ Image Plus 3.0*



Figure 17: Microscopio Binoculare *Motic™*

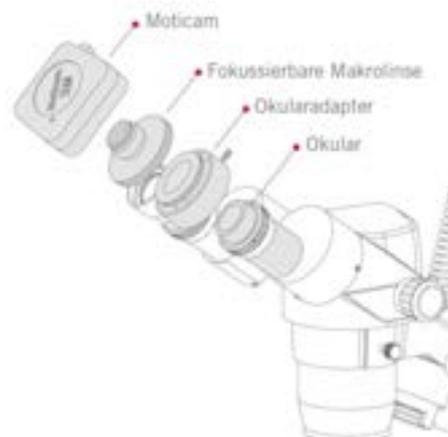


Figure 18: Montaggio *Moticom A2* su oculare microscopio *Motic™*

4.2.3 Angolo di contatto

L'analisi dell'angolo di contatto viene eseguita per valutare la bagnabilità del campione, ossia la capacità di assorbire o respingere l'acqua alla superficie. Nel caso del campione in questione, ossia ciò che potrebbe comporre un packaging biodegradabile, con bio-filler, ad uso cosmetico è indispensabile valutare la



Figure 19: Kyowa DMe-211

bagnabilità, essendo l'acqua un elemento chiave della cosmetica.

Le misurazioni sono state effettuate tramite angolo di contatto *Kyowa DMe-211* (fig. 19) e i dati sono stati elaborati tramite *KYOWA interFAce Measurement and Analysis System - FAMAS*.

L'angolo di contatto rappresenta l'angolo formato tra la superficie del film di PLA e la goccia d'acqua distillata che, tramite una siringa di vetro, vi è posta sopra. Lo strumento, dialogando con il software, indica di lasciar cadere una goccia sul film e, nell'esatto istante, tramite l'utilizzo di una fotocamera, esegue un numero di scatti fotografici, impostato dall'utente, così da permettere di comprendere l'interazione fra la goccia depositata da poco e il film multicomposito. Ciò che viene effettivamente misurato è l'angolo che intercorre tra la goccia, semisferica, e il piano, il film. Un angolo di contatto ridotto indica che il materiale è idrofilo, la goccia viene pian piano assorbita e ha il film presenta una buona bagnabilità, mentre un angolo di contatto più ampio suggerisce un comportamento idrofobo, indicando una minore interazione con l'acqua e di conseguenza un minor assorbimento.

Nel contesto del packaging cosmetico, l'obiettivo è sviluppare un materiale di alta qualità che mantenga il prodotto contenuto intatto e privo di contaminazioni esterne, come l'acqua, che potrebbe compromettere la sua stabilità e sicurezza.

I campioni analizzati sono i seguenti:

- PLA fuso in lab. Seconda generazione
 - PLA 100%
 - PLA + Lolla 80:20
 - PLA+ Lolla 50:50
- PLA in bottiglietta

Per ognuno di essi è stato ritagliato un piccolo rettangolo e le misurazioni sono state eseguite sul fronte e sul retro del campione, orientamento che segue la parte superiore e la parte inferiore in fase di fusione. Il motivo di questa scelta risiede nel fatto che potrebbero esserci delle differenze di bagnabilità intrinseche che derivano dalla fase di fusione.

Dopo aver ottenuto il rettangolo da ogni campione, viene effettuata la misura dello spessore, utilizzando un calibro *Powerfix – Electronic Digital Caliber 0-150 mm* in diversi punti del campione, così da ottenere una media e deviazione standard veritiera dello spessore. Di seguito la tabella:

Campione	Spessore (mm)
PLA 2° gen	11 ± 1
PLA+L 80:20	4 ± 1
PLA+L 50:50	38 ± 2
PLA Bottiglietta	55 ± 5

Tabella 2: Misure spessore medio e deviazione standard

Si nota subito come lo spessore della Bottiglia in PLA sia superiore allo spessore del resto dei campioni.

4.2.4 Prove meccaniche

Vengono ripetute le prove meccaniche sui campioni di seconda generazione nelle medesime condizioni della generazione precedente. Le prove sono state effettuate utilizzando una macchina di prova universale (UTM) Shimadzu EZ-LX (Fig. 6) attraverso l'analisi "Tensile Test". Le fasi sono sempre di allungamento elastico, snervamento, comportamento plastico, strizione e successiva rottura del campione. Sempre tramite software Trapezium X si esegue la rielaborazione dell'analisi, in

cui si ricava: Forza massima, Spostamento fino alla rottura, energia, il limite di snervamento e il modulo elastico (o Modulo di Young). Anche con la seconda generazione, i campioni seguono lo standard ISO 527-2:1996 (Fig. 7) utilizzando la forma denominata “Dog Bone” per l’analisi tramite UTM.

Il test è stato eseguito ad una velocità di 10 mm/min. La cella di carico utilizzata è Shimadzu con risoluzione di 50N mantenendo la stessa temperatura della generazione precedente, a circa 23 °C.

Come descritto precedentemente, dopo la fusione si ottennero 3 dischi a spessore uniforme grazie alla pressa da laboratorio e il cilindro di alluminio.

I Campioni, qui di seguito:

- PLA 0,3 g
- PLA + Lolla = 0,24g + 0,06g = rapporto 80:20
- PLA + Lolla = 0,3g + 0,3g = rapporto 50:50

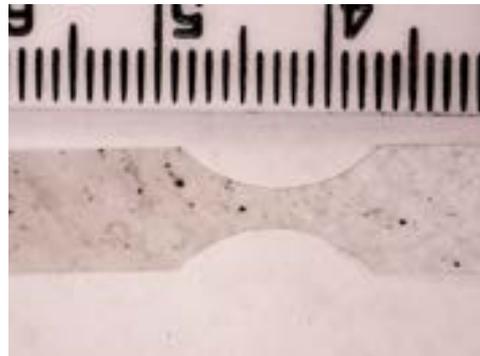


Figure 20: Esempio di Dog Bone campione PLA puro di seconda generazione

Da ognuno di essi son stati ottenuti 2 ritagli

rettangolari: un ritaglio è stato usato per svolgere analisi in tramite SurPASS 3™

(Anton Paar, Italia), il secondo ritaglio è stato utilizzato per ottenere 3 campioni a “Osso di Cane” (Fig. 20).



Figure 21: Campione Dog Bone di PLA Puro in posizione, nelle pinze dell'UTM, per eseguire tensile test



Figure 22: Campione di PLA Puro che ha subito il tensile test e si evidenzia il solco di rottura

4.2.5 *SurPass 3TM*

Così come per la prima generazione, anche la seconda generazione di campioni di PLA e PLA arricchito con lolla di riso è stato sottoposto all'analisi tramite SurPass



Figure 23: "Clamping Cell" 10x10 SurPASS 3TM per l'analisi di solidi

3TM così da valutare il potenziale elettrocinetico alla superficie. I campioni, analizzati utilizzando la cella "Clamping" 10x10 (Fig. 23), sono i seguenti:

- PLA puro
- PLA con lolla in rapporto 80:20
- PLA con lolla in rapporto 50:50

Ogni campione, dopo esser ritagliato con misure 2 cm x 2,5 cm, è stato sottoposto all'analisi nel range di pH da 6 a 2 (acido) e da 6 a 9 (basico). In figura 24 si può visionare il campione in forma finale montato sul supporto inferiore della cella "Clamping" 10x10. Una volta messo in posizione, viene abbassato il morsetto che andrà a premere contro il campione della Fig. 24. La soluzione portata a pH in modo automatico dallo strumento andrà a contatto con il campione ai lati del quadratino



Figure 24: Campione di PLA e lolla in rapporto 50:50 ritagliato 2 cm x 2,5 cm e fissato mediante bi-adesivo al supporto inferiore della "Clamping Cell"

bianco su cui è stato fissato precedentemente il campione tramite bi-adesivo. Tramite vari cicli e in modo completamente automatizzato, viene costruita una curva in un grafico cartesiano in cui nell'asse delle ascisse è presente il pH che varia, mentre nell'asse delle ordinate si trova il Potenziale Zeta o Potenziale Elettrocinetico.

Come per la prima generazione, le due analisi, a pH acido e a pH basico, sono state svolte in modo separato per ottenere un risultato migliore.

4.2.6 Prove di Stabilità

Come accaduto per la prima generazione di campioni, anche la seconda generazione viene posta a contatto con diversi solventi in provette di vetro e collocati in stufa a 40 °C. Le analisi sono state eseguite a 72 ore e a 30 giorni dall'ingresso in stufa.

I campioni:

- PLA puro
- PLA da bottiglia
- PLA con lolla a 80:20
- PLA con lolla a 50:50

Sono stati pesati a 50 mg e, successivamente, immersi in 5 mL acqua milliQ a pH 4 e pH 7.5 (acqua portata a pH desiderato tramite aggiunta rispettivamente di HCL 0,1 M e NaOH 0,1 M) (Sigma-Aldrich) e EtOH 50 % p/p (Carlo Erba Reagents, France). Sono stati diminuiti i volumi di solvente in quanto sono diminuite contemporaneamente le dimensioni delle provette utilizzate (Fig. 25). Una differenza con la generazione precedente è che viene aggiunto, alle provette contenenti acqua MilliQ a pH 4 e a quelle contenenti EtOH 50% p/p, 100 µL di conservante, più precisamente di



Figure 25: Provette utilizzate per le prove di stabilità in stufa dei campioni di seconda generazione

Acido Levulinico (Sigma-Aldrich), quanto alle provette contenenti come solvente

acqua MilliQ a pH 7,5, per non modificarne il pH, si aggiungono 100 μ L di “*Sensiva SC50*” (INCI: Ethylhexylglycerin) (Sigma-Aldrich).

La seconda differenza è che, dopo la prima analisi a 72 ore, viene scartato il solvente, dopo opportune analisi tramite Spettrofotometro UV-Vis (*Shimadzu UV-Vis 1900*, Italia), rimpiazzandolo con solvente fresco, così da evitare la possibilità che si fosse raggiunta la saturazione nelle soluzioni precedenti. Il campione contenuto nella provetta rimane, invece, il medesimo.

Vengono, successivamente, eseguiti degli scatti al microscopio tramite camera per Microscopio *Motic™ Moticam A2* sui campioni precedentemente posti a contatto coi solventi in stufa a 40 °C per 72 ore e dopo 30 giorni affinché si possa verificare lo stato fisico di essi: se essi hanno subito degradazione o se presentano la formazione di pori, anch'esso simbolo di reazione e di degradazione. Questi scatti hanno anche la finalità di effettuare un controllo sulle bolle d'aria, incorporate nella matrice durante il processo di fusione, così da comprendere se esse possono o no causare un sostanziale problema di permeabilità, ossia facilitare o ostacolare la permeazione di liquidi.

5. risultati

5.1 Prima Generazione

5.1.1 Prove Meccaniche

Successivamente alla fusione, è necessario comprendere le caratteristiche meccaniche del polimero. Va considerato che la fusione stessa non è stata eseguita utilizzando il polimero di PLA grezzo, ma esso proviene da bottiglie che han subito precedentemente un processo di fusione. È necessario, quindi, valutare il modulo elastico tramite il Tensile Test utilizzando UTM, valutandone anche le possibili differenze.

I risultati sono esposti in due tabelle per campione (PLA puro e PLA e lolla in rapporto 5:1): la prima tabella contiene il nome che è stato assegnato ad ogni campione, le misure dello spessore, denominato “S1” e le misure della distanza nel punto centrale del campione, dove si presume avvenga il solco di rottura, denominato “S2” come esemplificato in Fig.

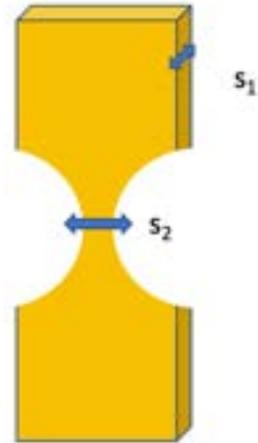


Figure 26: semplificazione del campione ISO 527-2:1996, a forma di "osso di cane" utilizzato come standard per le prove meccaniche

26 raffigurante una proiezione 3D del campione “Dog Bone” secondo ISO 527-2:1996, oltre all’area della sezione derivante dalla moltiplicazione di S1 per S2.

La seconda tabella contiene, invece, quattro dati importanti per la caratterizzazione meccanica, spiegati nei capitoli precedenti: Forza massima misurata in Newton (N), spostamento fino alla rottura in millimetri (mm), Energia necessaria per rompere il campione misurata in Joule (J) e modulo elastico, altresì detto Modulo di Young (E) che ha per unità di misura Newton fratto millimetro quadrato ($\frac{N}{mm^2}$).

Accanto alle due tabelle viene inserito un grafico di un campione per dimostrare l’andamento della curva descritta dal test. Tutti i grafici son stati prodotti tramite il programma “Trapezium X”, software ufficiale dell’UTM.

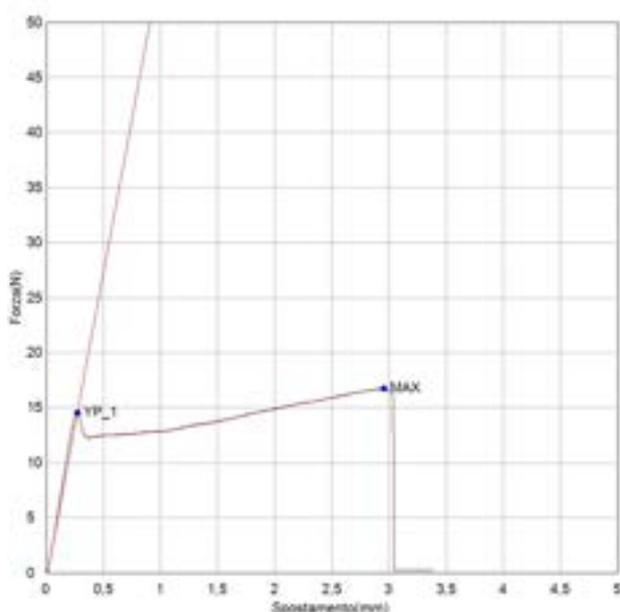


Figure 27: Grafico del "Tensile Test" del campione ricavato da una bottiglia di PLA che rappresent un esempio fedele del comportamento atteso da un materiale plastico sottoposto a questo test

Il risultato grafico è molto importante perché dà un primo istantaneo feedback del comportamento meccanico del campione. Il grafico in figura 27 rappresenta l'andamento atteso per un materiale plastico sottoposto al Tensile Test.

Da ogni campione, son stati ottenuti una sezione di 2 cm x 2,5 cm per l'analisi in SurPASS 3™ e tre sezioni per eseguire il Tensile Test. Dalla sezione utilizzata per

l'analisi in SurPASS 3™ son stati successivamente ricavati tre campioni su cui è stato eseguito il Tensile Test, così da apprezzare le differenze tra il prima e il post analisi in SurPASS 3™.

Vengono riportate la media e deviazione standard delle tre analisi per campione.

Tabella 3: Misure campioni di PLA puro e PLA post analisi in SurPASS 3™

PLA			
Nome Campione	S1 (mm)	S2 (mm)	Area Sezione (mm ²)
PLA Puro	0,44 (±0,04)	1,33 (±0,38)	0,58 (±0,04)
PLA SurPASS	0,44 (±0,11)	1,65 (±0,29)	0,71 (±0,10)

Tabella 4: Risultati Tensile Test campioni di PLA Puro e PLA post analisi in SurPASS 3™

PLA				
Nome Campione	Forza Massima (N)	Spostamento Massimo (mm)	Lavoro (J)	Modulo Elastico (N/mm ²)
PLA Puro	36,36 (±12,03)	0,29 (±0,04)	0,0146 (±0,01)	2541,93 (±525,02)
PLA SurPASS	33,27 (±8,20)	0,32 (±0,07)	0,0087 (±0,00)	2858,62 (±664,29)

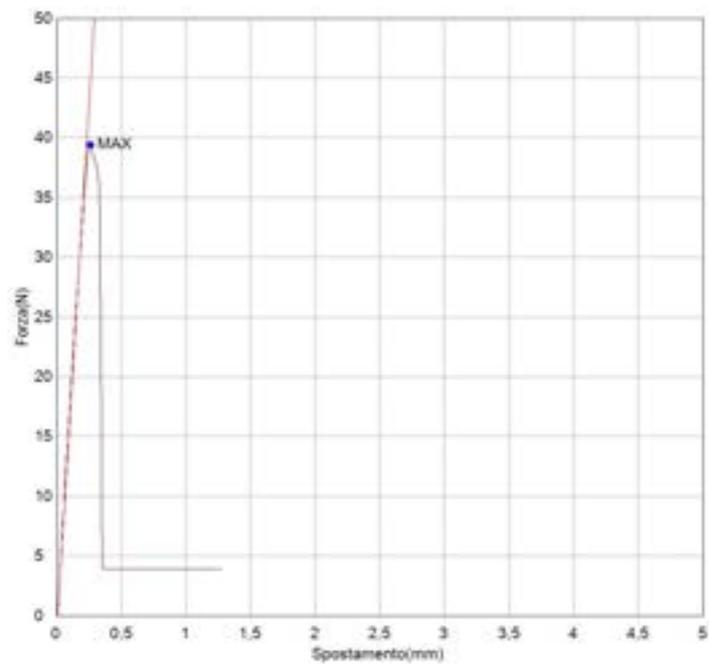


Figure 28: Grafico campione PLA Puro

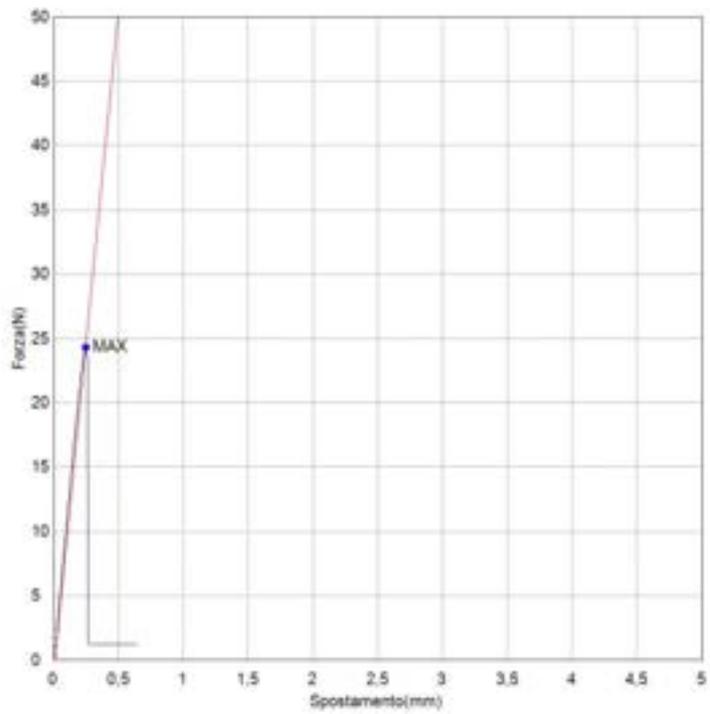


Figure 29: Grafico campione PLA Puro dopo aver subito l'analisi in SurPASS 3™

Tabella 5: Misure campioni PLA con lolla pre e post analisi in SurPASS 3

PLA + Lolla (5:1)			
Nome Campione	S1 (mm)	S2 (mm)	Area Sezione (mm ²)
PLA e Lolla	0,48 ($\pm 0,02$)	1,24 ($\pm 0,27$)	0,59 ($\pm 0,14$)
PLA e Lolla SurPASS	0,30 ($\pm 0,03$)	1,56 ($\pm 0,54$)	0,45 ($\pm 0,13$)

Tabella 6: Risultati Tensile Test campioni di PLA e Lolla in rapporto 5:1 pre e post analisi SurPASS 3

PLA + Lolla (5:1)				
Nome Campione	Forza Massima (N)	Spostamento Massimo (mm)	Lavoro (J)	Modulo Elastico (N/mm ²)
PLA e Lolla	18,60 ($\pm 7,87$)	0,23 ($\pm 0,07$)	0,0076 ($\pm 0,01$)	2807,66 ($\pm 407,49$)
PLA e Lolla SurPASS	11,58 ($\pm 5,96$)	0,20 ($\pm 0,05$)	0,0024 ($\pm 0,00$)	2301,56 ($\pm 684,24$)

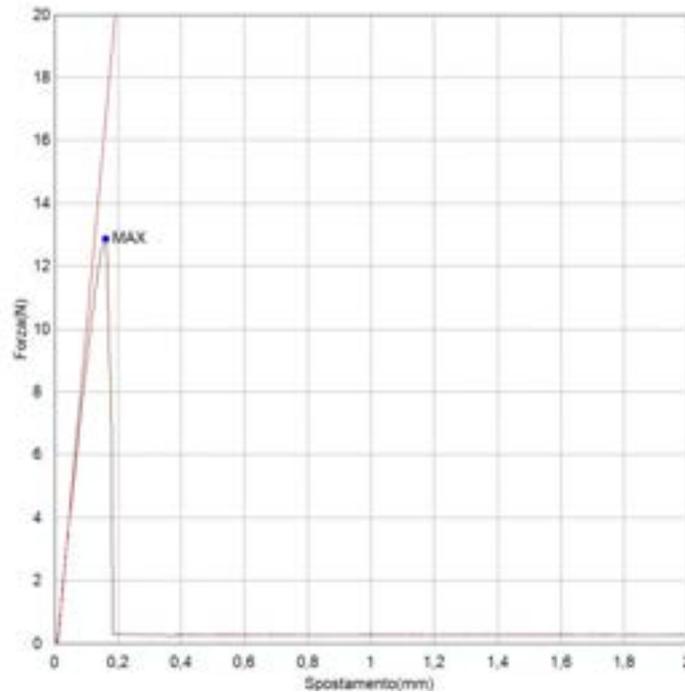


Figure 30: Grafico campione PLA e Lolla in rapporto 5:1

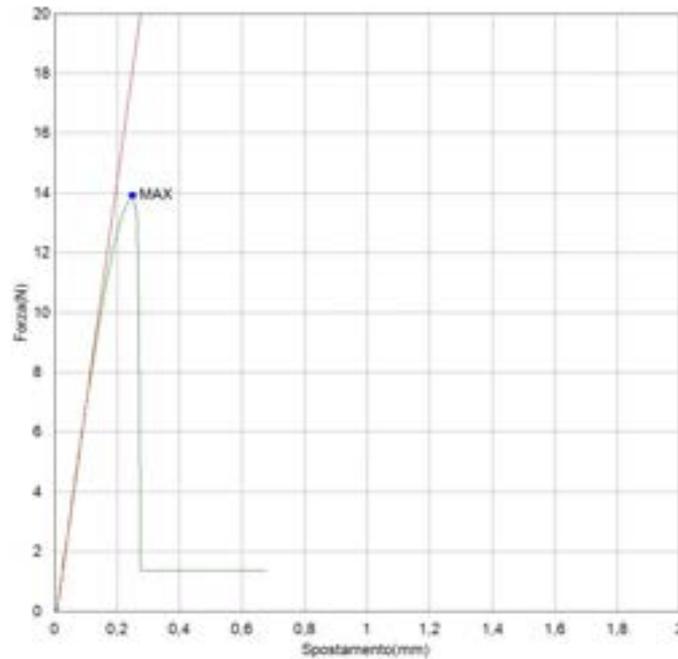


Figure 31: Grafico campione PLA con Lolla post analisi SurPASS 3

Di seguito i dati numerici relativi al Tensile Test condotto sulla bottiglia di PLA il cui grafico è stato preso come esempio di andamento atteso nella Fig. 27.

Tabella 7: Misure Campione prelevato da bottiglia PLA

Bottiglietta PLA			
Nome Campione	S1 (mm)	S2 (mm)	Area Sezione (mm ²)
PLA Bott	0,50 (±0,05)	0,73 (±0,30)	0,36 (±0,12)

Tabella 8: Dati da Tensile Test per campione da bottiglia di PLA

Bottiglietta PLA				
Nome Campione	Forza Massima (N)	Spostamento Massimo (mm)	Lavoro (J)	Modulo Elastico (N/mm ²)
PLA Bott	30,66 (±18,31)	2,60 (±2,13)	0,0470 (±0,04)	3307,56 (±639,91)

5.1.2 Analisi SurPASS 3™

Come già specificato, l'analisi tramite SurPASS 3™ (Anton Paar, Italia) ha lo scopo di valutare il potenziale elettrocinetico in un intervallo di valori di pH. Di seguito verranno riportati i risultati condotti sul campione di PLA puro e su PLA con Lolla in rapporto 5:1 facenti parte della prima generazione.

La tabella di ogni campione possiede tre colonne: i valori di pH, quelli di Zeta Potential o Potenziale Elettrocinetico, misurato in millivolt (mV) e i valori di Correlazione, utilizzati per verificare che le frequenze dei valori osservati si adattino alle frequenze teoriche di una distribuzione di probabilità prefissata utilizzando il test del Chi Quadro.

Tabella 9: Dati relativi ad analisi SurPASS 3 del campione PLA puro nel range di pH da 2 a 9

pH	ZetaPotential	correlation (chi^2)
-	mV	-
8,976111	-29,9578	0,998363
8,209462	-34,9647	0,998625
7,931119	-34,2618	0,998934
7,468049	-35,8058	0,998774
6,914129	-33,5857	0,998513
6,52053	-28,569	0,997885
5,893545	-24,2196	0,997656
5,737717	-13,2884	0,998875
5,19026	-11,8615	0,998681
5,241931	-12,0356	0,998467
4,641921	-8,82572	0,998898
4,657072	-8,73233	0,998931
4,082352	-4,7785	0,996206
4,097024	-5,15354	0,99709
3,618391	-1,82496	0,981351
3,627611	-2,28578	0,992994
3,146713	2,522745	0,994663
3,145757	2,086566	0,997255
2,649328	6,48429	0,999741
2,175156	6,459232	0,999711
2,174431	8,935531	0,986613

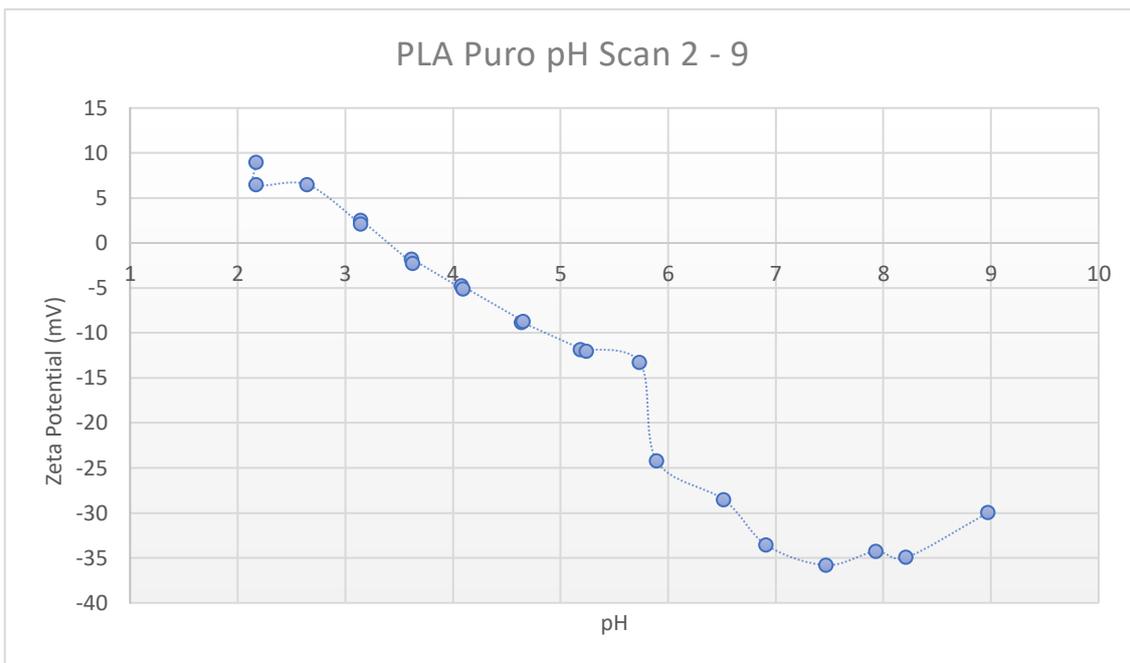


Figure 32: Grafico di dispersione costruito sui dati della tabella 9

Tabella 10: Dati di analisi del campione PLA con Lolla in rapporto 5:1

pH	ZetaPotential mV	correlation (chi ²)
-	mV	-
2,17391	13,68552	0,997161
2,65784	9,996699	0,9981
3,15105	9,276905	0,998794
3,14666	6,843128	0,999047
3,63036	1,523444	0,995408
4,14926	-5,75402	0,994502
4,63125	-11,0533	0,996396
5,13028	-19,0467	0,996431
5,71088	-22,5302	0,995649
5,8907	-14,5762	0,99864
6,3832	-22,2192	0,998627
6,66098	-19,8108	0,998571
6,96105	-19,8766	0,998787
7,21769	-21,3958	0,999071
7,37466	-25,1903	0,999206
7,48697	-20,6565	0,99909
7,73551	-18,1496	0,999231
7,99906	-25,0837	0,999252
8,29674	-21,2356	0,999087
8,68567	-25,0306	0,999084

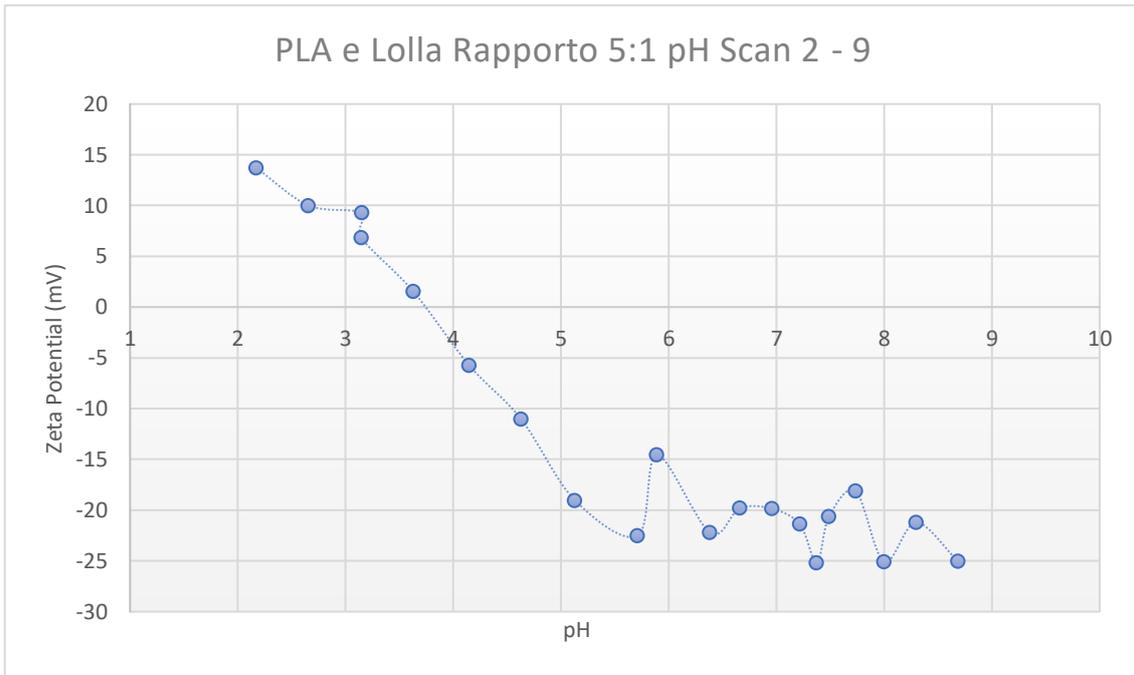


Figure 33: Grafico costruito sui dati della Tabella 10 relativa al campione di PLA con Lolla di rapporto 5:1 pH Scan Completo da 2 a 9

5.1.3 Prove di Stabilità

Si riportano i dati registrati del peso per quanto riguarda le tre provette di vetro in cui sono stati inseriti 80 g di campione di PLA e altre tre provette contenenti 80g di campione di PLA con Lolla in rapporto 5:1. Sono state inserite anche tre provette contenenti solo solvente come campione bianco.

I tempi sono suddivisi in:

- T0: peso prima dell'inserimento in stufa
- T24: peso dopo 24 ore in stufa a 40 °C
- T48: peso dopo 48 ore in stufa a 40 °C
- T96: peso dopo 96 ore in stufa a 40 °C

Sarebbe stata eseguita anche un'analisi a 40 giorni dal t0, ma purtroppo, a causa dello sviluppo di muffa in campioni con lolla a pH 7,5 e EtOH 50% p/p, è stato deciso di accantonare i risultati e focalizzarsi sui primi tre tempi.

Tabella 11: Dati provette campioni bianchi contenenti solo solventi

Bianco				
Solvente	Peso t0 (g)	Peso t1 (24h)	Peso t2 (48h)	Peso t3 (96h)
Acqua pH 4	27,47	27,45	27,43	27,14
Acqua pH 7.6	26,88	26,73	26,72	27,66
EtOH 50% p/p	25,77	25,74	25,74	25,81

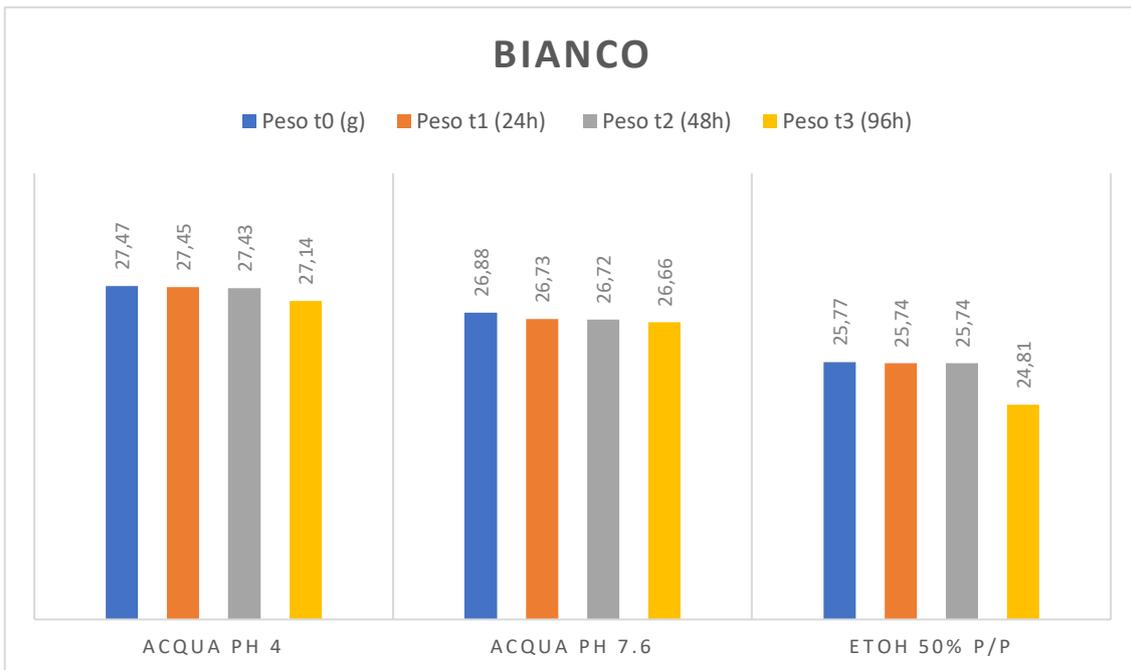


Figure 34: Grafico costruito sui dati di Tabella 11 contenente le pesate delle provette di bianco messe a confronto

Tabella 12: Dati pesate provette contenenti campione di PLA Puro di Prima Generazione

PLA Puro				
Solvente	Peso t0 (g)	Peso t1 (24h)	Peso t2 (48h)	Peso t3 (96h)
Acqua pH 4	47,06	47,04	47,01	46,89
Acqua pH 7.6	65,6	65,57	65,55	64,59
EtOH 50% p/p	63,87	63,86	63,71	62,49

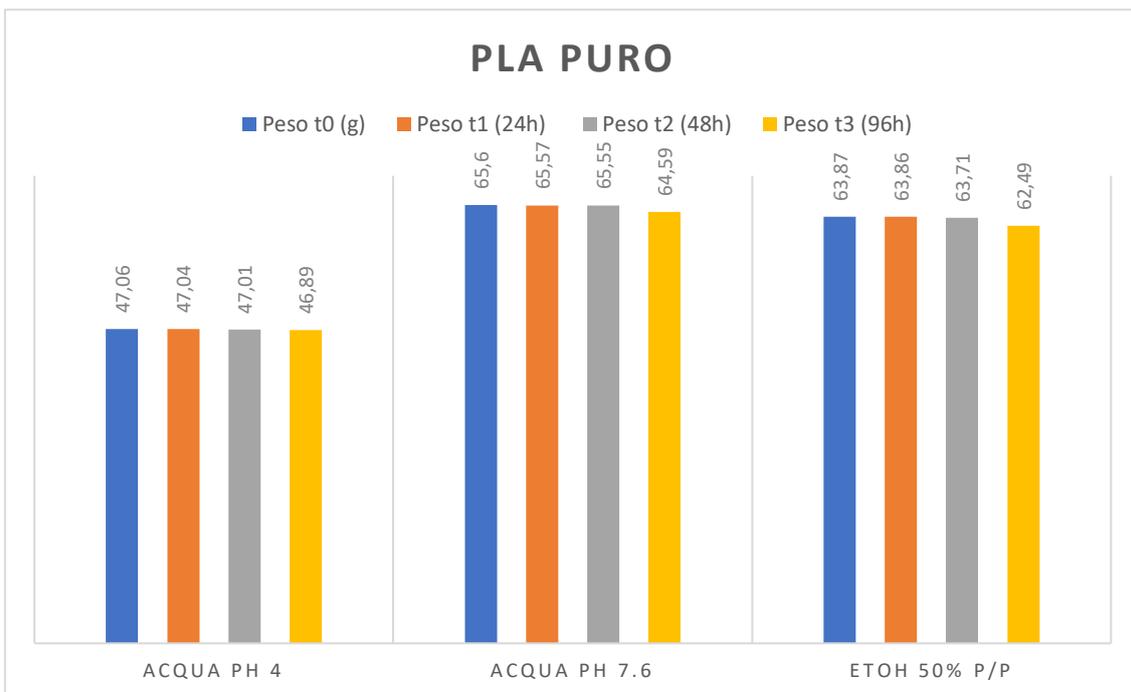


Figure 35: Grafico costruito sui dati di Tabella 12 contenente le pesate delle provette di PLA Puro messe a confronto

Tabella 13: Dati pesate provette contenenti campione di PLA con Lolla in rapporto 5:1

PLA e Lolla				
Solvente	Peso t0 (g)	Peso t1 (24h)	Peso t2 (48h)	Peso t3 (96h)
Acqua pH 4	64,25	64,2	64,2	63,44
Acqua pH 7.6	65,35	65,35	65,31	64,27
EtOH 50% p/p	64,18	64,15	64,1	63,32

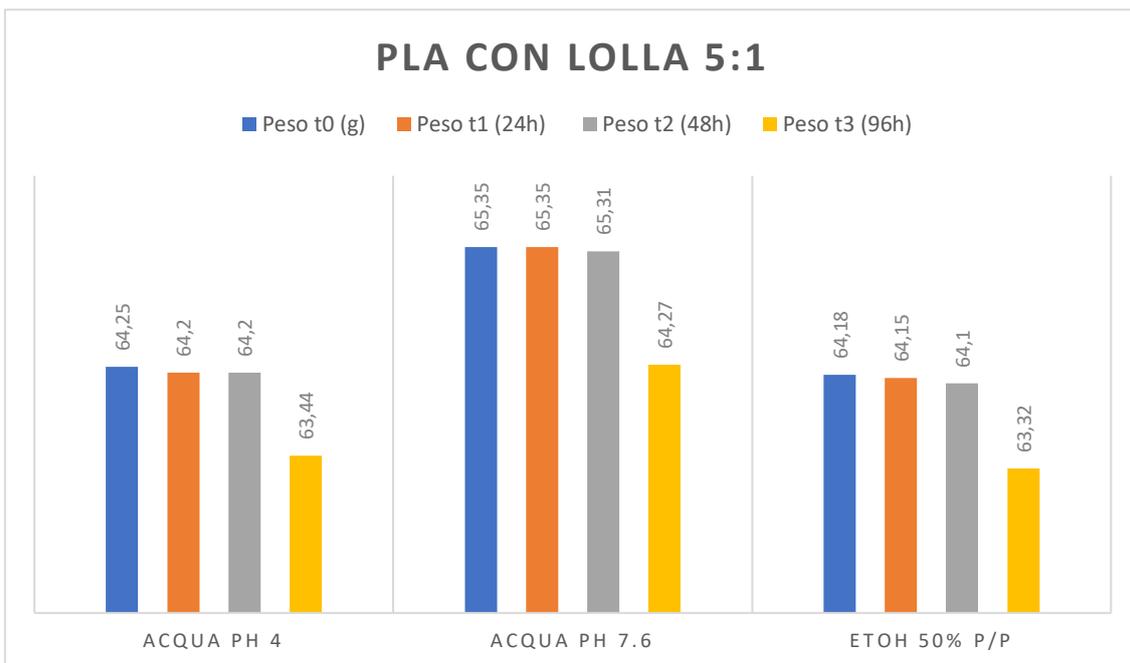


Figure 36: Grafico costruito sui dati di Tabella 13 contenente le pesate delle provette di PLA con Lolla in rapporto 5:1 messe a confronto

Vengono riportate di seguito le analisi effettuate tramite Spettrofotometro UV-Vis (*Shimadzu UV-Vis 1900*, Italia) in cui sono state evidenziate delle differenze sui campioni a 24 ore, 48 ore e 96 ore. Il range di lunghezza d'onda in cui è stato svolto il test è compreso tra i 200 nm e 800 nm.

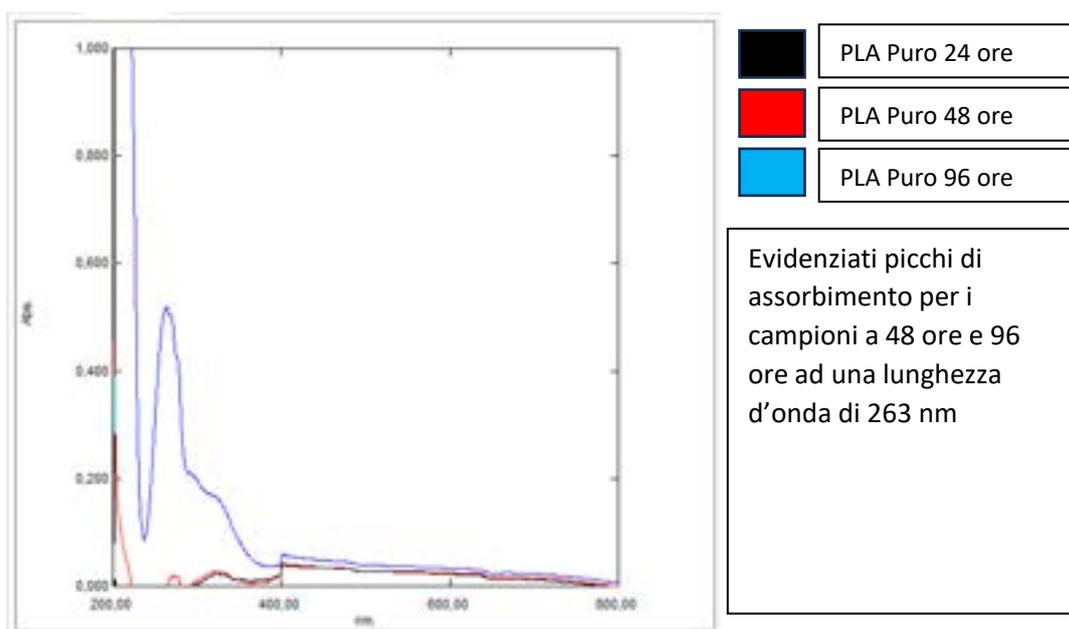


Figure 37: PLA Puro in solvente EtOH 50% p/p nei tre tempi (24, 48 e 96 ore)

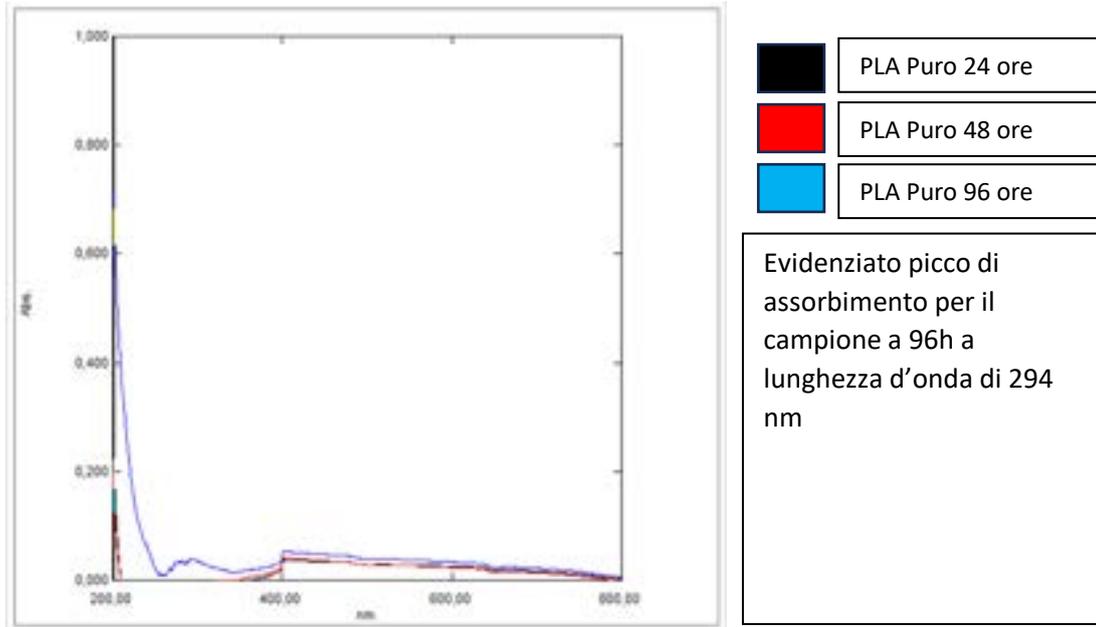


Figure 38: PLA Puro in solvente Acqua MilliQ portata a pH 4 nei tre tempi (24, 48 e 96 ore)

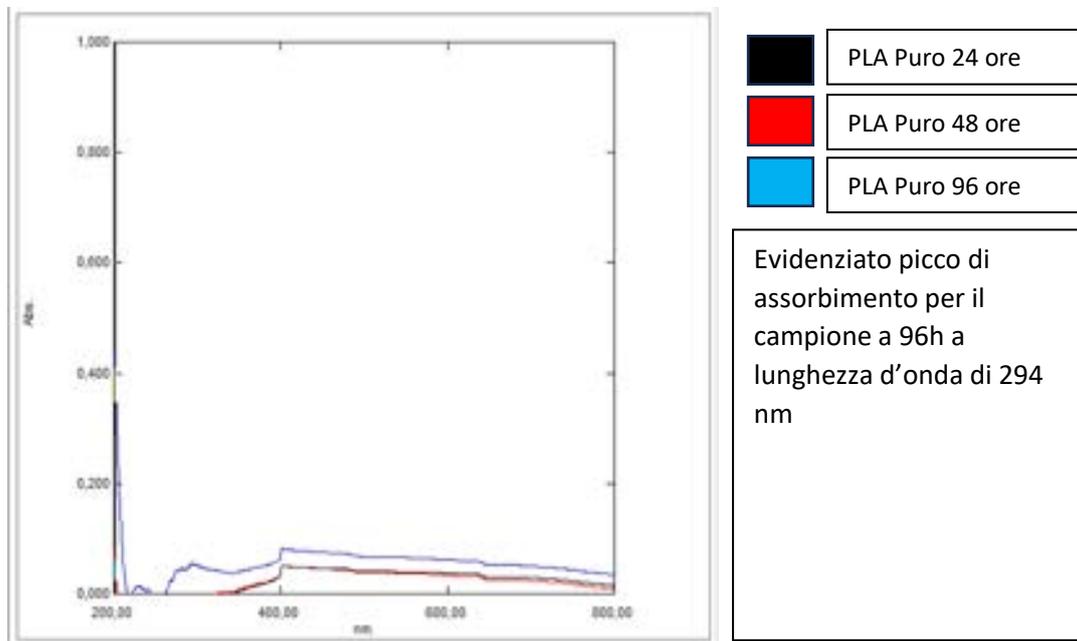


Figure 39: PLA Puro in solvente di Acqua MilliQ portata a pH 7,5 nei tre tempi (24, 48 e 96 ore)

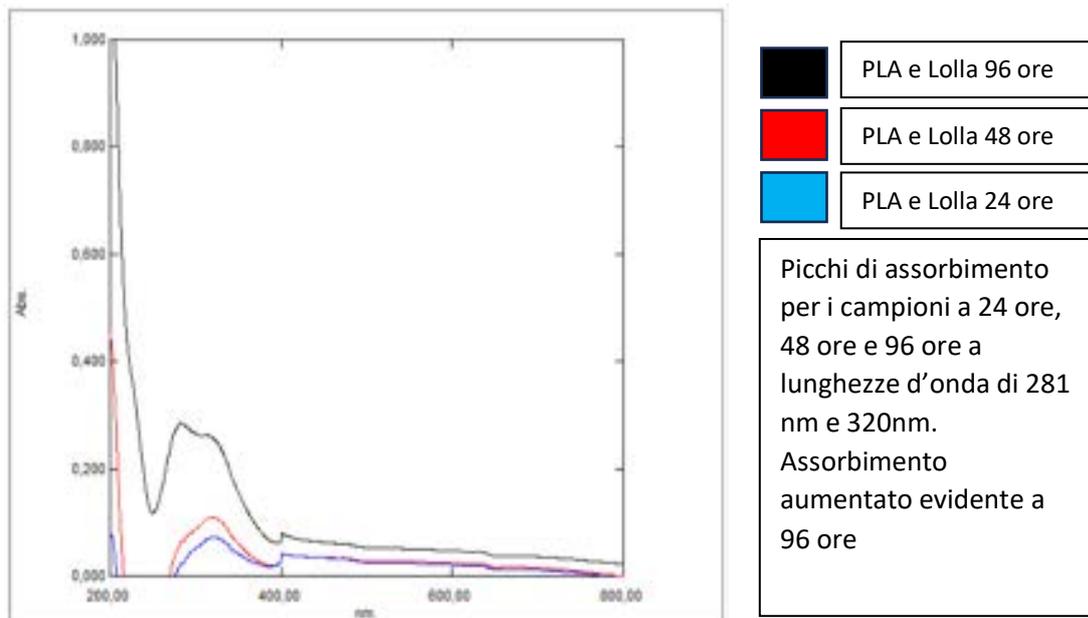


Figure 40: PLA con Lolla rapporto 5:1 in solvente EtOH 50% p/p nei tre tempi (24, 48 e 96 ore)

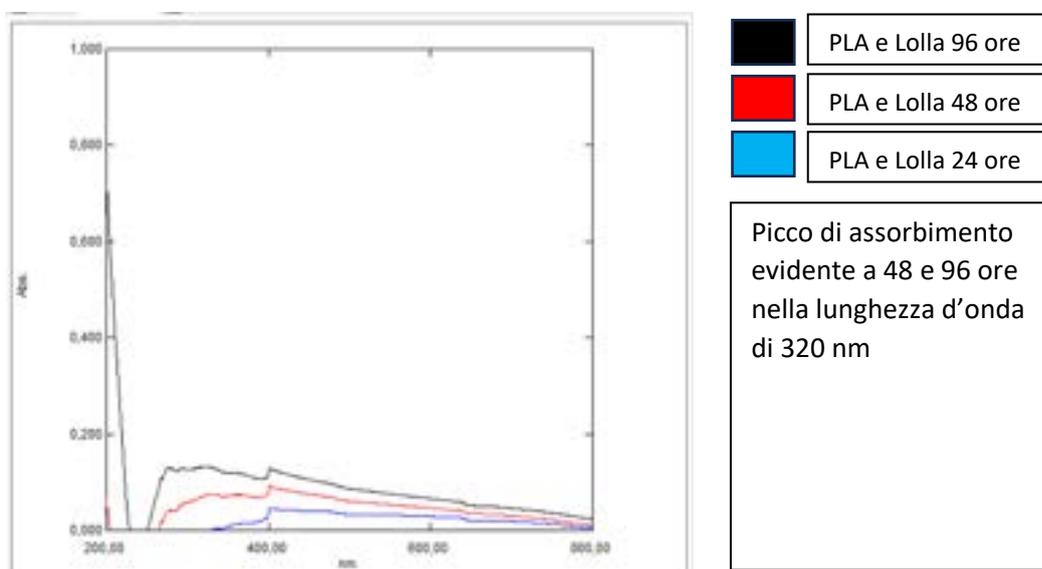
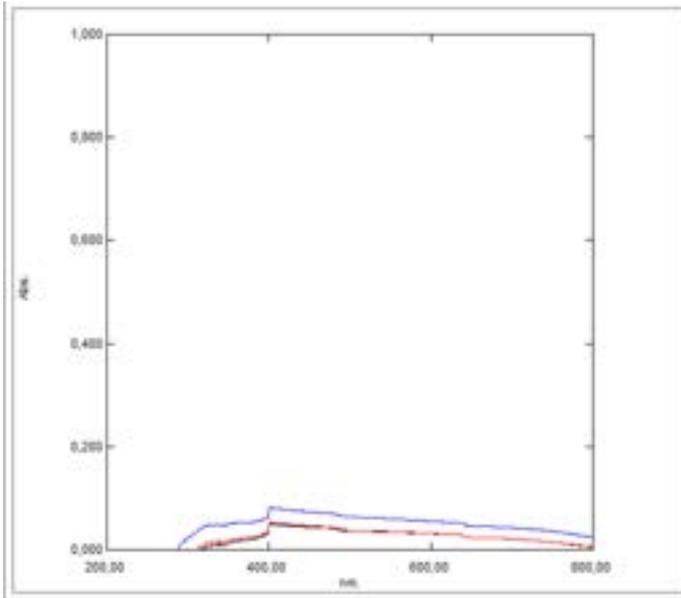


Figure 41: PLA con Lolla rapporto 5:1 in solvente di Acqua MilliQ portata a pH 4 nei tre tempi (24, 48 e 96 ore)



- PLA e Lolla 24 ore
- PLA e Lolla 48 ore
- PLA e Lolla 96 ore

Picco di assorbimento a 96 ore a lunghezza d'onda di 320 nm

Figure 42: PLA con Lolla rapporto 5:1 in solvente di Acqua MilliQ portata a pH 7,5 nei tre tempi (24, 48 e 96 ore)

5.2 Seconda Generazione

5.2.1 Angolo di contatto

L'angolo di contatto ha la funzione di verificare la bagnabilità di un campione, mettendo a contatto una goccia di acqua distillata con la superficie del campione ed eseguendo scatti fotografici a tempi prestabiliti, così da poter misurare il cambiamento dell'angolo di contatto, tra la goccia e la superficie, in funzione del tempo. I dati più significativi sono l'angolo di contatto ad 1 secondo da quando la goccia è stata depositata e l'angolo di contatto della goccia dopo 40 secondi.

I dati riportati, t(1s) e t(40s), sono suddivisi in base al lato del film, superiore o inferiore. Questa doppia analisi è stata eseguita per verificare che non ci siano differenze di bagnabilità nei due versanti dei campioni.

I campioni sono:

- PLA Puro di seconda generazione (Lato Superiore e Lato Inferiore)
- PLA con Lolla rapporto 80:20 (Lato Superiore e Lato Inferiore)
- PLA con Lolla rapporto 50:50 (Lato Superiore e Lato Inferiore)
- PLA Bottiglia

Tabella 14: Dati angolo di contatto campione PLA Puro Seconda Generazione Lato Superiore

PLA Puro 2° gen Lato Superiore	
t (1s) (deg.)	t (40s) (Deg.)
60,6	41,1

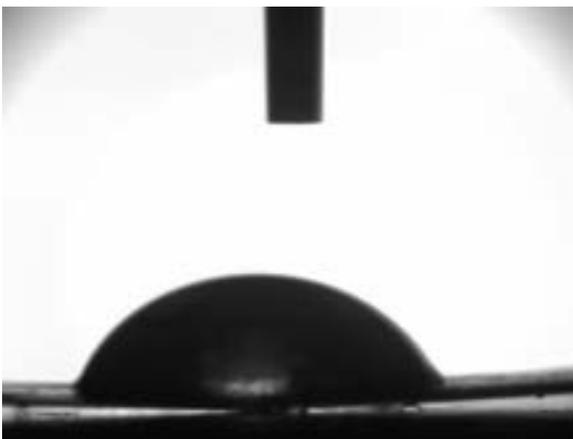


Figure 43: PLA Puro t (1s) Lato Superiore

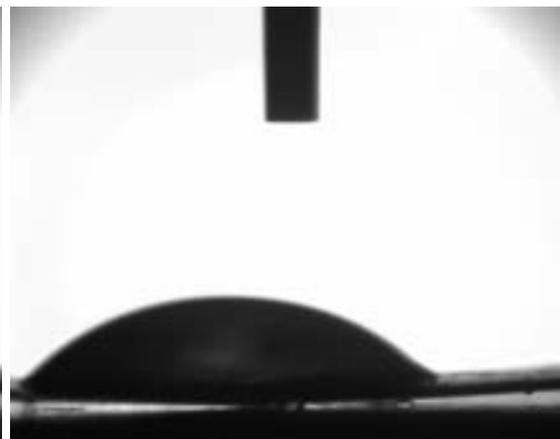


Figure 44: PLA Puro t (40s) Lato Superiore

Tabella 15: Dati angolo di contatto campione PLA Puro Seconda Generazione Lato Superiore

PLA Puro 2° gen Lato Inferiore	
t (1s)	t (40s)
50,0	18,2

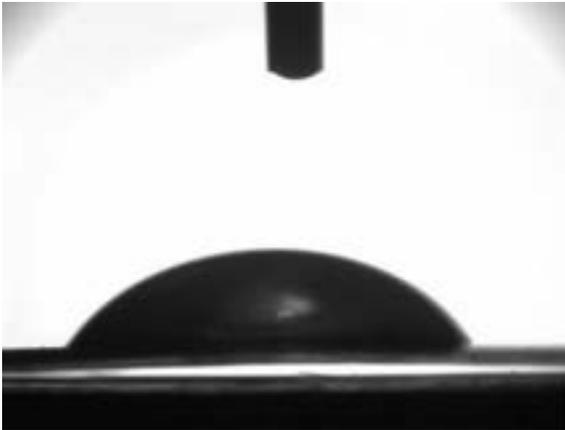


Figure 45: PLA Puro t (1s) Lato Inferiore

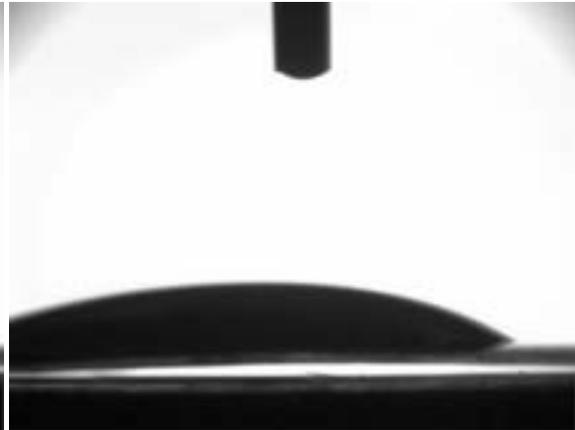


Figure 46: PLA Puro t (40s) Lato Inferiore

Tabella 16: Dati angolo di contatto campione PLA con Lolla in rapporto 80:20 Lato Superiore

PLA+L 80:20 Lato Superiore	
t (1s)	t (40s)
85,7	74,1

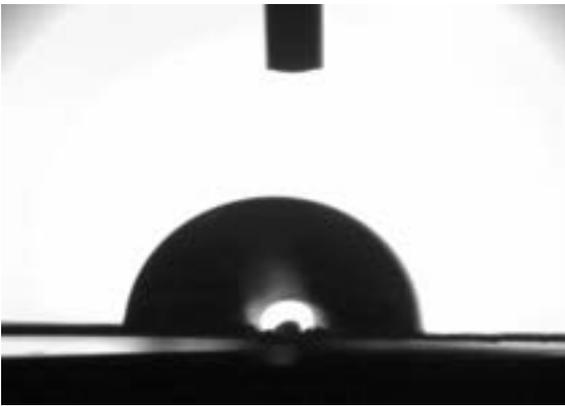


Figure 47: PLA con Lolla in rapporto 80:20 t (1s) Lato Superiore

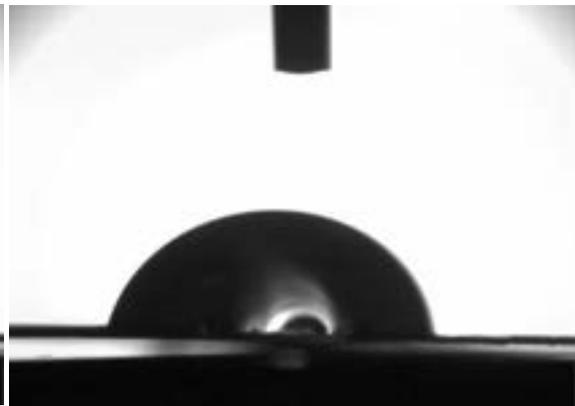


Figure 48: PLA con Lolla in rapporto 80:20 t (40s) Lato Superiore

Tabella 17: Dati angolo di contatto campione PLA con Lolla in rapporto 80:20 Lato Inferiore

PLA+L 80:20 Lato Inferiore	
t (1s)	t (40s)
55,0	41,7



Figure 49: PLA con Lolla in rapporto 80:20 t (1s) Lato inferiore



Figure 50: PLA con Lolla in rapporto 80:20 t (40s) Lato inferiore

Tabella 18: Dati angolo di contatto campione PLA con Lolla in rapporto 50:50 Lato Superiore

PLA+L 50:50 Lato Superiore	
t (1s) (deg.)	t (40s) (deg.)
86,7	70,8



Figure 51: PLA con Lolla in rapporto 50:50 t (1s) Lato Superiore

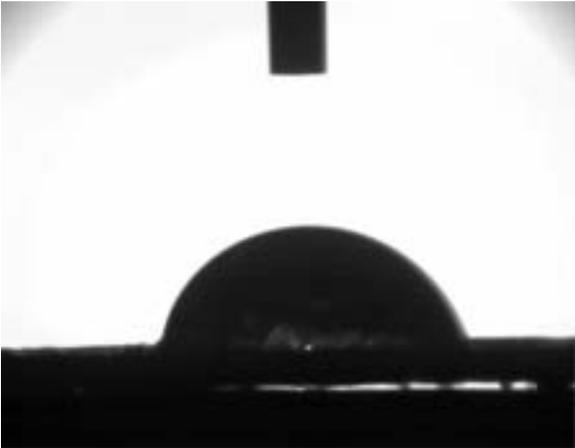


Figure 52: PLA con Lolla in rapporto 50:50 t (40s) Lato Superiore

Tabella 19: Dati angolo di contatto campione PLA con Lolla in rapporto 50:50 Lato Inferiore

PLA+L 50:50 Lato Inferiore	
t (1s) (deg.)	t (40s) (deg.)
85,9	74,3

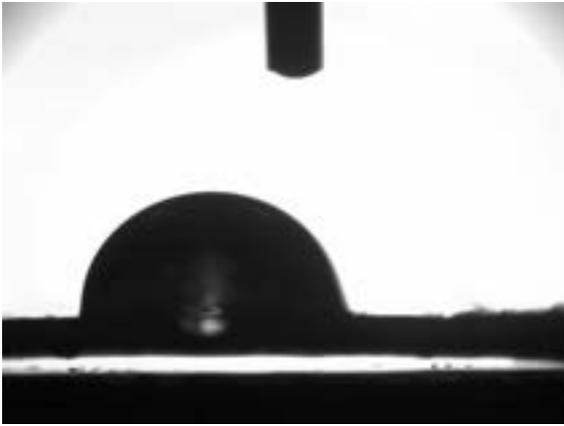


Figure 53: PLA con Lolla in rapporto 50:50 t (1s) Lato Inferiore



Figure 54: PLA con Lolla in rapporto 50:50 t (40s) Lato Superiore

Tabella 20: Dati angolo di contatto campione PLA da Bottiglia Lato Superiore

PLA BOTT Lato Superiore	
t (1s) (deg.)	t (40s) (deg.)
42,2	36,4

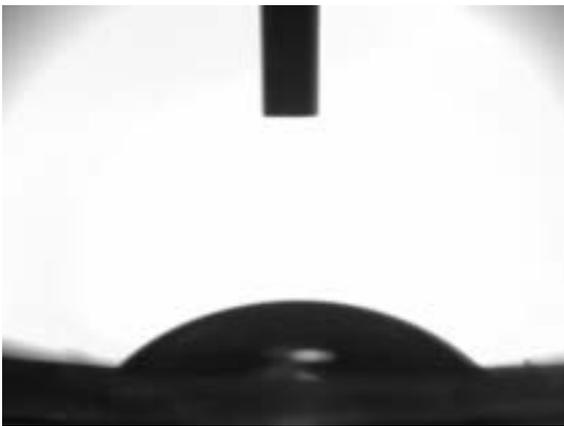


Figure 55: PLA Bottiglia t (1s) Lato Superiore

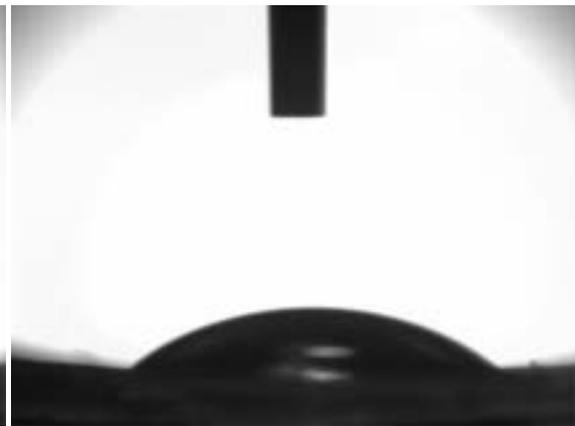


Figure 56: PLA Bottiglia t (40s) Lato Superiore

Tabella 21: Dati angolo di contatto campione PLA da Bottiglia Lato Inferiore

PLA BOTT Lato Inferiore	
t (1s) (deg.)	t (40s) (deg.)
47,4	38,5

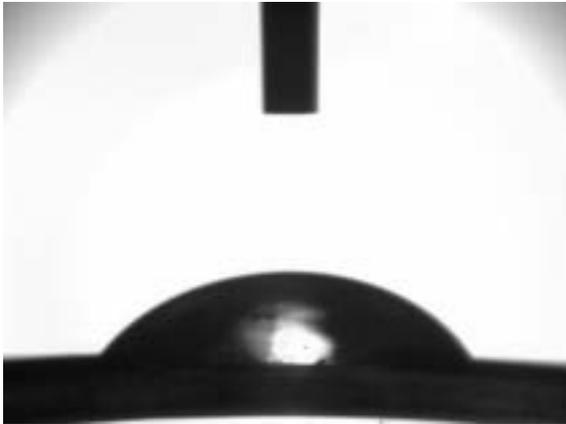


Figure 57: PLA Bottiglia t (1s) Lato Inferiore

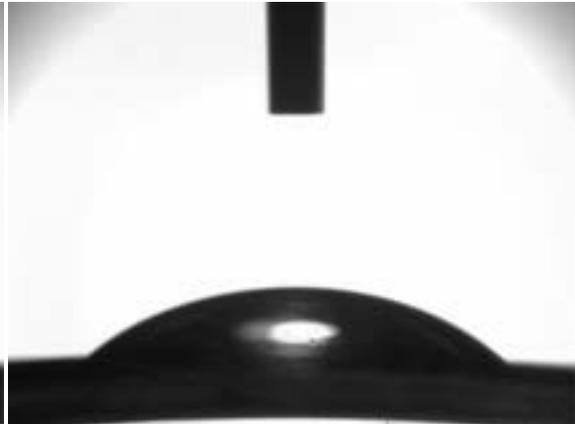


Figure 58: PLA Bottiglia t (40s) Lato Inferiore

5.2.2 Prove Meccaniche

Vengono, di seguito, presentati i risultati, dell'analisi tramite UTM, come precedentemente descritto.

I campioni sono:

- PLA Puro (di seconda generazione)
- PLA con Lolla in rapporto 80:20
- PLA con Lolla in rapporto 50:50

Tabella 22: Misure Campione PLA Puro Seconda Generazione

PLA Puro Seconda Generazione			
Nome Campione	S1 (mm)	S2 (mm)	Area Sezione (mm ²)
PLA Puro 2a Gen	0,12 (± 0,01)	2,23 (± 0,21)	0,27 (± 0,02)

Tabella 23: Valori analisi Tensile Test su campione PLA Puro Seconda Generazione

PLA Puro Seconda Generazione				
Nome Campione	Forza Massima (N)	Spostamento Massimo (mm)	Lavoro (J)	Modulo Elastico (N/mm ²)
PLA Puro 2a Gen	16,08 (± 1,04)	0,25 ± (0,02)	0,0029 (± 0,00)	5344,18 (± 1683,13)

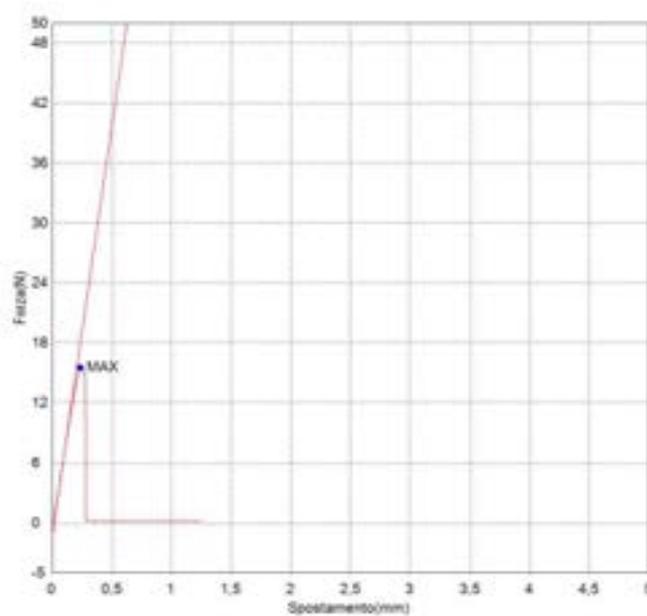


Figure 59: Grafico Analisi Tensile test per campione PLA Puro di Seconda Generazione

Tabella 24: Misure Campione PLA con Lolla in rapporto 80:20

PLA con Lolla rapporto 80:20			
Nome Campione	S1 (mm)	S2 (mm)	Area Sezione (mm ²)
PLA+ L 80:20	0,10 (± 0,01)	2,23 (± 0,67)	0,22 (± 0,05)

Tabella 25: Valori analisi Tensile Test su campione PLA con Lolla di rapporto 80:20

PLA con Lolla rapporto 80:20				
Nome Campione	Forza Massima (N)	Spostamento Massimo (mm)	Lavoro (J)	Modulo Elastico (N/mm ²)
PLA+ L 80:20	13,49 (± 1,84)	0,34 ± (0,22)	0,0022 (± 0,00)	1474,48 (± 917,73)

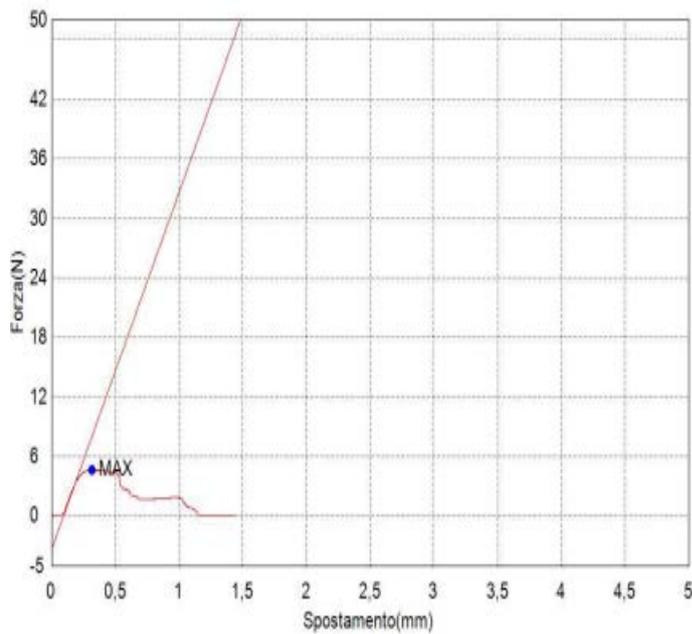


Figure 60: Grafico Analisi Tensile test per campione PLA con lolla di rapporto 80:20. Si evidenzia rottura e grafico non atteso



Figure 61: Particolare della rottura del terzo campione di PLA con Lolla in rapporto 50:50 riportato nel grafico in Fig. 60

Tabella 26: Misure Campione PLA con Lolla in rapporto 50:50

PLA con Lolla rapporto 50:50			
Nome Campione	S1 (mm)	S2 (mm)	Area Sezione (mm ²)
PLA + L 50:50	0,23 (± 0,00)	2,63 (± 0,68)	0,60 (± 0,15)

Tabella 27: Valori analisi Tensile Test su campione PLA con Lolla di rapporto 50:50

PLA con Lolla rapporto 50:50				
Nome Campione	Forza Massima (N)	Spostamento Massimo (mm)	Lavoro (J)	Modulo Elastico (N/mm ²)
PLA + L 50:50	6,35 (± 5,03)	0,14 ± (0,02)	0,0017 (± 0,0021)	1368,07 (± 220,08)

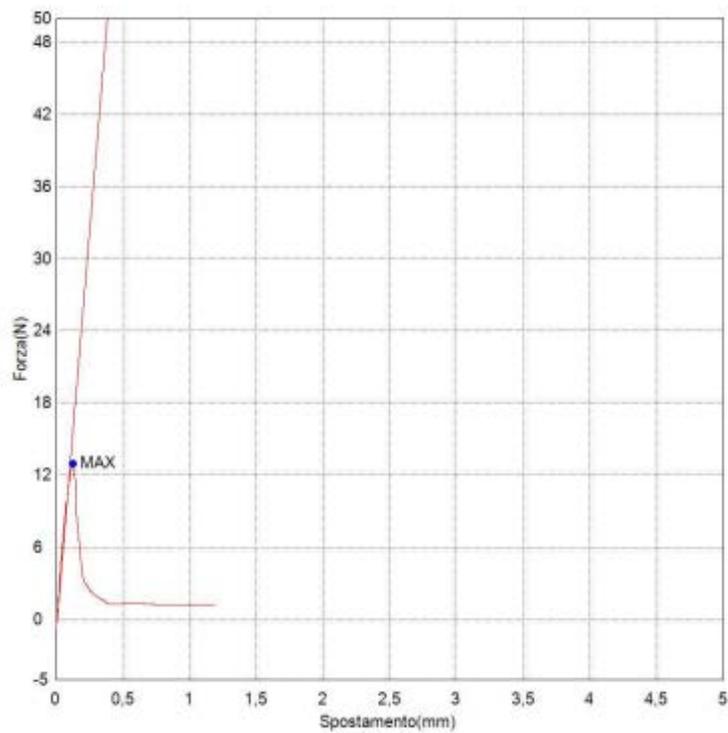


Figure 62: Grafico Analisi Tensile test per campione PLA con lolla di rapporto 50:50

5.2.3 Analisi SurPASS 3™

I campioni analizzati in SurPASS 3™ appartenenti alla seconda generazione sono i seguenti:

- PLA Puro di Seconda generazione
- PLA con Lolla in rapporto 80:20
- PLA con Lolla in rapporto 50:50

Anche in questo caso, l'analisi per ogni campione è stata eseguita in un range di pH tra 2 e 9, separando le due analisi in: pH da 6 a 2 e da 6 a 9.

Vengono riportati di seguito i dati:

Tabella 28: Dati analisi SurPASS 3 del campione di PLA Puro di Seconda Generazione

pH	ZetaPotential	correlation (chi ²)
-	mV	-
8,828008	-19,7405	0,997433
8,401328	-23,963	0,998067
8,032617	-24,9892	0,995225
7,713323	-24,7263	0,996546
7,473297	-19,7206	0,99814
7,203439	-27,127	0,996594
6,768647	-26,8924	0,997669
6,214758	-24,3562	0,994176
6,061847	-24,15	0,99149
5,562912	-22,6405	0,995306
4,94245	-15,6232	0,996489
4,496561	-9,09528	0,99599
4,522339	-8,90903	0,994756
4,00677	-1,72097	0,984711
3,999494	-1,6425	0,990223
3,522252	4,882107	0,999838
3,034899	9,567707	0,99953
2,551665	12,48461	0,998202

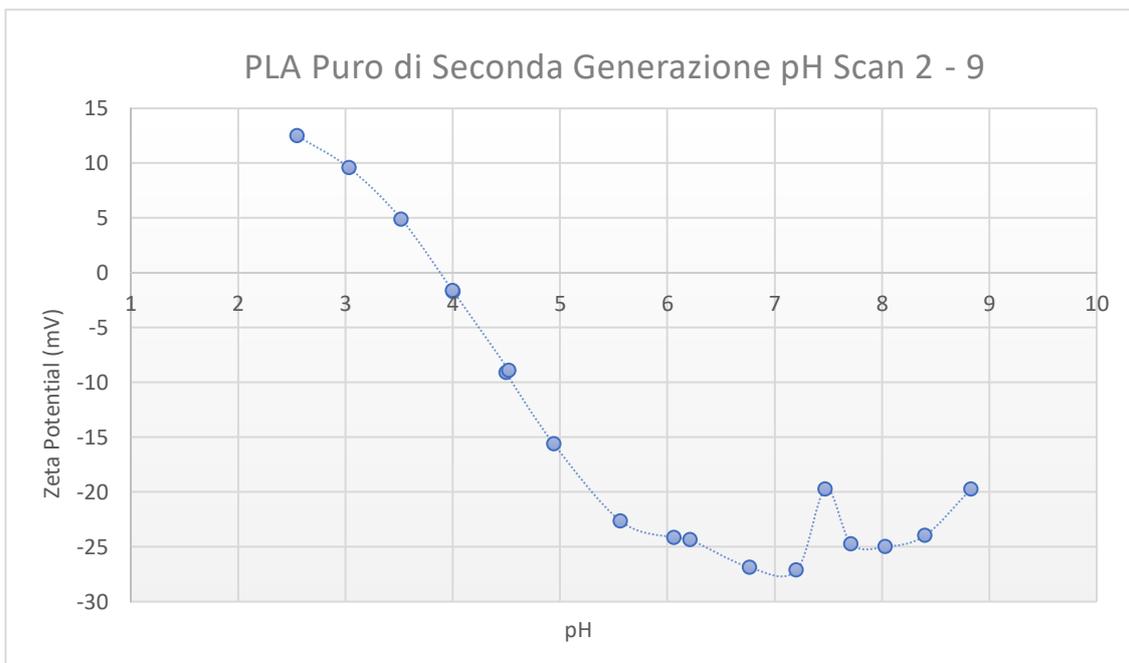


Figure 63: Grafico costruito sui dati della tabella 28 del campione di PLA Puro di Seconda Generazione

Tabella 29: Dati analisi SurPASS 3 del campione di PLA e Lolla di rapporto 80:20

pH	Zeta Potential	correlation (chi^2)
-	mV	-
8,31309	-19,5358	0,994758
7,949391	-22,6514	0,996895
7,558707	-18,9113	0,997335
7,642046	-21,4201	0,998605
7,284499	-23,7087	0,998244
6,864443	-22,9177	0,99743
6,290847	-22,6712	0,996536
5,963821	-25,7623	0,998688
5,242277	-17,0231	0,998931
4,72469	-13,995	0,997292
4,16636	-5,85856	0,993642
3,640483	1,41219	0,940932
3,155493	6,795987	0,999407
2,669439	11,32482	0,999306
2,668984	11,24085	0,999071

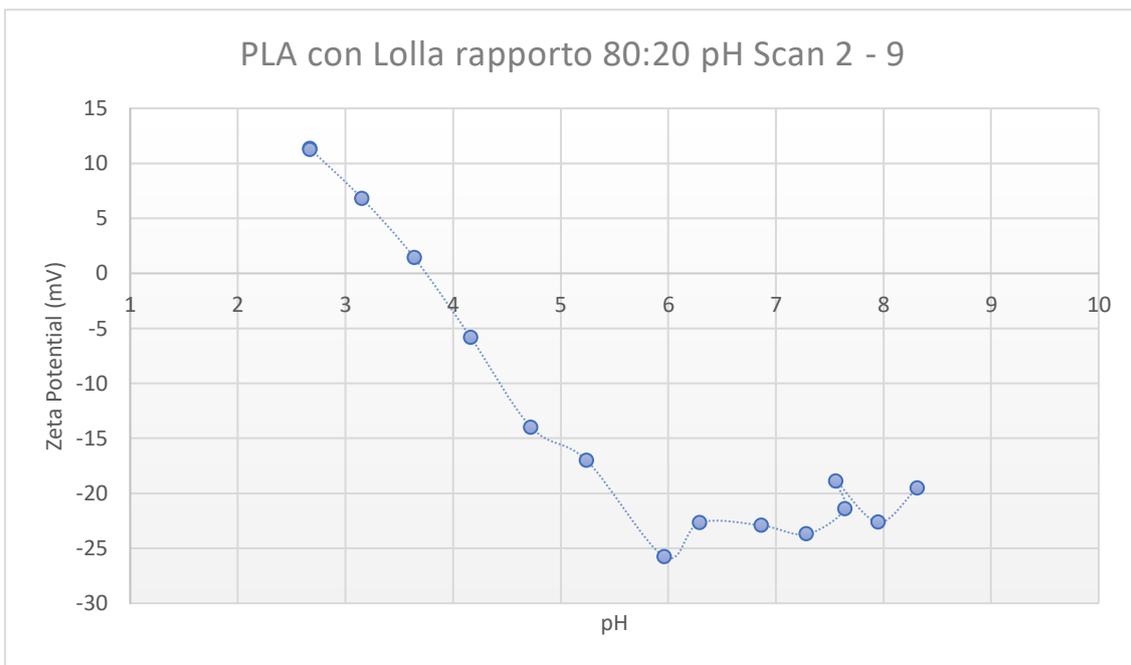


Figure 64: Grafico costruito sui dati della Tabella 29 del campione di PLA con Lolla in rapporto 80:20

Tabella 30 Dati analisi SurPASS 3 del campione di PLA e Lolla di rapporto 50:50

pH	Zeta Potential	correlation (chi^2)
-	mV	-
8,466258	-15,2749	0,999806
8,079474	-17,3739	0,999735
7,735881	-12,6873	0,998933
7,446565	-19,5174	0,999577
7,161703	-17,7735	0,999346
6,721595	-14,9328	0,999033
6,18082	-18,193	0,996098
6,177521	-12,7378	0,862733
5,890581	-9,79758	0,99933
5,324506	-7,77559	0,997721
4,818425	-7,59462	0,997458
4,172097	-2,90824	0,997649
3,686852	-0,10858	0,283089
3,201496	2,926914	0,992723
2,70345	4,984789	0,998913
2,709854	4,981241	0,998973

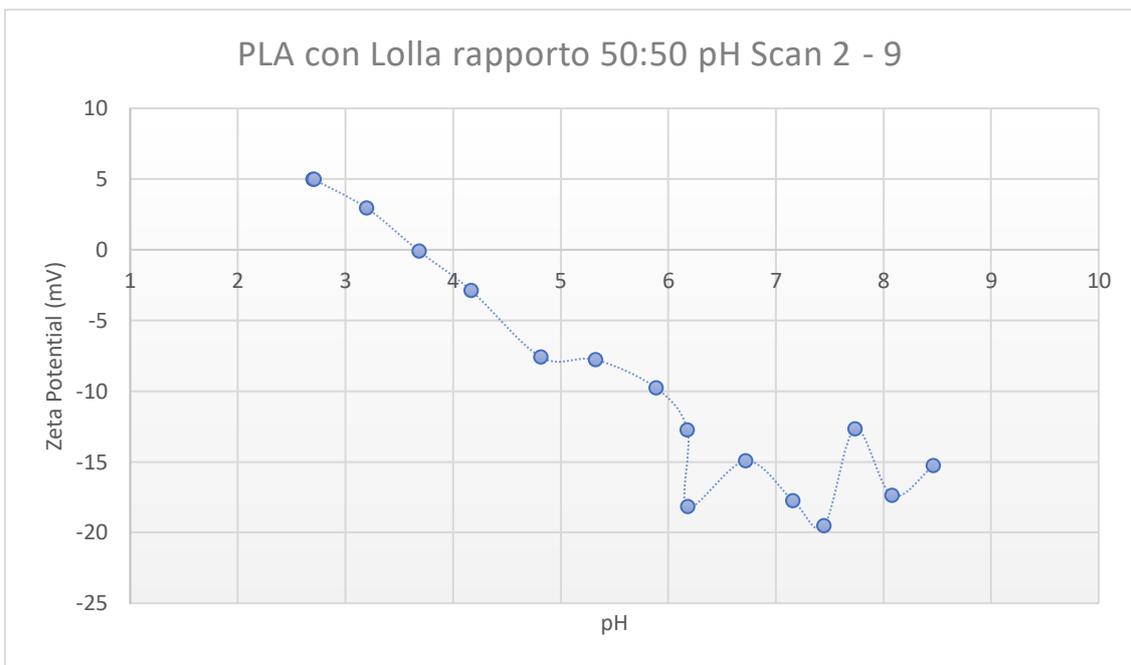


Figure 65 Grafico costruito sui dati della Tabella 30 del campione di PLA con Lolla in rapporto 50:50

5.2.4 Studi di Stabilità

I risultati dell'analisi effettuate tramite Spettrofotometro UV-Vis (*Shimadzu UV-1900*, Italia) vengono riportati suddivisi nei due tempi: a 72 ore e a 30 giorni. Ad essi, vengono accostati gli scatti eseguiti tramite camera per microscopio *Moticam A2* che mettono in evidenza il cambiamento morfologico che hanno subito i campioni messi a contatto con i solventi nelle provette poste in stufa.

I campioni sottoposti agli studi di stabilità e di cui si riportano le analisi sono:

- PLA Puro
- PLA da bottiglia
- PLA con lolla a 80:20
- PLA con lolla a 50:50

Acido Levulinico

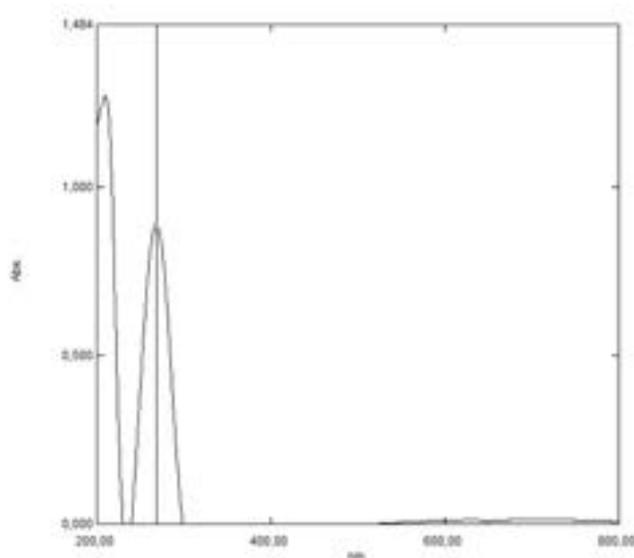


Figure 66: Spettro di assorbimento del campione di acqua distillata con 100 μ L di Acido Levulinico (Sigma-Aldrich)

La prima analisi dello spettro è stata eseguita su un campione di acqua distillata a cui è stato aggiunto un volume di 100 μ L di *Acido Levulinico* (Sigma-Aldrich) un conservante acido che, erroneamente, è stato aggiunto a tutte le provette, comprese quelle contenenti, come solvente, acqua MilliQ portata a pH 7,5. L'errore è stato poi scoperto e, da qui la necessità di sostituire il solvente precedente con solvente

fresco. Invece, l'esigenza di testare *l'Acido Levulinico* (Sigma-Aldrich) deriva dal bisogno di escludere l'assorbimento a 269 nm negli spettri di altri campioni.

Bianco (72 ore)

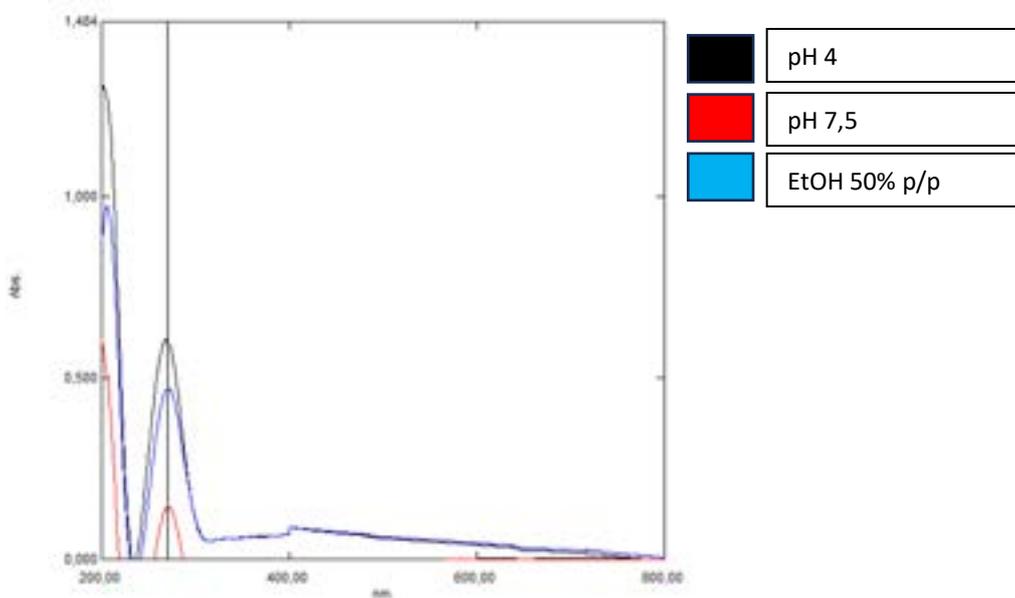


Figure 67: Spettro di assorbimento dei solventi di bianco a 72 ore

PLA Seconda Generazione (72 ore)

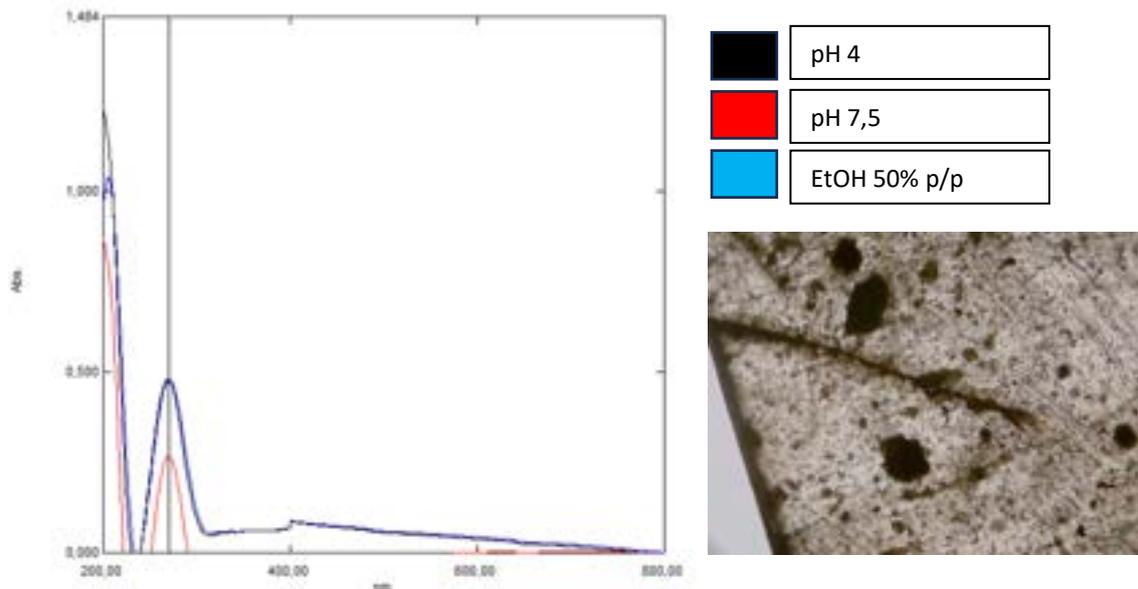


Figure 68: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA di Seconda Generazione a 72 ore con scatto al microscopio di particolare del campione con solco di rottura antecedente alle prove di stabilità, ma con presenza di solvente (MilliQ a pH 7,5) nella matrice

PLA con Lolla in rapporto 80:20 (72 ore)

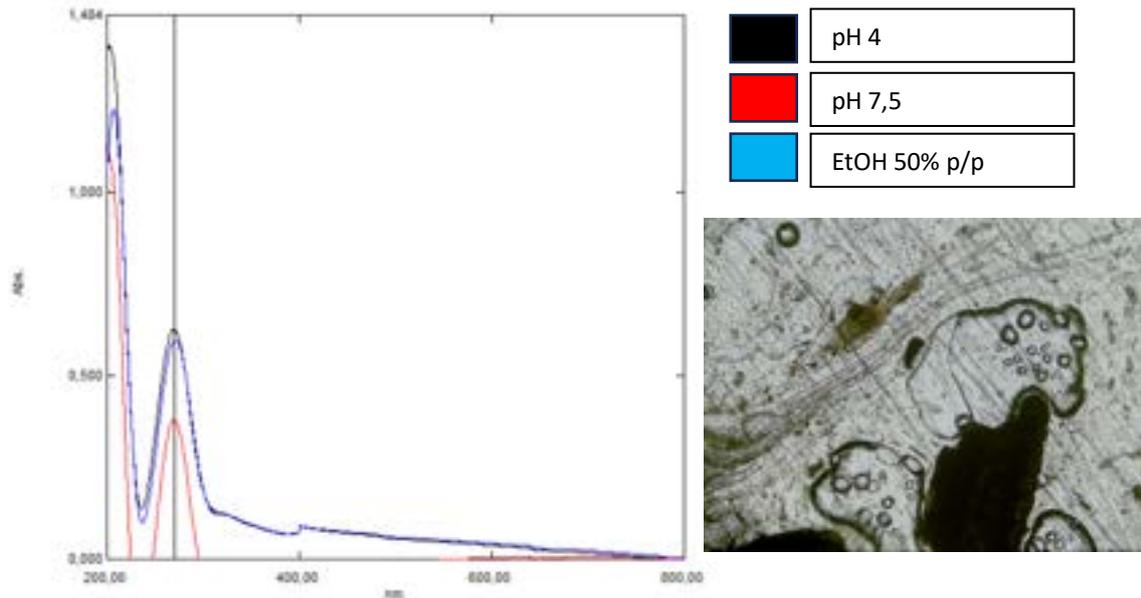


Figure 69: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA con Lolla in rapporto 80:20 a 72 ore e scatto al microscopio del campione in cui è facilmente possibile notare il solvente (MilliQ a pH 4) presente all'interno di una bolla d'aria nella matrice

PLA con Lolla in rapporto 50:50 (72 ore)

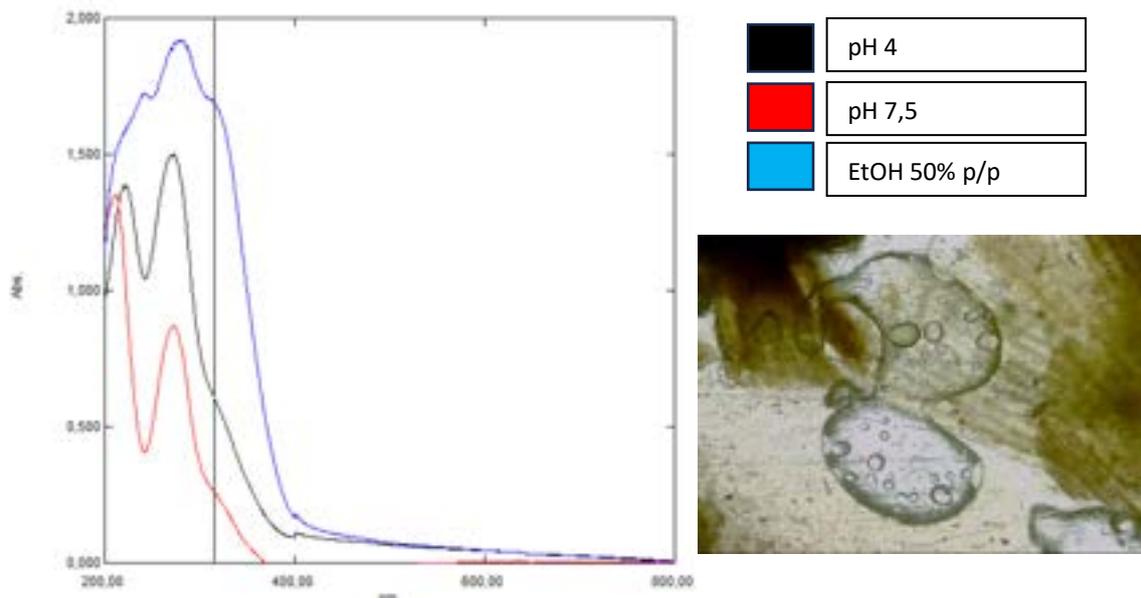


Figure 70: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA con Lolla in rapporto 50:50 a 72 ore e scatto al microscopio del campione dove, nuovamente, è possibile osservare una bolla d'aria della matrice e la condensa in essa del solvente (MilliQ a pH 7,5) in cui era immersa la sezione di campione

PLA da Bottiglia (72 ore)

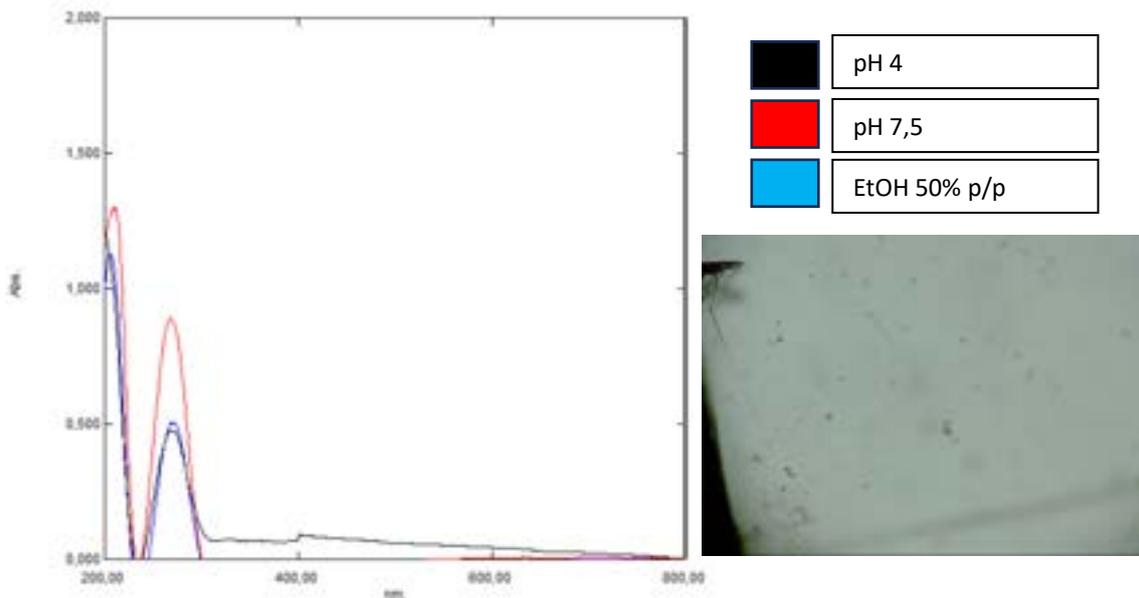


Figure 71: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA di bottiglia a 72 ore e scatto al microscopio della sezione di campione in cui è possibile notare dei fori o avvallamenti nel materiale causati dalla corrosione del solvente (MilliQ a pH 4)

Si può osservare come l'assorbimento a lunghezza d'onda di 269 nm sia presente in tutte le curve e anche nel solvente a pH 7,5.

In seguito, vengono mostrati i risultati relativi alle analisi condotte a 30 giorni con solvente fresco e con l'aggiunta di un conservante idrofobo neutro per le provette contenenti acqua MilliQ portata a pH 7,5. Il conservante è *Sensiva SC50* (INCI: *Ethylhexylglycerin*) e a causa della sua natura idrofoba, affiora nella cuvette di misurazione, perciò, non compare nella curva di assorbimento dei campioni con solvente e pH 7,5.

Bianco (30 giorni)

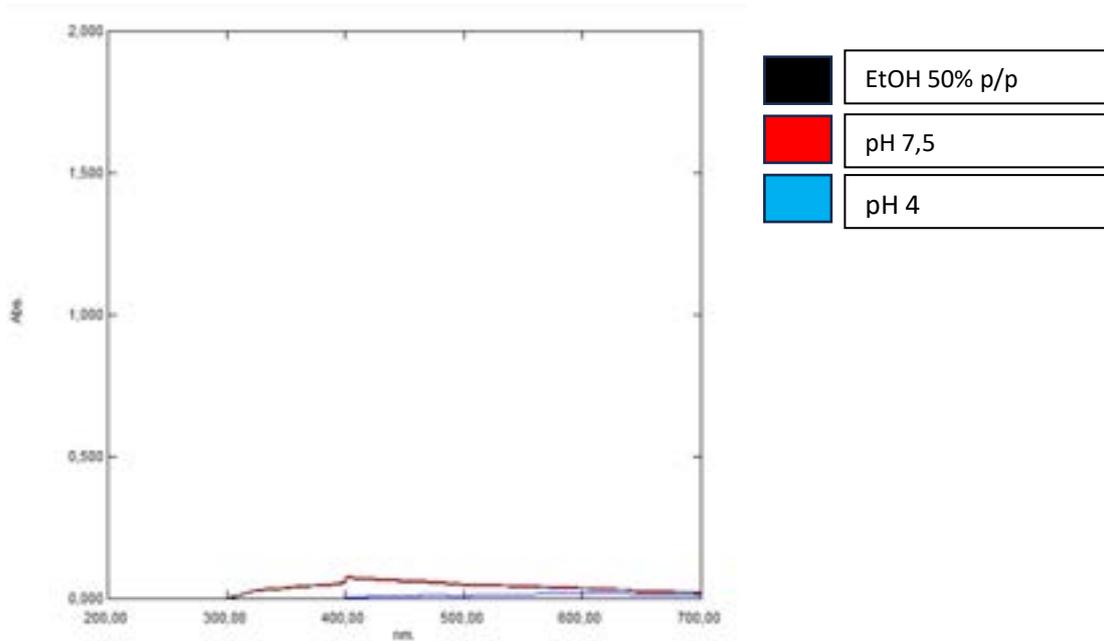


Figure 72: Spettro di assorbimento dei solventi contenuti nelle provette di bianco a 30 giorni

PLA di Seconda Generazione (30 Giorni)

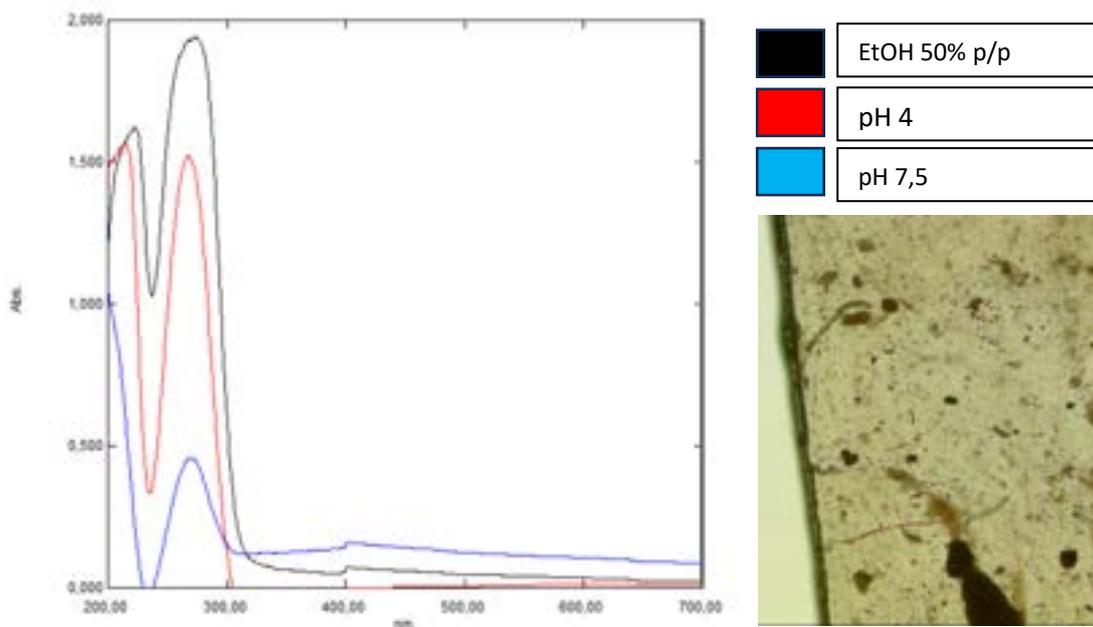


Figure 73: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA Puro a 30 giorni e scatto al microscopio della sezione di campione in cui viene evidenziato un lato esterno che presenta segni di degradazione dato dal solvente EtOH 50% p/p

PLA con Lolla in rapporto 80:20 (30 giorni)

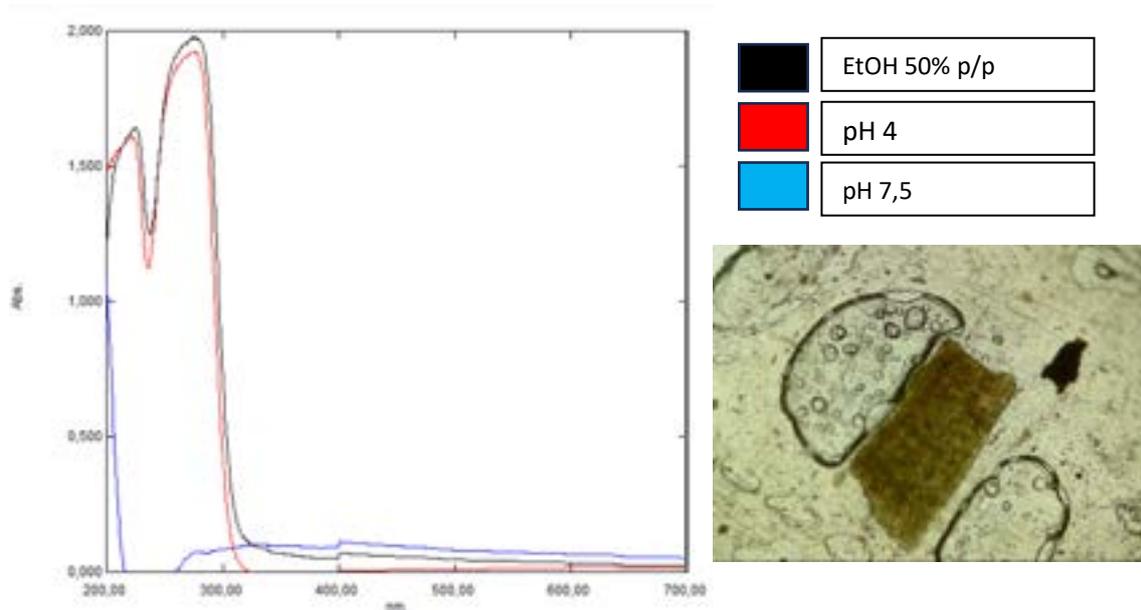


Figure 74: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA con Lolla in rapporto 80:20 a 30 giorni e scatto al microscopio della sezione di campione che, come per l'analisi a 72 ore, viene mostrata una bolla d'aria della matrice nella quale è presente condensa o presenza del solvente (MilliQ portata a pH 4)

PLA con Lolla in rapporto 50:50 (30 Giorni)

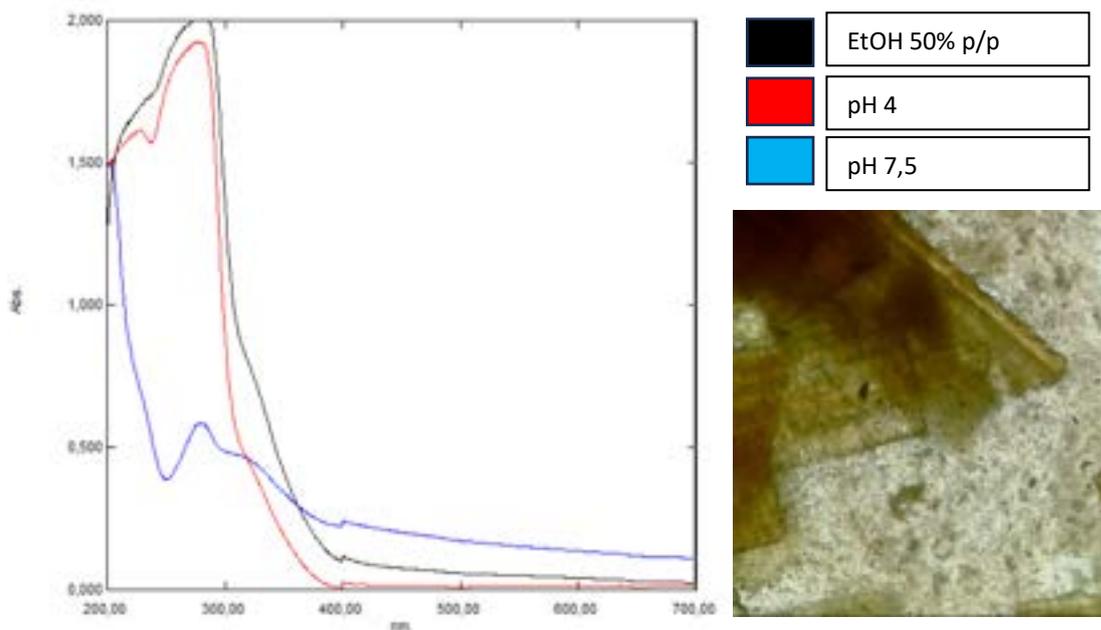


Figure 75: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA con Lolla in rapporto 50:50 a 30 giorni e scatto al microscopio della sezione di campione che mette in risalto come le bolle d'aria nella matrice si formino in fase di fusione a causa delle particelle di lolla che possiedono al loro interno dell'aria

PLA da Bottiglia (30 Giorni)

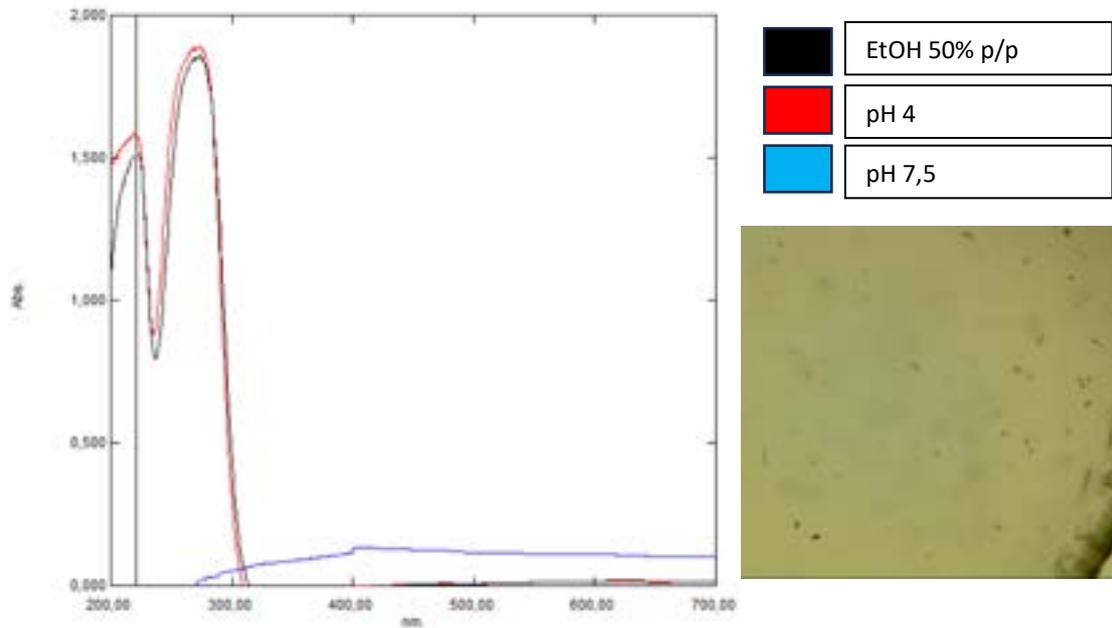


Figure 76: Spettro di assorbimento dei solventi a contatto con il campione di PLA con Lolla in rapporto 50:50 a 30 giorni e scatto al microscopio della sezione di campione che, in modo simile allo scatto a 72 ore, presenta dei fori o avvallamenti dovuti alla degradazione operata, questa volta dal solvente EtOH 50% p/p

6. Discussione

Nella sezione precedente, sono stati presentati in dettaglio i dati ottenuti. Ora si procede all'analisi critica e alla discussione degli studi condotti, mettendo a confronto i risultati con la prima e la seconda generazione divisi per ciascuna analisi presentata precedentemente.

6.1 Materie Prime e Macinazione

Per quanto riguarda le materie prime, in questo studio son sempre state usate le stesse; quindi, la fonte non è mai cambiata. A cambiare è stato il metodo di macinazione, un miglioramento sostanziale tra la prima e la seconda generazione, in quanto, utilizzando i mulini a coltelli *Retsch*® è stato possibile ottenere una grandezza particellare uniforme, senza stressare, sia il PLA che la Lolla, dal punto di vista meccanico e termico.

L'utilizzo dei mulini ha, però, fornito problematiche aggiuntive: il mulino a coltelli *Retsch*® *Ultracentrifugo ZM300*, utilizzato per la macinazione di PLA, presentava impurezze estranee all'interno dello strumento, che hanno poi contaminato la polvere di PLA a fine macinatura e che non han permesso la separazione di esse dal macinato finale. Non è stato possibile caratterizzare la natura dell'impurezza, se non dal punto di vista visivo, effettuando scatti come in Fig. 77 tramite la camera per microscopio *Moticam A2*.

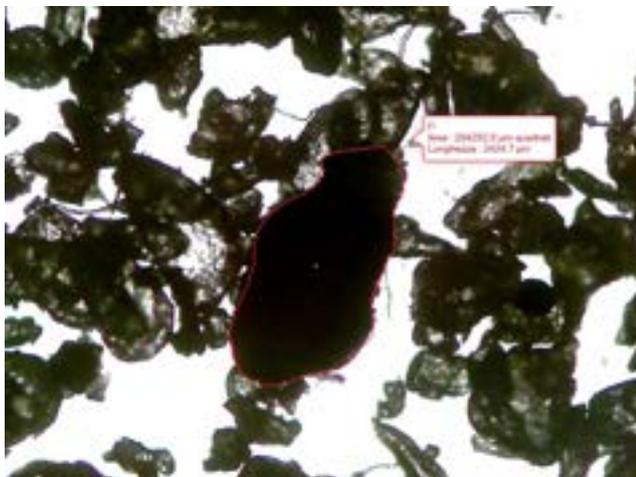


Figure 77: Scatto eseguito al microscopio dell'impurezza derivante dal mulino a coltelli *Retsch*® *ZM 300* ritrovata nel macinato di PLA

Per quanto riguarda il mulino a coltelli *Retsch*® *Grindomix GM 200*, utilizzato per la macinazione della Lolla di

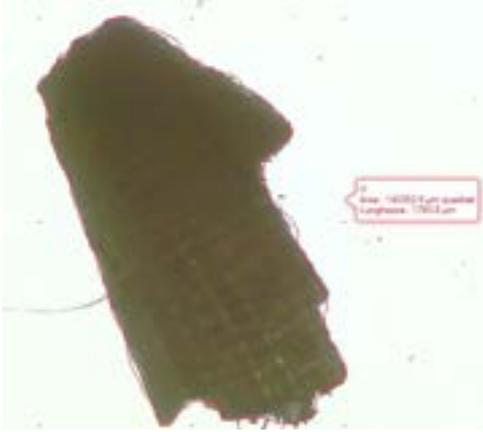


Figure 78: Scatto al microscopio tramite Moticam A2 di una particella di Lolla di Riso con misura dell'area

riso, la problematica introdotta da esso riguarda la fase finale di setacciatura. Non avendo un setaccio a valle della macinazione, la setacciatura è stata eseguita manualmente tramite setacci da laboratorio e questo passaggio ha, inavvertitamente, introdotto grandezze particellari più elevate dell'intervallo di grandezza che si voleva raggiungere. Come si evince dalla Figura 16,

nel paragrafo “4.2.2 Macinazione e scatti al microscopio” e dalla Figura 78 viene confermata l'elevata grandezza particellare.

La dimensione delle particelle di lolla di riso più elevata ha poi giocato un ruolo importante in fase di fusione e, soprattutto, nella fase di test meccanico tramite UTM.

Per quanto riguarda il macinato di PLA, tralasciando le impurezze, visibili a occhio nudo nella Fig. 79, la differenza tra la prima generazione e la seconda generazione di macinazione ha



Figure 79: Campioni pesati di PLA e Lolla di riso

apportato un miglioramento significativo in fase di fusione.

6.2 Fusione

La fusione di prima generazione era grezza, molto imprecisa e con un procedimento lento, dispendioso di energia e poco efficiente, in quanto una quantità considerevole di materiale veniva perso nel procedimento. Inoltre, la fusione produceva campioni con spessore elevato perché la pressione applicata era

distribuita in un'ampia area, quella delle piastre di laminato e non precisamente sul cilindro di alluminio tramite una pressa a secco, come nella metodica di fusione della seconda generazione. Problematico per i test meccanici, perché a spessore elevato si ottiene una sezione del campione elevata, aumentando, così, la forza necessaria per rompere il campione. Considerando che la cella di 50N montata sull'UTM (*Shimadzu*, Italia) ha appunto una scala entro cui opera tra 0 e 50 N, a spessore elevato del campione, venivano superati i 50 N necessari per la rottura di esso e, perciò, il macchinario interrompeva il test in quanto non era in grado di misurarlo. La problematica è stata risolta riducendo lo spessore dei campioni ISO 527-2:1996.

Va aggiunto anche che, data la natura della fusione meno controllata, venivano prodotti più insuccessi che successi.

I due passaggi cruciali erano: il trasferimento dalla piastra di alluminio dove avveniva la fusione alle piastre di laminato utilizzati come pressa e la fase di raffreddamento nelle piastre di laminato. In questo secondo passaggio, di raffreddamento, essendo il campione per forza costretto tra le due piastre di laminato, l'abbassamento di temperatura era più veloce nella sezione esterna del campione e più lenta nella sezione interna. Utilizzando aria compressa per velocizzare il processo, spesso il campione veniva deformato dalla pressione dell'aria proprio nella parte centrale, ancora calda e flessibile, perciò veniva scartato, in quanto inutilizzabile per le prove meccaniche.

Attraverso il miglioramento con la seconda generazione, utilizzando una pressa a secco idraulica, termocoppie con sensore termico per riscaldare due cilindri di alluminio che fungono da base di fusione, si riescono ad ottenere diversi miglioramenti:

- 1- Viene ridotto drasticamente il tempo di processo per ottenere un campione. Tramite il sistema di fusione di prima generazione si riusciva ad ottenere un campione ogni 20 minuti senza considerare il tempo di raffreddamento e gli

insuccessi. La seconda generazione di fusione dimezza le tempistiche a 10 minuti totali;

- 2- Viene aumentato il successo di fusione;
- 3- Attraverso la temperatura programmabile delle termocoppie e il sensore termico alloggiato nel cilindro, si ottiene un controllo più elevato sulla temperatura raggiunta dal cilindro e quindi dal campione in fase di fusione, aumentando la riproducibilità del processo ed evitando di superare la temperatura di fusione che porterebbe ad un cambiamento morfologico e fisico del PLA.

Considerando i rapporti scelti per i campioni con lolla di riso, quello a 50% in peso di PLA e 50% in peso di lolla si è adattato meno alla fusione, in quanto, il volume della lolla era eccessivo, rispetto al volume di PLA. In fase di pressione, è stata riscontrata una resistenza maggiore con questo rapporto, il PLA fuso non è stato in grado d'incorporare tutto il volume di lolla. Il campione prodotto, invece di essere circolare, presentava i lati frastagliati, sintomo di una resistenza nell'attrito, in pressione, della lolla (Fig. 80). Toccando le due facce del campione è possibile percepire che la lolla affiora in superficie, invece di essere incorporata nella matrice di PLA, come atteso. Questo causa un problema di bagnabilità e di stabilità, che verrà affrontato successivamente.



Figure 80: Campioni di PLA arricchiti di Lolla nei due rapporti 80:20 e 50:50

Il campione di PLA arricchito di lolla di riso nel rapporto 80:20, in Fig. 80, evidenzia come l'aria presente nelle particelle di lolla, troppo grandi, in fase di fusione e successiva pressione, causi la formazione di bolle intrappolate nella matrice. Questa caratteristica negativa del campione verrà ripresa successivamente nella sezione riguardante le prove meccaniche e le prove di stabilità.

6.3 Angolo di Contatto

Non avendo effettuato il test dell'angolo di contatto sulla prima generazione, in questa sezione verranno discussi i risultati ottenuti sulla seconda generazione di campioni.

Considerando i dati riportati nel paragrafo “5. Risultati”, in cui venivano riportati gli scatti e l'angolo di contatto misurati nei due tempi, a 1 secondo e a 40 secondi da quando la goccia cade, i risultati sono generalmente positivi. Per affermare ciò va verificato, innanzitutto, che non vi sia una forte differenza in gradi tra l'angolo misurato al tempo 1 secondo e il tempo 40 secondi, in quanto, se diminuisse l'angolo nel tempo, si tradurrebbe in bagnabilità e di conseguenza assorbimento d'acqua del campione a contatto con la goccia, un risultato negativo se lo scopo del campione è quello di comporre un possibile packaging ad uso cosmetico. Valutando i risultati, non sono stati evidenziati cambiamenti di angolo repentini, tranne per il test condotto sul lato inferiore del campione di PLA Puro. In quel caso, non si tratta di bagnabilità e di assorbimento d'acqua da parte del campione, ma, bensì, di rottura della goccia depositata durante l'analisi. Rompendosi, la goccia scivola ai lati ed esce dalla fotocamera dello strumento che esegue gli scatti e, quindi, in fase di rielaborazione non è stato possibile ottenere una misura veritiera della goccia. L'esperimento non è stato ripetuto perché, una volta condotto su una parte di campione, quella parte, inevitabilmente, si reidrata e sfalsa i successivi test. Nel caso del lato inferiore del campione di PLA Puro, la goccia, scivolando, ha preso contatto con l'intera, piccola, area del campione a disposizione, di conseguenza si è scelto di mantenere lo stesso i dati, in quanto si dispongono quelli relativi al lato superiore. Nel caso del lato superiore si è comunque registrato un cambiamento nell'angolo sostanziale, partendo da 60,6 gradi e ottenendo, al tempo 40 secondi, 41,2 gradi.

Il campione di PLA con Lolla in rapporto 50:50, come visto nella sezione precedente, ha subito una fusione problematica, dovuta all'elevato volume della lolla e alla quantità insufficiente di PLA per incorporarla tutta. Questo ha causato

un affioramento delle particelle di lolla di riso, percepibile tattilmente. Durante il test dell'angolo di contatto, considerando appunto che la lolla non è stata inglobata, si è registrato un cambiamento in gradi per l'angolo tra la goccia di acqua distillata e la superficie del campione di, circa 16 gradi, partendo da 86,7 il primo secondo e arrivando a 70,8 a 40 secondi. Anche qui si evidenzia bagnabilità del campione. Il risultato migliore, tra i campioni fusi, è stato ottenuto dal campione di PLA arricchito con lolla in rapporto 80:20, nel lato inferiore, in quanto si ha la minore diminuzione di gradi, partendo a un secondo da 55 gradi e misurando 41,7 gradi a 40 secondi. Il campione ottenuto direttamente dalla bottiglia di PLA ha dimostrato il minor cambiamento in gradi per l'angolo di contatto, misurando sul lato superiore a 1 secondo 42,2 gradi e a 40 secondi 36,4 gradi.

Evidenziando, invece, l'aspetto dell'angolo di contatto, minore è l'angolo della goccia con la superficie, maggiore è l'idrofilia e quindi minore l'idrofobicità, e viceversa. Si può affermare che i campioni arricchiti con lolla, nei due rapporti, possiedono un angolo di contatto più elevato, in gradi, della controparte formata dai campioni di PLA Puro, difatti si hanno i dati: 85,7 e 55,0 rispettivamente per lato superiore e inferiore del campione di PLA con lolla in rapporto 80:20, mentre si ha 86,7 e 85,9, rispettivamente lato superiore e lato inferiore, del campione di PLA con lolla in rapporto 50:50. In quest'ultimo, la lolla che affiora nelle due "facce" del campione cambia completamente il comportamento della goccia depositata sulla superficie, delineando più idrofobicità. La stessa cosa per il campione di PLA con lolla 80:20, solo la parte superiore. La parte inferiore, probabilmente con più presenza di solo PLA, la goccia ha formato un angolo di contatto più simile alla controparte con PLA puro.

6.4 Analisi in SurPASS 3™

Attraverso l'analisi in SurPASS 3™ è possibile misurare il potenziale elettrocinetico alla superficie del campione, un dato importante per gli studi di stabilità che riguardano il prodotto messo a contatto con il possibile futuro packaging. Il potenziale elettrocinetico, o potenziale zeta, è un parametro che riflette la carica elettrica sulla superficie di queste particelle e può essere influenzato da molte proprietà, tra cui la composizione chimica, la carica superficiale, la morfologia e l'ambiente del sistema. Nei processi di sintesi di un nuovo packaging, misurare il potenziale elettrocinetico superficiale è importante per la stabilità del prodotto, la compatibilità chimica e per il controllo delle interazioni all'interfaccia.

Tramite l'analisi in questione, come detto in precedenza, viene valutato il potenziale elettrocinetico al cambiare del pH, precisamente tra pH 2 e pH 9. È stato delineato come, in entrambe le generazioni e in tutti i campioni per generazione, si delinea una stabilità a pH acidi, per cui il grafico, con in ascissa il pH e in ordinata il potenziale zeta, che viene descritto è lineare. Si verifica un progressivo abbassamento del potenziale zeta fino a raggiungere il punto isoelettrico (PI), che si attesta sempre tra valori 3 e 4 di pH. Superato il PI, la decrescita a valori negativi del potenziale zeta è meno ripida e, a pH basici, sono stati riportati sempre degli abbassamenti e innalzamenti repentini del valore di potenziale elettrocinetico che evidenziano l'instabilità chimica del materiale a quei valori di pH. Questa instabilità è causata da reazioni chimiche che influenzano la carica superficiale del campione, variando in modo non lineare il potenziale zeta. Inoltre, è possibile anche che, a pH più basici, si abbia un cambio della struttura superficiale che potrebbe comportare una modifica nella disponibilità dei siti di carica sulla superficie, portando a fluttuazioni nel potenziale zeta. Oltre a ciò, si potrebbe anche verificare aggregazione o dispersione di particelle. Ad esempio, a pH bassi, le particelle cariche positivamente potrebbero essere più fortemente attratte l'una dall'altra, mentre a pH più alti, potrebbero esserci repulsioni elettrostatiche che le

mantengono separate e questo causerebbe sempre fluttuazioni nei valori di potenziale zeta.

In breve, una non linearità nel grafico del potenziale zeta al variare del pH, specialmente quando ci sono sbalzi, suggerisce che il materiale o le particelle stanno subendo cambiamenti significativi nella loro carica superficiale o struttura a diversi valori di pH. Questi cambiamenti possono avere un impatto importante sulla stabilità, sul comportamento di dispersione o aggregazione e sulla reattività chimica del materiale.

6.5 Prove meccaniche

È stato trattato, nel paragrafo “6.2 Fusione”, che la prima generazione di campioni di PLA puro e PLA con lolla in rapporto 5:1 presentavano uno spessore elevato che ha causato difficoltà nell’ottenimento di una sezione del campione adeguata ad effettuare il “*Tensile Test*” utilizzando la cella a 50N (*Shimadzu*, Italia). Dopo aver operato una diminuzione di spessore nei due campioni, son stati misurati lo spessore (S1) e la distanza nel punto centrale del campione, dove si presume avvenga il solco di rottura (S2), ottenendo l’area della sezione di ogni campione. Dai risultati si deduce che, mettendo a confronto il “*Tensile Test*” dei campioni di PLA Puro della bottiglia e del campione fuso, in quest’ultimo non si ritrova il comportamento plastico atteso, verificato invece nel campione di bottiglia. La media della forza massima, raggiunta nel test, per PLA puro fuso si attesta a 36 N. Dal grafico riportato in Fig. 28 si deduce come il campione, raggiunta la forza massima, non possiede snervamento né comportamento plastico. Semplicemente si frantuma in modo corretto, nel solco di rottura atteso, ma descrivendo graficamente un picco, al posto dell’andamento atteso riportato in Fig. 27. Da qui si ricava come mai si ha una media di spostamento di appena 0,30 mm.

Viene perso completamente il comportamento plastico che si ritrova nel “*Tensile Test*” del campione di PLA puro da bottiglia, il cui grafico riporta una curva sforzo-

deformazione che mostra la presenza di un punto di snervamento (“*Yielding Point*” o “*YP*”), seguito da comportamento plastico, fino alla completa rottura. L’unico dato simile tra i due campioni di PLA puro risiede nella media di Forza massima, che si attesta a 30 N, simile al PLA puro fuso. Le medie del Modulo di Young, o Modulo elastico, nei due campioni di PLA puro non hanno grosse differenze, considerando che la prima parte della curva sforzo-deformazione non evidenzia grandi differenze.

Diverso è il campione di PLA con lolla, in cui si verifica una diminuzione della media di Forza massima raggiunta nel test, che si attesta a 18 N. gli altri dati ricalcano le caratteristiche già notate per il campione di PLA puro fuso.

Tutti i campioni di prima generazione, che son stati sottoposti prima all’analisi del potenziale elettrocinetico tramite SurPASS 3™ e poi al “*Tensile Test*”, riportano una sostanziale diminuzione della media della forza massima raggiunta, a confermare la degradazione superficiale a pH basici, già evidenziata nella sezione “*6.4 Analisi tramite SurPASS 3™*”.

I risultati non si discostano molto nella seconda generazione, in cui ritroviamo nuovamente le curve sforzo-deformazione dei “*Tensile Test*” in cui manca un comportamento plastico. A differenza della generazione precedente, il valore medio di S1 diminuisce grazie all’ausilio della pressa da laboratorio. Ne consegue, quindi, una diminuzione anche dell’area della sezione dei campioni e così anche una diminuzione della media della forza massima raggiunta nei test. Spostamento fino alla rottura e lavoro rimangono i medesimi.

Particolare la diminuzione molto evidente dei valori medi di forza massima, spostamento fino alla rottura e lavoro per il campione di PLA arricchito con lolla in rapporto 50:50.

Va evidenziato anche come un campione, di tre repliche totali, di PLA arricchito con lolla in rapporto 80:20 non ha superato con successo il Tensile Test, in quanto la rottura non è avvenuta nella zona attesa, ma in prossimità della pinza superiore,

come riportato nella Fig. 61, a conferma di quanto la grandezza particellare della lolla di riso, non ottimale, e della presenza di bolle nella matrice, abbia indebolito la struttura a tal punto da rompersi con la sola pressione della pinza. Il campione è stato chiaramente scartato. La curva Sforzo-deformazione in Fig. 60 ne è la prova.

Sia la prima che la seconda generazione evidenziano come la fusione, e ancor più l'arricchimento con lolla, non porti alcun beneficio meccanico, peggiorando il comportamento elastico-plastico proprio del PLA puro da bottiglietta.

La rielaborazione dei dati ottenuti dai test è stata eseguita con il software proprietario *Shimadzu* denominato "Trapezium X". Son state incontrate diverse difficoltà per quanto riguarda il valore del Modulo di Young, in quanto la poca accuratezza del programma prevede che vi sia un'elevata differenza inter-operatore. Come detto in precedenza, il Modulo di Young si ritrova nella prima parte della curva Sforzo-Deformazione, la sezione riguardante il comportamento

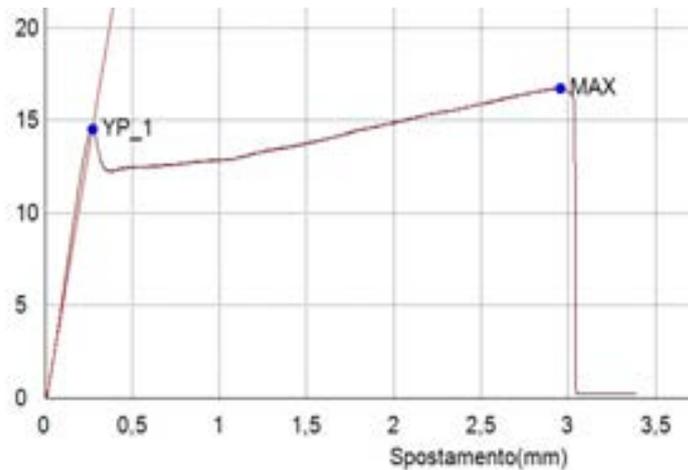


Figure 81: Zoom della Fig. 27 relativo alla curva Sforzo-Deformazione ottenuta da campione di PLA Puro da bottiglia

elastico del campione, antecedente al punto di snervamento, che solitamente si presenta come una retta.

Facendo riferimento alla Fig. 27, riportata anche qui di seguito con zoom (Fig. 81) per una migliore comprensione, per il calcolo

del Modulo di Young vanno scelti due punti sull'asse delle ascisse e le rette passanti per i due punti, che intersecano la curva Sforzo-Deformazione, evidenziano altri due punti sulla curva. La retta passante per i punti trovati sulla curva deve essere parallela alla retta che descrive il comportamento elastico.

Se i due punti scelti dell'asse delle x variano, anche di pochissimo, si ha una discreta variazione del Modulo di Young, traducendosi in una discreta variabilità inter-operatore.

6.6 Studi di Stabilità

Gli studi di stabilità condotti sulla prima generazione, riguardo alle pesate del materiale, riportano come non vi sia una variazione percentuale maggiore del 3%. Le analisi tramite Spettrofotometro *UV-Vis 1900 (Shimadzu, Italia)* sono state eseguite in tre tempi: a 24 ore, 48 ore e 96 ore. Specialmente nell'analisi condotte dopo 96 ore, sono stati evidenziati spettri con assorbimento maggiore, soprattutto nei campioni:

- PLA puro in EtOH 50% p/p e in acqua MilliQ portata a pH 7,5
- PLA arricchito di lolla in rapporto 5:1 in EtOH 50% p/p e in acqua MilliQ portata a pH 4

La curva di assorbimento dell'analisi a 96 ore, confrontata con quelle a 24 e 48 ore, è visibilmente amplificata e vengono segnate anche le lunghezze d'onda di assorbimento maggiore.

Nel campione di PLA Puro in solvente EtOH 50% p/p si ha un picco di assorbimento alla lunghezza di 263 nm, mentre in acqua MilliQ a pH 4 e a pH 7,5 si ha un picco più basso di assorbimento a 294 nm.

Nel campione di PLA arricchito con lolla in rapporto 5:1 in solvente EtOH 50% p/p, nelle analisi condotte a 48 e a 96 ore, si evidenzia assorbimento in due lunghezze d'onda, a 281 e 320 nm. Nelle analisi condotte sui campioni con solvente acqua MilliQ a pH 4 e a pH 7,5 non si evidenziano dei picchi a lunghezza d'onda precisa, ma comunque è possibile affermare che tra 281 e 320 nm vi sia assorbimento che nei bianchi non è presente.

Diversi sono i risultati della seconda generazione in cui, oltre a possedere due tempi di analisi, una a breve termine, di 72 ore e una a medio termine, di 30 giorni, come accennato precedentemente, viene aggiunto, dopo l'analisi a 72 ore, alle provette con solvente di acqua MilliQ portata a pH 4 e solvente di EtOH 50% p/p, Acido Levulinico (Sigma-Aldrich), un conservante. Alle provette con solvente acqua MilliQ portata a pH 7,5 viene aggiunto un secondo conservante: Sensiva SC50 (INCI: Ethylhexylglycerin) (Sigma-Aldrich). Quest'ultimo, a causa della sua natura idrofobica, non comparirà nello spettro di assorbimento dei campioni a pH 7,5, mentre l'acido Levulinico è stato caratterizzato apposta, affinché il suo assorbimento a lunghezza d'onda nota, di 269 nm, fosse esclusa.

La variazione di peso in percentuale, anche per la seconda generazione, non supera il 3%, confermando nuovamente che non si ha evaporazione o perdita di solvente in peso.

Analizzando gli spettri della seconda generazione, misurati a 72 ore, emerge la curva del solvente EtOH 50% p/p, per il campione PLA con Lolla in rapporto 50:50, in cui vi è un chiaro assorbimento a lunghezza d'onda di 315 nm. Questo comportamento, si deduce, sia causato dall'elevata quantità di lolla contenuta nel campione che, come visto, affiora in superficie e, quindi, ha più possibilità di venire a contatto col solvente analizzato. Mentre, per il campione di PLA con lolla in rapporto 80:20, posto a contatto con i solventi EtOH 50% p/p e acqua MilliQ a pH 4, dopo 72 ore, ha reagito accartocciandosi su sé stesso, probabilmente per la natura sottile del campione.

In generale si può affermare, osservando le curve di assorbimento, che in tutti i grafici analizzati a 72 ore si ritrova l'errore commesso in prima fase, in cui l'Acido Levulinico è stato aggiunto a tutte e tre le tipologie di solvente, modificando il pH delle provette di acqua MilliQ portata a pH 7,5.

Passando alle analisi condotte a 30 giorni dall'inizio dello studio di stabilità, si può osservare come le provette contenenti o EtOH 50% p/p o acqua MilliQ portata a pH 4, contengano Acido Levulinico, mentre nelle provette contenenti acqua MilliQ portata a pH 7,5 non sia presente.

La curva di assorbimento del campione di PLA puro da bottiglia non presenta nessun assorbimento diverso da ciò che è atteso, in quanto per EtOH 50% p/p e acqua MilliQ portata pH 4 si riscontra l'assorbimento solo di Acido Levulinico.

Osservando, invece, il campione di PLA puro fuso, di seconda generazione, si nota, per la curva relativa al solvente a pH 7,5, che presenta lo stesso assorbimento delle altre due curve a lunghezza d'onda di 269 nm relativo al conservante Acido Levulinico. Si presume sia avvenuto ciò per contaminazione. Eccetto questo, non si evidenziano secondi picchi. Viene registrato che il campione di PLA puro fuso venuto a contatto per 30 giorni con il solvente EtOH 50% p/p perde di elasticità.

La medesima situazione si presenta nell'analisi dei solventi per il campione di PLA con Lolla di riso in rapporto 80:20. La curva relativa al solvente a pH 7,5 presenta un picco a bassa assorbanza a lunghezza d'onda a 269 nm.

Un risultato diverso viene ottenuto con i tre solventi messi a contatto col campione di PLA con Lolla in rapporto di 50:50. Morfologicamente, la affiorata si è rigonfiata del solvente con tutti e tre i solventi messi a contatto. Nella curva di assorbimento si ritrova nuovamente contaminazione per Acido Levulinico, ma vi è anche la comparsa di un secondo picco a 320 nm a bassa assorbanza.

In generale, in tutti i campioni di seconda generazione che son stati ricavati seguendo il procedimento di fusione appartenente alla seconda generazione, presentano bolle di aria bloccate all'interno della matrice e, tramite gli studi di stabilità, viene sottolineato come le bolle non siano isolate e, anzi, confermano che vi è una permeabilità liquida da parte dei campioni, rendendoli fallimentare per lo scopo prefissato, ossia comporre un packaging a scopo cosmetico.

7. Conclusione

In conclusione, il presente lavoro di ricerca e analisi ha permesso di esplorare in modo approfondito l'applicazione in campo cosmetico di materiali per packaging che abbiano origine vegetale e, soprattutto, che siano biodegradabili. È stato scelto il PLA per le molteplici applicazioni che questo prodotto possiede già. La lolla di riso, sottoprodotto dell'industria alimentare del riso, è stata utilizzata come bio-filler, arricchimento, per abbattere ulteriormente la quantità di materiale primario utilizzato, effettuando "Up-Cycling" e quindi, invece che relegare la lolla di riso ad un uso limitato o al suo smaltimento, viene sfruttata in modo innovativo, integrandola come bio-filler. Gli obiettivi principali sono stati la progettazione e la caratterizzazione di questi materiali biodegradabili in campo cosmetico.

I risultati ottenuti hanno rivelato che la materia prima di PLA, derivata da bottiglie precedentemente fuse, subendo una seconda fusione, non ha mantenuto le originali proprietà meccaniche proprie della bottiglia, perdendo quasi completamente il comportamento plastico. Inoltre, l'arricchimento con la lolla di riso ha, sì, diminuito la quantità di PLA utilizzato per la fusione, decretando un risparmio, ma ha causato un ulteriore peggioramento delle proprietà meccaniche, in quanto si è manifestata, post fusione, una separazione di fase tra le particelle di lolla di riso e il PLA. Questo è ancor più visibile aumentando la quantità di lolla di riso, come si vede nel campione di PLA con lolla in rapporto 50:50, appartenente alla seconda generazione, in cui si manifesta anche affioramento della lolla sulle superfici del campione, a indicare che la quantità di PLA non è sufficiente a incorporare tutte le particelle di lolla di riso. Si aggiunge anche che, una volta pressate, le particelle di lolla rilasciano gas che forma bolle che vengono intrappolate nella matrice, fornendo ulteriori punti fragili. È grazie anche agli spazi vuoti causati dalle bolle che è stato possibile evidenziare, post studi di stabilità, che vi è una permeazione di liquidi attraverso i campioni di PLA arricchiti con lolla. Sono stati forniti anche

scatti al microscopio per evidenziare la presenza di acqua all'interno degli spazi vuoti nella matrice.

Tuttavia, il confronto operato tra la prima e la seconda generazione, ha messo in luce i miglioramenti che sono stati effettuati, a livello laboratoriale, soprattutto nella progettazione. La fusione tra il primo e il secondo procedimento ha sottolineato un guadagno in fattore di tempo e in materiale non sprecato decisamente importante. Il blocco di analisi di caratterizzazione, invece, fornisce uno storico di partenza su cui si possono basare futuri studi analoghi.

Difatti, questi risultati sottolineano l'importanza di ulteriori ricerche e sviluppi in questo campo in continua evoluzione, nonché la complessità della progettazione di materiali biodegradabili per packaging che soddisfino i requisiti specifici dell'industria cosmetica. Sebbene questa ricerca abbia portato a risultati che possano essere considerati insoddisfacenti, rappresenta comunque un contributo significativo alla comprensione delle sfide legate al packaging sostenibile nel settore cosmetico.

Bibliografia

1. **Ventura, Ilaria.** *Cos'è il packaging.* Palermo : Carocci, 2014.
2. *The packaging as an important part of the cosmetics.* **Jaśniewski, Piotr e Jakubowska, Kinga.** 97-111, Zelów, Poland : Biotechnol Food Science, 2018, Vol. 82.
3. **Sommavilla, Andrea.** "Packaging" in *Manuale del Cosmetologo.* s.l. : Tecniche Nuove, 2022. p. 1041-1094. Vol. III.
4. **D'Agostinis, Giuseppe.** *Le Formule Cosmetiche.* seconda edizione. s.l. : Tecniche Nuove, 2015. p. 423 - 482.
5. *Packaging Evaluation Approach to Improve Cosmetic Product Safety.* **Briascio, Benedetta, et al.** Pavia : MDPI and ACS Style, 2016.
6. **Villena, Kayla.** Euromonitor International. *Euromonitor International.* [Online] 3 agosto 2021. [Riportato: 14 marzo 2023.] <https://www.euromonitor.com/article/spectrum-of-sustainability-from-environmental-impact-to-social-purpose-in-beauty-and-personal-care>.
7. *Production, use, and fate of all plastics ever made.* **Geyer, Roland, Jambeck, Jenna R. e Law, Kara Lavander.** 7, s.l. : Journal of Cleaner Production, 2020, Vol. 3, p. 119689.
8. *Green cosmetics: perspectives and challenges in the context of green chemistry.* **Franca, Camilla Custodias Vila e Ueno, Helena Mariko.** Sao Paolo, Brazil : Desenvolvimento e meio ambiente, 2020, Vol. 53, p. 133-150.
9. *Global beauty industry trends in the XXI century.* **Łopaciuk, Aleksandra e ŁOBODA, Mirosław.** Poland : Make Learn, 9 - 13 luglio 2013, p. 19-21.
10. *Measure for Measure: Pack Performance versus Human Dexterity and Grip Strength.* **Bell, Alison, Walton, Karen e Yoxall, Alaster.** Wollongong, Australia : John Wiley & Sons, 2017, Packaging Technology Science, Vol. 30, p. 117–126.
11. *Production of bioplastic through food waste valorization.* **Tsang, Y.F., Kumar, V. e Samadar, P.** Republic of Korea; India; Hong Kong : Environment International, 2019.
12. *Cosmetic Packaging to Save the Environment: Future Perspectives.* **Cinelli, Patrizia, Coltelli, Maria Beatrice e Signori, Francesca.** Napoli; Pisa : Cosmetics, 2019.
13. **Subramanian, Muralisrinivasan Natamai.** *Polymer blends and composites.* Beverly, USA : John Wiley & Sons, 2017. p. 257-274. 978-1-118-47703-2.
14. **García, Maica e Florensa, Marc.** A more sustainable and circular packaging industry. *News Packaging.* 71, 2023.
15. *Sustainable Design Strategy of Cosmetic Packaging in China Based on Life Cycle Assessment.* **Ren, Zhongming, Zhang, Doudou e Gao, Zhu.** 13, Shanghai, Cina : Sustainability, 2022, MDPI, Vol. 14, p. 8155.

16. *Life cycle assessment of recyclable, reusable and dematerialised plastic cosmetic packages*. **Gatt, Isaac Jordan e Refalo, Paul**. Msida, Malta : IOP Publishing, 2021, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, p. 1196.
17. *Packaging plastic waste management in the cosmetic industry*. **Kumar, Sanjeet e Kawdia, Deand Priyanshi**. 3, Noida, India : Emerald Publishing Limited, 2022, Management of Environmental Quality: An International Journal, Vol. 34, p. 820-842.
18. *Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution?* **Moshood, Taofeeq D., Nawanir, Gusman e Mahmud, Fatimah**. Pahang, Malaysia : Elsevier B.V., 2022, Current Research in Green and Sustainable Chemistry , Vol. 5, p. 2666-0865.
19. **Tognetti, Michael**. The sustainable beauty E-Summit: Sustainability in packaging. *The Eco Well*. [Online] 29 Gennaio 2023. [Riportato: 07 Agosto 2023.] <https://www.theecowell.com/blog/sustainablebeautysummit2023recap>.
20. *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. **Shah, Aamer Ali, et al**. Islamabad, Pakistan : Elsevier Inc., 2008, Biotechnology Advances, Vol. 26, p. 246–265.
21. *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. **Song J. H., Murphy R. J., Narayan R. and Davies G. B. H.** 1526, USA : Royal Society, 2009, Philosophical Transactions of the royal society B, Vol. 364.
22. *Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review*. **Chen, Guo-Qiang e Patel, Martin K.** 112, Utrecht, Netherlands; Beijing 100084, China : ACS Publications, 2011, Chemical Reviews, Vol. 2012, p. 2082–2099.
23. *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies*. **Jamshidian, Majid, Therany, Elmira Arab e Imran, Muhammad**. 552-571, s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2010, Vol. Volume 9, Issue 5.
24. *Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics*. **Sudesh, Kumar e Iwata, Tadahisa**. 433–442, s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
25. *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*. **Nampoothiri, K. Madhavan, Nair, Nimisha Rajendran e John, Rojan Pappy**. India : Bioresource Technology, 2010, p. 8493–8501.
26. *Porous Biodegradable Polyesters, 3. Preparation of Porous Poly(ϵ -caprolactone) Films from Blends by Selective Enzymatic Removal of Poly(L-lactide)*. **Tsuji, Hideto e Ishizaka, Takeharu**. [a cura di] WILEY-VCH. s.l. : Macromolecular Bioscience , 2001, p. 59–65.
27. *Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives* . **Datta, Rathin, et al**. 221–231, Argonne, USA : FEMS Microbiology Reviews, 1995, Vol. 16.
28. *Effect of Plasticizer on Oxygen Permeability of cast Polylactic Acid (PLA) Films Determined using Dynamic Accumulation Method*. **Yuniarto, Kurniawan, et al**. s.l. : Materials Today - Polymer Testing - Elsevier Science, 2015.

29. *Transparent micro- and nanopatterned poly(lactic acid) for biomedical applications*. **Mills, Christopher A, et al.** 4, Barcelona, Spain : Journal of Biomedical Materials Research, 2006, Vol. 76, p. 781-787.
30. *An Overview of Polylactides as Packaging Materials*. **Auras, Rafael, Harte, Bruce e Selke, Susan.** Michigan; USA : Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2004.
31. *Crystallization behaviour of poly(l-lactide)*. **Miyata, Tadakazu e Masuko, Toru.** 22, Tokyo, Japan : Materialstoday, 1998, Vol. 39, p. 5515–5521.
32. *Production and applications of biobased packaging materials for the food industry*. **Weber, C. J., et al.** s.l. : Taylor & Francis, 2010.
33. *The impact of thermomechanical and chemical treatment of waste Brewers' spent grain and soil biodegradation of sustainable Mater-Bi-Based biocomposites*. **Hejna, Aleksander, Barczewski, Mateusz e Kosmela, Paulina.** 2022, Poland : Elsevier Ltd., 2022, WastevManagement, Vol. 154, p. 260–271.
34. *Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading*. **Yao, Fei, et al.** 2008, Baton Rouge, USA : Elsevier B.V, 2007, industrial crops and products, Vol. 28, p. 63 – 72.
35. *Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead*. **Lambert, Scott e Wagner, Martin.** 2017, Trondheim, Norway : The Royal Society of Chemistry, 2017, Chemicals Society Reviews, Vol. 46, p. 6855-6871.
36. *New poly(lactic acid) composites produced from coffee beverage wastes*. **Gama, Nuno, Ferreira, Artur e Evtuguin, Dmitry V.** 1, Portugal : Wiley Periodicals, 2022, Applied Polymer, Vol. 139, p. 51434.
37. *Properties and Environmental Assessment of Rice Husk*. **Kumar, Ravi, et al.** 04, Gorakhpur, India : s.n., 2015, International Journal for Scientific Research & Development, Vol. 3, p. 2321-0613.
38. *Optimization of tensile strength of PLA/clay/rice husk composites using Box-Behnken design*. **Yiga, Vianney Andrew, Lubwama, Michael e Pagel, Sinja.** s.l. : The Author(s), 2021, Biomass Conversion and Biorefinery, p. 2190-6823.
39. **LLC, NatureWorks.** Ingeo Biopolymer 7001D Technical Data Sheet. www.natureworksllc.com. [Online] 2012. https://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_7001D_bottles_pdf.pdf.
40. *Young's modulus of elasticity in student laboratories*. **Ficker, T.** 376, Brno, Czech Republic : Physics Education, 1999, Vol. 34, p. 376 - 382.
41. **Sviluppo, PCS.** ISO organizzazione internazionale per la normazione. <https://www.pcssviluppo.com/iso-organizzazione-internazionale-per-la-normazione/>. [Online] 2013. <https://www.pcssviluppo.com/iso-organizzazione-internazionale-per-la-normazione/>.

42. **EUROSTAT.** Eurostat. *ec.europa.eu/eurostat/*. [Online]
<https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/bookmark/a057fbc1-1ec0-4d5a-ad6b-1327ff4562cc?lang=en>.

43. *By-Products in the Malting and Brewing Industries. Re-Usage Possibilities.* **KARLOVIĆ, Andrea, JURIĆ, Anita, ĆORIĆ, Nevena, HABSCHIED, Kristina, KRSTANOVIĆ, Vinko and MASTANJEVIĆ, Krešimir.** 3, Osijek, Croatia : MDPI, 2020, Fermentation, Vol. 6, p. 82.

44. *Influence of Material Colour on mechanical proprieties of PLA materials in FDM technology.* **Pandzic, Adi, Hodzic, Damir e Milovanovic, Aleksa.** Zadar, Croatia : DAAAM International, 2019, 30TH DAAAM INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTELLIGENT MANUFACTURING AND AUTOMATION , Vol. 30, p. 23 - 26.