

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali polimerici da amidi fotoreticolati e rinforzati con micro fibrille cellulosiche



Relatori

Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni

Dott.ssa Sara Dalle Vacche

Prof.ssa Alessandra Vitale

Candidato

Alberto Toselli

Marzo 2019

Sommario

1	Introduzione	5
1.1	Premessa	5
1.2	Polimeri da biomasse	7
1.3	Amido	9
1.4	Modificazione e funzionalizzazione dell'amido.....	10
1.5	Le microfibrille di cellulosa	14
2	Materiali e Metodi.....	17
2.1	Materiali.....	17
2.2	Preparazione dei film di amido e cellulosa.....	18
2.3	Funzionalizzazione dell'amido con acido itaconico.....	19
2.4	Funzionalizzazione dell'amido con silani	21
2.5	Fotoreticolazione	21
2.6	Metodi di caratterizzazione dei film	22
3	Risultati e discussione.....	25
3.1	Film composti da amido e cellulosa e loro reticolazione	25
3.2	Film e compositi con amido funzionalizzato con acido itaconico e loro reticolazione 31	
3.3	Film e compositi con amido funzionalizzato con silano e loro reticolazione	41
4	Conclusioni	47
5	Bibliografia	49

1 Introduzione

1.1 Premessa

Al giorno d'oggi i materiali principalmente utilizzati per l'imballaggio alimentare sono vetro, metallo, carta, cartone e una grande varietà di polimeri plastici derivati dal petrolio. Quindi, a parte carta e cartone, si tratta di materie prime non rinnovabili destinate all'esaurimento.

Il consumo mondiale di materiali polimerici e relativi manufatti plastici stando ai dati del 2016, è intorno ai 300 milioni di tonnellate di cui solo 1,71 milioni di tonnellate (0,5%) derivano da fonti rinnovabili. Inoltre il 35-40% del peso totale di materiali polimerici viene convertito a manufatti plastici di breve vita che vanno a coprire il fabbisogno degli imballaggi per alimenti e per impieghi non alimentari, inclusa la produzione di oggetti monouso sia in forma flessibile, semiflessibile e rigida (1). Ciò porta a un accumulo di materiali non degradabili e difficilmente riciclabili con evidenti problemi di inquinamento ambientale. Questi assumono ancora proporzioni rilevanti con numerosi problemi nel contesto dello smaltimento, nonostante alcuni passi avanti nell'ultimo decennio riguardanti la produzione degli imballaggi. Nella cultura europea, il discorso dello sviluppo sostenibile e del corretto smaltimento dei rifiuti sta divenendo un argomento a cui, sia le istituzioni, sia il consumatore medio prestano sempre più attenzione. Inoltre si pone il problema dell'esaurimento delle fonti fossili e anche la pressione dei consumatori, sempre più sensibili ai temi ambientali. Tutto ciò sollecita le aziende alla produzione di imballaggi derivanti da fonti naturali come alternativa a prodotti derivanti da fonti non rinnovabili. Si è focalizzata l'attenzione su possibili risorse agricole, forestali e animali per reperire materie prime alternative. C'è quindi un incremento della richiesta di materiali e prodotti derivanti da biomasse proprio per evitare che la situazione di inquinamento ambientale divenga inaccettabile (2).

Gli imballaggi "bio-based" sono definiti come imballaggi composti da materie prime provenienti da fonti agricole, come ad esempio l'amido e i monomeri bioderivati, a impatto zero sulle emissioni di CO₂ nel loro ciclo di vita.

Attualmente il mercato più promettente per questa tipologia di prodotti è quello dell'imballaggio alimentare (food packaging), con precise richieste in termini di performance e costi. Esso è regolato in Europa dalla "Direttiva sugli imballaggi e rifiuti di imballaggio" (94/62/EEC) che regola la gestione dei rifiuti, il compostaggio e il recupero dell'energia tramite incenerimento e da una seconda direttiva "Materiali e oggetti di plastica destinati a divenire in contatto con gli alimenti" (90/128/EEC) con successive modifiche, che definisce gli standard per la produzione e l'uso degli imballaggi e l'etichettatura di questi e elenca i monomeri, additivi, ecc che possono essere usati nella produzione di imballaggi alimentari(3). Lo scopo principale del packaging, ed in particolare quello del food packaging, sempre più presente nella vita di tutti i giorni, è quello di mantenere la qualità e l'integrità del prodotto confezionato seppur sottoposto a condizioni avverse, quali l'esposizione a umidità, ossigeno, polveri e particolato, luce del sole e irraggiamento UV (4).

In questo contesto, si inserisce il progetto europeo "ComBIOsites"¹, che mira a sviluppare un materiale composito riciclabile, ottenuto da fonti rinnovabili con proprietà barriera ai gas, che possa poi essere applicato in ambito industriale ad esempio per l'imballaggio.

Il film è composto da due componenti: il primo, la matrice che si origina per polimerizzazione fotoiniziata deve possedere dei gruppi funzionali e molecole che possano essere foto reticolabili attraverso l'irraggiamento con una fonte luminosa di opportuna lunghezza d'onda. La reticolazione deve essere reversibile tramite irraggiamento con una fonte luminosa a una

¹ ComBIOsites has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska – Curie grant agreement No789454

diversa lunghezza d'onda per permettere una più facile degradazione e smaltimento. La seconda parte fondamentale, oltre alla matrice, sono le fibre che agiranno come rinforzo, e sono state scelte le microfibrille di cellulosa (MFC) caratterizzate da buone proprietà barriera verso l'ossigeno, ma sensibili all'umidità, motivo per cui la matrice dovrà possedere una buona resistenza al vapor d'acqua.

Una visione d'insieme del progetto è riassunta nello schema di Figura 1.1:

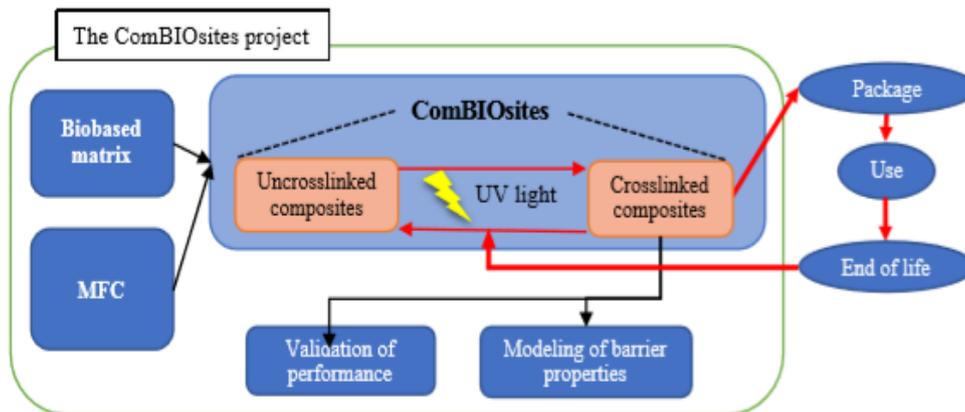


Figura 1.1 Schema progetto ComBIOsites

Nell'ambito di ComBIOsites, il lavoro di tesi qui presentato ha come obiettivo la preparazione di una matrice polimerica partendo dall'amido, e l'utilizzo di un rinforzo di microfibrille di cellulosa. L'amido sarà opportunamente modificato perché con una radiazione UV si induca una reticolazione. I materiali saranno caratterizzati attraverso analisi chimica e test meccanici per verificare delle variazioni di struttura e di resistenza meccanica prima e dopo l'irraggiamento.

Il lavoro svolto è articolato in quattro sezioni: la prima introduttiva analizza le caratteristiche dei polimeri ottenuti da biomasse, in particolare l'amido e le microfibrille di cellulosa, la modificazione dell'amido e la reticolazione UV indotta sui campioni, la seconda parte si concentra sui materiali, sugli strumenti e metodi utilizzati, la terza sezione vengono presentati e discussi i risultati ottenuti, nella quarta ed ultima saranno riportate le conclusioni.

1.2 Polimeri da biomasse

I polimeri derivanti da fonti rinnovabili possono essere divisi in tre grandi categorie, schematizzate in Figura 1.2, in base alla loro origine e produzione; ve ne sono infatti di origine naturale, derivanti da sintesi chimica e da microorganismi (5).

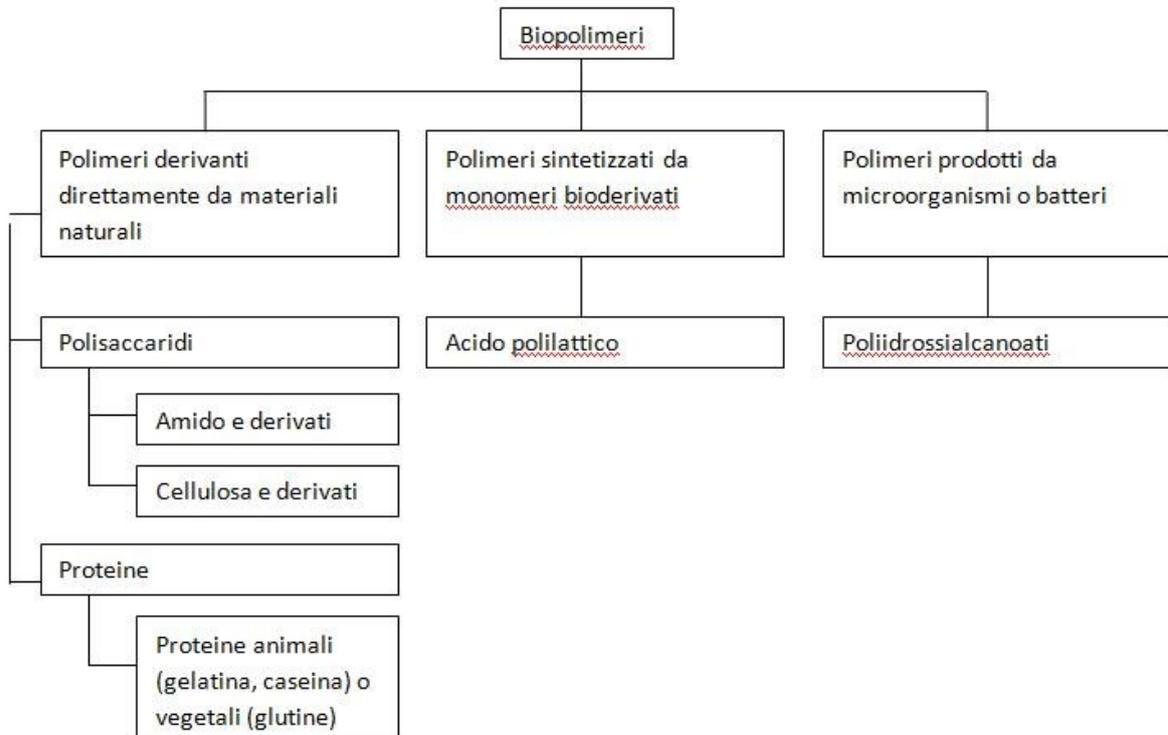


Figura 1.2 Classificazione schematica dei biopolimeri (tratto da Johansson et al. (2012) "Review: Packaging Materials" Bioresources 7(2) pag.2516)

I polimeri più facilmente reperibili sono quelli che ricadono nella prima categoria, quelli di origine naturale, estratti da piante e animali. Esempi ne sono la cellulosa e l'amido, ma anche le proteine animali e vegetali. La cellulosa e l'amido, trattati successivamente in modo più approfondito, sono per natura idrofilici e talvolta cristallini, caratteristiche che spesso portano a problemi di processabilità e performance. Tra le proteine, che presentano caratteristiche di idrofobicità, si ricorda l'utilizzo del sorgo nella produzione di film con ottime proprietà barriera nei confronti del vapor d'acqua, superiori, per esempio, a quelle manifestate dalle proteine derivanti dal siero del latte, anche esse usate nella produzione di film per imballaggi (6).

La seconda categoria è quella dei polimeri prodotti dalla sintesi chimica di monomeri bioderivati rinnovabili (come l'acido polilattico che deriva dal destrosio). In particolare proprio l'acido polilattico o PLA, certificato come sicuro dalla US Food and Drug Administration per l'applicazione in confezionamenti alimentari, grazie alle caratteristiche di essere inodore, incolore, rigido, biocompatibile, a bassa tossicità e resistente all'acqua, sta riscontrando un ampio uso in sostituzione di imballaggi prodotti con plastiche convenzionali. Il suo campo di applicazione è principalmente quello di alimenti confezionati con brevi periodi di conservazione (ad es. yogurt, frutta e verdura), stoviglie usa e getta, ma anche nel settore farmaceutico e in campo biomedico (7).

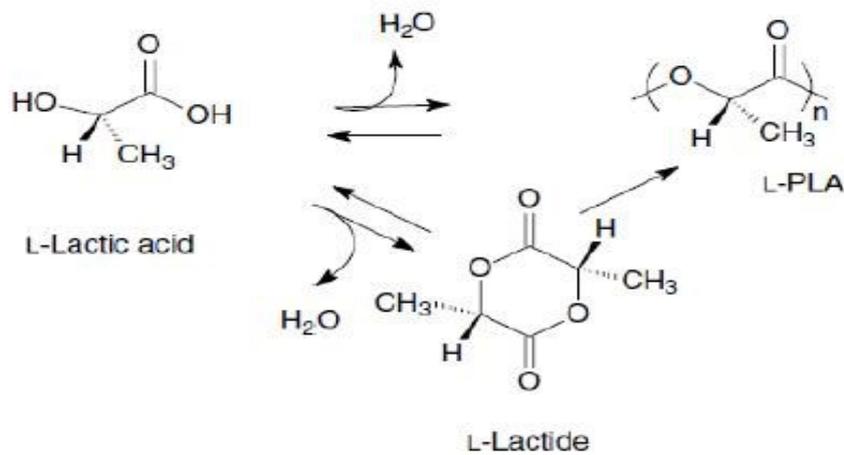


Figura 1.3 Formazione del PLA dall'acido lattico (14)

Il PLA viene ottenuto dalla polimerizzazione di una miscela di due isomeri ottici ottenuti dal dimero dell'acido lattico (Figura 1.3). Questo biopolimero può essere processato su apparecchiature standard con poche modifiche tecniche, ma le proprietà uniche del materiale devono essere prese in considerazione al fine di ottimizzare la resa di produzione del PLA in parti stampate, film e fibre (7). Infatti uno degli inconvenienti dell'elaborazione del PLA allo stato fuso è la sua degradazione termica, che condiziona la sua temperatura di processo e il tempo di permanenza nell'estrusore. Infatti sopra i 200 °C il biopolimero può degradare attraverso reazioni di cis-eliminazione e reazioni radicaliche con formazione di CO e CO₂, acetaldeide e metilchetone. La degradazione termica può portare a una reazione di scambio intramolecolare, un meccanismo "backbiting" che coinvolge un -OH terminale (8). Sebbene l'acetaldeide sia considerata non tossica e sia naturalmente presente in molti alimenti, nel cibo può dare origine a sapori spiacevoli che impatteranno sulle proprietà organolettiche e sul giudizio da parte del consumatore (9).

La terza e ultima categoria riguarda i polimeri prodotti da microorganismi e batteri, categoria che include per esempio i poliidrossialcanoati (PHA). Tra i poliidrossialcanoati i più utilizzati commercialmente sono i poliidrossibutirati (PHB) e il copolimero dell'idrossibutirato e idrossivalerato (PHBV) (Figura 1.4) che manifestano un elevato grado di cristallinità, un comportamento idrofobico, ed infine hanno un'alta resistenza ai solventi organici.

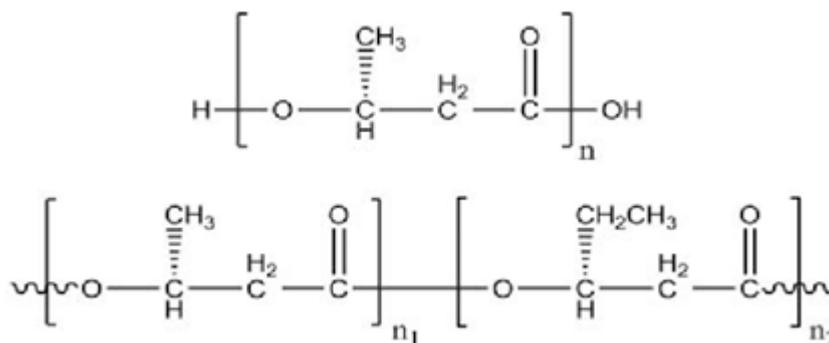


Figura 1.4 Esempi di poliidrossialcanoati PHB e PHBV (41)

La vera differenza tra i PHA e il PLA sta nell'atomo di idrogeno labile in prossimità dell'estere del gruppo carbonile ($C=O$). Questo idrogeno labile non è presente nella struttura del PLA, e il risultato è che i PHA sono meno stabili termicamente rispetto al PLA.

A 175 °C si inizia ad avere una termodegradazione, ma grazie ad alcuni additivi si può aumentare la stabilità termica. Ad esempio, con l'aggiunta dell'1% in peso di gomma butadiene acrilonitrile terminata con un gruppo carbossile (CTBN) o polivinilpirrolidone (PVP) nei PHB è stata riscontrata una variazione nella velocità di cristallizzazione, della cristallinità, della temperatura di fusione e stabilità termica. La cinetica di degradazione del PHB è stata modificata a causa degli effetti di impedimento sterico del PVP aggiunto (10).

In generale quindi, i biopolimeri presentano proprietà meccaniche e proprietà barriera relativamente basse come per esempio alta fragilità, bassa resistenza al calore, alta permeabilità al gas e al vapore d'acqua, che attualmente limitano il loro impiego su scala industriale (11).

Per risolvere in parte queste problematiche, il mercato si sta orientando verso l'uso di nanocompositi, che mostrano un incremento delle proprietà barriera, una migliore resistenza meccanica e al calore rispetto ai biopolimeri di partenza, permettendo di resistere meglio agli stress derivanti dal trasporto e dallo stoccaggio. Un esempio classico è l'uso delle nanocariche di argilla (per esempio montmorillonite) per migliorare resistenza meccanica e termica nella poliammide 6,6 (12). Un altro esempio nel campo dei biopolimeri è il composito con PLA e montmorillonite con l'utilizzo del caprolattone come agente compatibilizzante, ottenendo un materiale con migliori proprietà barriera alla CO_2 e modulo elastico rispetto al PLA vergine (13). Oltre all'argilla, la nanocellulosa sta avendo ampio utilizzo come agente di rinforzo nelle matrici polimeriche, e ha avuto buoni riscontri con alcuni biopolimeri come il PLA o i poliidrossialcanoati, seppur con alcuni problemi in termini di dispersione e compatibilità fisico-chimica (14).

1.3 Amido

L'amido è uno dei prodotti agricoli più importanti per l'uomo e l'economia agricola. La produzione annua di amido ottenuto da cereali è intorno alle 2 miliardi di tonnellate. Inoltre, ad ulteriore conferma della sua importanza, nei paesi sviluppati l'amido rappresenta il 35% dell'introito calorico giornaliero nella dieta umana, e si arriva fino all'80% del totale nel caso di paesi meno sviluppati.

Generalmente è utilizzato nella sua forma nativa, come lo si può trovare nei chicchi dei cereali o nelle patate, ma sta aumentando il suo utilizzo in alimenti come prodotti di pasticceria, gelati e snack. Oltre a queste due categorie l'amido è fondamentale per la produzione di prodotti quali maltodestrine e sciroppi di glucosio. Queste due categorie possono essere valutate attraverso il DE (Destrosio Equivalente), una misura del grado di idrolisi dei carboidrati sulla base della lunghezza delle catene polimeriche di cui sono composti, in rapporto al valore di riferimento del glucosio. A livello industriale, all'amido vengono aggiunti degli enzimi che scindono le catene dando origine a oligosaccaridi (maltosio, destrine) o singole unità di glucosio. Un valore pari a 100 equivale a una soluzione di glucosio puro, 50 a una soluzione di maltosio, le malto destrine hanno spesso valori intorno a 5-6 (15). Uscendo dal campo alimentare, l'amido lo si può trovare presente nell'industria farmaceutica come eccipiente, per la realizzazione di cosmetici, adesivi, detergenti e nell'industria cartiera (16).

Essendo una miscela di polisaccaridi, l'amido si differenzia dagli zuccheri per avere un minor grado di cristallinità, minore solubilità in acqua e non avere un sapore dolce. È una miscela polimerica di due tipi di α -glucani, l'amilosio e l'amilopectina (Figura 1.5) e la loro percentuale relativa all'interno dei granuli di amido varia a seconda dell'origine botanica. Le

catene dell'amido possono essere rappresentate come $(C_6H_{10}O_5)_n$ dove n è variabile a seconda della distribuzione dei due α -glucani presenti (17).

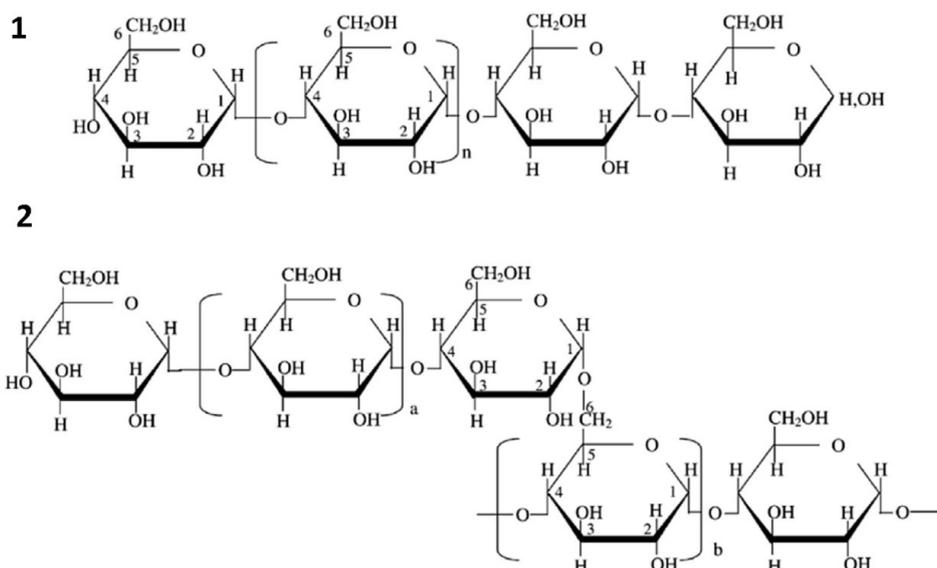


Figura 1.5 1-Struttura dell'amilosio e 2- struttura dell'amilopectina (18)

La produzione di amido a partire dalla farina richiede la separazione dell'amido in forma granulare dal glutine (la parte proteica della farina) e da altre sostanze presenti in quantità minori. Il processo viene effettuato in ambiente acquoso e fondamentalmente consiste nell'effettuare un lavaggio della farina con l'acqua, separando il complesso del glutine e raffinando successivamente le sospensioni di amido mediante centrifughe e tecniche di lavaggio per allontanare prodotti secondari come le proteine idrosolubili, i carboidrati, i minerali.

L'amido nativo è abbondante e economico, ma presenta delle limitazioni nelle sue proprietà che lo rendono inadeguato in numerosi processi industriali. Infatti quando l'amido viene usato come agente addensante o gelificante, la presenza di sforzi di taglio, variazioni di temperatura, pH, presenza di altre sostanze possono causare instabilità dei granuli e delle molecole alterando per esempio la viscosità o la consistenza. Si possono superare questi problemi con la preparazione di amidi modificati (10).

1.4 Modificazione e funzionalizzazione dell'amido

Sono svariate le caratteristiche richieste agli amidi a seconda della loro applicazione, ed è necessario ampliare la gamma dei derivati dell'amido attraverso la sua modifica per andare incontro alle differenti esigenze. Ovviamente eventuali nuovi amidi modificati saranno sottoposti alle attuali normative in campo di tutela della salute del consumatore anche a causa della percezione negativa riguardante l'utilizzo di additivi chimici nell'amido dedicato a applicazioni alimentari, sempre più spesso si cerca di focalizzarsi sulle modificazioni genetiche a livello botanico e sulle modificazioni fisiche (10). Tuttavia nessuna di queste due vie può sopperire del tutto all'uso di modificazioni chimiche sul granulo di amido, ed è necessaria quindi, una sinergia tra questi tre metodi di trasformazione.

Numerosi sono stati gli esperimenti volti a una modificazione della struttura, come nel caso dell'aggiunta di gruppi fosfato, brevettato da Kerr and Cleveland (18), che permette di avere

una migliore resistenza agli acidi oppure con l'inserimento di gruppi acetato descritto da Takahashi et al. (19), che migliora le proprietà dei granuli in caso di congelamento-scongelo(20).

Durante la modificazione dell'amido vi sono alcuni fattori da considerare che caratterizzano il sistema di reazione e si possono dividere in intrinseci o estrinseci, ovvero dipendenti dall'amido stesso oppure sono dovuti alle condizioni imposte dal sistema di reazione. Tra i fattori intrinseci si possono annoverare il rapporto tra amilosio e amilopectina, la presenza di eventuali impurità, la granulometria, la struttura della superficie o l'architettura dei granuli (che dipende anche dalla specie botanica da cui deriva l'amido). Tra quelli estrinseci invece vi sono il tipo di reagente, il pH, il tempo e la temperatura di reazione; tra questi il pH è quello che ha un maggior impatto, poiché per la maggior parte delle modificazioni chimiche, l'amido funge da nucleofilo, e serve almeno un certo grado di ionizzazione del gruppo idrossile dell'amido con formazione di un anione alcossido per rendere l'amido capace di reagire. In generale quindi un aumento di pH da risultati in termini di una più alta efficienza della reazione, poiché permette un maggiore rigonfiamento dei granuli a causa di repulsioni elettrostatiche tra i gruppi idrossili ionizzati, massimizzando l'accessibilità ai siti all'interno della molecola (20).

Alcuni esempi di modificazioni e funzionalizzazione degli amidi sono:

- *Pregelatinizzazione*: è una tecnica di modificazione fisica in cui viene utilizzata una quantità di calore sufficiente a portare l'amido vicino alla temperatura di gelatinizzazione (tra i 50°C e 70°C a seconda della specie) seguita da una veloce disidratazione e macinazione. L'obiettivo è quello di ottenere un amido facilmente solubile in acqua fredda e con capacità di fungere da agente addensante in campo alimentare. In ambito industriale la pregelatinizzazione si ottiene di solito attraverso degli essiccatori a tamburo, la soluzione in entrata tipicamente possiede il 30% in peso di amido e la temperatura di esercizio si attesta intorno ai 70°C per ottimizzare le caratteristiche reologiche della soluzione (20).

- *Conversione*: viene definita conversione la depolimerizzazione ovvero un abbassamento della massa molecolare; e da qui deriva il termine amido convertito. Ci sono tre processi base per ottenere una conversione e sono: utilizzando degli acidi, usando un ossidante in un sistema alcalino, e applicando calore. Ad esempio per ottenere il prodotto finale convertito, nel caso di utilizzo degli acidi, un acido viene aggiunto in una sospensione di granuli di amido posta in agitazione, portata a una temperatura appena al di sotto della temperatura di gelatinizzazione (tipicamente 40–60°C). Quando il grado di conversione voluto è raggiunto, la sospensione è neutralizzata e l'amido viene raccolto attraverso una centrifugazione, oppure tramite filtrazione, ed essiccato (21).

- *Sostituzione*: l'amido viene modificato con l'inserimento di gruppi funzionali. Attraverso la conversione dei gruppi idrossili dell'amido in esteri o eteri, si ottengono delle soluzioni simili ad un gel, che risultano meno inclini ad andare incontro a una retrogradazione (la retrogradazione consiste nella tendenza dell'amido di riacquisire la propria struttura originaria). Gli amidi più diffusi di questa classe sono quelli acetati, fosfati e succinati. Per ottenere queste modificazioni gli si usano acidi approvati per uso alimentare (21).

In linea generale, per fare avvenire una acetilazione, succinazione, oppure modificazioni con acidi dicarbossilici, il processo seguito è molto simile: si fa reagire l'acido (generalmente sotto forma di anidride) con l'amido con proporzioni che variano da 12,5% in peso rispetto all'amido per reazioni con l'anidride acetica, fino al 50% in peso per l'anidride succinica (motivo per cui è poco usato in campo industriale a causa degli elevati volumi da utilizzare), si riscalda a temperature che variano in un intervallo da 80 a 115 °C per tempi che vanno da

30 minuti fino a 24 h utilizzando l'idrossido di sodio come catalizzatore della reazione. Il pH viene mantenuto intorno a 9-12: il pH alcalino converte alcuni gruppi idrossili in ioni alcossido attraverso dei meccanismi di sostituzione nucleofila. Nel caso in cui si voglia riottenere un amido in forma granulare, al termine della reazione conviene operare a temperature al di sotto di quella di gelatinizzazione dove avviene la rottura della catene ordinate e cristalline (21). Nel caso in cui vengano utilizzati degli acidi dicarbossilici è anche possibile ottenere una reticolazione dell'amido, come ad esempio evidenziato in recenti studi di Soto et al. (22) (23). Essi propongono la funzionalizzazione dell'amido con l'acido itaconico che da luogo, in base alle condizioni di reazione utilizzate, alla formazione di semiesteri o esteri. In questo progetto si sfrutterà questo studio al fine di introdurre nella molecola di amido l'acido itaconico mediante una condensazione dei gruppi OH dell'amido con gli OH dell' gruppo carbossilico dell'acido itaconico.

Un brevetto del 1984 (24) inoltre propone la modificazione dell'amido con silani , in ambiente basico. Anche questo approccio sarà investigato in questo lavoro di tesi, per funzionalizzare l'amido con un silano che presenta dei gruppi metacrilici.

Nella Tabella 1.1 sono riportate le caratteristiche generali e le applicazioni degli amidi modificati.

Tabella 1.1 Elenco delle proprietà di alcuni tipi di modificazione degli amidi (adattato da “Starch in Food” (16))

Tipo di modificazione	Vantaggi	Svantaggi	Applicazioni
Acetilazione	Retrogradazione ritardata Decremento della temperatura di gelatinizzazione	Instabilità a sforzi di taglio ad alte temperature	Industria alimentare ; Applicazioni alternative: coatings, imballaggi, filtri per sigarette
Succinilazione	Solubilità in acqua fredda Possibilità di avere film sottili con buone proprietà meccaniche Retrogradazione ritardata Stabilità durante lo scongelamento Alta viscosità	Instabilità a sforzi di taglio ad alte temperature	Agenti addensanti nelle zuppe,snacks e prodotti congelati
Anidride octenilsuccinica (OSA)	Decremento della temperatura di gelatinizzazione Stabilizzante di emulsioni acqua olio		Stabilizzanti nelle bevande Permettono di incapsulare aromi che possono essere rilasciati in alcuni alimenti
Modificazione con acidi dicarbossilici (per esempio l'acido adipico)	Alti valori di viscosità Stabilità ad alte temperature del precipitato di amido	Bassa solubilità	Agente addensante
Esteri Maleati	Non sono tossici Biocompatibili Bassi costi di produzione	Promuovono reazioni di idrolisi	Utilizzati come carrier in ambito farmaceutico

- *Reticolazione*: il cross linking è utilizzato per promuovere la resistenza meccanica, la resistenza in ambiente acido oppure ad alta temperatura. Bassi livelli di reticolazione di solito stabilizzano la struttura del granulo e permettono all'amido di raggiungere un elevato rigonfiamento durante il riscaldamento e in presenza di un mezzo acquoso rispetto all'amido nativo. Alti livelli di reticolazione, viceversa, producono una più elevata resistenza ad alti pH e agli sforzi di taglio (21). Per reticolare l'amido si utilizzano reagenti che formano reticoli ionici, ad esempio usando reagenti come: il tripolifosfato di sodio, trimetafosfato di sodio, ma anche urea e acidi dicarbossilici.

Recentemente, sono state sperimentate le radiazioni come mezzo attraverso cui ottenere una reticolazione, fornendo un'alternativa a basso costo e ridotto impatto ambientale. Queste tecniche comprendono le radiazioni gamma oppure l'impiego di fasci elettronici (25). Una ulteriore alternativa riguarda l'impiego delle radiazioni UV. Lavori di letteratura (26)(27)

riportano che la reticolazione avviene dopo molte ore di irraggiamento e contestualmente si verificano reazioni di degradazione.

La reazione innescata dai raggi UV può avvenire più velocemente se coadiuvata da un fotoiniziatore. Il processo può essere descritto con questi passaggi: il fotoiniziatore assorbe la luce e viene trasformato in un intermedio reattivo. Questo intermedio reagisce successivamente con un monomero per dare origine a uno ione o a un monomero radicale. La reazione prosegue con l'aggiunta successiva di altri monomeri (7). Vi sono due principali tipologie di polimerizzazione a catena, quella ionica (cationica o anionica) e quella radicalica. Il processo maggiormente utilizzato per la reticolazione UV è quello di polimerizzazione radicalica, a seguito di una maggiore reattività: tutti i monomeri che presentano un doppio legame sono in grado di polimerizzare, tuttavia la presenza di ossigeno inibisce i radicali, motivo per cui si opera in atmosfera inerte con l'utilizzo di azoto. La reazione cationica invece, è più selettiva e limitata a monomeri elettron donatori (28).

Per gli amidi il benzoato di sodio è uno dei fotoiniziatori più utilizzati, poiché facilmente disperdibile in essi. In uno studio di Delville et al. (29) dove viene aggiunto questo fotoiniziatore all'amido, è stato rilevato un incremento nel modulo di Young, che cresce da circa 0,16 GPa a 0,36 GPa (29).

1.5 Le microfibrille di cellulosa

Le fibre vegetali sono composte principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina. La cellulosa, da cui derivano le proprietà meccaniche della fibra naturale, è suddivisa in fibrille costituite da fasci di catene parallele racchiuse dagli altri due componenti principali, la emicellulosa e lignina che agiscono da matrice cementante per i fasci di cellulosa. Le pareti cellulari sono costituite da strati successivi di microfibrille di cellulosa come mostrato in Figura 1.6 (30).

Chimicamente la cellulosa è un polimero lineare composto da unità di β -(1 \rightarrow 4)D-glucopiranosio, ossia un polimero in cui le unità di glucosio sono legate da un legame glicosidico tra il sito 1 di un'unità e il sito 4 dell'unità successiva (31).

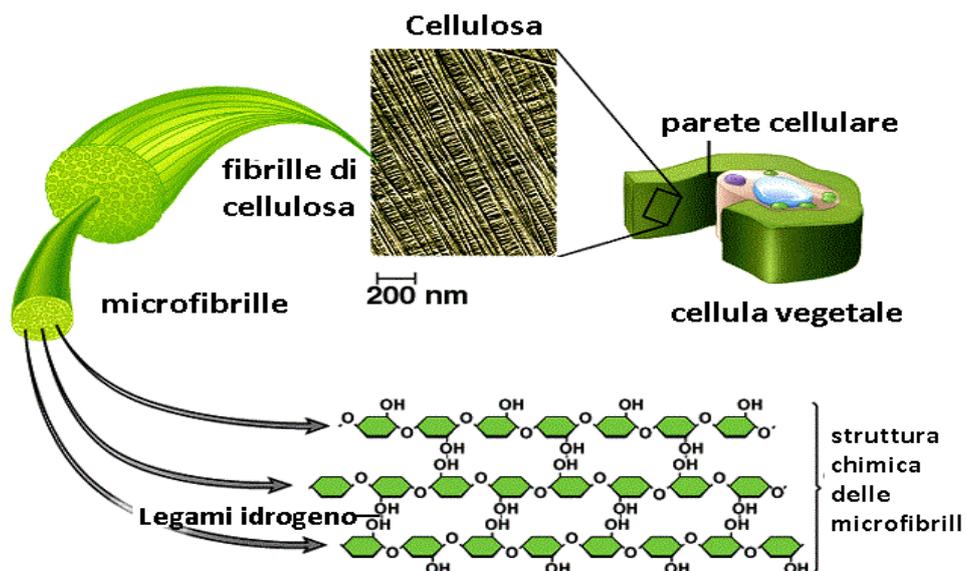


Figura 1.6 Ingrandimento della struttura della cellulosa (Adattato da Chemistry and Chemical Technology (45))

La nanocellulosa si può suddividere in due classi: i nanocristalli di cellulosa (CNC) e le microfibrille di cellulosa (MFC). Per ottenere i nanocristalli di cellulosa si può operare utilizzando degli acidi (tipicamente acido solforico o acido cloridrico), che permettono una degradazione selettiva delle regioni disordinate e noncristalline della cellulosa, e i cristalli rimanenti sono dell'ordine del nanometro, tra i 2 e i 30 nanometri (32). Invece, le microfibrille di cellulosa hanno dimensioni del diametro nell'ordine del nanometro e lunghezze nell'ordine del micrometro. Sono state studiate per la prima volta alla fine degli anni '70 e sin da subito hanno mostrato caratteristiche molto differenti dalla cellulosa classica. Nel 1983 inizia la ricerca su larga scala su questo nuovo materiale ed è possibile valutare una crescita esponenziale fino ai giorni d'oggi. Sono stati sviluppati vari tipi di MFC, modificate e non modificate; le MFC non modificate vengono prodotte utilizzando un trattamento meccanico, eventualmente combinato con pretrattamento enzimatico e lasciando quindi invariati i gruppi ossidrilici su di esse. Quelle chimicamente modificate presentano gruppi carbossilici o gruppi carbossimetilici per favorire l'interazione con una matrice polare, oppure gruppi idrofobici per aumentare la compatibilità con i sistemi idrofobici (33).

Una sospensione di MFC si presenta come una rete tridimensionale di fibrille lunghe e sottili, molto resistente allo scorrimento, fornendo così un'alta viscosità. Tuttavia, quando si inizia a miscelare la sospensione applicando uno sforzo su di essa, il network tridimensionale si rompe e le fibre iniziano a fluire in piccoli aggregati come si nota in Figura 1.7. Quando si aumenta la velocità di miscelazione, questi aggregati si orientano in direzione del flusso facilitando lo scorrimento, esibendo un comportamento shear-thinning. Quando lo sforzo viene rimosso, la rete di fibrille si aggrega nuovamente e la sospensione riacquista la sua viscosità. Questo avviene velocemente, e la viscosità torna al valore originale o vicino a questo (33).

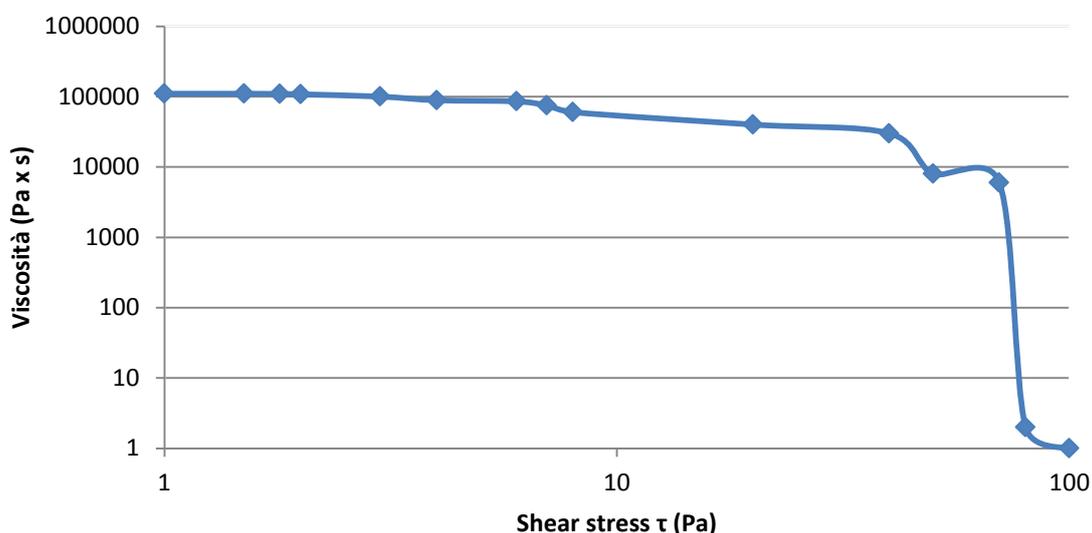


Figura 1.7 Andamento della viscosità di una soluzione all'1,4% di MFC in funzione dello sforzo di taglio. (Dati tratti da Borregaard (33))

I film di MFC presentano ottime proprietà barriera nei confronti dell'ossigeno paragonabili a molte pellicole polimeriche sintetiche. Si ritiene che le buone proprietà di barriera all'ossigeno

siano correlate alla struttura cristallina di MFC e alla capacità delle microfibrille di formare una densa rete di legami idrogeno. Di contro la barriera al vapor d'acqua delle microfibrille non è altrettanto buona che per le altre pellicole polimeriche per l'elevata affinità con l'acqua, ma può comunque essere migliorato attraverso funzionalizzazioni (33). Un'ulteriore soluzione è la fabbricazione di materiali compositi in cui la matrice polimerica contribuisca a diminuire la permeabilità. Un aspetto importante che è necessario valutare in ottica di ottenere risultati soddisfacenti è la dispersione omogenea delle MFC nella matrice polimerica. Infatti per poter utilizzare e sfruttare appieno l'alta superficie specifica è importante che vengano incorporate correttamente dalla matrice che le circonda. Le microfibrille hanno un'alta affinità tra di loro a causa di legami idrogeno che si creano tra gli ossidrili e sono necessari elevati sforzi di taglio per poterle separare in tempi brevi.

2 Materiali e Metodi

2.1 Materiali

In questo lavoro si è utilizzato un amido parzialmente idrolizzato, ovvero una maltodestrina in polvere con DE=6 (Agrana, Tulln, Austria).

Le microfibrille di cellulosa (MFC), fornite da Borregard Exilva 01-V, con una concentrazione del 10%wt in acqua, si presentano come un gel molto viscoso.

Per modificare l'amido sono stati utilizzati: acido itaconico (Merck KGaA, Darmstadt, Germania), un acido dicarbossilico alifatico insaturo, derivato dall'acido succinico per sostituzione di due atomi di idrogeno e un gruppo $-CH_2$ con un radicale etilenico $=CH_2$ e chiamato anche per questo acido metilensuccinico; 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane (MEMO) (Dynasylan, Essen, Germania), è in forma liquida, incolore.

Come foto iniziatore si è usato il Darocur 1173, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, che si presenta in forma liquida, con una viscosità a 20°C di 25 mPa*s. Agisce con un meccanismo di tipo Norrish I, quindi grazie alla radiazione UV si ottiene una scissione omolitica tra il carbonio carbonilico e quello in posizione α con formazione di un singoletto e un tripletto. Al termine della reazione si ottiene un radicale carbonilico e uno alchilico che permettono l'inizio della polimerizzazione a catena (37).

Sono stati infine utilizzati etanolo 99,8%, (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri) utilizzato per la precipitazione dell'amido funzionalizzato e idrossido di sodio in granuli, >98%, (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri) usato in fase di dispersione dell'amido; sono state preparate soluzioni 0,05M e 0,01M sciogliendo in acqua distillata l'NaOH solido.

Le strutture chimiche dei materiali utilizzati per produrre i film sono riportati in Figura 2.1.

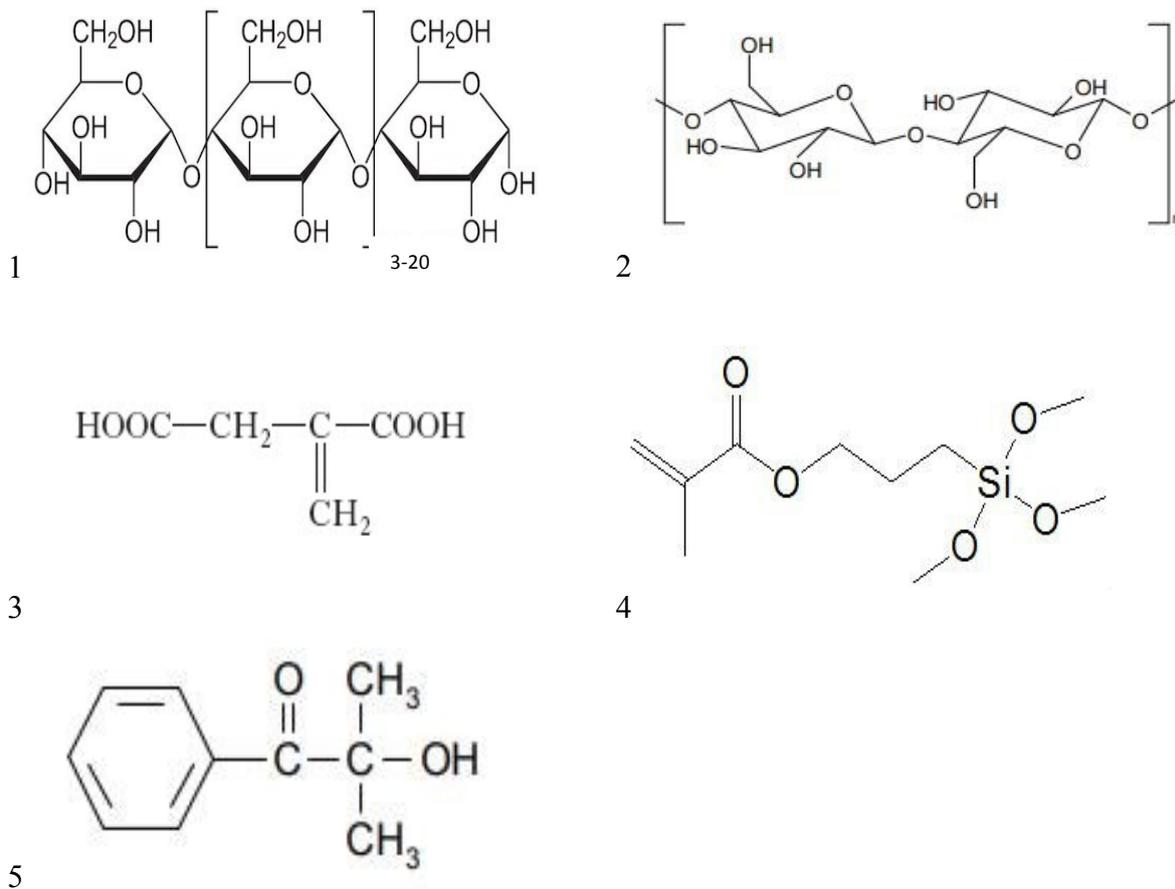


Figura 2.1 1-Maltodestrine (tratto da Enciclopedia Treccani(41)), 2-MFC (adattato da ResearchGate ((42)), 3- acido itaconico (tratto da Enciclopedia Treccani((43)), 4- MEMO (tratto da (39)) e 5-Darocur1173 (tratto da (34))

2.2 Preparazione dei film di amido e cellulosa

Sono stati preparati dei film di amido, di microfibrille di cellulosa e dei compositi di amido e cellulosa. Sono state inizialmente preparate delle soluzioni di amido e di microfibrille di cellulosa in acqua. Per l'amido si è preparata una soluzione al 12,5% in peso, disperdendo l'amido solido in polvere in acqua demineralizzata e miscelando con un agitatore magnetico per 10 minuti a circa 50°C.

Il gel di MFC è stato diluito in acqua demineralizzata fino a una concentrazione dell'1% in peso. La dispersione è stata ottenuta con un omogeneizzatore a 15000 rpm per 5 minuti e degasata in un bagno a ultrasuoni per 10 minuti.

I film sono stati ottenuti per evaporazione dell'acqua in capsule di Petri di diametro pari a 52mm, con uno spessore desiderato di circa 50µm. È possibile valutare la quantità totale di amido e MFC necessaria, sapendo che le densità di amido e cellulosa sono entrambe pari a $\rho=1500\text{kg/m}^3$ con l'equazione:

$$M_{tot} = \rho * \frac{d^2}{4} * \pi * \text{spessore del film}$$

La massa totale del film risulta dover essere di 0,16 grammi. In base alla composizione finale desiderata per il film si possono valutare le quantità di amido e MFC, e quindi delle soluzioni di partenza da utilizzare.

Quindi le soluzioni poste in una provetta vengono mescolate con l'omogeneizzatore a circa 8500rpm per 3 minuti; la soluzione ottenuta viene poi degasata in un bagno a ultrasuoni per 10 minuti. Infine viene versata in una capsula di Petri e messa nel forno a 40°C per circa 24h per permettere l'evaporazione dell'acqua.

Dopo una valutazione preliminare dei film ottenuti è stata scelta la composizione con 80% di amido e 20% di MFC poiché ha buone caratteristiche di trasparenza e implica un minor utilizzo di MFC, particolarmente costose.

Le quantità teoriche di soluzioni di amido e MFC da utilizzare sono 1,02 grammi (soluzione di amido al 12,5%) e 3,20 grammi (soluzione di MFC all'1%). In Tabella 2.1 sono riportate le quantità reali delle soluzioni utilizzate per la preparazione dei film analizzati.

Tabella 2.1 Quantità delle soluzioni usate per la preparazione dei film

Componenti	Peso Soluzione Amido (g)	Peso Soluzione MFC (g)	Peso Acqua (g)
A4018	1,10	0	4,22
MFC	0	14,35	
A4018+20%MFC	1,16	3,45	4,56
A4018+20%MFC (irraggiamento acquoso 10')	1,05	3,25	4,06
A4018+20%MFC (irraggiamento acquoso 20')	1,03	3,20	4,09
A4018+20%MFC (irraggiamento acquoso 30')	1,05	3,25	4,18

2.3 Funzionalizzazione dell'amido con acido itaconico

Come detto al termine del paragrafo 1.4 ci si è basati sul metodo proposto da Soto et al. (22)(23) variando pH e tempi di reazione.

Metodo 1

1,42 grammi di amido sono disciolti in 50 ml di soluzione di NaOH 0,05M e posti in agitazione con un agitatore magnetico per 10 minuti a 80°C per permettere la dissoluzione dell'amido.

Una volta che l'amido è passato in soluzione si aggiungono 3,64 grammi di acido itaconico ottenendo in questo modo un pH neutro, e si lascia in agitazione per 4 ore a 80°C. La soluzione viene poi versata in un becker con 50-60 ml di etanolo e si nota la formazione di un precipitato bianco, che si deposita sul fondo nell'arco di qualche ora e può essere recuperato.

In alcuni casi per la precipitazione si è utilizzata una centrifuga a 4000 rpm per 5 minuti che ha fornito risultati soddisfacenti abbreviando i tempi.

Il precipitato viene raccolto e disciolto in pochi ml di acqua per favorirne la dispersione e versato in una capsula di Petri e viene messo in forno per essiccare, a 40°C per 24 ore, il liquido di diluizione viene conservato per l'analisi FT-IR.

Una volta ottenuto l'amido anidro nella capsula di Petri, e dopo le analisi FT-IR e TGA su questo, sono effettuati due altri lavaggi ridisperdendo in acqua e versando in 40-50 ml di alcol

etilico per allontanare l'acido itaconico residuo non legato all'amido. Al termine di ogni lavaggio il precipitato viene messo a seccare in forno come descritto precedentemente.

In questa prima prova è stata effettuato il terzo lavaggio con isopropanolo per favorire la precipitazione grazie alla catena più lunga di questo alcolo.

Metodo 2

Una seconda prova è stata condotta sciogliendo l'amido in 50 ml di acqua distillata al posto della soluzione di NaOH 0,05M, mantenendo gli stessi pesi di amido e acido itaconico. I passi seguiti per le precipitazioni sono rimasti gli stessi.

Metodo 3

1 grammo di amido viene disciolto in 8 ml di acqua distillata. Vengono aggiunte poche gocce di una soluzione di NaOH 0,1M, per avere un pH basico, dell'ordine di circa 8-9 e successivamente vengono aggiunti 0,583 grammi di acido itaconico. Il campione è posto in agitazione per 4 ore a 80°C. Al termine la soluzione è precipitata in 40 ml di etanolo, viene rimosso il liquido di diluizione e il precipitato messo ad essiccare per 24 ore a 40 °C e successivamente analizzato con l' FT-IR. Dopodichè nuovamente precipitato come visto nel metodo 1.

Metodo 4

2 grammi di amido sono disciolti in 16 grammi di acqua distillata. Vengono aggiunte alcune gocce di una soluzione di NaOH 0,05M ottenendo un pH di circa 9. 1,2 grammi di acido itaconico sono quindi addizionati e la soluzione posta in agitazione per 4 ore a 80°C. Il pH finale è di circa 7.

Al termine del riscaldamento la soluzione è divisa in due parti che vengono fatte precipitare in etanolo come negli altri metodi. Il precipitato di una parte è subito raccolto e messo ad asciugare per 24 ore a 40°C; l'altro viene lasciato 48 ore a sedimentare in soluzione per valutare eventuali variazioni di composizione (attraverso l'uso dell'FT-IR) causate dai tempi di permanenza più lunghi nel becker.

Metodo 5

È stata preparata una soluzione al 15 % di amido e ne sono stati prelevati 6,67 g; a questa soluzione sono stati aggiunti 0,144g di una soluzione di NaOH 0,05M per raggiungere un pH 10. Dopo essere stata messa in agitazione e riscaldata per 10 minuti, 0,583g di acido itaconico sono stati versati nel becker. Viene lasciato in agitazione e riscaldato a 80°C per 24 ore.

Il pH al termine dell'agitazione e riscaldamento si stabilizza intorno a 6.

Al termine la soluzione viene precipitata in etanolo e valutato il film secco come nei casi precedenti.

Metodo 6

Per questo metodo viene utilizzata una soluzione di amido al 15%. 1,16 grammi di acido itaconico sono stati disciolti con circa 5-6ml di acqua distillata e viene annotato un pH tra 2 e 3. Quindi si aggiunge una soluzione di NaOH 0,05M fino ad ottenere un pH pari a 7 e a questo punto si aggiungono 13,67g di soluzione di amido. La soluzione finale viene posta in agitazione scaldata a bagnomaria per 24 ore a 80°C. Vengono effettuate le precipitazioni in etanolo come nei casi precedenti ma la soluzione è lasciata decantare per 16 ore sia nella prima che nella seconda precipitazione. Dopo l'essiccazione viene eseguita un'analisi FT-IR e termogravimetrica.

Questo metodo è stato iterato altre volte per la formazione di differenti campioni con aggiunte crescenti di soluzione di NaOH 0,05M per ottenere pH con valori di 8,9 e 10.

L'amido modificato ottenuto con il metodo 6 è stato utilizzato per creare un film composito con le micro fibrille di cellulosa. Lo spessore del campione finale voluto è dell'ordine dei 30-35 μm e per ottenerlo si è utilizzato una miscela al 80% di soluzione di amido e 20% di soluzione di MFC, per avere una migliore flessibilità del film.

Le quantità utilizzate sono: 1,56 grammi di una soluzione di amido modificato con acido itaconico al 15% in peso e 10,5 grammi di una soluzione di micro fibrille di cellulosa all'1% in peso. Sono state miscelate con un omogeneizzatore per 5 minuti a 15000 rpm e messe ad essiccare in una capsula di Petri di 85 mm di diametro in un forno, per 24 ore a 40 °C.

2.4 Funzionalizzazione dell'amido con silani

Per funzionalizzare l'amido con il silano si sono pesati 3 grammi di amido e si sono disciolti in 125 ml di acqua a 80°C. Dopodiché è stata preparata a parte una soluzione di 0,46 grammi di MEMO e 45 ml di acqua che viene posta in agitazione sull'agitatore magnetico per 1 ora finché la soluzione diventa completamente trasparente indicando la completa idrolizzazione del MEMO. La soluzione di MEMO è stata quindi aggiunta goccia a goccia alla soluzione di amido; sono infine stati aggiunti 0,74 ml di soluzione di NaOH al 10% in peso. La soluzione è stata messa a miscelare sull'agitatore magnetico a 80°C per 5 minuti, poi lasciata raffreddare a temperatura ambiente.

La soluzione è stata poi divisa in due parti: una è stata messa in forno in una capsula di Petri ad asciugare a 40°C, l'altra è stata neutralizzata con dell'acido cloridrico ottenendo un pH pari a 7 e poi messa ad asciugare in forno a 40°C.

Ai film ottenuti è stata aggiunta acqua per plasticizzarli e il Darocur al 3% in peso sull'amido presente. Infine è stata aggiunta la soluzione all'1% in peso di MFC per ottenere dei film con composizione 80% di amido con il MEMO e 20% MFC.

2.5 Fotoreticolazione

Nel caso dei film compositi di solo amido e MFC sono stati irraggiati con la luce UV sia film secchi che film non ancora del tutto asciutti (quelli contraddistinti da "irraggiamento acquoso" nella Tabella 2.1).

Una porzione di ogni film è stata prelevata e irraggiata con una lampada UV DYMAX 5000 – EC Flood Lamp, che permette un irraggiamento nel range tra i 320-390 nm di lunghezza d'onda, con intensità di irraggiamento fino a 225 mW/cm^2 . Per questi campioni l'intensità usata è di 130 mW/cm^2 . L'irraggiamento avviene in atmosfera inerte, con un flusso di azoto, in 10 cicli da 1 minuto, con 1 minuto di pausa tra un irraggiamento e l'altro onde evitare di surriscaldare troppo il film e rischiare una degradazione di questo.

I campioni etichettati con "irraggiamento acquoso" posti sotto la lampada quando i film ha raggiunto una certa consistenza ma è ancora presenta una certa percentuale di acqua, hanno subito cicli di irraggiamento con tempi superiori, per 10, 20 e 30 minuti, sempre mantenendo l'alternanza di 1 minuto di irraggiamento e 1 di riposo.

Infine sono state svolte le analisi FT-IR, TGA e delle prove di trazione sui campioni.

All'amido funzionalizzato con acido itaconico con il metodo 3 (paragrafo 2.3) è stato aggiunto il Darocur1173 al 3% in peso rispetto all'amido ed è stata aggiunta un po' di acqua per permettere la plasticizzazione e la miscelazione con un agitatore magnetico. È stata poi aggiunta una soluzione di MFC all'1% in peso per conseguire un film composito all' 80% di amido e 20% di MFC.

Il film è stato successivamente irraggiato ad un'intensità di 100 mW/cm^2 per 5 minuti e 10 minuti, sempre rispettando 1 minuto di irraggiamento e 1 minuto con la lampada spenta, onde evitare la degradazione e l'ingiallimento del campione. Infine sono state effettuate le

analisi FT-IR e TGA e delle prove di trazione sui campioni prima e dopo 5 e 10 minuti di irraggiamento UV.

L'amido funzionalizzato con il silano composto dall'80% da amido e MEMO e 20% da MFC al quale era stato aggiunto il foto iniziatore è stato quindi irraggiato con la radiazione UV per 5 minuti a 100 mW/cm². Infine è caratterizzato con l'analisi FT-IR e prove di trazione.

2.6 Metodi di caratterizzazione dei film

Prove di avvolgibilità

Sono stati utilizzati undici cilindri di diametro differente, da 4 mm a 18 mm per valutare la flessibilità dei campioni, verificando l'avvolgibilità del film dal cilindro di diametro maggiore a quello minore.

Spettroscopia IR a trasformata di Fourier

Per la spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR), viene usato uno spettrofotometro FTIR Nicolet iS 50 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Per ciascun campione, sono stati raccolti tre spettri in tre zone differenti per avere un migliore campionamento della superficie e diminuire il rischio di eventuali errori di misura.

Per quanto riguarda la caratterizzazione dei film l'FTIR è stata condotta secondo il metodo ATR (riflettanza totale attenuata) con detector in diamante, che sfrutta la riflessione del raggio che penetra superficialmente nel campione, in quanto, in trasmissione si aveva la saturazione del segnale. Lo spettrofotometro effettua 32 scansioni nell'intervallo tra 4000-500 cm⁻¹, con una risoluzione di 4 cm⁻¹.

Per l'analisi delle soluzioni da cui era stato separato il precipitato di amido, sono stati utilizzati dei wafer di silicio su cui si è fatta evaporare la soluzione e si è usato l'FT-IR in trasmissione, sempre effettuando 32 scansioni nel range 4000-600 cm⁻¹, con una risoluzione di 4 cm⁻¹.

Analisi termo gravimetrica (TGA)

La perdita di peso all'aumentare della temperatura è stata valutata tramite l'uso di una TGA/SDTA851 della METTLER-TOLEDO.

Le prove sono state effettuate in azoto, con un flusso di 60ml/min, in un intervallo di temperatura tra i 25 e gli 800 °C, con una rampa di 10°C/min.

Prove di trazione

Con l'uso di una macchina di trazione fornita dalla Deben (Regno Unito) (Figura 2.2) sono state effettuate delle prove di trazione su dei provini di 10 x 50 millimetri ottenuti dai film essiccati. Il massimo allungamento consentito dalle traverse mobili è di 30 millimetri mentre la velocità massima di spostamento è di 1mm/min; la forza massima esercitabile dalla macchina è di 5000 Newton. La forza massima impostata per le prove sui campioni è di 70 Newton, la velocità delle traverse mobili è stata impostata a 0,3mm/min.

Durante la chiusura dei morsetti, sui provini sono stati osservati problemi a causa della superficie zigrinata dei morsetti. Infatti durante la chiusura di questi, il provino essendo particolarmente fragile va incontro a rotture premature. È stato deciso di utilizzare del nastro adesivo ai capi dei provini, in modo da stringere adeguatamente le viti senza però incorrere in rotture. Questo ha evitato il problema ma spesso, durante la trazione, si è verificata una rottura del campione nella zona coperta dal nastro adesivo ed un successivo slittamento del campione mantenuto dal nastro adesivo. Sono stati quindi considerati utili solamente i dati

relativi al primo tratto delle curve, fino alla prima brusca diminuzione dello sforzo indicante una rottura del campione. Per i risultati e i calcoli del modulo elastico è stato considerato il tratto lineare iniziale delle curve.

Queste prove sono da considerarsi solo come preliminari poiché i provini sono affetti da numerosissimi difetti, quali bolle d'aria a causa di un difficile degasamento e difetti sui bordi a causa di difficoltà nel tagliare i film. Sarà necessaria una modifica nella produzione dei provini in modo da evitare questi problemi e poterne ottenere un numero superiore su cui effettuare le prove di trazione per avere una accuratezza maggiore nei risultati.

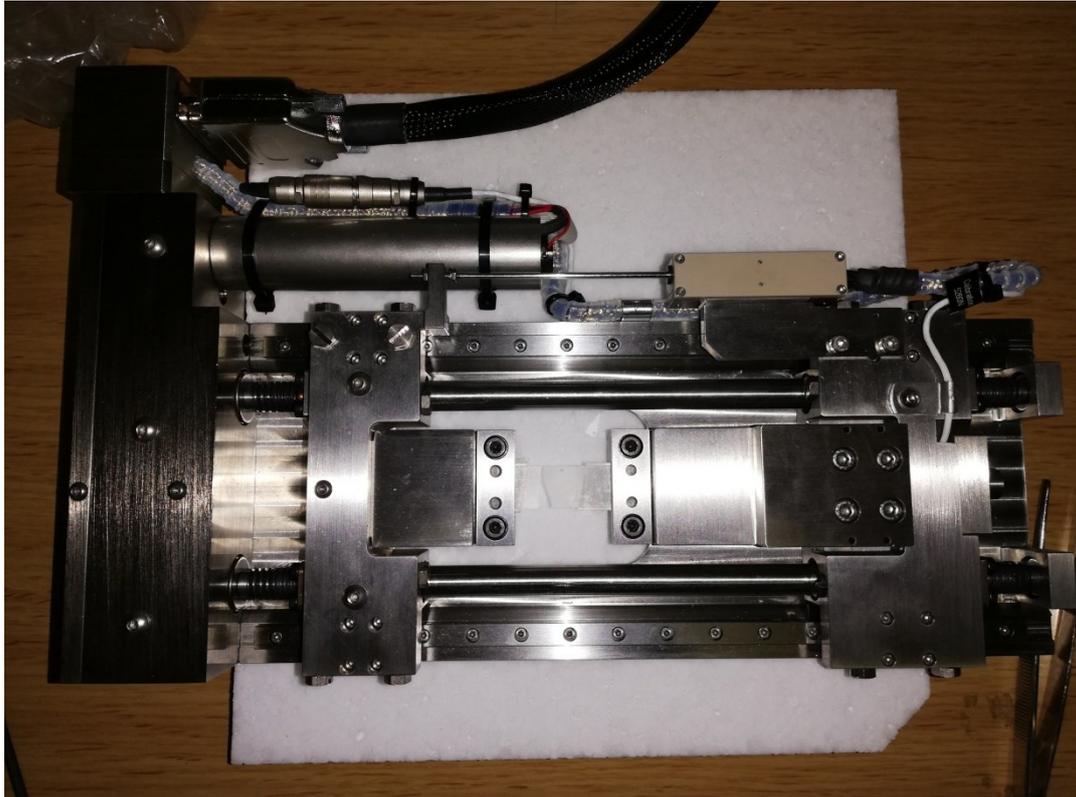


Figura 2.2 Macchina utilizzata per le prove di trazione

3 Risultati e discussione

Tra i risultati discussi qui di seguito, sono presi in considerazione dapprima i film di amido nativo e MFC, i quali sono stati caratterizzati tramite FT-IR, analisi termogravimetriche e testati con delle prove di trazione. Ciò è stato fatto per avere un riferimento attraverso cui confrontare, attraverso gli stessi metodi di caratterizzazione, i film composti di amido funzionalizzato sia con acido itaconico che con il MEMO e le MFC. In seguito è stato aggiunto un fotoiniziatore (il Darocur1173, che promuove la polimerizzazione di prepolimeri insaturi), per poter eseguire una reticolazione tramite raggi UV, e i composti ottenuti caratterizzati con i metodi sopra elencati.

3.1 Film composti da amido e cellulosa e loro reticolazione

In questo paragrafo viene riportata la caratterizzazione di film di amido, di MFC, e composti con una percentuale dell' 80% di amido e 20% di MFC.

I film di amido si presentano come lucidi su entrambi i lati mentre quelli di MFC e i composti sul lato a contatto con la capsula di Petri sono lucidi, mentre sull'altro risultano opachi e leggermente ruvidi a causa delle MFC che formano una microstruttura che diffonde la luce (Figura 3.1).

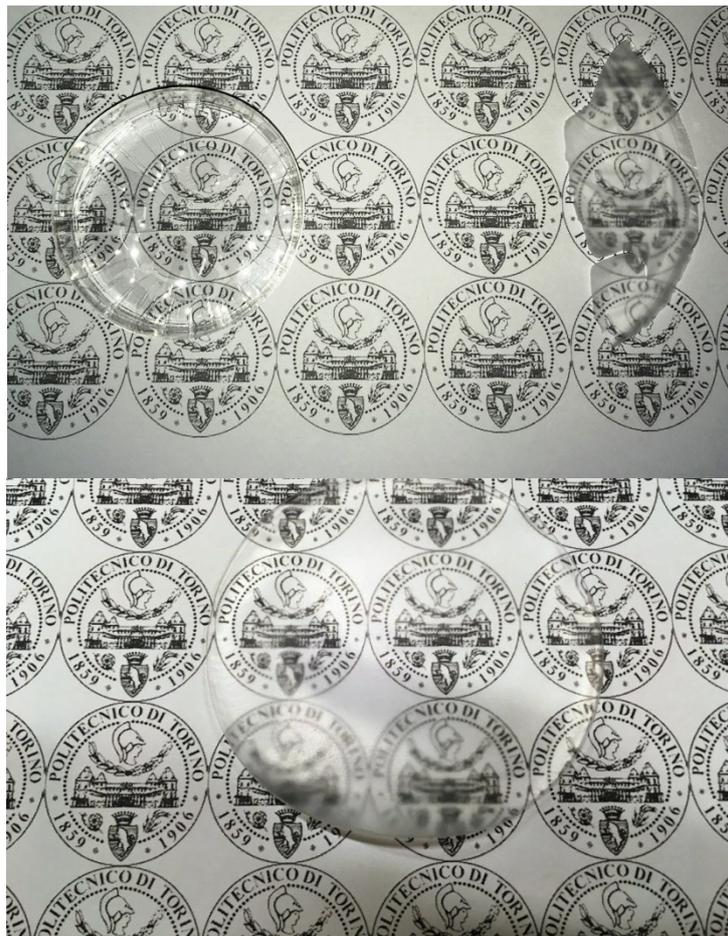


Figura 3.1 Immagine in alto: a sinistra film di amido 100% , a destra film di MFC 100%; immagine in basso film composito (80% amido e 20% MFC)

Dalla prova di avvolgibilità (Figura 3.2) si è notato che i film di amido risultano impossibili da avvolgere già a partire dal cilindro di diametro maggiore a causa della struttura cristallina che impone una alta rigidità e fragilità, mentre il film di MFC e il composito mostrano un'ottima flessibilità risultando avvolgibili fino al diametro di 4 mm senza rompersi.



Figura 3.2 Prova di avvolgibilità del film composito (80% amido , 20% MFC) sul cilindro di diametro pari a 4mm

In Figura 3.3 sono riportati gli spettri FT-IR che riguardano il film di amido e di MFC. Per entrambi gli spettri è visibile un picco a 3300 cm^{-1} rappresentativo dei moti di stretching dei gruppi -OH presenti nelle molecole di amido e di cellulosa. A circa $2930\text{-}2910\text{ cm}^{-1}$ si possono notare i picchi caratteristici dei gruppi -CH , a 1630 cm^{-1} invece vi è il picco relativo all'acqua legata all'amido e alla cellulosa. Dopodiché vi è una fascia da circa 1450 a 950 cm^{-1} di più difficile interpretazione che corrisponde ai moti di stretching dei gruppi -CO e di bending degli ossidrili (35).

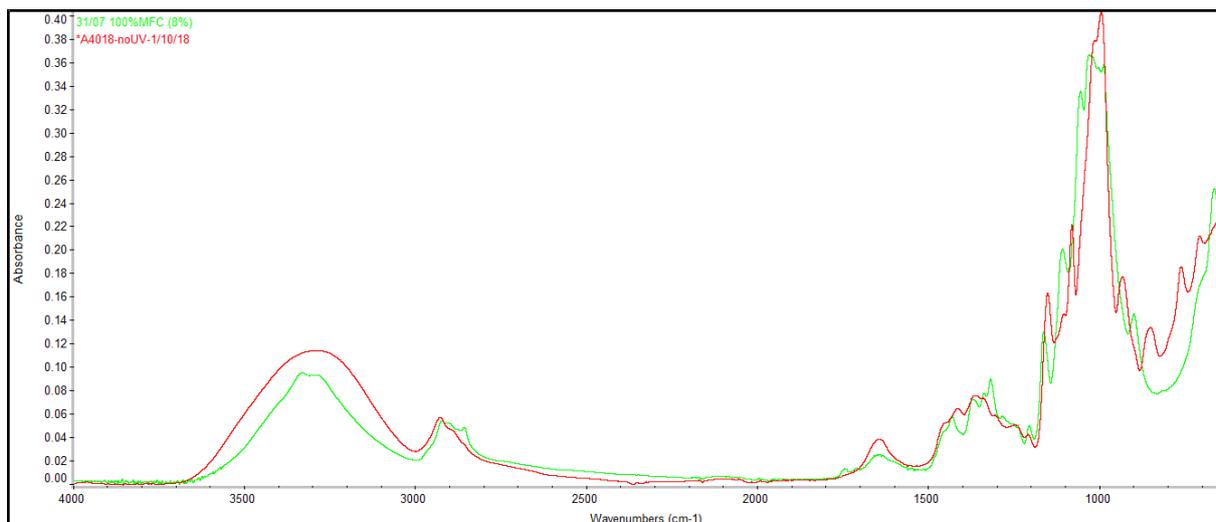


Figura 3.3 Spettri FT-IR dei film di amido (in rosso) e di MFC (in verde)

In Figura 3.4 è riportato lo spettro FT-IR del composito con 80% di amido e 20% MFC, prima e dopo un irraggiamento con UV a 130 mW/cm^2 per 10 minuti.

Gli spettri ottenuti non mostrano differenze significative, facendo supporre che non vi sia un effetto dell'irraggiamento sulla struttura del film.

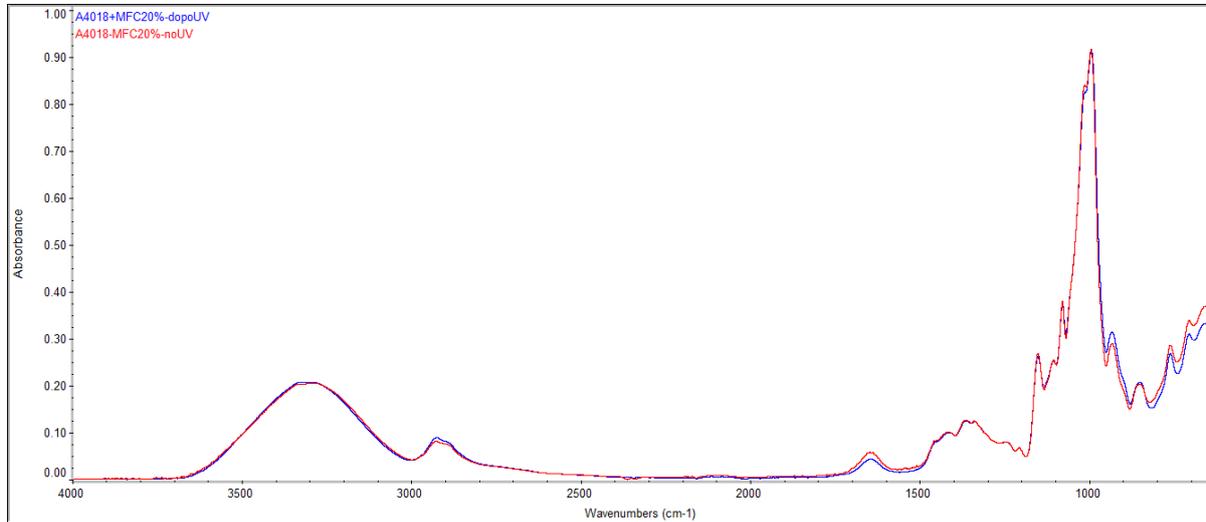


Figura 3.4 Spettri FT-IR del composito 80% amido 20% MFC prima (rosso) e dopo (blu) irraggiamento con luce UV a 130 mW/cm^2 per 10 minuti

Vengono riportati in Figura 3.5 gli spettri dei compositi su cui è stato effettuato un irraggiamento in presenza di acqua nel film. È stata tentata questa procedura poiché la mobilità delle molecole è più elevata qualora sia presente ancora una certa percentuale di acqua che plasticizza il film e potrebbe favorire la reticolazione, metodo usato nello studio di Thompson et al. (36). Non vi sono però differenze da segnalare tra lo spettro del composito prima dell'irraggiamento UV e dopo l'irraggiamento per tempi crescenti.

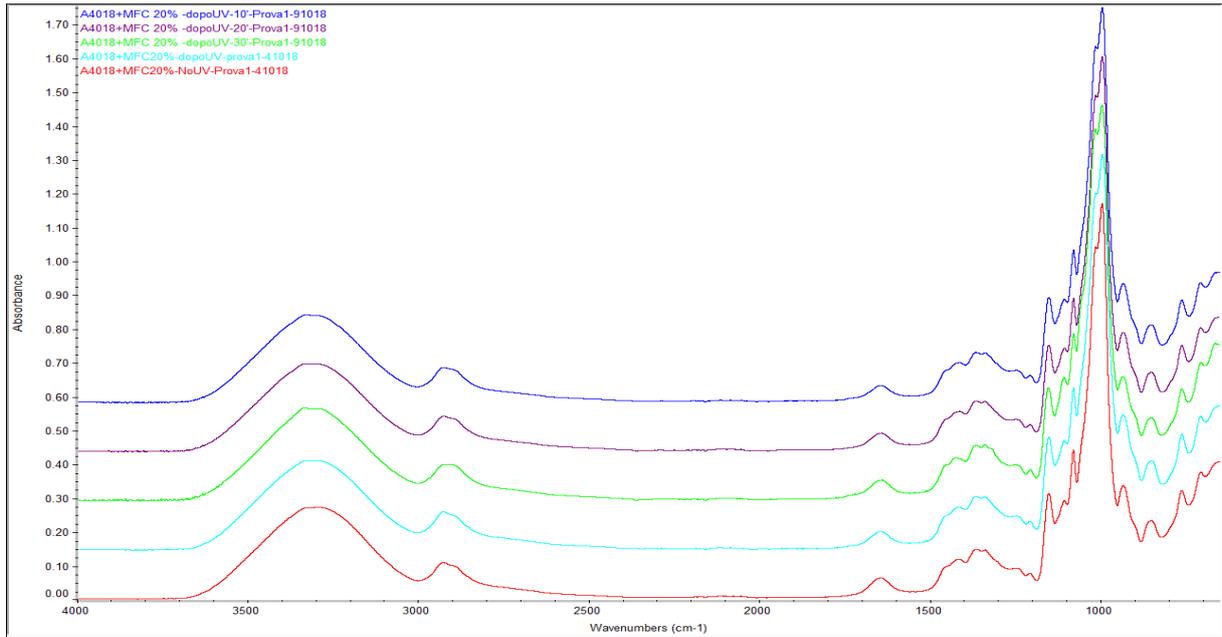


Figura 3.5 Spettri FT-IR di film compositi con amido 80% e MFC 20%: no UV (rosso), dopo UV 3 minuti (azzurro), dopo UV 10 minuti (blu), dopo UV 20 minuti (viola), dopo UV 30 minuti (verde)

Dall'analisi termogravimetrica riportata in Figura 3.6 sia per il film di amido che per quello di MFC si nota una perdita di peso iniziale tra i 60 e i 240°C che rappresenta circa il 5-10% del peso totale probabilmente associabile all'evaporazione di acqua residua. La velocità massima di perdita di peso si attesta a circa 311°C per il film di amido e 340°C per il film di MFC.

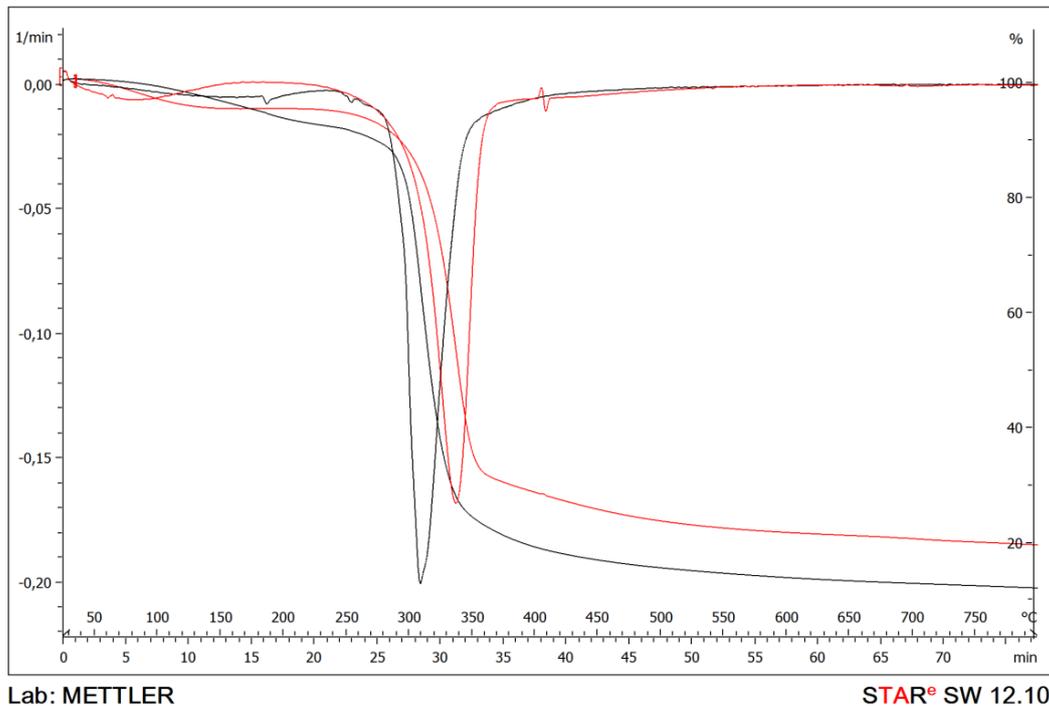


Figura 3.6 TGA su amido (nero) e cellulosa (rosso)

In Figura 3.7 vi sono le curve per l'analisi termogravimetrica del composito prima e dopo irraggiamento.

Si può notare che per il composito non irraggiato l'onset della degradazione termica si ha intorno a 300°C, con velocità massima a 323°C, attribuibile alla degradazione dell'amido, che avviene quindi nel composito ad una temperatura più alta che per il solo amido. Si nota poi una spalla a 342 °C corrispondente alla degradazione della cellulosa. Dopo irraggiamento l'onset della degradazione si ha già a 220°C, con velocità massima sempre a 323°C. La velocità di degradazione è tuttavia più bassa che per il composito non irraggiato. Si nota sempre la spalla corrispondente alla degradazione della cellulosa, che si sposta a una temperatura leggermente più alta.

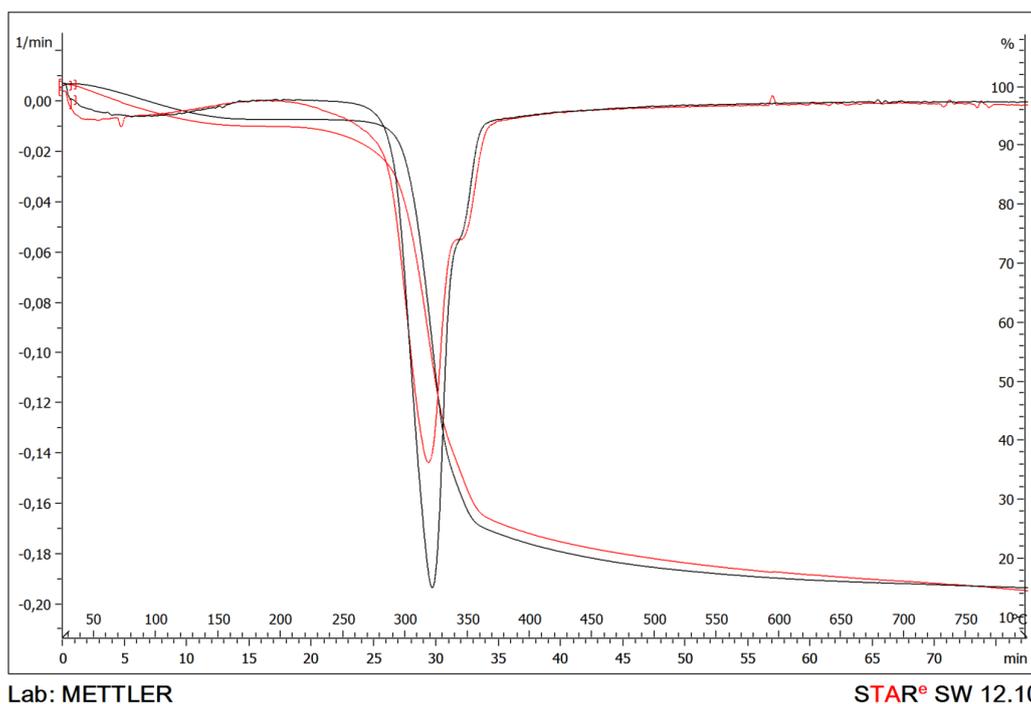
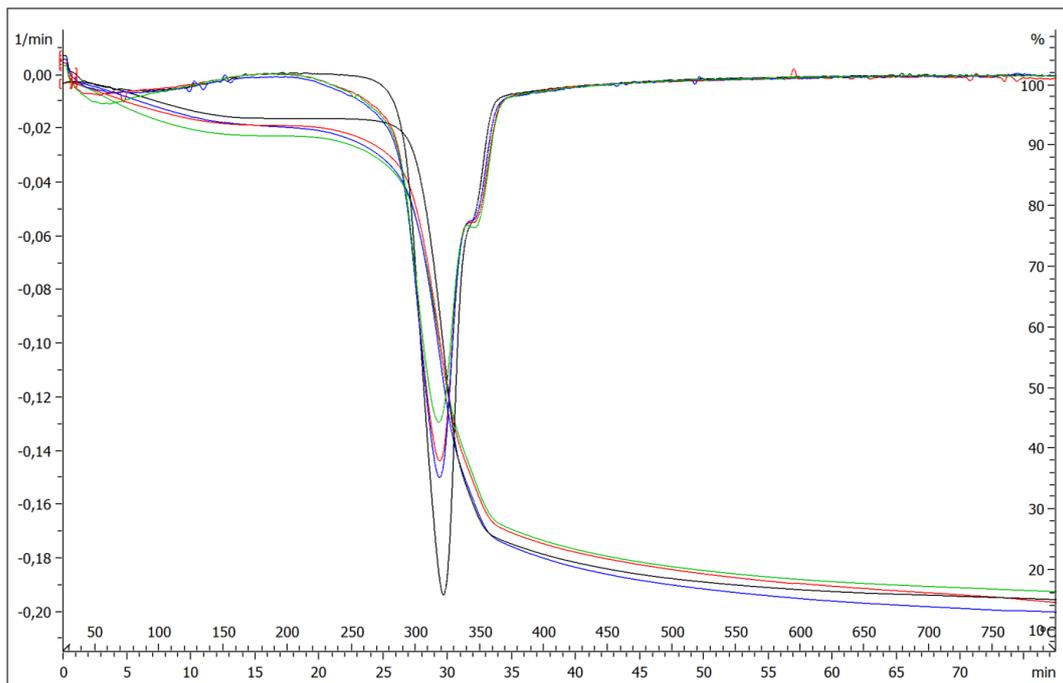


Figura 3.7 Curva TGA del composito amido 80% e MFC 20% prima dell'irraggiamento UV a 130mW/cm²(nero) e dopo (rosso)

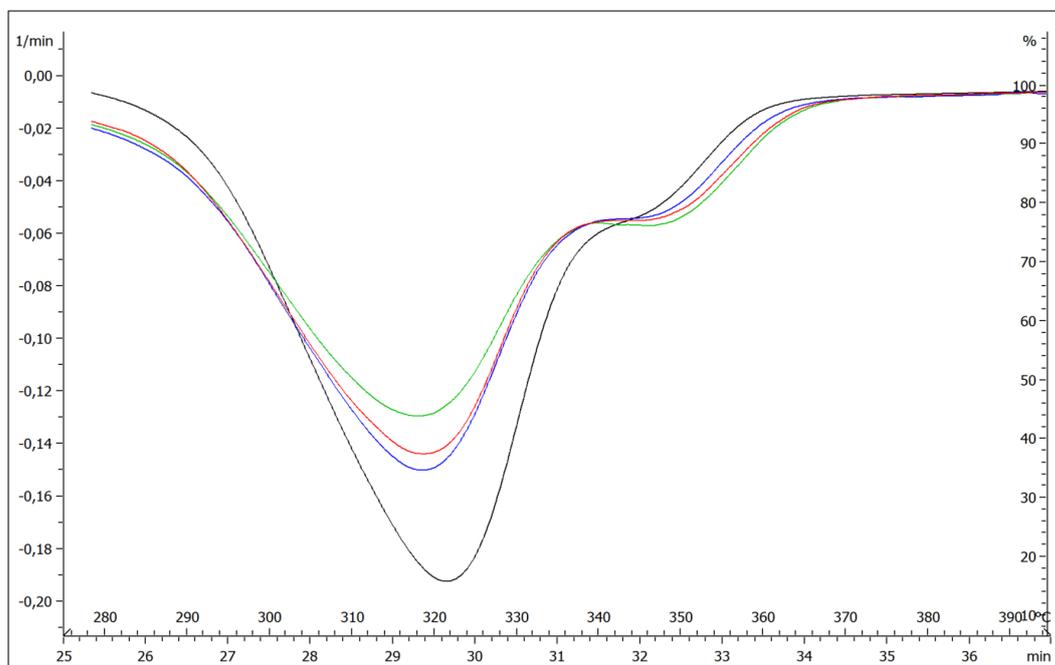
Per quanto riguarda i campioni irraggiati in soluzione acquosa (Figura 3.8), la velocità massima di perdita di peso della matrice di amido diminuisce con il tempo di irraggiamento ma si sposta a temperature inferiori, passando da 322°C per il composito non irraggiato a 320°C per quelli irraggiati per 10 e 20 minuti e infine 318°C per il film irraggiato per 30 minuti (visibile nell'ingrandimento Figura 3.9). Al contempo le fibre di MFC presentano una degradazione a temperature più alte, 343°C per il composito non irraggiato e 347°C per quelli irraggiati. Sebbene dagli spettri FT-IR di Figura 3.5 non si notino differenze nella struttura, dall'analisi termogravimetrica emergono alcune differenze per le quali si può immaginare siano avvenuti sia dei fenomeni di scissione delle catene di amido, sia fenomeni di reticolazione che portano da una parte alla diminuzione della temperatura di inizio degradazione e dall'altra alla diminuzione della velocità di degradazione dell'amido.



Lab: METTLER

STAR^e SW 12.10

Figura 3.8 Curve TGA e derivata prima del campione composto non irradiato (nero) e dei campioni irradiati in soluzione acquosa (blu 10 minuti, rosso 20 minuti, verde 30 minuti) irradiati a $130\text{mW}/\text{cm}^2$



Lab: METTLER

STAR^e SW 12.10

Figura 3.9 ingrandimento della derivata di Figura 3.8

Sul composito amido 80% e MFC 20% sono state infine eseguite delle prove di trazione preliminari (Figura 3.10) al fine di determinare il modulo di Young.

I moduli di Young stimati dai grafici per i compositi 80% amido e 20%MFC sono di circa 1,4 GPa (grafico blu, spessore del provino 63micron) e 2,2 GPa (grafico rosso, spessore del provino 55 micron). La media dei due restituisce un valore di 1,8 GPa. Come indicato nella sezione Metodi di caratterizzazione dei film, lo sforzo massimo ottenuto in queste prove non è rappresentativo dell'effettivo carico di rottura del materiale, poiché la rottura è accelerata dalla struttura zigrinata dei morsetti e dalla presenza di difetti sui bordi dei campioni.

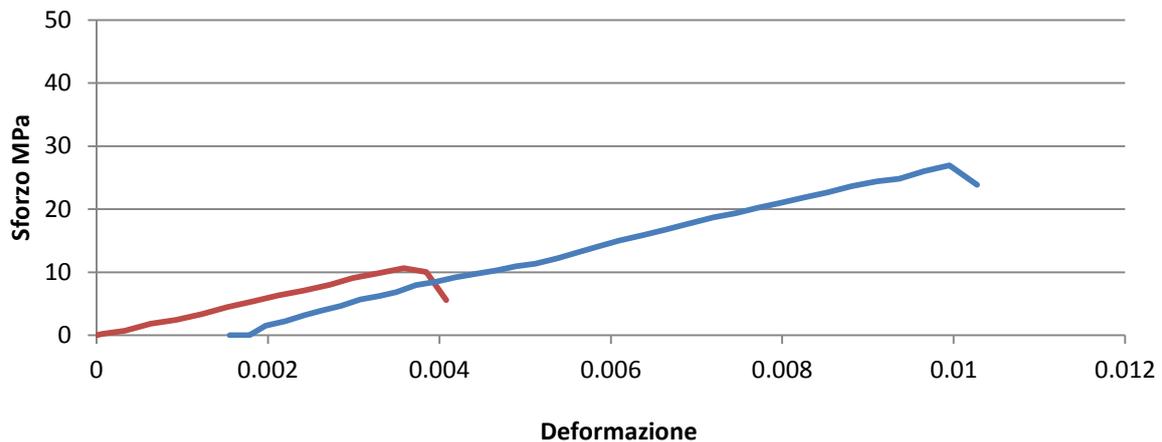


Figura 3.10 Grafici sforzo-deformazione sui provini compositi 80% amido e 20%MFC

3.2 Film e compositi con amido funzionalizzato con acido itaconico e loro reticolazione

I film di amido funzionalizzato con acido itaconico si presentano molto irregolari, rigidi e con diverse rotture interne a causa della struttura cristallina e poco flessibile.

Per l'amido funzionalizzato con acido itaconico ottenuto utilizzando il Metodo 1 sono stati ottenuti gli spettri FT-IR (Figura 3.11) dopo la prima e la seconda precipitazione. In entrambi si notano i picchi già individuati precedentemente per l'amido nativo, a 3200 cm^{-1} dello stiramento degli -OH e a 2930 cm^{-1} dei gruppi -CH. Nello spettro relativo alla prima precipitazione si nota la comparsa di due picchi, il primo a 1710 cm^{-1} attribuibile allo stiramento del gruppo C=O, e il secondo a 1636 cm^{-1} corrispondente ai gruppi C=C a seguito dell'aggraffaggio dell'acido itaconico, come evidenziato anche dallo studio di Soto et al. (23). Dopo il primo lavaggio, analizzando lo spettro del secondo precipitato si nota l'affievolimento del picco a 1710 cm^{-1} , probabilmente perché quel segnale era dovuto all'acido itaconico ancora intrappolato nell'amido ma non legato ad esso che è stato allontanato con il lavaggio. È stato effettuato anche un secondo lavaggio con ottenimento di un terzo precipitato ma i risultati dello spettro FT-IR non variano dal precipitato precedente. È stato così deciso per le prove successive di eseguire un solo lavaggio e analizzare il secondo precipitato.

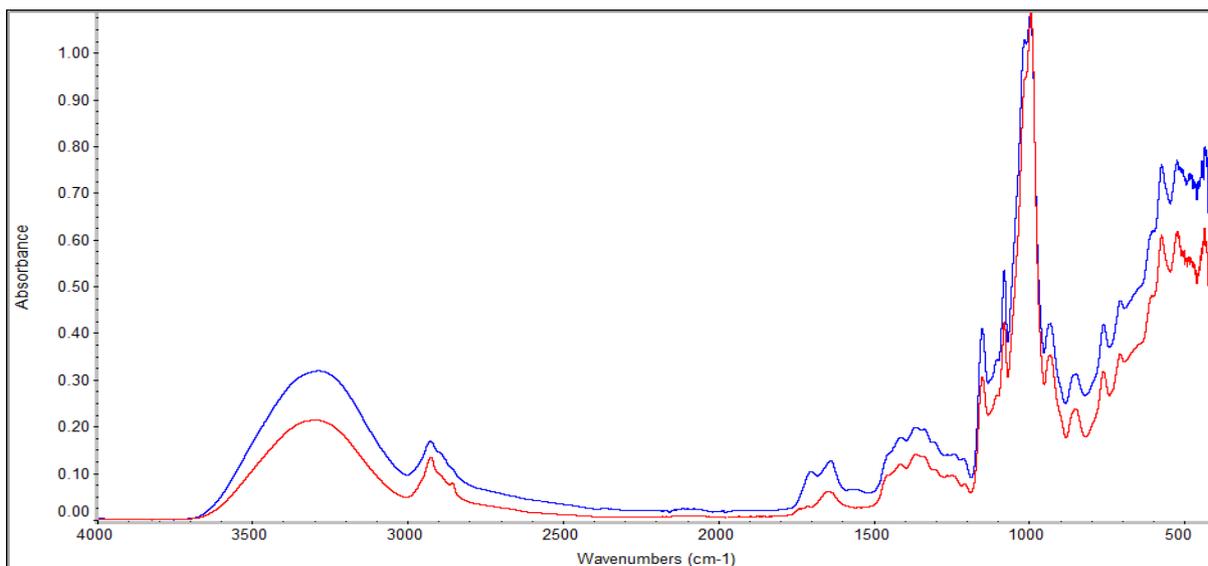


Figura 3.11 Spettro della prima precipitazione (blu) e della seconda (rosso) del campione ottenuto con il metodo 1

Per l'amido preparato con il metodo 2 si sono riscontrate difficoltà nella precipitazione, in particolare per la seconda. Infatti una volta aggiunto l'etanolo per il secondo lavaggio, l'amido presentava una scarsa tendenza a sedimentare e rimaneva disperso in soluzione. È stata tentata una filtrazione ma la quantità di precipitato risultava essere estremamente ridotta rendendo difficile un'analisi. Questo problema può essere dovuto al pH neutro che rende bassa la resa della reazione, rendendo difficile la condensazione dell'acido itaconico con i gruppi -OH sulle catene di amido. Inoltre nell'articolo di Soto et al. (23) viene evidenziato come l'utilizzo di pH bassi o neutri renda difficile il rigonfiamento dei granuli di amido riducendo quindi i siti accessibili per legare l'acido itaconico.

Per gli amidi ottenuti con il metodo 3 e il metodo 4 sono stati ottenuti spettri simili a quelli ottenuti per il metodo 1 che sono quindi omessi per semplicità.

Il metodo 5 e il metodo 6 restituiscono risultati simili tra loro. Sono stati analizzati gli spettri del metodo 6 poiché sono stati ottenuti film a pH crescenti (7,8,9 e 10) (Figura 3.12). Per semplicità non viene riportato lo spettro della prima precipitazione, che presenta sempre il picco a 1710 cm^{-1} (stiramento del gruppo carbossilico) che poi si affievolisce con il secondo lavaggio. Con l'aumentare del pH non si notano particolari differenze spettrali, i picchi caratteristici sono simili a quelli visti precedentemente nello spettro della campione ottenuto con il metodo 1 essendo tuttavia il picco a 1710 cm^{-1} meno intenso.

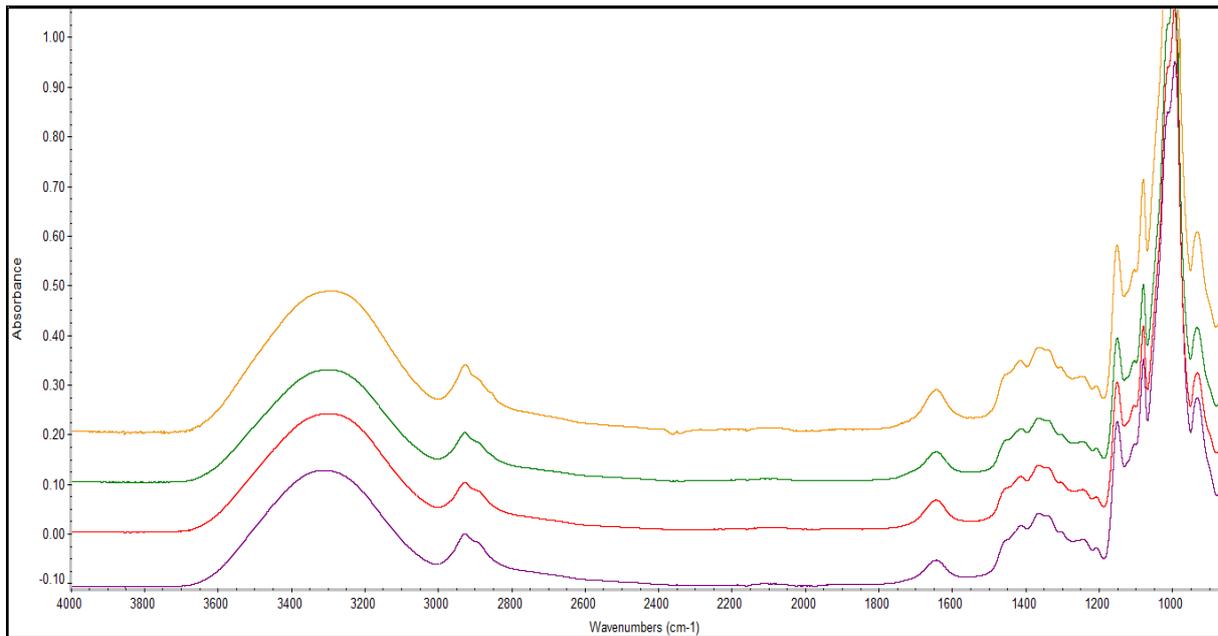


Figura 3.12 Spettri FT-IR per i film di amido con acido itaconico a pH crescenti, partendo dall'alto verso il basso rispettivamente pH 7,8,9,10

I film composti ottenuti con amido funzionalizzato con acido itaconico (80%) e le MFC (20%) si presentano come nella foto di Figura 3.13. Presentano buone caratteristiche di flessibilità e trasparenza; testando l'arrotolamento si è notato come riescano ad avvolgersi sino al diametro inferiore dei cilindri (4mm).



Figura 3.13 Film composito di 80% amido e acido itaconico e 20% MFC

In Figura 3.14 vi è lo spettro FT-IR di un campione composito con 80% di amido e funzionalizzato con acido itaconico ottenuto con il metodo 6 a pH8 e 20% di MFC. Rispetto ai campioni composti di amido nativo e MFC visti in precedenza si nota il picco dovuto all'acido itaconico a 1710 cm^{-1} .

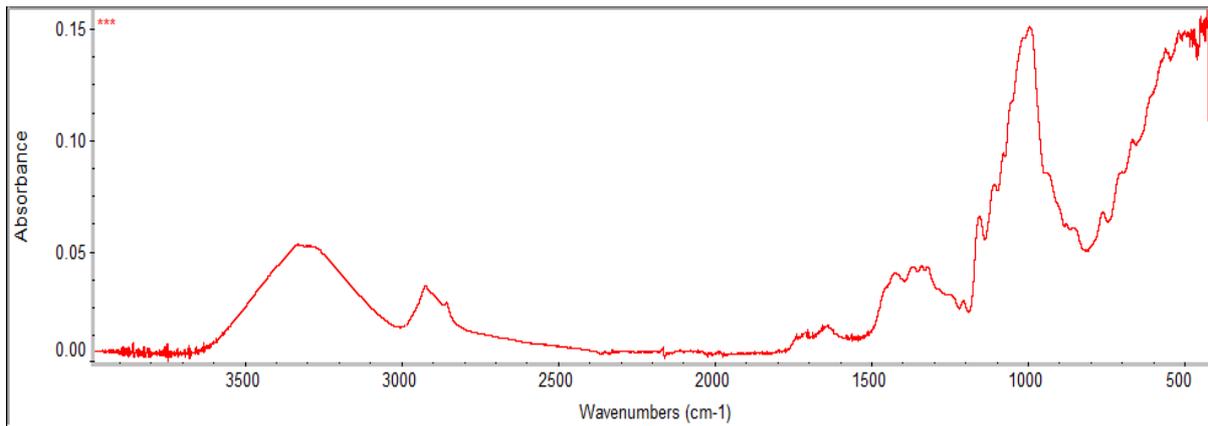
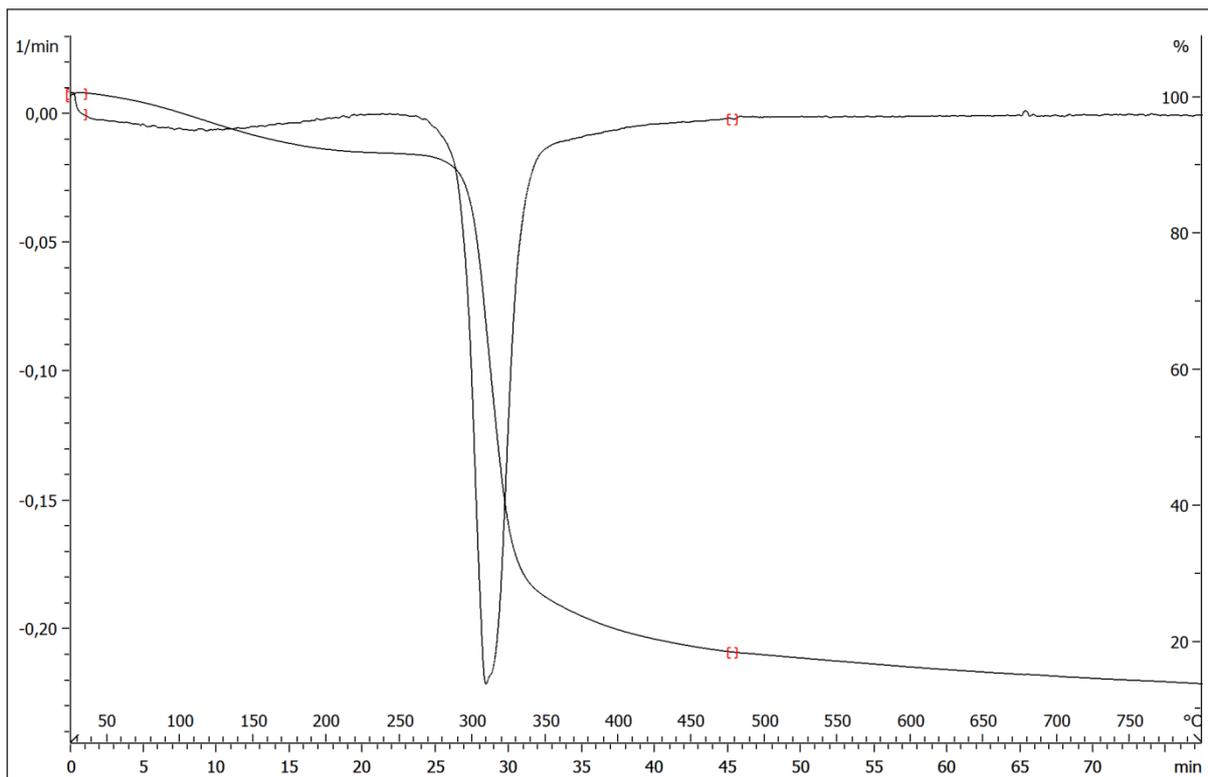


Figura 3.14 Spettro FT-IR di un film di amido funzionalizzato con acido itaconico (80%) e MFC (20%)

In Figura 3.15 è riportata curva relativa alla TGA del film di amido funzionalizzato ottenuto con il metodo 6 a pH 8, rappresentativa anche dei materiali preparati con lo stesso metodo ma a pH differenti. La temperatura in cui si verifica la massima velocità di perdita di peso è 320 °C, poco più alta di quella rilevata sull'amido nativo che è circa 310°C. Questo risultato è stato anche verificato nello studio di Soto et al. (23) dove viene riscontrato un aumento della stabilità dell'amido modificato attribuito dagli autori all'inserimento di gruppi carbossilici sulla catena.

In conclusione, per la funzionalizzazione dell'amido con acido itaconico è possibile operare con uno dei metodi descritti, il pH finale della soluzione non influisce in maniera sostanziale sull'aggraffaggio dell'amido purchè venga raggiunto un pH basico prima dell'aggiunta dell'acido itaconico.



Lab: METTLER

STAR^e SW 12.10

Figura 3.15 TGA del campione di amido con acido itaconico ottenuto a pH 8

In Figura 3.16 è riportata la curva sforzo-deformazione ottenuta nella prova di trazione sul film composito di amido funzionalizzato con acido itaconico e MFC: il provino ha uno spessore di 63 micron e il modulo di Young stimato è di circa 2 GPa. Il modulo ottenuto non è differente da quello ottenuto per il composito di amido nativo e MFC, indicando quindi che seppur una debole reticolazione dell'amido sia possibile, essa è comunque non significativa.

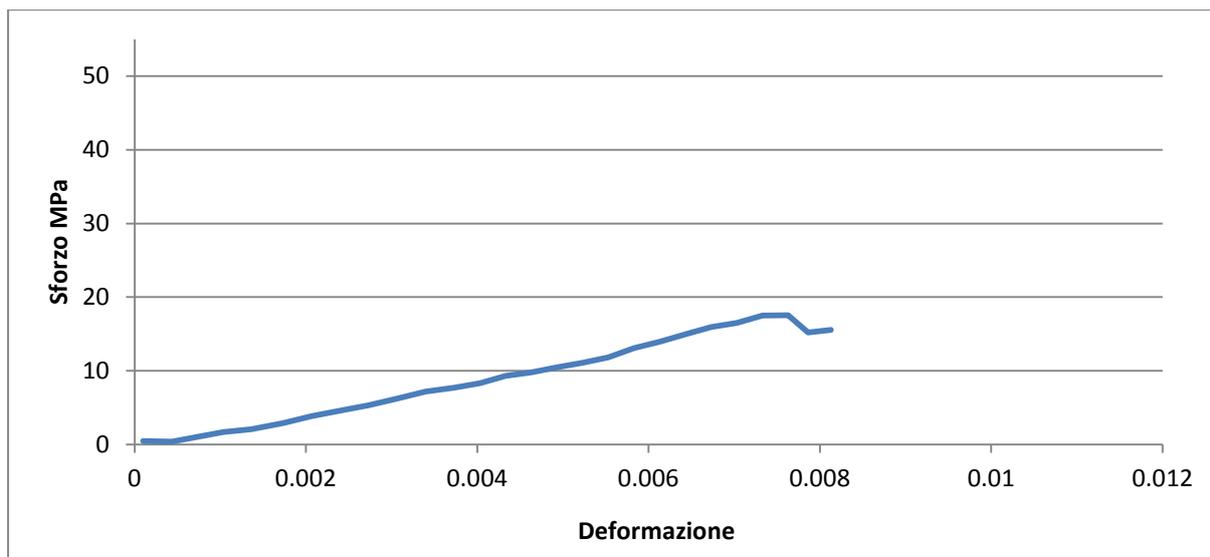


Figura 3.16 Grafico sforzo deformazione del campione composito amido funzionalizzato con acido itaconico (80%) e MFC (20%)

Sui film compositi di amido e acido itaconico (80%) e MFC (20%) con aggiunta di fotoiniziatore (Darocur1173) è stata effettuata l'analisi FT-IR(Figura 3.17); successivamente i film sono stati plasticizzati con un po' di acqua distillata ed irraggiati a tempi differenti (Figura 3.18). È stato inizialmente notato un ingiallimento nel film probabilmente dovuto a una permanenza prolungata sotto la lampada UV che ne causa una degradazione; infatti a parità di tempi di irraggiamento ma più dilazionati nel tempo (1 minuto di irraggiamento e poi 1 minuto di riposo a lampada spenta e così via sino a raggiungere 10 minuti totali di irraggiamento UV), questa degradazione non è stata notata. Il materiale risulta essere dotato di una buona flessibilità prima e dopo l'irraggiamento riuscendo a avvolgersi fino al cilindro di diametro inferiore (4mm).



Figura 3.17 Film di amido modificato con acido itaconico 80%, MFC 20% con Darocur1173. A sinistra campione non irraggiato, a destra irraggiato per 5minuti a 100 mW/cm^2



Figura 3.18 Film di amido modificato con acido itaconico 80%, MFC 20% con Darocur1173 dopo 10 minuti di irraggiamento UV a $100\text{mW}/\text{cm}^2$

Per valutare gli spettri dei composti di amido funzionalizzato con acido itaconico, MFC e Darocur1173, è stata effettuata un'analisi FT-IR su un campione solo di acido itaconico e Darocur1173 sia senza che con irraggiamento UV per 5 e 10 minuti a $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (Figura 3.19) per poter conoscere i picchi relativi ai due componenti. È possibile notare due picchi a 1580 e 1600 cm^{-1} associabili alla presenza del Darocur1173 e una diminuzione dell'intensità del picco a 1630 cm^{-1} con l'aumentare dell'irraggiamento, che potrebbe stare a significare una apertura dei gruppi $\text{C}=\text{C}$ dovuta alla presenza del fotoiniziatore.

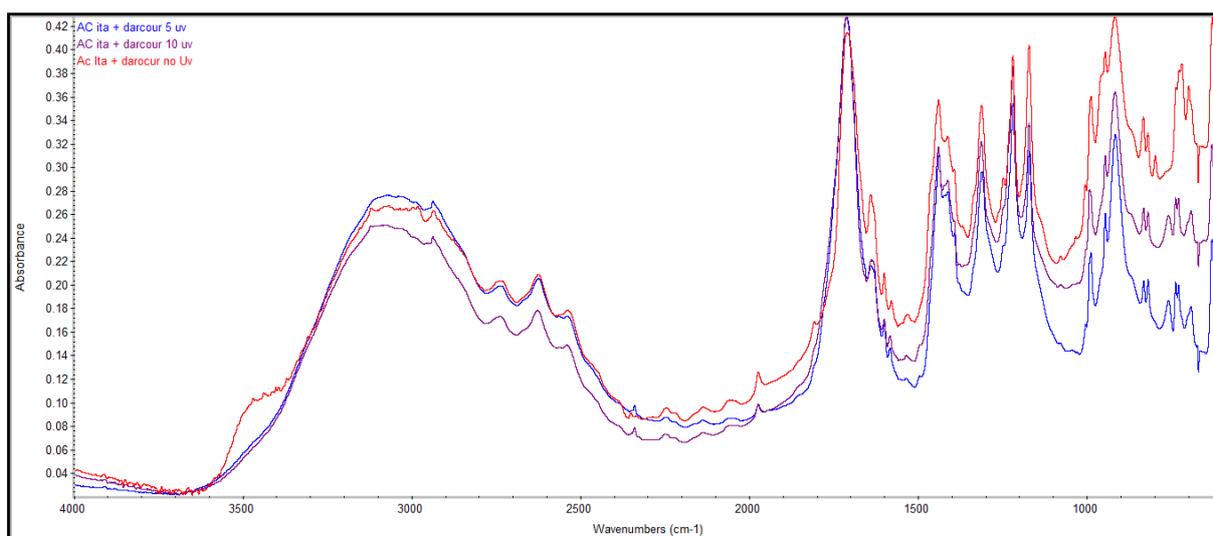


Figura 3.19 Spettri FT-IR di acido itaconico e Darocur1173 prima (rosso) e dopo irraggiamento UV 5 minuti (blu) e 10 minuti (viola)

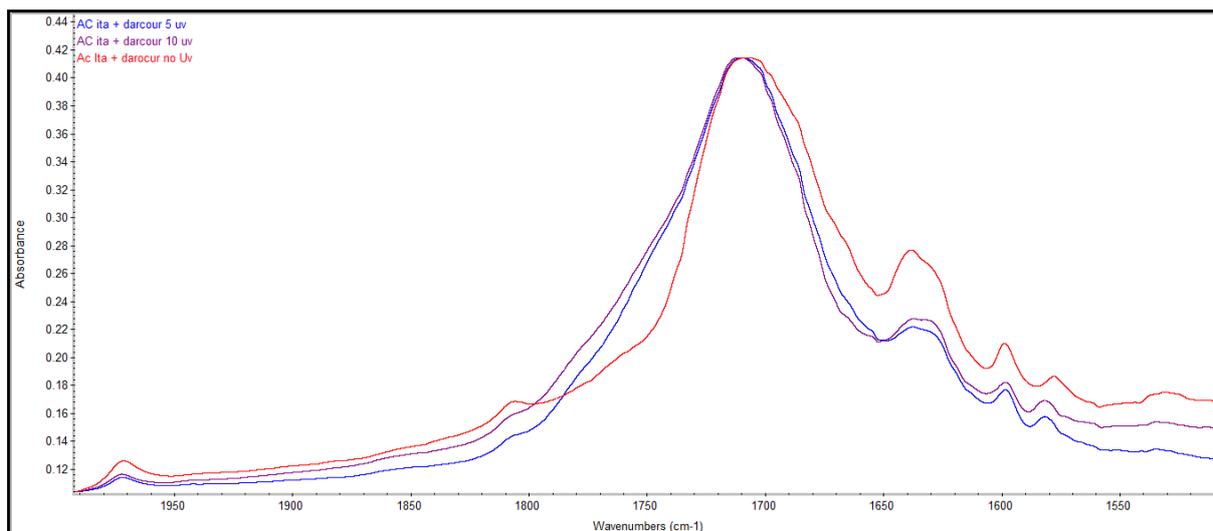


Figura 3.20 particolare della Figura 3.19

Gli spettri FT-IR dei film compositi di amido funzionalizzato con acido itaconico, MFC e Darocur1173 prima dell'irraggiamento e dopo 5 e 10 minuti di irraggiamento sono riportati in Figura 3.21.

Dal film non irraggiato a quello irraggiato, si nota uno spostamento nel picco da 1720 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} poiché, in presenza del doppio legame C=C per il C=O, si ha una vibrazione più alta nello spettro, mentre nel caso dell'apertura di questo, il picco si sposta a destra. Con l'aumentare dell'applicazione dei raggi UV si nota una decrescita molto marcata del picco a 1636 cm^{-1} relativi allo stiramento del doppio legame C=C dovuta a una sua apertura causata dall'irraggiamento (35). Vi sono poi i picchi a 1600 e 1580 cm^{-1} relativi al Darocur1173.

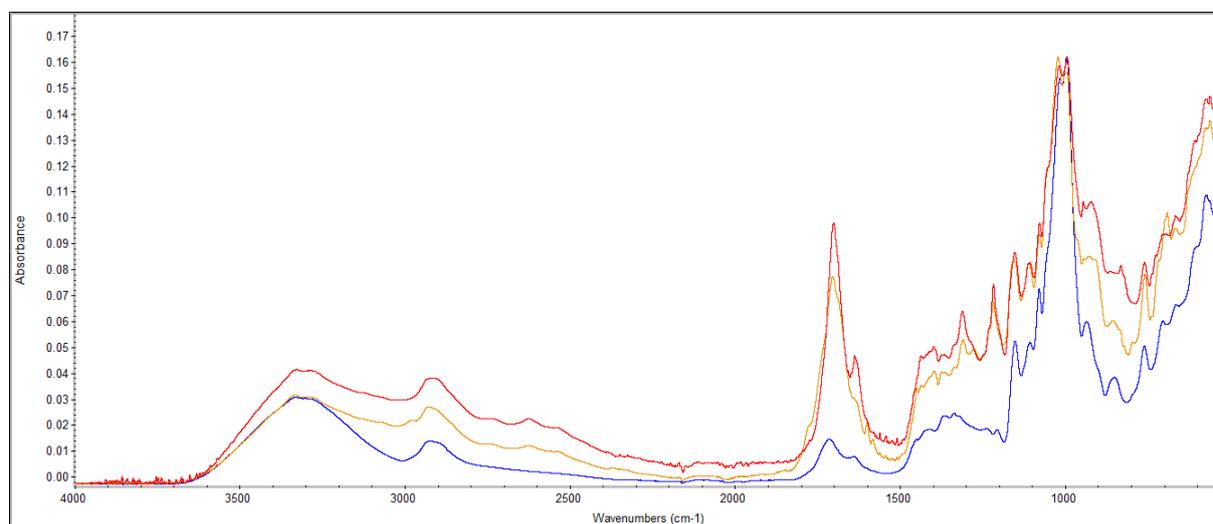


Figura 3.21 Spettri FT-IR di film di amido con acido itaconico 80%, MFC 20% e Darocur1173 prima (blu) e dopo 5 minuti (rosso) e 10 minuti (giallo) di irraggiamento

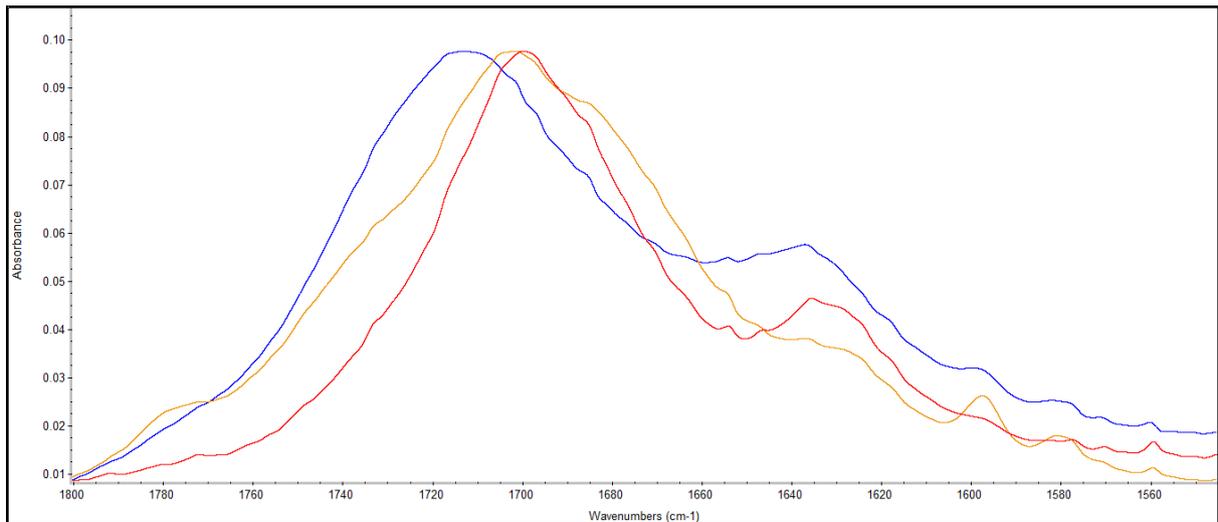
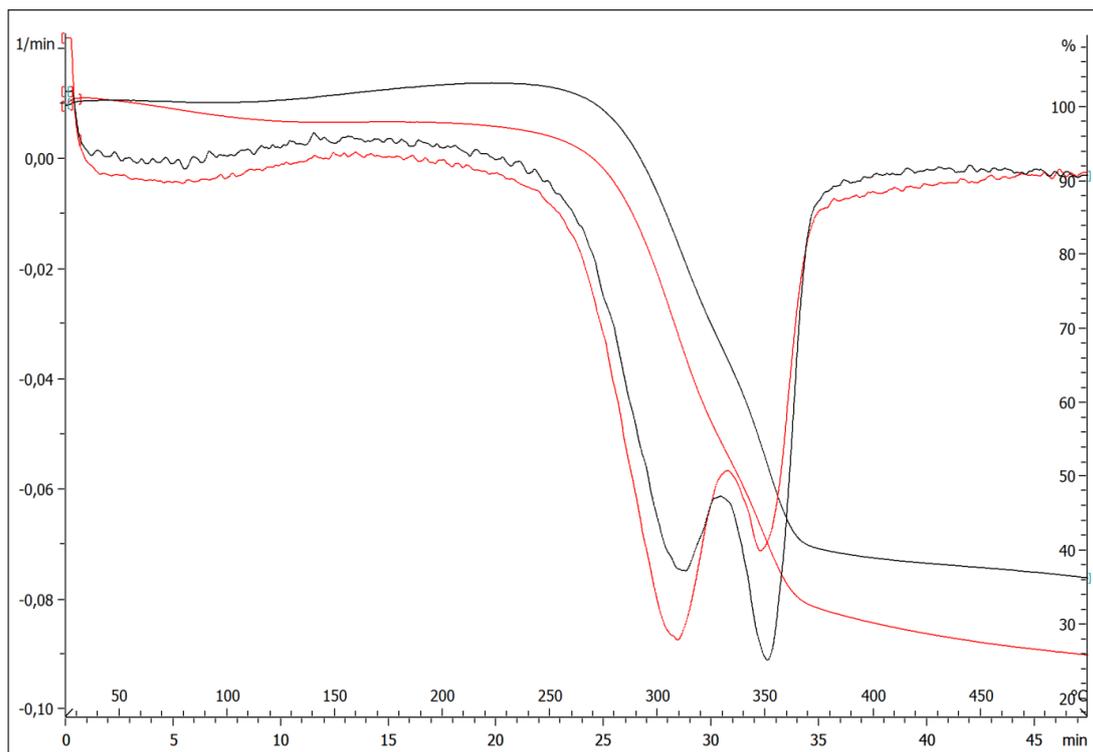


Figura 3.22 particolare della Figura 3.21

L'analisi termogravimetrica effettuata sul campione composto di amido funzionalizzato con acido itaconico (80%), MFC (20%) e con Darocur1173 prima e dopo irraggiamento (Figura 3.23) mostra una differenza nelle velocità di degradazione. Prima dell'irraggiamento vi è degradazione associabile alla matrice di amido con acido itaconico a 313°C e una per le MFC a 350°C. Dopo l'irraggiamento UV a 100mW/cm² si nota una degradazione della matrice di amido funzionalizzato a 310°C con una velocità superiore (0,072 min⁻¹ prima dell'irraggiamento e 0,087 min⁻¹ dopo), mentre non vi sono differenze sulle temperature di degradazione delle MFC (350°C) ma vi è una differenza nella loro velocità di degradazione che decresce passando da 0,09 a 0,07 min⁻¹



Lab: METTLER

STAR® SW 12.10

Figura 3.23 Curva termogravimetrica e derivata prima della curva di amido con acido itaconico 80%, MFC 20% con Darocur1173 prima dell'irraggiamento (nero) e dopo 5 minuti di irraggiamento a $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (rosso)

La prova di trazione eseguita sul campione (Figura 3.24) irraggiato per 5 minuti mostra dei valori particolarmente elevati di sforzo rispetto alle prove precedenti. Il provino ha uno spessore di 35 micron e il modulo di Young stimato è di circa 7GPa; questo modulo, molto più elevato rispetto ai casi precedenti, fa supporre sia avvenuta una reticolazione.

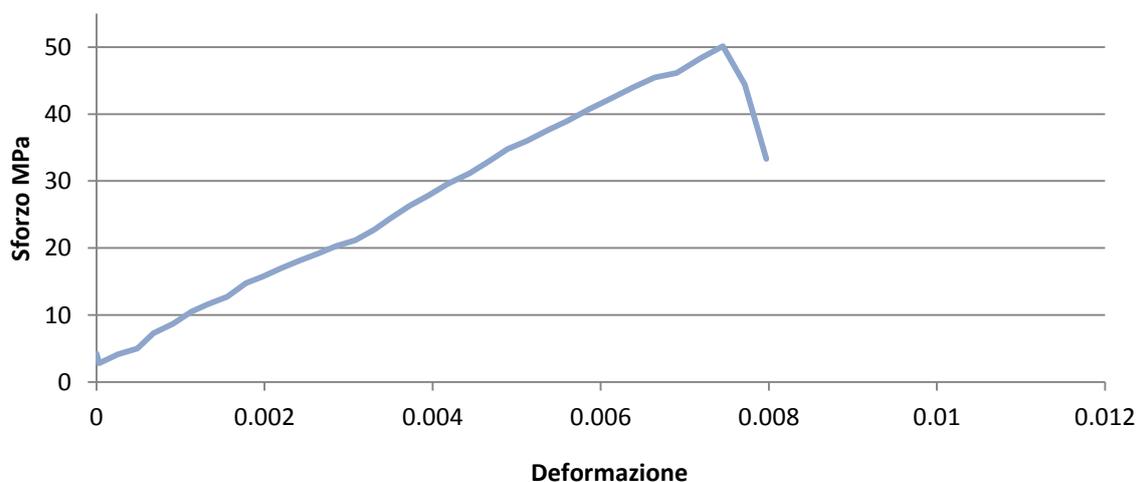


Figura 3.24 Prova di trazione sul provino di amido funzionalizzato con acido itaconico 80%, MFC 20% e Darocur1173 irraggiato per 5 minuti a $100\text{ mW}/\text{cm}^2$

3.3 Film e compositi con amido funzionalizzato con silano e loro reticolazione

Le prove di avvolgimento sui film di amido funzionalizzato con il MEMO, sia neutralizzato sia con un pH basico, evidenziano una difficoltà nell'arrotolamento già sul cilindro da 15 mm, a causa della struttura rigida e poco flessibile dell'amido funzionalizzato.

In Figura 3.25 sono riportati gli spettri FT-IR dell'amido funzionalizzato con il MEMO neutralizzato e quello di amido funzionalizzato con MEMO a pH basico; si nota una differenza tra lo spettro del film ottenuto neutralizzando il MEMO e quello ottenuto con pH più basico, infatti i picchi a 1710 cm^{-1} (rappresentativo dei C=O del gruppo metacrilico del MEMO), a 1630 cm^{-1} (associabile ai legami C=C del MEMO) e a 1550 cm^{-1} (potrebbe corrispondere a dei sali metacrilici) risultano più intensi per il materiale ottenuto in soluzione basica, che per quello ottenuto a pH neutro.

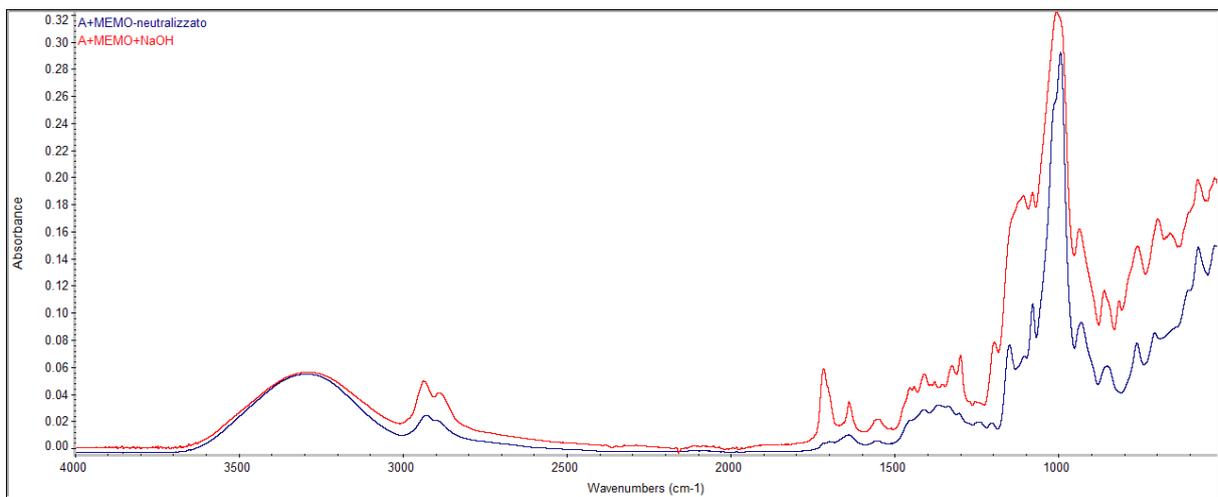


Figura 3.25 Spettri FT-IR di amido con MEMO neutralizzato (blu) e amido con MEMO non neutralizzato (rosso)

In Figura 3.26 vi sono gli spettri FT-IR di amido con MEMO neutralizzato prima e dopo l'aggiunta del Darocur1173. L'unica differenza che si può notare è una spalla fra i due picchi a 1710 e 1630 cm^{-1} che è più marcata nel caso dell'utilizzo del Darocur1173.

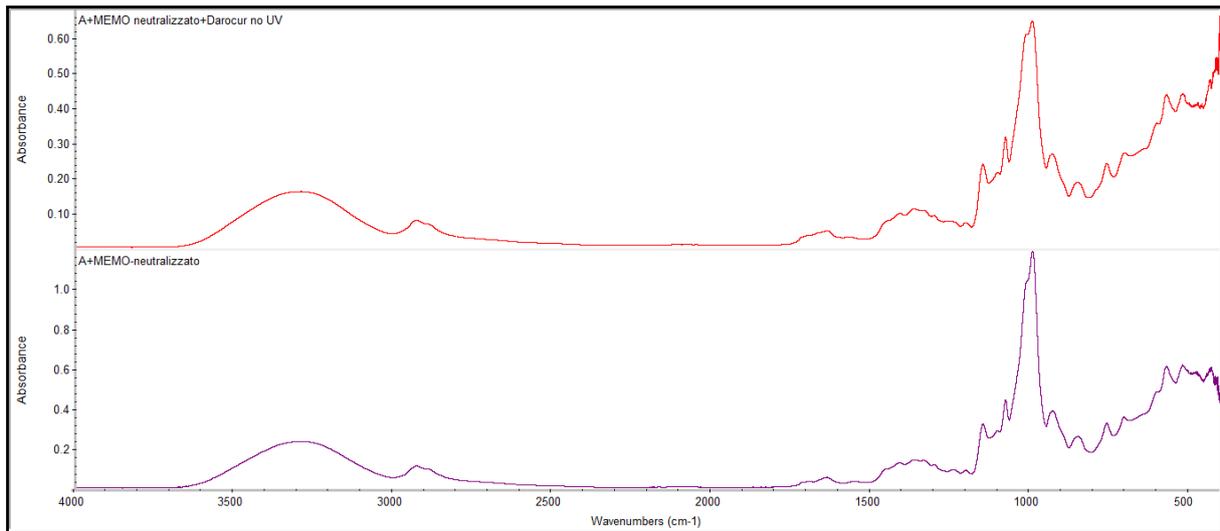


Figura 3.26 Spettri FT-IR di amido con MEMO neutralizzato e Darocur1173 (rosso) e solo amido con MEMO neutralizzato (viola)

In Figura 3.27 sono mostrati i compositi preparati con amido funzionalizzato con MEMO neutralizzato (80%) e MFC (20%) con aggiunta di Darocur1173. Prima dell'irraggiamento il campione risulta flessibile, può essere arrotolato fino al diametro dei cilindri pari a 4 mm. Dopo l'irraggiamento UV di 5 minuti la superficie si presenta più corrugata e increspata e vi è un incremento di rigidità poiché risulta più difficile arrotolare il campione, con la rottura che avviene sul cilindro di 9mm di diametro.



Figura 3.27 a sinistra film di amido e MEMO (80%), MFC(20%) con Darocur1173 senza irraggiamento UV, a destra dopo 5 minuti di irraggiamento a 100mW/cm^2

Per il composito preparato aggiungendo le MFC (20%) al campione con amido funzionalizzato con MEMO neutralizzato (80%) e Darocur1173, gli spettri FT-IR prima e dopo 5 minuti di irraggiamento sono mostrati in Figura 3.28. Non si notano differenze sostanziali fra i due spettri

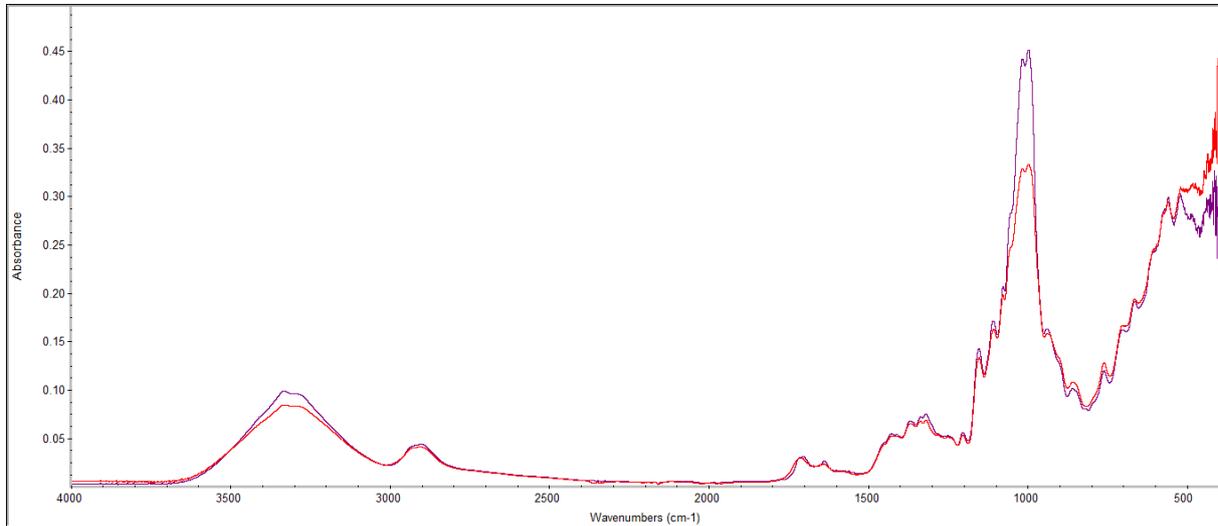


Figura 3.28 Confronto tra spettri FT-IR di amido con MEMO neutralizzato (80%), MFC(20%) e con aggiunta di Darocur1173 prima dell'irraggiamento UV (rosso) e dopo 5 minuti di irraggiamento a $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (viola)

In Figura 3.29 sono rappresentati gli spettri FT-IR del composito di amido funzionalizzato con MEMO a pH basico (80%), con MFC(20%) e con Darocur1173. Si notano alcune differenze, riscontrabili con l'avanzare dell'irraggiamento UV tra 5 e 10 minuti. Infatti a 2923 cm^{-1} il picco si abbassa, segno di una differente configurazione dei moti di stretching dei C-H; il picco a 1710 cm^{-1} inaspettatamente scende con l'aumentare del tempo di irraggiamento, e questo comportamento andrà investigato in futuro. La decrescita del picco a 1636 cm^{-1} è imputabile all'apertura dei gruppi C=C a seguito dell'irraggiamento.

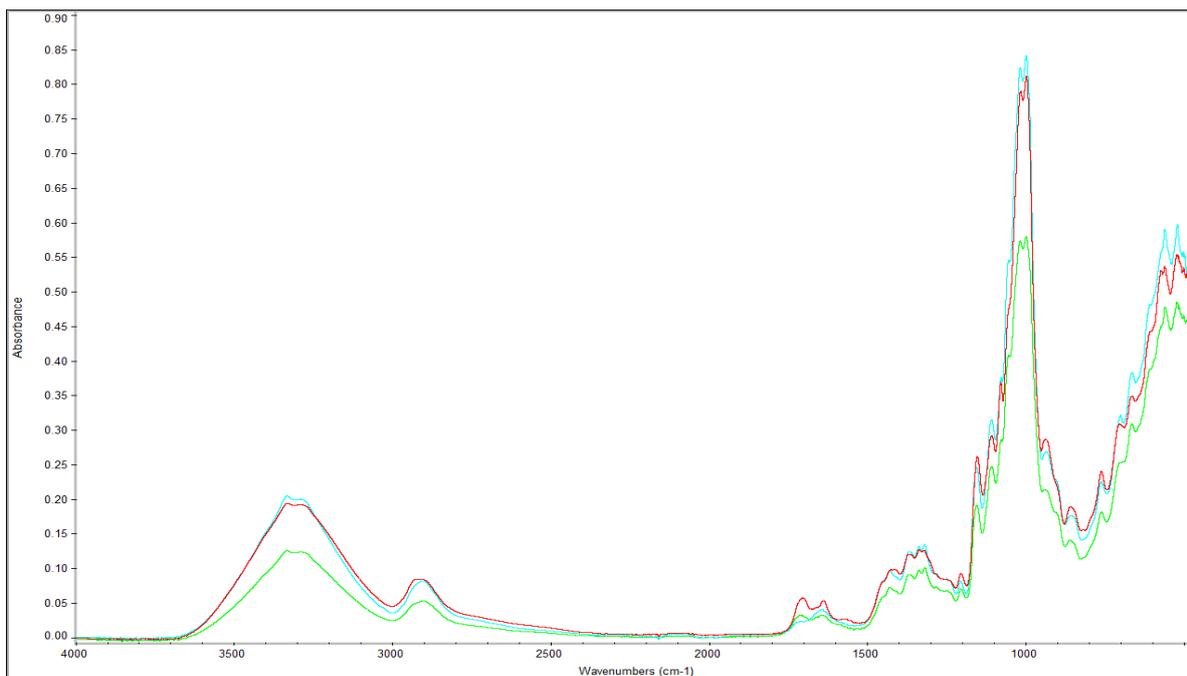


Figura 3.29 Confronto tra spettri FT-IR dei composti di amido con MEMO non neutralizzato (80%), MFC(20%) e Darocur1173, senza irraggiamento (rosso), dopo 5 minuti di irraggiamento UV (verde) e dopo 10 minuti di irraggiamento UV (azzurro)

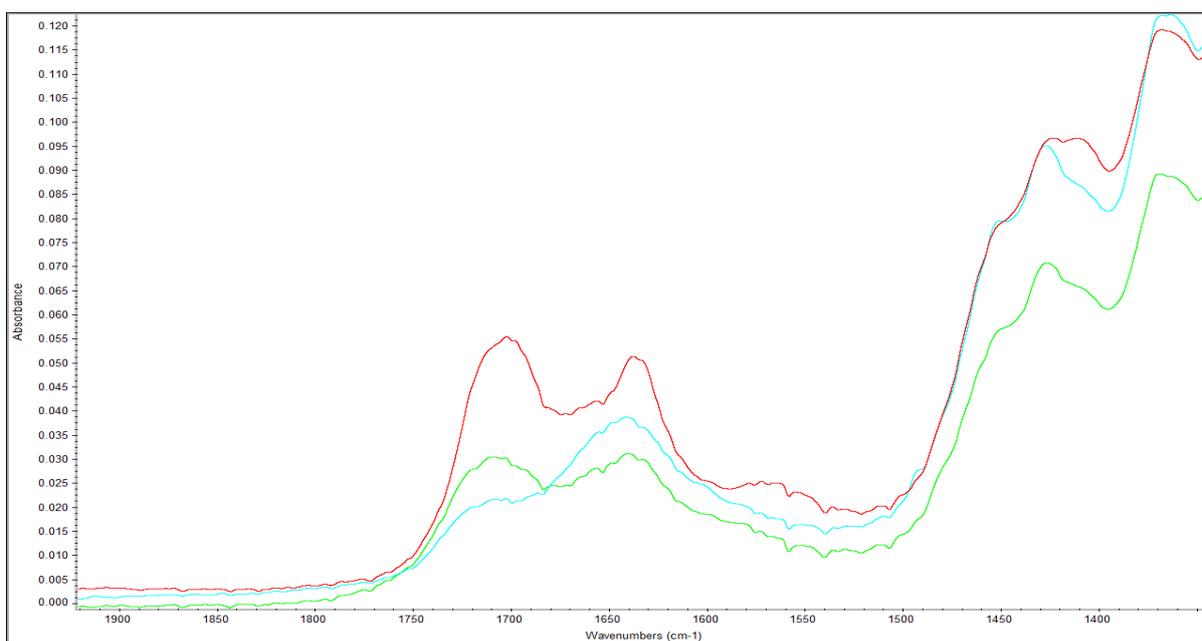


Figura 3.30 Particolare della Figura 3.29, si può osservare l'abbassamento del picco a 1710 cm^{-1} con l'aumentare del tempo di irraggiamento

Sono stati preparati composti con l'amido funzionalizzato con MEMO a pH basico data la maggior quantità di MEMO aggraffato come indicato dall'analisi FT-IR.

In Figura 3.31 vi è la curva termogravimetrica di tale composito contenente amido funzionalizzato con MEMO a pH basico (80%), MFC(20%) e con Darocur1173 prima dell'irraggiamento UV e dopo 5 minuti di UV. Prima dell'irraggiamento UV è presente una doppia perdita di peso associabile alla matrice di amido funzionalizzato (310°C) e al rinforzo di MFC (343°C) comparabili a quelle viste per i compositi con amido nativo. Dopo 5 minuti di irraggiamento UV a 100mW/cm² la derivata prima presenta un picco relativo all'amido che si sposta verso temperatura più alte e va a congiungersi con quello delle MFC (340°C), manifestando un incremento della resistenza alla temperatura dell'amido.

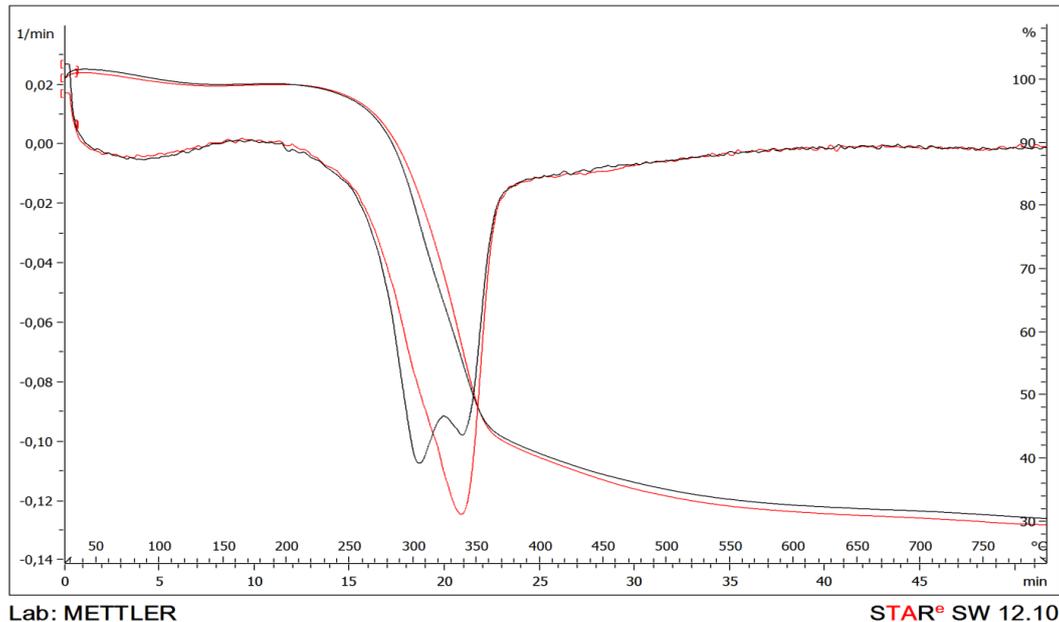


Figura 3.31 Curva derivante TGA di amido con MEMO a pH basico (80%), MFC(20%) e Darocur1173 prima dell'irraggiamento UV (nero) e dopo 5 minuti di UV con intensità 100mW/cm² (rosso)

Dalla prova di trazione eseguita su un campione composito di amido funzionalizzato con MEMO non neutralizzato (80%) e MFC (20%) con l'aggiunta di Darocur1173 dopo 5 minuti di irraggiamento UV è stato ottenuto il grafico di Figura 3.32. Lo spessore del campione era di 20 micron, la stima del modulo di Young è di circa 3,2 GPa, più elevato rispetto ai campioni di amido nativo e MFC, il che fa supporre vi sia un rafforzamento dato dalla reticolazione.

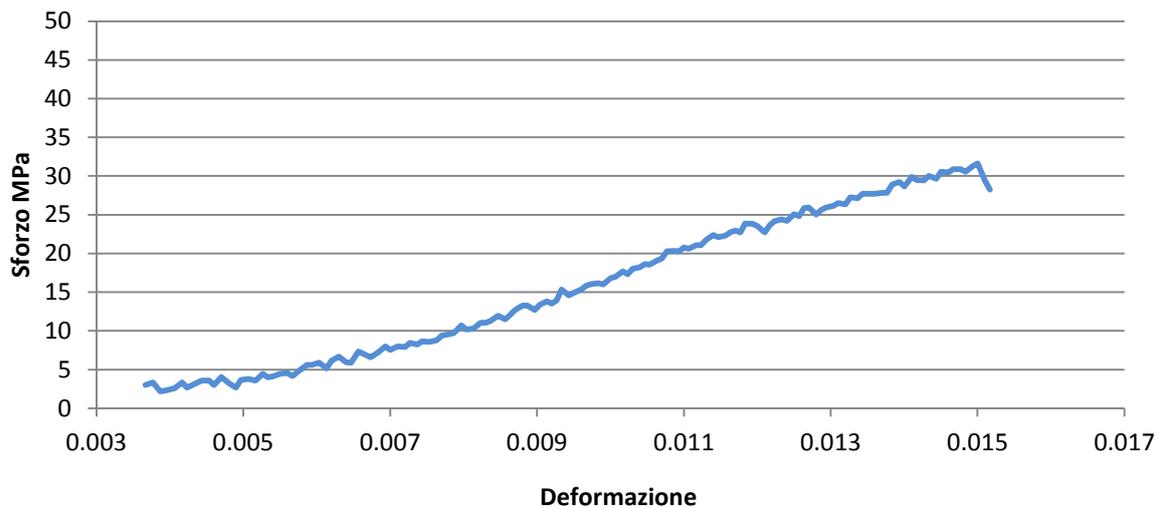


Figura 3.32 Grafico della prova di trazione su film di amido funzionalizzato con MEMO a pH basico e (80%), MFC (20%) e con aggiunta di Darocur1173 dopo 5 minuti di irraggiamento.

4 Conclusioni

In questo studio si è analizzata la produzione di film compositi con matrice di amido nativo e funzionalizzato con due differenti composti, acido itaconico e metacrililano (MEMO), rinforzati con delle microfibrille di cellulosa e additivati con un fotoiniziatore, il Darocur1173.

Per ciò che riguarda i film di amido nativo e MFC si può dire che in generale possiedono una buona flessibilità, ma a seguito dell'irraggiamento UV non presentano notevoli variazioni di struttura, tranne nel caso dell'irraggiamento per tempi prolungati in presenza di acqua che manifesta un debole incremento di resistenza alla temperatura per la matrice di amido e le fibre di rinforzo. Le prove di trazione, seppur preliminari mostrano valori del modulo di Young di circa 1,8 GPa per compositi con amido non modificato.

Dopo la funzionalizzazione con acido itaconico, si notano differenze nella struttura con l'applicazione dei raggi UV, fatto confermato dall'analisi termo gravimetrica manifesta un comportamento simile a quello riscontrato nello studio di Soto et al. (23) che conferma l'avvenuta funzionalizzazione. Dopo l'aggiunta del Darocur1173 al composito ottenuto con questo amido funzionalizzato e le MFC, con l'esposizione ai raggi UV, nello spettro FT-IR si ottiene un decremento dell'intensità del picco a 1636 cm^{-1} relativo ai legami C=C che indica una loro apertura e quindi successiva reticolazione; si ottiene un valore del modulo di Young di circa 7 GPa a dimostrazione di una possibile reticolazione; che porta un incremento di resistenza.

Per l'amido funzionalizzato con il silano (MEMO) si può osservare che nel caso in cui la soluzione di amido funzionalizzato con MEMO sia stata precedentemente neutralizzata con dell'acido cloridrico, dopo l'ottenimento del composito e l'irraggiamento UV non si notano differenze nella struttura negli spettri FT-IR. Ciò potrebbe essere imputato all'ambiente poco basico, come anche riscontrato negli studi di Soto et al. (23), che rende difficile il rigonfiamento delle molecole di amido e l'accessibilità a un maggior numero di siti di reazione. Al contrario, il composito di amido funzionalizzato con MEMO a pH basico (80%), MFC (20%) e Darocur1173, l'analisi FT-IR presenta un decremento del picco a 1636 cm^{-1} all'aumentare dell'irraggiamento, indicativo di una reticolazione. L'analisi termogravimetrica prima e dopo l'irraggiamento UV per 5 minuti a 100 mW/cm^2 presenta una differenza nella perdita di massa; prima dell'irraggiamento avviene in due fenomeni separati, uno per la matrice di amido e uno per il rinforzo di MFC rispettivamente a 300°C e a 343°C , dopo avviene in un unico fenomeno a 340°C , che potrebbe indicare una migliore interconnessione tra le catene di amido funzionalizzato e MFC. La prova di trazione eseguita su questi campioni restituisce un modulo di Young di circa 3,2 GPa, superiore a quello del composito di amido nativo e MFC.

Tra i due metodi di funzionalizzazione proposti, quello con l'acido itaconico risulta preferibile, poiché i materiali ottenuti presentano una migliore flessibilità e trasparenza, e migliori risultati del modulo di Young.

In prospettiva futura si dovrebbe studiare in maniera più approfondita la reazione di funzionalizzazione dell'amido per migliorarne la resa e valutare eventuali modificazioni sulla reticolazione per tempi e potenze di irraggiamento differenti e attraverso l'utilizzo di altri fotoiniziatori.

5 Bibliografia

1. S.F. Hosseini, M. Rezaei, M. Zandi, F. Farahmandghavi. Fabrication of bio nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Polymer Science*. 2003, Vol. 17, p. 172-182.
2. E. Chiellini, A. Corti. Plastiche oxo-biodegradabili: cosa sono e a cosa servono. *La chimica e l'industria*. Luglio/Agosto 2012, p. 80-85.
3. K. Petersen, P. Vñggemose Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M. B. Olsen, N. H. Nilsson, G. Mortensen. Potential of biobased materials for food packaging. *Food Science & Technology*. 1999, Vol. 10, p. 52-68.
4. E.L. Bradley, L. Castle, Q. Chaudhry. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries, *Trends Food Science Technology*. 2011, Vol. 22, p. 604–610.
5. M. Stading. Environment-friendly packaging solutions for enhanced storage and quality of Southern Africa's fruit and nut exports. *Workshop on the Proteins of Sorghum and Millets: Enhancing Nutrition and Functional Properties for Africa*. Pretoria (Sudafrica), 2003.
6. S. Butkinaree, T. Jinkarn, R. Yoksan. *Metals, Materials and Minerals*. 2008, Vol. 16, p.219-222.
7. A. Frache. Corso di polimeri avanzati, degradazione e riciclo dei polimeri, Politecnico di Torino. 2018.
8. N. Russo. Corso di processi dell'industria alimentare, Politecnico di Torino. 2015.
9. A.Bertolini. *STARCHES, characterization, properties and applications*. CRC Press, Boca Raton (Florida US), 2010, p. 181-182.
10. A. Sorrentino, M. Tortora, V. Vittoria. Diffusion behavior in polymer–clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B., Polymer Physics*, 2006, Vol. 44, p.265–274.
11. J.W Cho, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*. 2001, Vol.42, p. 1083–1094.
12. C.C. Chen. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA Polymeric Blends. *Biomaterials*. 2003, Vol. 24, p. 1167-1173.
13. C. J. Webery, V. Haugaard, R. Festersen, G. Bertelsen. Production and applications of biobased packaging materials in food industry. *Food Additives and Contaminants*. 2002, Vol.19, p. 172-178.

14. J. Adrian, J. Potus, R. Frangne. *Dizionario degli Alimenti: Scienza e Tecnica*. Tecniche Nuove Spa, Milano, 1998, p. 146.
15. R.P.Ellis, M.P. Cochrane, M.F.B. Dale, C.M. Duffus, A. Lynn, I.M. Morrison, R.D.M. Prentice, J.S. Swanston, S.A. Tiller. Starch production and industrial use. *Journal of Science Food Agricultural*. 1998, Vol. 17, p. 289-311.
16. H. Cornell. The functionality of wheat starch. RMIT University, Australia, 2004.
17. A.L.Barbsy, M.L. Donald, P.J. Frazier. *Starch, advances in structure and function*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2001, p. 72.
18. R. W. Kerr, F.C. Cleveland, Orthophosphate esters of starch. 2,884,413 U.S. Patent, 1959.
19. S. Takahashi, C.C. Maningat, P. Seib, 'Acetylated and hydroxypropylated wheat starch: Paste and gel properties compared with modified maize and tapioca starches. *Cereal Chemistry*, 1989, Vol. 19, p. 499-506.
20. J. BeMiller, R. Wistler. *Starch, chemistry and technology*. terza edizione. Elsevier, Academic Press, Londra, 2009, p. 193.
21. A. Robert, F.Di Silvestro. *Starch in food. Structure, function and applications*. CRC Press, Cambridge, 2004, p. 373-383.
22. D. Soto, J. Urdaneta, O. Leo, A. Munnoz-Bonilla, M. Fernandez-Garcia. Itaconic Acid Grafted Starch Hydrogels as Metal Remover: Capacity, Selectivity and Adsorption Kinetics. *Journal of Polymers and Environment*. 2016, Vol. 24, p. 343-355.
23. D. Soto, J.Urdaneta, K. Pernía, O. León, A. Muñoz Bonilla, M. Fernandez García. Removal of heavy metal ions in water by starch esters. *Starch*, 2016, Vol 14, p. 37-46.
24. J. Amort, H. Hanisch, H. van der Maas, U. Klapador. *Method for the modification of starch in an aqueous medium*. 4540777 U.S. Patent, 10 settembre 1985.
25. R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2002, Vol 14, p. 3913.
26. M. A. Rezvova, V. Pak, M. Fiedorowicz. Increase the strength characteristics of polymer films by radiation graft polymerization. Atto di conferenza, Tomsk, Russia, 2016.
27. M. Fiedorowicz, P. Tomasik, S. You, S.T. Lim, Molecular distribution and pasting properties of UV-irradiated corn starches. *Starch/Stärke*. 1999, Vol. 51, p.126–131.
28. S. Jonnson, P. Sundell, J. Hultegren, D. Sheng, C. Hoyle. Radiationa chemistry aspects of polymerization and crosslinking. A review and future environmental trends in 'non-acrylate' chemistry, *Progress in organic coatings*, 1996, Vol. 27, p.107-122.

29. J. Delville, C. Coly, P. Dole, C. Bliard. Solid state photocrosslinked starch based films: a new family of homogeneous modified starches. *Carbohydrate Polymers*. 2002, Vol. 22, p.82.
30. M.R. Vignon, L.Heux, M.E. Malainine, M. Mahrouz. Arabinan-cellulose composite in *Opuntia ficus-indica* prickly pear spines. *Carbohydrate Resources* 2004, Vol. 48, p. 123-131.
31. Università di Bergamo. Le fibre cellulosiche. [Online] [Riportato: 6 marzo 2019.] <http://www.data.unibg.it/dati/corsi/22037/45733-LA%20CELLULOSA.pdf>.
32. B. Kim, S. YI Han, C. Woo Park, S. Hwan. Preparation and properties of cellulose nanofiber films with various chemical composition impregnated by UV curable resin. *BioResources*. 2016, Vol. 202, p. 1767-1774.
33. C. Langlois, B. Benchimol, J. Guerin. Microfibrillated Cellulose at a galnce characteristics and potential applications. blog-Exilva. [Online] 2015. [Riportato: 6 marzo 2019.]
34. Sigma-Aldrich. *2-Hydroxy-2-Methylpropiophenone (Darocur1173) Product information*. Saint Louis (MO) U.S.A., 2001.
35. R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro. *Elementi di analisi chimica strumentale, tecniche di analisi*. 2a edizione. Zanichelli, Milano, 2013, Appendice 5.
36. R. Thompson, G. Jian He, Q. Liu. Characterization of structure and properties of thermoplastic potato starch film surface cross-linked by UV irradiation. *Starch/Stärke*. 2013, Vol. 65, p. 304–311.
37. J. Ravenstijn. Bio-based polymers, a revolutionary change. www.bio-based.eu/reports. [Online] Aprile 2017.
38. C. Jhonasson, J. Bars, I. Mondragon, P. Nechita, D. Plackett, P. Simon, D. Gregor Svetec, S. Virtanen, M. Giacinti Boschetti. Renewable fibers and biobased materials for packaging applications, a review of recent developements. *Bioresources*. 2012, Vol. 202, p. 2522.
39. Evonik Industries. *Dynasylan MEMO Product Information*. Hanau-Wolfgang, Germania, 2013.
40. E. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*. 1996, Vol.8, p. 29–35.
41. Enciclopedia Treccani . [Online] [Riportato: 08 Marzo 2019.] <http://www.treccani.it/enciclopedia/glicidi/>.
42. Research Gate. [Online] [Riportato: 15 febbraio 2019.] https://www.researchgate.net/publication/265536637_Some_aspects_concerning_the_isolation_of_cellulose_micro_and_nanofibers/figures?lo=1&utm_source=google&utm_medium=organic .

43. Enciclopedia Treccani Acido Itaconico. [Online] [Riportato: 9 gennaio 2019.]
<http://www.treccani.it/enciclopedia/acido-itaconico/>.