

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di materiali isolanti sostenibili a base di fibre naturali



Relatore:

Prof. Federico Carosio

Co-relatore:

Dott. Massimo Marcioni

Candidata:
Lorenza Abbà

Dicembre 2022

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Materiali isolanti	1
1.2	Utilizzo di materiali naturali da fonti rinnovabili	4
1.3	Impatto degli scarti sull'ambiente.....	6
1.4	Fibre di cheratina: struttura	7
1.4.1	Proprietà.....	10
1.4.2	Valorizzazione degli scarti.....	11
1.4.2.1	Metodi di estrazione chimica	13
1.4.2.2	Metodi di estrazione enzimatica.....	14
1.4.2.3	Metodi di estrazione fisica	14
1.4.3	Applicazioni	15
1.5	Approccio superficiale: trattamento layer-by-layer	16
1.6	Obiettivi della tesi	20
2	Materiali e metodi	21
2.1	Materiali.....	21
2.2	Preparazione campioni e soluzioni	21
2.3	Deposizione Layer by Layer	21
2.4	Preparazione schiume	23
2.5	Tecniche di caratterizzazione.....	24
2.5.1	Spettroscopia infrarossa	24
2.5.2	Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	25
2.5.3	Caratterizzazione meccanica.....	25
2.5.4	Prove di infiammabilità: test UL94.....	26
2.5.5	Test di combustione: cono calorimetrico	26
3	Risultati e discussione.....	27
3.1	Caratterizzazione del sistema Ker(CHpH4-CNF).....	27
3.1.1	Analisi della composizione superficiale.....	27
3.1.2	Analisi morfologica.....	30
3.1.3	Prove di infiammabilità.....	31
3.1.4	Analisi del comportamento al fuoco	33

3.1.5	Prove meccaniche	35
3.2	Analisi del lavaggio delle fibre	37
3.3	Caratterizzazione schiume Ker(CHpH5-CNF)	40
3.3.1	Analisi della composizione superficiale.....	40
3.3.2	Analisi morfologica.....	40
3.3.3	Prove di infiammabilità.....	42
3.3.4	Analisi del comportamento al fuoco	42
3.3.5	Prove meccaniche	44
3.4	Caratterizzazione schiume Ker(BPEI-CNF).....	46
3.4.1	Analisi della composizione superficiale.....	46
3.4.2	Analisi morfologica.....	47
3.4.3	Prove di infiammabilità.....	48
3.4.4	Analisi del comportamento al fuoco	49
3.4.5	Prove meccaniche	50
3.5	Caratterizzazione schiume Ker(GEL-CNF).....	52
3.5.1	Analisi della composizione superficiale.....	52
3.5.2	Analisi morfologica.....	53
3.5.3	Prove meccaniche	54
4	Conclusioni	57
5	Bibliografia	59

1 Introduzione

Oggi l'utilizzo dei materiali polimerici è fondamentale nella vita di tutti i giorni. Le loro proprietà, la versatilità, la leggerezza e la possibilità di essere facilmente processati in numerose forme e dimensioni li rende adatti per un gran numero di applicazioni. Secondo le stime, 8300 milioni di metri cubi di plastica vergine sono stati prodotti fino al 2017. Se la velocità di produzione e di consumo dei materiali plastici rimane ai livelli attuali, circa 12000 milioni di metri cubi di rifiuti plastici rimarranno non trattati e altrettanti verranno inceneriti entro il 2050 [1].

Le applicazioni principali dei prodotti plastici sono: il packaging, il settore edilizio e quello automobilistico. Per quanto riguarda il settore edilizio, i materiali plastici vengono utilizzati soprattutto per l'isolamento termico negli edifici.

Le materie plastiche sono prodotte principalmente da combustibili fossili e assorbono ad oggi circa il 6% del consumo totale di petrolio, si stima che questo possa arrivare fino al 20% entro il 2050 [2]. La produzione, il riciclaggio e l'incenerimento richiede elevate quantità di energia ed è accompagnata da elevate emissioni di carbonio. Inoltre, la plastica è difficile da biodegradare e può rimanere nell'ambiente per anni causando danni all'uomo, agli animali e all'ecosistema. I residui in plastica degradano a causa dell'esposizione a fattori ambientali quali luce solare, acqua, vento e vengono rotti in pezzi di piccolissime dimensioni come microplastiche (1-5000 μ m) e nanoplastiche (<1 μ m). Le microplastiche sono onnipresenti e sono state ritrovate all'interno degli animali acquatici, negli oceani e anche nelle regioni artiche. Data l'elevata area superficiale, presentano una spiccata reattività e possono reagire con gli inquinanti presenti nelle acque diventando vettori di sostanze tossiche. A causa delle dimensioni ridotte vengono facilmente ingerite dagli animali e questo ha un impatto negativo non solo sulla loro salute ma anche su quella dell'uomo perché possono entrare nella catena alimentare [3]. Alcuni studi hanno evidenziato il fatto che l'esposizione alle microplastiche da parte degli esseri umani avvenga proprio attraverso prodotti alimentari di consumo quotidiano [4].

Per queste ragioni, negli ultimi anni, è aumentato l'interesse nella ricerca di materiali naturali che possano sostituire quelli derivanti dal petrolio e ridurre la dipendenza da fonti fossili. Le fibre di origine naturale, vegetale e animale, sembrano rappresentare una valida alternativa per lo sviluppo di materiali funzionali e sostenibili.

1.1 Materiali isolanti

I settori dell'industria, dei trasporti e dell'edilizia sono tra i maggiori consumatori di energia. Secondo alcune previsioni il consumo energetico è destinato a crescere di oltre il 50% nei prossimi dieci anni

in seguito dell'aumento della popolazione e dello sviluppo intensivo dei paesi. Nelle costruzioni, per mantenere un adeguato confort termico, è richiesta sempre più energia per il funzionamento dei sistemi di riscaldamento e raffreddamento. Tra i metodi più efficaci di risparmio energetico vi è il miglioramento dell'isolamento termico degli edifici che permette una riduzione considerevole delle perdite di calore [5].

Con isolante termico si intende un materiale, singolo o composito, che presenta un'elevata resistenza termica unita alla capacità di diminuire il flusso di calore. La proprietà chiave per questo tipo di materiale è la conducibilità termica e, in particolare, la capacità di minimizzarla. Una bassa conducibilità termica permette di utilizzare delle strutture isolanti sempre più sottili con conseguente risparmio di materiale. La maggior parte degli isolanti termici presenti sul mercato è sottoforma di materiale poroso perché, grazie alla presenza numerose cavità, consente di avere una bassa conducibilità termica e contemporaneamente una struttura stabile [6].

La conducibilità termica totale, la cui unità di misura è $W/(mK)$, nei materiali porosi è teoricamente costituita da diversi contributi:

- Conducibilità termica allo stato solido, legata al trasporto termico tra atomi mediante vibrazione reticolari.
- Conducibilità del gas, le molecole collidono tra loro e trasferiscono energia da una molecola all'altra.
- Irraggiamento, emissione di radiazione elettromagnetica nell'infrarosso.
- Convezione, trasporto in massa o movimento di aria/umidità.

Tutti questi contributi sono dipendenti dalla temperatura. Per raggiungere la conducibilità più bassa possibile è necessario minimizzare ogni singolo contributo.

Un buon materiale isolante oltre alla proprietà sopra descritta deve possedere anche altre fondamentali caratteristiche quali: adeguate proprietà meccaniche, rigidità, resistenza all'acqua e all'assorbimento di umidità e isolamento acustico [7].

I materiali isolanti possono essere classificati in base a diversi aspetti:

- Origine delle materie prime, sintetici o naturali.
- Struttura del materiale: fibrosa, porosa o cellulare.
- Aspetto, possono essere prodotti sottoforma di feltri, pannelli o semplici materiali da riempimento a seconda dell'applicazione.

Una possibile classificazione e alcuni esempi di materiali isolanti sono riportati in Figura 1.1.

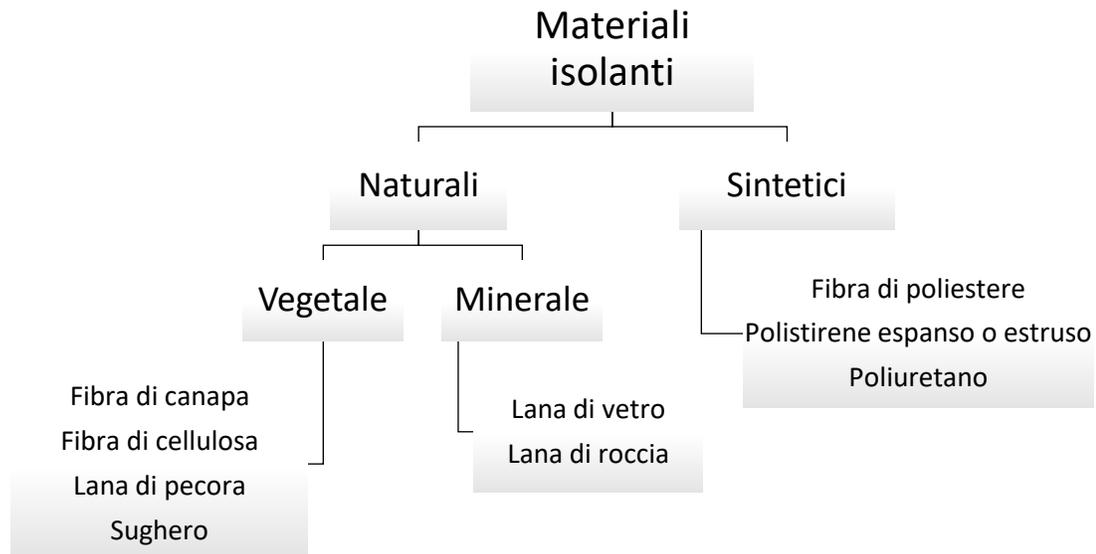


Figura 1.1 – Possibile classificazione dei materiali isolanti

I materiali tradizionalmente utilizzati nell'edilizia sono di origine sintetica. La loro durabilità, resistenza agli agenti atmosferici, leggerezza, basso costo e facilità di modellamento li ha resi adatti come materiali da costruzione. Si stima che circa il 25% della plastica prodotta negli ultimi 30 anni sia stata destinata al settore delle costruzioni [8]. I materiali isolanti maggiormente utilizzati sono il poliuretano (PU), il polistirene sia espanso (XPS) che estruso (EPS). I processi di produzione rilasciano nell'ambiente gas serra e tossici. Il principale problema, oltre alla natura non rinnovabile delle materie prime, è la scarsa resistenza al fuoco e il pericolo di rilascio di sostanze tossiche e fumi densi in caso di incendio. Questo è il caso delle schiume in poliuretano, quando bruciano rilasciano acido cianidrico e isocianati che sono velenosi se inalati. Per ovviare a questo svantaggio è possibile introdurre dei ritardanti di fiamma che hanno l'obiettivo di ritardare/evitare il propagarsi della fiamma e ridurre la quantità dei fumi prodotti però con un inevitabile aumento dei costi. I ritardanti di fiamma più efficienti, a base alogeno o a base fosforo, sono tossici sia per l'uomo che per l'ambiente. Possono bioaccumularsi negli organismi e causare problemi alla salute. Per questa ragione si è tentato di sostituirli con ritardanti di fiamma privi di alogeni oppure con soluzioni più rispettose dell'ambiente come l'utilizzo di un rivestimento ritardante di fiamma. Questo consente di preservare le proprietà meccaniche e ridurre la quantità di additivi utilizzati [9].

Altri materiali utilizzati sono la lana di roccia o la lana di vetro. Questi sono sì di origine minerale, quindi naturali, però presentano un processo di produzione estremamente energivoro, con temperature che superano i 1300°C. Questo tipo di processo non è sostenibile ed ecologico, rilascia infatti residui

inquinanti. Inoltre, gli isolanti termici di origine minerale sono costosi, hanno conducibilità termiche superiori a quelli di origine sintetica e l'esposizione prolungata con questo tipo di fibre potrebbe causare rischi alla salute [10].

1.2 Utilizzo di materiali naturali da fonti rinnovabili

Le soluzioni sopra descritte prevedono l'utilizzo di materiali provenienti da fonti fossili non rinnovabili oppure da processi di produzione energivori. In un momento di gravi crisi energetica e di reperimento delle materie prime come quello che si sta ora attraversando, risulta più che mai necessaria la ricerca di materiali isolanti naturali provenienti da fonti rinnovabili e con un basso impatto ambientale. La maggior parte delle fibre isolanti di origine vegetale è composta da cellulosa, emicellulosa e lignina. La loro coltivazione consuma meno energia della produzione di plastica, sequestra anidride carbonica dall'ambiente invece di immetterla e spesso, per la produzione delle fibre, vengono utilizzati prodotti di scarto dell'industria alimentare e dell'agricoltura. Inoltre, i materiali naturali sono biodegradabili e al termine della loro vita possono essere facilmente smaltiti senza causare ulteriore inquinamento.

I materiali più utilizzati sono la canapa, il lino, le fibre di legno, di cellulosa, di mais. Gli isolanti sintetici tradizionalmente utilizzati hanno conducibilità compresa tra 0,02-0,06 W/m K e numerose fibre sono in grado di raggiungere gli stessi valori o addirittura inferiori [1]. La Tabella 1.1 illustra i principali materiali isolanti utilizzati e la rispettiva conducibilità termica.

Tabella 1.1 – Materiali principali utilizzati nel settore edilizio come isolanti termici

Struttura	Materiale	Conducibilità termica [W/m K]	Densità [kg/m³]
Schiuma	Polistirene espanso [11]	0,029-0,041	18-50
	Polistirene estruso [11]	0,032-0,037	32-40
	Poliuretano [12]	0,022-0,035	30-160
	Sughero [13]	0,037-0,043	100-120
Fibre	Lana di vetro [14]	0,030-0,050	10-100
	Lana di roccia [14]	0,033-0,040	40-200
	Cellulosa [15]	0,037-0,042	30-80

La natura fibrosa della maggior parte dei materiali naturali permette di catturare l'aria all'interno delle fibre impedendo la trasmissione di calore per convezione e limitando il contributo conduttivo del gas, riducendo al minimo la collisione tra le molecole. Talvolta vengono utilizzati come filler nei materiali compositi per aumentare la resistenza termica e meccanica. Gli isolanti di origine naturale hanno un impatto ambientale inferiore a quelli convenzionali: minor emissione di anidride carbonica e di gas tossici durante un incendio, maggiore disponibilità da fonti rinnovabili. Inoltre, sono vantaggiosi perché leggeri, hanno bassa densità, larga disponibilità, sono riciclabili e spesso provengono da prodotti di scarto. Nonostante abbiano una conducibilità comparabile a quella dei materiali sintetici, presentano ancora alcune criticità: elevato costo (se comparato con gli isolanti tradizionali), alta bagnabilità e assorbimento di umidità a causa della loro struttura fibrosa, ampia dispersione delle proprietà meccaniche, possibili attacchi biologici di funghi e batteri ed inoltre sono potenzialmente infiammabili [16].

Un riassunto dei vantaggi e svantaggi delle fibre naturali utilizzate come isolanti è riportato in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 – Vantaggi e svantaggi dei materiali isolanti naturali

Vantaggi	Svantaggi
No emissione di tossine → benefici per la salute	Prezzo elevato
Bassa impronta di carbonio	Richiedono muri più spessi
Rinnovabili, disponibilità elevata	Basse proprietà meccaniche
Biodegradabili	Infiammabili
Facili da riutilizzare/riciclare	Sensibili all'umidità
Potere isolante pari agli isolanti tradizionali	Sensibili all'attacco di insetti, funghi e batteri
Buon isolamento acustico	Leganti utilizzati spesso non sono biodegradabili
Permeabili al vapore	Bassa diffusione sul mercato

Alcuni dei lati negativi possono essere superati modificando chimicamente o rivestendo le fibre in modo da ottenere un materiale adatto anche per applicazioni strutturali. La ricerca si sta muovendo proprio in questo senso, nel rendere questo tipo di isolante sempre più economicamente conveniente e nella ricerca di nuove fibre più performanti. Tra di esse possiamo trovare le fibre di cheratina, un tipo di fibra derivante dal pelo animale.

1.3 Impatto degli scarti sull'ambiente

La rapida urbanizzazione e industrializzazione degli ultimi 50 anni ha portato ad un aumento importante nella produzione di rifiuti di ogni genere, dai materiali plastici agli scarti dell'agricoltura e dell'industria alimentare. I rifiuti prodotti possono essere potenzialmente tossici per la salute dell'uomo e per l'ambiente. Gli allevamenti di pollame, i macelli, le industrie della pelle e della lana generano tonnellate di rifiuti contenenti cheratina. I principali produttori sono USA, Brasile, Cina e India che ne generano più di 40 milioni di tonnellate l'anno. La cheratina si degrada molto lentamente in natura e, secondo le direttive europee [17], viene considerato un rifiuto pericoloso se accumulato. Inoltre, l'acqua contaminata prodotta dalle industrie conciarie e avicole può causare problemi di acidificazione del suolo, eutrofizzazione e riduzione della biodiversità. L'industria della pelle è tra le più inquinanti al mondo, genera rifiuti tossici e pericolosi per l'ambiente. A causa dei microbi e batteri patogeni che possono proliferare in questi scarti, è necessario che il loro trattamento sia efficiente ed immediato.

I metodi tradizionali di smaltimento degli scarti, riportati in Figura 1.2, includono: incenerimento, disposizione in discarica, compostaggio e macinazione meccanica.

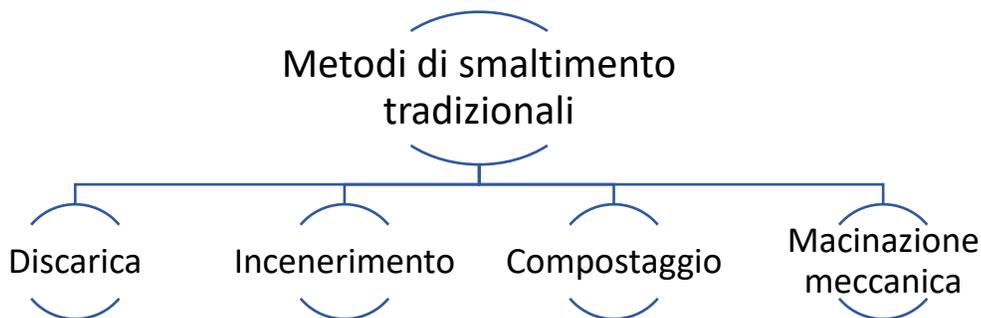


Figura 1.2 – Schema dei metodi di smaltimento tradizionali degli scarti di cheratina

La soluzione più utilizzata è la disposizione in discarica. È un metodo poco costoso ma altrettanto poco efficiente. I rifiuti spesso si accumulano per anni nelle aree dedicate prima di essere smaltiti in modo opportuno. Questo contribuisce a rendere le discariche dei luoghi malsani con elevato rischio di proliferazione di batteri e trasmissione di malattie. Inoltre, il riempimento delle discariche provoca l'inquinamento del suolo, l'aumento della concentrazione di azoto nelle aree circostanti con danneggiamento all'ecosistema ed emissione di gas serra.

A causa della naturale resistenza al fuoco delle fibre di cheratina, gli scarti di questo materiale destinati all'inceneritore vengono bruciati a temperature superiori agli 850°C. Questo processo ha costi che sono difficilmente sostenibili sul lungo termine. Inoltre, l'incenerimento provoca il rilascio di sostanze inquinanti nell'atmosfera causando cattivi odori e inquinamento delle aree limitrofe all'impianto.

Il compostaggio è il sistema più economico per riciclare i rifiuti a base di cheratina. Il materiale organico viene degradato mediante l'utilizzo di microrganismi per ottenere un prodotto, il compost, che può essere utilizzato come fertilizzante per il terreno. Questo processo presenta tuttavia tempi lunghi di esecuzione e difficoltà nella replicazione su scala industriale [18].

Un ulteriore metodo di smaltimento degli scarti industriali è la loro riduzione di taglia mediante un processo meccanico. In questo modo le fibre sminuzzate possono essere utilizzate per applicazioni industriali o agricole. Ad esempio, la polvere macinata ottenuta può essere utilizzata come fonte di azoto nell'alimentazione degli animali o come concime.

I sistemi sopra descritti per il trattamento dei rifiuti contenenti cheratina presentano tutti dei limiti. Per questo motivo sono in fase di ricerca nuovi metodi di riutilizzo di questi scarti economicamente e ambientalmente sostenibili [19].

1.4 Fibre di cheratina: struttura

Il termine cheratina deriva dal greco “kera” che significa corno ed è stato utilizzato per indicare le proteine che costituiscono corna, zoccoli, unghie e capelli. L'uso della cheratina in ambito medico viene citato, per la prima volta, in alcuni documenti cinesi risalenti al sedicesimo secolo. Ma è nel 1850 che il termine compare per la prima volta nella letteratura occidentale per descrivere un materiale che costituisce i tessuti duri negli animali come corna e zoccoli. La cheratina acquista un grande interesse in ambito scientifico perché ha un comportamento diverso rispetto alle altre proteine e nei decenni successivi si cerca di comprendere la sua struttura e composizione. Sono gli anni dopo la Seconda guerra mondiale quelli in cui vengono condotte numerose ricerche ed esplose l'interesse verso questo materiale. Viene compresa la struttura e la chimica delle fibre, i possibili metodi di estrazione e le applicazioni. Successivamente si sviluppano metodi di estrazione che permettono di

utilizzare il materiale estratto per realizzare film, gel, coating e spugne [20]. Oggi si stanno sviluppando metodi di solubilizzazione e purificazione sempre più rispettosi dell'ambiente e di riutilizzo degli scarti verso un'economia circolare [21].

La cheratina è una proteina fibrosa e rigida prodotta nello strato epidermico o nella copertura esterna dei vertebrati ed è considerato il terzo polimero più abbondante in natura dopo cellulosa e chitina. È contenuta all'interno di capelli, pelle dei mammiferi, unghie, piume, corna, lana, zoccoli e scaglie. Spesso ci si riferisce alla cheratina come una sostanza singola, in realtà è costituita da un insieme complesso di proteine: le cheratine e le proteine associate. Le prime formano dei filamenti ad alto contenuto di zolfo che sono insolubili nei tradizionali solventi proteici. Le seconde si formano in seguito ad un processo di differenziazione cellulare che converte le cellule viventi dell'epidermide in cellule prive di attività metabolica e strutturalmente stabili. Le unità strutturali della cheratina sono 20 amminoacidi uniti da legami intra e intermolecolari come legami ad idrogeno, idrofobici, ionici e ponti disolfuro che sono responsabili delle proprietà della struttura. La forte stabilità, resistenza e insolubilità della cheratina sono dovute al network creato da forti legami disolfuro tra i gruppi tiolo (-SH) dei polipeptidi. Contiene un'elevata quantità di cisteina, arginina, glicina, acido glutammico e aspartico e gli amminoacidi essenziali valina, leucina e treonina [22].

È possibile classificare la cheratina in modi differenti a seconda dei fattori che si prendono in considerazione. In base alla provenienza si distingue quella dei mammiferi, dei rettili e degli uccelli. Secondo la biosintesi e il contenuto di zolfo si può riconoscere la cheratina hard e soft. Analizzando il pattern di diffrazione si distinguono due tipi di cheratina: la cheratina α e β .

Le strutture di cheratina α e β differiscono nell'organizzazione su scala sub-nanometrica ma formano strutture gerarchiche su scala nanometrica. Variazioni nell'allineamento dei filamenti intermedi (IF), volume, orientazione e proprietà della matrice modificano le proprietà meccaniche della cheratina. La cheratina α si trova soprattutto nei mammiferi, nella pelle, unghie, corna, zoccoli, aculei e capelli mentre la cheratina β è maggioritaria negli uccelli e rettili, nel becco, piume, artigli e squame.

Nella cheratina α le catene polipeptidiche formano una struttura elicoidale stabilizzata da legami ad idrogeno. I due sub-filamenti, uniti insieme, sono diversi: uno è denominato di "Tipo 1" (acido) e l'altro di "Tipo 2" (basico), variano per distribuzione degli amminoacidi, pH e peso molecolare. L'assemblaggio delle α -eliche porta alla formazione di legami a ponte disolfuro e alla costituzione di un eterodimero. I dimeri si aggregano a formare un tetramero che si lega longitudinalmente per costituire un protofilamento. Due protofilamenti creano una protofibrilla e quattro protofibrille realizzano un filamento intermedio (IF). Gli IFs, cristallini, sono immersi in una matrice amorfa e

insieme formano una struttura composta che sta alla base delle macrofibrille che costituiscono le fibre macroscopiche come mostrato in Figura 1.3.

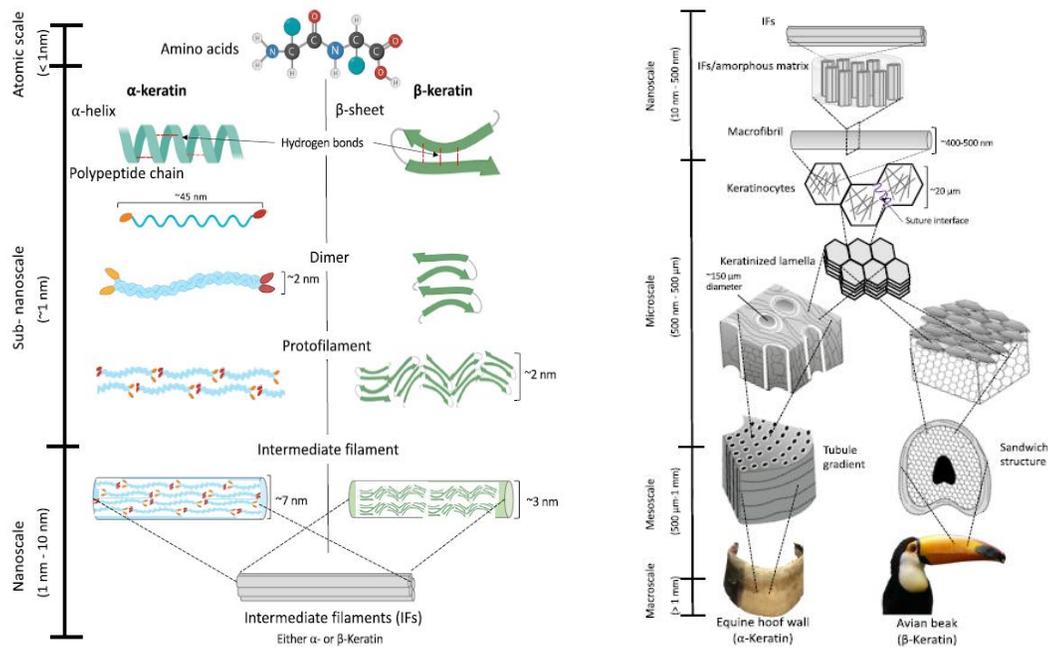


Figura 1.3 – Comparazione a partire dalla scala atomica fino alla macroscale delle strutture formate da cheratina α e β [23].

Nella struttura β , come visibile in Figura 1.3, gli amminoacidi si organizzano in fogli piatti. Le catene polipeptidiche si legano insieme mediante legami ad idrogeno intermolecolari a formare delle piccole superfici planari rigide ripiegate una sull'altra con disposizione plissettata. Questa struttura è stabilizzata sia dai legami idrogeno tra le catene sia dai legami peptidici che assicurano la planarità. I fogli si autoassemblano in dimeri che formano a loro volta un protofilamento. I protofilamenti si allineano per formare un filamento intermedio. Le parti terminali delle catene polipeptidiche avvolgono i filamenti e formano la matrice amorfa.

Le fibre di cheratina sono costituite da cellule viventi: i cheratinociti. La loro forma può variare a seconda dell'organismo in cui si trovano. Queste cellule, quando sono unite insieme, formano nella microscala una struttura a strati a causa della loro crescita direzionale a partire dal follicolo. La struttura laminata è una caratteristica distintiva dei materiali a base cheratina. I fogli laminati si organizzano in disposizioni diverse alla mesoscale, ad esempio nel corno o negli zoccoli la struttura laminata è racchiusa in microtubuli, nei capelli le lamelle sono sovrapposte. Ci sono anche delle differenze morfologiche nei cheratinociti: nei capelli sono allungati, nelle scaglie hanno forma più schiacciata [23].

Un'ulteriore possibile classificazione riguarda il contenuto di zolfo. La cheratina hard contiene un'elevata quantità di ponti disolfuro, i filamenti sono ordinati e incorporati in una matrice ricca di proteine (come la cisteina). La struttura risultante è compatta e dura. La cheratina soft, ha una quantità inferiore di zolfo, i filamenti sono poco compatti e questo garantisce un maggior allungamento e rilascio dello stress [22].

1.4.1 Proprietà

La cheratina, come biopolimero, è uno dei materiali più resistenti in natura. Questo è dovuto alla struttura gerarchica che gli permette di assorbire larghe quantità di energia prima di rompersi. La matrice distribuisce il carico applicato mentre le fibre assorbono il carico e ritardano la rottura. La sua natura polimerica fa sì che le proprietà meccaniche varino in funzione della composizione degli amminoacidi, struttura e livello di idratazione. La sequenza degli amminoacidi determina la quantità di ponti disolfuro presenti. È stato verificato che maggiore è la densità dei legami maggiore sarà la durezza della cheratina [24].

L'arrangiamento molecolare e l'allineamento dei segmenti intermedi influenza le proprietà dei materiali contenenti cheratina. La curva sforzo deformazione tipica di una fibra di cheratina α mostra tre regioni distinte: la regione lineare elastica, la regione di snervamento e quella post snervamento, Figura 1.4.

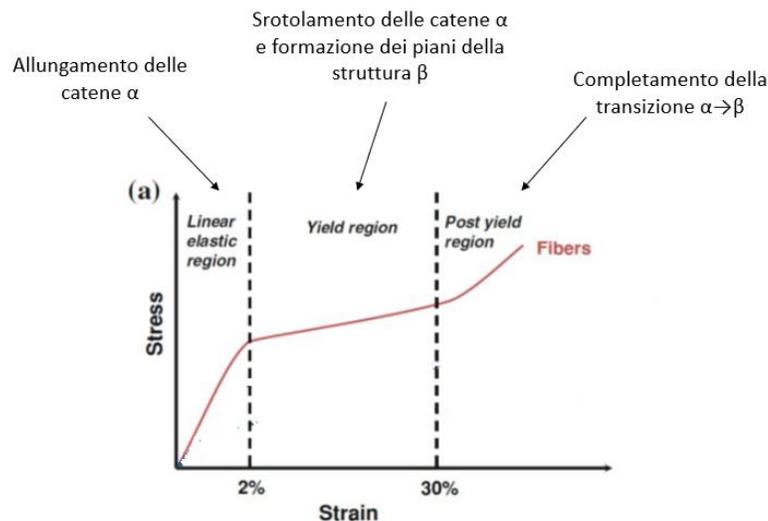


Figura 1.4 – Diagramma schematico che mostra la transizione da α a β collegato alle regioni del diagramma sforzo-deformazione [23].

La regione elastica lineare si estende fino a circa il 2-5% di allungamento, le catene α si allungano modificando i loro legami senza però causare dei cambiamenti strutturali. Nella regione di snervamento viene raggiunto lo stress critico per cui le catene α iniziano a srotolarsi e a formare i

piani della struttura β e nella regione successiva di post snervamento il processo di transizione α - β viene completato [25]. Questo comportamento è stato spiegato attraverso il modello di Chapman-Hearle che prevede una struttura a due fasi: dei cilindri rigidi e impermeabili all'acqua, che rappresentano le catene α della cheratina, sono immersi in una matrice amorfa. Quest'ultima contiene un'elevata quantità di zolfo e può assorbire acqua dando vita ad un comportamento viscoelastico. Nella prima zona del diagramma (Figura 1.4) lo sforzo cresce linearmente con l'allungamento fino a quando non vengono rotti i legami ad idrogeno e si perde la struttura ad elica. Nella zona di snervamento le fibre si allungano e si dispiegano nella struttura β e nella fase successiva si ha un rapido aumento dello sforzo a causa dello stretching dei legami covalenti della catena polipeptidica. Le proprietà meccaniche sono influenzate dal grado di idratazione: l'aumento del contenuto di acqua e dell'umidità causa una diminuzione nella rigidità, durezza e resistenza. Questo comportamento è dovuto all'interazione delle molecole d'acqua con la matrice amorfa, vengono rotti i legami idrogeno oppure si forma un reticolo tridimensionale con le molecole d'acqua che agiscono da plasticizzante e questo provoca un aumento della mobilità dei filamenti.

L'assorbimento di acqua però non ha solo effetti negativi. Dato che i sistemi biologici a base cheratina hanno spesso funzione di protezione, possono essere sottoposti a deformazioni elevate e, a differenza di altri materiali, non sono in grado di auto-ripararsi. Una soluzione a questo problema è data dalla capacità della cheratina di recuperare la forma originale mediante un processo assistito dall'acqua. Dopo che la cheratina è stata deformata plasticamente, infiltrando acqua nella matrice, si provoca un rigonfiamento che costringe la regione cristallina dei filamenti deformati a riallinearsi e a recuperare la struttura iniziale rompendo e formando legami ad idrogeno. Dopo l'asciugatura la matrice si contrae e ritorna nella configurazione iniziale.

Inoltre, la cheratina ha funzione di isolante termico nei capelli, pelo, lana e piume. Ha una bassa conducibilità termica, 0,038 W/mK [26] e data la sua bassa densità, può essere utilizzata per la creazione di pannelli leggeri e isolanti.

I materiali contenenti cheratina presentano specifiche caratteristiche quali durabilità, rigidità, resistenza agli agenti chimici, resistenza all'ambiente esterno e biocompatibilità [23].

1.4.2 Valorizzazione degli scarti

La cheratina, al contrario di altre proteine, è insolubile nell'acqua e nei solventi organici ed è inoltre chimicamente e termicamente stabile a causa dei legami inter e intramolecolari. Per valorizzare gli scarti ed evitare che vengano trattati come descritto nel paragrafo 1.3, la cheratina può essere estratta mediante la rottura dei legami disolfuro e idrogeno e del network reticolato.

Esistono diversi metodi di solubilizzazione della cheratina e possono essere classificati nel seguente modo:

- In base all'effetto sulla struttura originaria, si dividono in solubilizzazione "protetta" in cui le molecole di cheratina estratte sono per lo più intatte e solubilizzazione "non protetta" in cui la struttura molecolare viene distrutta.
- In base al metodo di estrazione, può essere chimico, fisico o biologico.
- In base all'impatto ambientale, sono infatti stati sviluppati dei processi "green" e più rispettosi dell'ambiente di quelli tradizionali [22].

Uno schema di una possibile classificazione è riportato in Figura 1.5.

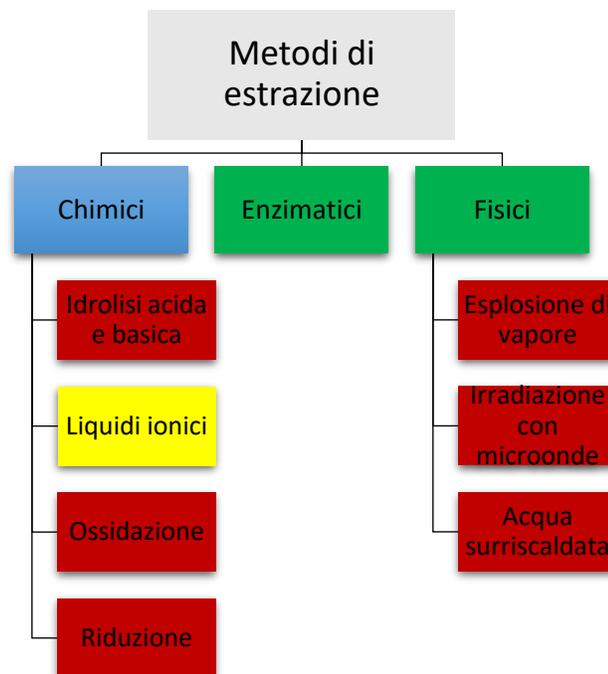


Figura 1.5 – Classificazione dei metodi di estrazione: in rosso i metodi che distruggono la cheratina, in giallo quelli che non la distruggono, in blu i metodi ad alto impatto ambientale, in verde quelli a basso impatto ambientale

I materiali realizzati con la cheratina estratta o con le fibre di cheratina hanno solitamente scarse proprietà meccaniche e questo ne limita l'applicazione. Questo è dovuto alla rottura dei legami disolfuro durante il processo di estrazione che ostacola la stabilizzazione e la formazione di un network con adeguate proprietà meccaniche nei prodotti [27].

1.4.2.1 Metodi di estrazione chimica

Tra i metodi di estrazione chimica si distinguono l'idrolisi acida o basica, estrazione mediante ossidazione, riduzione e liquidi ionici. Si tratta in genere di processi che richiedono alta temperatura e spesso alta pressione.

L'idrolisi acida può essere effettuata mediante diversi acidi, tra cui acido idrocloridrico e solforico. È molto efficiente ma il prodotto ottenuto ha basso valore perché alcuni aminoacidi, come il triptofano, sono distrutti durante il trattamento. Nell'idrolisi basica la perdita di aminoacidi risulta inferiore. Entrambi i processi richiedono un riscaldamento per assicurare una buona resa e dipendono da pH, tempo di reazione, tipo e concentrazione dell'acido o base utilizzato [28].

I metodi ossidativi sono tra le tecniche più antiche di solubilizzazione della cheratina. Gli agenti ossidativi come il perossido di idrogeno, l'acido peracetico e il permanganato di potassio possono rompere i legami a ponte disolfuro e ossidare la cistina in acido cisteico (Figura 1.6). Le cheratine ossidate prendono il nome di cheratosi e possono essere successivamente estratte e separate in frazioni differenti in base alla loro solubilità a valori diversi di pH. Gli svantaggi sono: tempi lunghi di estrazione, elevate quantità di agenti ossidanti e basse rese [29].

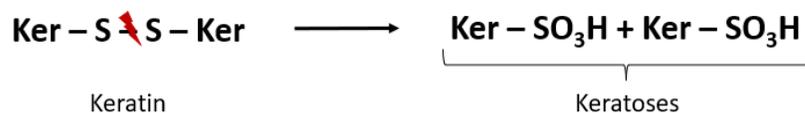


Figura 1.6 – Ossidazione della cheratina in residui di acido cisteico

I sistemi di estrazione per riduzione prevedono la rottura del legame S-S della catena polipeptidica ad opera di agenti riducenti come acido tioglicolico e il 2-mercaptoetanololo. Si verifica una doppia sostituzione nucleofila, ad opera degli anioni tiolici degli agenti riducenti, che permette di ottenere delle forme di cheratina solubili (Figura 1.7). Per aumentare la solubilità della cheratina in acqua i legami idrogeno possono essere rotti utilizzando l'urea come agente denaturante. Un tensioattivo, come il laurilsolfato di sodio (SDS), viene impiegato per aumentare la velocità di reazione, la resa e la stabilità del prodotto estratto. La tossicità di molti agenti riducenti rende questo metodo poco ecosostenibile per l'ambiente [30].

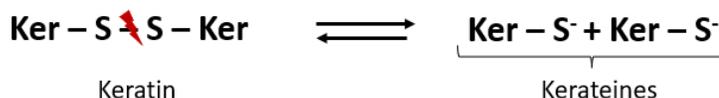


Figura 1.7 – Riduzione della cheratina

I liquidi ionici sono dei sali che hanno un basso punto di fusione, solitamente sotto i 100°C, formati da un catione organico e alcuni anioni organici o inorganici. Presentano proprietà uniche di stabilità termica e chimica, miscibilità con altri solventi, bassa tensione di vapore, bassa volatilità e infiammabilità. I più studiati, 1-allil-3-metilimidazolio cloruro [AMIM]Cl, 1-butil-3-metilimidazolio cloruro [BMIM]Cl e 1-butil-3-metilimidazolio bromuro [BMIM]Br, vengono utilizzati frequentemente per l'estrazione di proteine presentando una resa maggiore rispetto ad altri composti. In seguito a questo trattamento di estrazione si conserva integra la struttura della cheratina, inoltre i solventi utilizzati possono essere rigenerati e riutilizzati [31].

1.4.2.2 Metodi di estrazione enzimatica

La cheratina è resistente alla biodegradazione ad opera dei comuni enzimi proteolitici, come pepsina e tripsina, a causa dell'elevato grado di reticolazione delle catene polipeptidiche. Nonostante ciò, alcuni studi hanno evidenziato che dei microrganismi, tra cui funghi e batteri, sono in grado di produrre gli enzimi cheratinasi che possono idrolizzare la cheratina e produrre proteine solubili. Il meccanismo di estrazione della cheratina ad opera di questi enzimi non è del tutto chiaro. L'ipotesi più accreditata è che avvenga un meccanismo a due step: la sulfitolisi e la proteolisi. Nel primo step vengono rotti i ponti disolfuro e la conformazione della proteina cambia, nello stage successivo la cheratina denaturata viene decomposta in amminoacidi e peptidi solubili.

Questo metodo biologico richiede meno energia e condizioni operative più blande rispetto a quelli chimici e viene considerata una valida alternativa economica ed ecologica [32].

1.4.2.3 Metodi di estrazione fisica

Nell'ottica di utilizzo di nuove tecniche sempre più rispettose dell'ambiente si stanno sviluppando tecniche in cui non è richiesto un trattamento chimico e l'utilizzo di agenti potenzialmente tossici.

Il processo di estrazione mediante esplosione di vapore è un metodo idrotermale che sfrutta elevate pressioni e temperature. La cheratina viene posta in un reattore e sottoposta ad un flusso di vapore saturo ad alta temperatura (180-240°C) e sotto pressione (1-3,5 MPa) per tempi brevi (10 min). Al termine del trattamento la pressione viene rilasciata e questo provoca una decompressione esplosiva che, unita alle alte temperature, causa la rottura della biomassa [33]. Si verifica in questo modo la rottura del legame disolfuro e l'ottenimento di catene polipeptiche corte e solubili. Il processo è influenzato da: temperatura, pressione, tempo di residenza nel reattore, umidità, dimensione delle particelle. Questo metodo ha un basso impatto ambientale e un basso costo ma allo stesso tempo la resa e la qualità del prodotto finale non sono elevate [34].

Il metodo di irradiazione mediante microonde viene utilizzata in sostituzione al riscaldamento tradizionale. Consente di avere un riscaldamento omogeneo in minor tempo e di conseguenza un risparmio in termini di energia utilizzata. Le molecole all'interno del reattore assorbono l'energia, si ha rottura dei legami e l'ottenimento di frammenti a più basso peso molecolare [35].

Il metodo dell'acqua surriscaldata consiste nel trattare le fibre di cheratina con acqua a diverse temperature e pressioni fino a quando non si ottiene la rottura della proteina in frammenti più piccoli. Il processo consiste in due step: denaturazione della proteina e rottura dei legami che connettono insieme le fibrille. La resa del processo dipende da: temperatura e tempo del trattamento [32].

1.4.3 Applicazioni

La cheratina, sia estratta che sottoforma di fibre, viene utilizzata in molteplici settori:

- Biomedico e farmaceutico: la cheratina sottoforma di hydrogels e nanoparticelle viene utilizzata per la ricostruzione dei tessuti, la guarigione delle ferite e per la distribuzione controllata di farmaci in modo da avere un'azione mirata e più efficace [36].
- Automobilistico e aerospaziale. In combinazione con dei polimeri sintetici viene utilizzata per la fabbricazione di componenti strutturali delle automobili [37].
- Edilizio e delle costruzioni: viene utilizzata come rinforzante e ritardante alla fiamma nei pannelli isolanti oppure per la fabbricazione di spugne composite [38].
- Trattamento delle acque: a causa delle sue proprietà di fisisorbimento e chemisorbimento è stata studiata una possibile applicazione della cheratina come materiale assorbente per la rimozione di metalli pesanti e altri inquinanti dalle acque [39].
- Cosmetico, in commercio si trovano numerosi prodotti a base cheratina per il trattamento dei capelli o per migliorare l'elasticità della pelle [40].
- Agricoltura, la cheratina può essere utilizzata come fertilizzante o come mangime per gli animali [27][41].

In quasi tutte le applicazioni sopra indicate per la produzione del prodotto finale viene utilizzata la cheratina estratta dalle fibre. I materiali così realizzati presentano scarse proprietà meccaniche a causa della rottura dei legami disolfuro durante l'estrazione. Per migliorare la stabilità e le proprietà meccaniche la cheratina può essere legata chimicamente con altri composti. Questi possono essere sintetici, come ad esempio le poliolefine, polivinilcloruro, poliammide-6 ed elastomeri oppure naturali come cellulosa, chitosano e alginato [42]. Nel caso della produzione di schiume a partire

da fibre di cheratina, per poter ottenere il prodotto finale è necessario un legante organico che tenga insieme il tutto e agisca da matrice. Questo contribuisce ad aumentare le proprietà meccaniche ma allo stesso tempo limita la quantità di fibre che si possono introdurre e, utilizzando un materiale organico, ne aumenta l'inflammabilità. Per ottenere un materiale composito è possibile introdurre le fibre all'interno di una matrice polimerica oppure rivestirle superficialmente per avere un film che agisca da collante tra le fibre.

1.5 Approccio superficiale: trattamento layer-by-layer

A partire dal secolo scorso nel mondo scientifico ha acquisito sempre più importanza la capacità di realizzare film sottili a livello molecolare per le potenziali applicazioni in tutti i campi, dalla medicina ai settori ingegneristici. La prima tecnica utilizzata fu la deposizione Langmuir-Blodgett (LB), sviluppata dai due ricercatori intorno al 1920, che consiste nella formazione di un mono-layer su una superficie acquosa e il successivo trasferimento su un supporto solido. Gli svantaggi di questa tecnica sono: strumentazione costosa, tempi lunghi, numero limitato di specie chimiche utilizzabili per la deposizione, bassa qualità dei film ottenuti. Nel 1992 Decher e i suoi collaboratori svilupparono la tecnica Layer-by-Layer (LbL) per ottenere dei rivestimenti nanostrutturati. Questa deposizione è più veloce e permette di ottenere risultati più affidabili rispetto alla Langmuir-Blodgett [43]. La deposizione LbL è stata anche utilizzata per rivestire fibre e particelle naturali, come le fibre di cellulosa, la pula del riso o altri scarti agroalimentari, per ottenere un rivestimento omogeneo sulla superficie che facesse da legante tra i diversi componenti. In questo modo si può ottenere un prodotto finale con specifiche proprietà (ad esempio resistenza meccanica o al fuoco) senza l'utilizzo di leganti tossici o inquinanti [44][45].

La tecnica del layer-by-layer è una tecnica di deposizione superficiale che permette di realizzare un film sottile formato da layer nanometrici stratificati, chiamato multilayer. Il multilayer può essere ottenuto attraverso le interazioni superficiali tra le specie coinvolte. I rivestimenti sono ottenuti sfruttando principalmente l'interazione elettrostatica come *driving force*. Questa non è l'unico tipo di interazione realizzabile, anche interazioni donatore/accettore, legami ad idrogeno e legami covalenti hanno dato risultati soddisfacenti. L'interazione tra le specie "reagenti" può essere testata in soluzione prima di procedere con la deposizione. Se i costituenti sono solubili nello stesso solvente e si verifica la flocculazione, è possibile la fabbricazione di un multistrato.

La realizzazione di film multicompositi mediante tecnica LbL si basa sull'adsorbimento di polielettroliti o molecole su una singola superficie utilizzando tecniche a basso costo ed ecologiche. La deposizione può essere eseguita su superfici di qualsiasi natura e forma ed è possibile utilizzare

materiali di varia natura: piccole molecole organiche e inorganiche, macromolecole, biomolecole (come DNA e proteine) o sistemi colloidali (metalli e ossidi) [46].

La preparazione del substrato e le procedure di deposizione sono abbastanza semplici, in quanto consistono in una serie di adsorbimenti successivi in soluzioni acquose di carica opposta come mostrato in Figura 1.8.

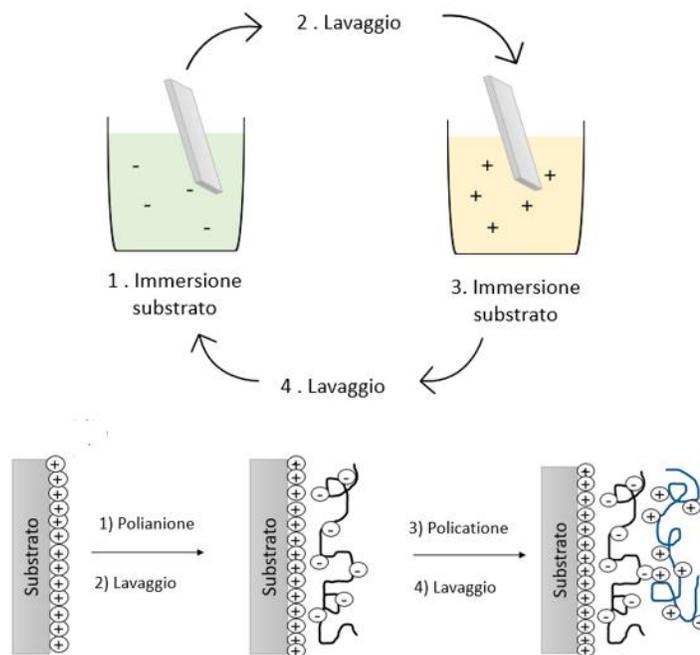


Figura 1.8 - Descrizione del processo layer-by-layer

La Figura 1.8 mostra la tecnica LbL considerando, per semplicità, la formazione dei primi due strati a partire da un substrato carico positivamente. Il processo prevede l'immersione alternata del substrato in soluzioni di polielettroliti caricati in modo opposto, la forza che guida il processo è quindi l'attrazione elettrostatica tra specie cariche negativamente e positivamente. Il primo step è l'adsorbimento del polianione. Il substrato viene immerso in una soluzione elettrolitica contenente specie con carica negativa per un tempo opportuno da assicurarne l'adsorbimento e la formazione del primo layer. Questo porta alla neutralizzazione superficiale della carica, alla successiva saturazione e all'inversione di carica del substrato. Segue una fase di lavaggio per rimuovere i polielettroliti debolmente adsorbiti sulla superficie. Successivamente il terzo step consiste nell'adsorbimento del policatione con immersione del substrato in una soluzione contenente carica positiva. Si conclude con un ulteriore lavaggio. Si è così costituito un bi-layer, il processo può essere ripetuto fino al numero di layer desiderato.

Nella maggior parte dei casi un film realizzato mediante tecnica LbL ha una sequenza unica di strati che dipende strettamente dalla sequenza di deposizione. Essa può essere considerata come analogo ad una sequenza di reazioni chimiche. La reazione chimica porta alla formazione di una molecola dopo ogni passaggio mentre la deposizione strato per strato prevede l'adsorbimento di una singola specie ad ogni step. Ciò permette di ottenere un multistrato con una specifica sequenza dei layer. I reagenti nelle reazioni classiche sono tipicamente molecole, nella deposizione LbL si può scegliere tra una vasta gamma di materiali differenti.

I vantaggi di questa tecnica di deposizione risiedono nella possibilità di ricoprire una vasta gamma di superfici e nella grande varietà di materiali utilizzabili. La precisione della struttura finale dipende da diversi parametri: concentrazione, tempo di adsorbimento, forza ionica, pH, temperatura [46].

Il pH e la forza ionica della soluzione sono parametri importanti per il controllo della crescita, della morfologia e dello spessore del film depositato. Una piccola variazione del pH della soluzione può causare una modifica della carica elettrostatica dei polielettroliti utilizzati nella deposizione e questa è essenziale per la loro interazione e per la crescita di un multistrato. Variando la conformazione, le catene risulteranno più o meno allungate a causa delle interazioni tra i gruppi funzionali presenti lungo la catena stessa. Ne risulta che se le catene sono più allungate si avrà la formazione di layer più sottile e con una rugosità superficiale minore, mentre con catene raggomitolate aumenterà lo spessore del film [47]. È possibile quindi regolare l'adsorbimento e lo spessore del film controllando la concentrazione di sali nella soluzione quando si ha a che fare con polielettroliti forti, variando il pH quando si hanno soluzioni di polielettroliti deboli [48].

La temperatura influenza la stabilità, la morfologia e la crescita del multilayer. L'aumento della temperatura potrebbe portare ad un aumento dello spessore a causa del rigonfiamento dei film e ad una maggiore interpenetrazione tra i layer [49].

La concentrazione e il tempo di adsorbimento sono parametri secondari rispetto a quelli precedenti. La concentrazione influenza il trasporto in massa della specie sulla superficie. Questo è il fattore limitante nella formazione del layer e nel tempo necessario per l'adsorbimento. Inoltre, molecole piccole diffondono più velocemente rispetto a quelle di grandi dimensioni riducendo così il tempo di adsorbimento [50].

Dato il largo utilizzo della tecnica LbL anche in campi molto diversi tra loro, sono state sviluppate tecniche di deposizioni che possono variare a seconda del substrato e delle molecole da depositare. Le principali sono:

- Dipping. È la variante più utilizzata, consiste nell'immergere manualmente il substrato nelle soluzioni polielettrolitiche intervallando gli step di lavaggio. Il film si crea mediante forze elettrostatiche per interazione tra specie di carica opposta. È una tecnica semplice che non richiede particolari attrezzature e che può essere utilizzata con diversi tipi di superficie e materiali.
- Spin coating. Il substrato viene appoggiato su un supporto rotante e successivamente si deposita la soluzione al centro, si mette in rotazione il supporto a velocità costante in modo che la forza centrifuga permetta di ottenere un film omogeneo e dopo si procede con l'asciugatura (Figura 1.9). Il processo è influenzato da: velocità e tempo di rotazione, concentrazione delle soluzioni. Mediante spin coating si ottengono multistrati più sottili, organizzati e stratificati del metodo ad immersione ma richiede attrezzatura più sofisticata e viene eseguito soprattutto su substrati planari.

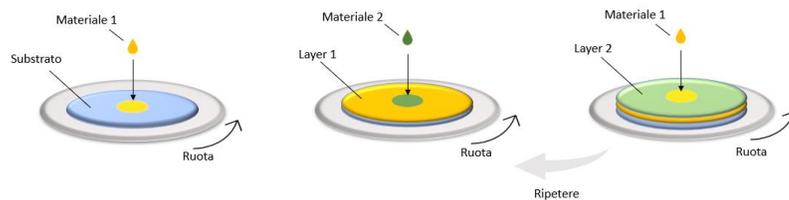


Figura 1.9 – Descrizione processo di spin coating

- Spray coating. La soluzione viene nebulizzata e successivamente spruzzata ad alta velocità sulla superficie, Figura 1.10. Consente di ottenere film più stratificati ma meno omogenei rispetto al dipping e può essere utilizzata per ricoprire anche aree di grandi dimensioni.

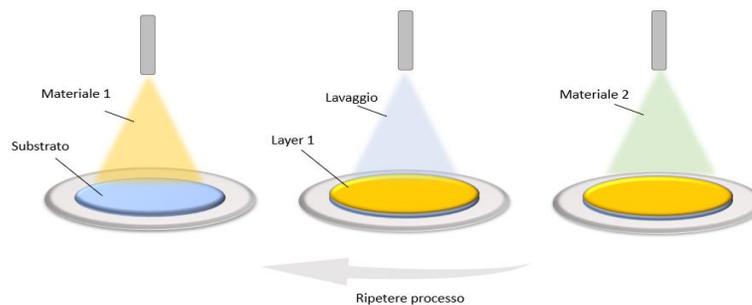


Figura 1.10 – Descrizione processo di spray coating

- Elettrodeposizione in cui viene utilizzato un campo elettrico o magnetico per ottenere un multistrato. Gli elettrodi rivestiti del materiale del substrato vengono posti all'interno della soluzione e viene applicata la corrente, successivamente vengono lavati e posti in una

soluzione con carica opposta e il processo viene ripetuto. È una tecnica non così comune come le precedenti perché richiede un'attrezzatura specifica e ha un costo maggiore [51].

La tecnica layer-by-layer dato il basso costo e le sue caratteristiche ecologiche ha trovato largo impiego nel rivestimento di superficie con proprietà differenti, antifiamma, barriera, antibatterica, antiriflesso e anticorrosione per citarne alcuni.

1.6 Obiettivi della tesi

Il lavoro di tesi verte sulla realizzazione di schiume a celle aperte a base di fibre di cheratina modificate superficialmente con dei polielettroliti naturali. L'obiettivo è quello di ottenere un materiale completamente sostenibile che abbia proprietà confrontabili con quelle delle schiume tradizionali.

Gli obiettivi principali del presente lavoro di tesi sono:

- Valutare la possibilità di ottenere delle schiume da fibre trattate e liofilizzate
- Individuare le condizioni di processo in grado di rivestire le fibre in modo omogeneo e permettere la schiumatura
- Modificare la composizione del rivestimento in funzione delle proprietà desiderate
- Correlare la struttura del rivestimento, in termini di ricoprimento delle fibre e omogeneità, con le proprietà meccaniche e al fuoco ottenute.

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Le fibre di cheratina sono il materiale di scarto del processo di concia delle pelli. La polietilenimina ramificata (BPEI) ha peso molecolare 25000 ed è prodotta da Sigma Aldrich, il chitosano (CH) a basso peso molecolare ((50,000-190,000 Da, 75-85% grado di deacetilazione) e la gelatina (GEL), entrambi prodotti da Sigma Aldrich, sono stati utilizzati per realizzare le soluzioni cariche positivamente per la deposizione LbL. Le nanofibre di cellulosa carbossimetilata (CNF) al 2%wt sono state utilizzate per la preparazione della soluzione polielettrolitica carica negativamente. Acido acetico (99%) fornito da Sigma Aldrich e idrossido di sodio (NaOH) 2M sono stati utilizzati per la preparazione delle soluzioni.

2.2 Preparazione campioni e soluzioni

La BPEI viene disciolta in acqua deionizzata per ottenere una soluzione di BPEI allo 0,1% e 0,5% wt e messa in agitazione per 30 minuti in modo da garantire una buona omogeneizzazione.

Il chitosano viene disciolto in una soluzione acquosa di acido acetico per solubilizzarlo e ottenere una soluzione a 1%wt. Si mette in agitazione magnetica per 24h e si ottiene una soluzione finale a pH 4. Per ottenere del chitosano a pH 5, 1%wt, la soluzione acquosa di acido acetico viene basificata aggiungendo Na(OH) 2M fino ad ottenere un pH pari a 5. La variazione viene monitorata mediante l'utilizzo di un pH-metro. Il chitosano viene disciolto in questo solvente e messo in agitazione. Una volta solubilizzato, mediante l'utilizzo del pH-metro si è notato che la soluzione mostra un valore di pH superiore a quello desiderato: si aggiunge acido acetico fino ad ottenere una soluzione di chitosano a pH 5 da utilizzare nelle deposizioni successive.

La soluzione di CNF allo 0,25%wt viene preparata sciogliendo la CNF in acqua deionizzata e lasciandola in agitazione per 24h.

La gelatina viene disciolta in una soluzione acquosa di acido acetico a pH 5 e messa in agitazione magnetica per garantire una buona solubilizzazione.

Tutte le soluzioni sono preparate utilizzando acqua deionizzata 18,2 M Ω fornita dal dispositivo Milli-Q di Millipore system.

2.3 Deposizione Layer by Layer

La deposizione layer-by-layer è stata eseguita su una quantità di fibre variabili a seconda dei campioni da preparare. Il ciclo di deposizione per la realizzazione del primo bilayer consiste in:

- 1) Immersione delle fibre nella soluzione di BPEI per 10 minuti.

- 2) Lavaggio delle fibre in acqua deionizzata 18,2 M Ω .
- 3) Immersione delle fibre nella soluzione di CNF 0,25%wt per 5 minuti.
- 4) Lavaggio delle fibre in acqua deionizzata 18,2 M Ω .
- 5) Immersione delle fibre nella soluzione carica positivamente, CH 1%wt o GEL 1%wt o BPEI 0,5% per 5 minuti.
- 6) Lavaggio delle fibre con una soluzione di acido acetico 0,1%wt se è stato utilizzato il chitosano come elettrolita positivo, altrimenti il lavaggio viene eseguito con acqua deionizzata 18,2 M Ω .

Le fibre dopo ogni immersione e lavaggio vengono scolate attraverso un sistema filtrante e mediante una pompa a vuoto per velocizzare i tempi del processo (Figura 2.1). Per i cicli successivi al primo i tempi di immersione e lavaggio rimangono invariati, la deposizione viene conclusa con un lavaggio in acqua deionizzata 18,2 M Ω .



Figura 2.1 – Sistema utilizzato per filtrare le fibre dopo la deposizione

Le deposizioni effettuate sono state:

- 2 bilayers (BL) ottenuti alternando per due volte l'immersione delle fibre nelle soluzioni elettrolitiche di segno opposto;
- 4 bilayers;
- 6 bilayers.

I campioni prodotti sono stati identificati con delle abbreviazioni riportate in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 – Abbreviazioni utilizzate per identificare i campioni in base all'attivazione utilizzata e ai materiali usati per il rivestimento delle fibre

Campione	Attivazione	Rivestimento
Ker(CHpH4-CNF)	Soluzione di BPEI 0,1%wt 10 min	Soluzione di chitosano 1%wt pH 4 Soluzione di CNF 0,25%wt
Ker(CHpH5-CNF)	Soluzione di BPEI 0,5%wt 10 min	Soluzione di chitosano 1%wt pH 5 Soluzione di CNF 0,25%wt
Ker(BPEI-CNF)	Soluzione di BPEI 0,5%wt 10 min	Soluzione di BPEI 0,5%wt Soluzione di CNF 0,25%wt
Ker(GEL-CNF)	Soluzione di BPEI 0,5%wt 10 min	Soluzione di GEL 1%wt Soluzione di CNF 0,25%wt

2.4 Preparazione schiume

Terminata la deposizione si è proceduto con la preparazione delle spugne. Alle fibre impregnate viene aggiunta acqua deionizzata 18,2 M Ω in quantità tale da ottenere un prodotto finale con una densità di circa 0,08 g/cm³. Il composto viene versato negli stampi cercando di evitare una sedimentazione per ottenere i campioni necessari per le caratterizzazioni.

Segue una fase di congelamento a basse temperature per 24h in cui nucleano i cristalli di ghiaccio e infine uno step di liofilizzazione all'interno del liofilizzatore dove avviene la sublimazione del ghiaccio e si ottiene una struttura porosa. In Figura 2.2 è rappresentato in modo schematico il processo di liofilizzazione a partire da una soluzione di fibre di cheratina rivestite. La temperatura e la velocità di congelamento influenzano la dimensione e la forma dei pori.

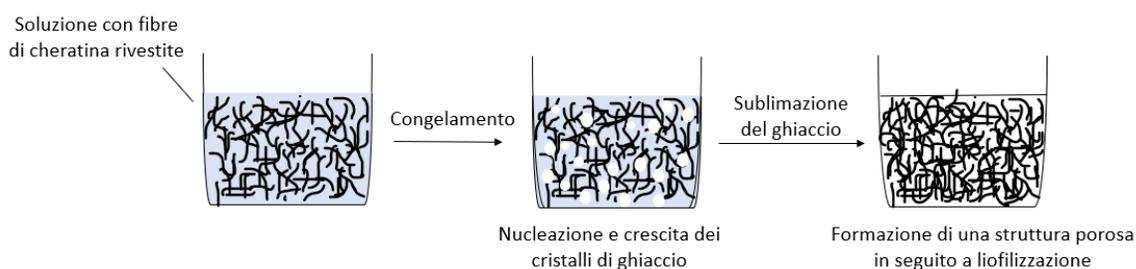


Figura 2.2 – Rappresentazione schematica del processo di liofilizzazione

I campioni realizzati, mostrati in Figura 2.3 sono:

- Cilindrici per le prove di compressione;
- 5x5x1,5 cm³ per il test al cono calorimetro;
- 5x1,5x1,5 cm³ per il test di infiammabilità UL94 verticale e orizzontale.

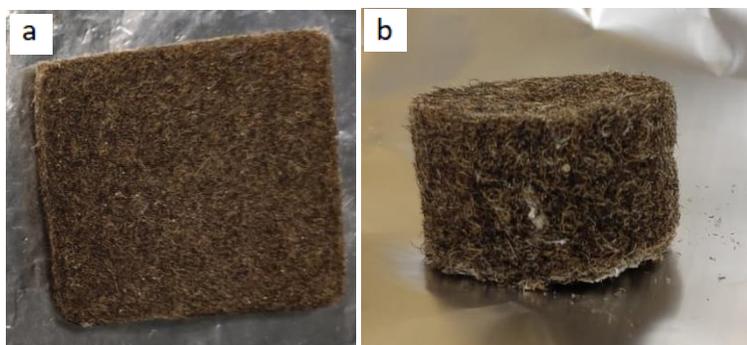


Figura 2.3 – Spugne ottenute dopo il processo di liofilizzazione per a) prove al cono calorimetro, b) prove meccaniche

2.5 Tecniche di caratterizzazione

Per caratterizzare i campioni ottenuti sono state eseguite le seguenti analisi:

- Spettroscopia infrarossa, per verificare l'effettiva presenza di un rivestimento sulle fibre;
- SEM, per effettuare l'analisi morfologica in seguito alla deposizione;
- Prove meccaniche, per verificare il comportamento a compressione delle schiume;
- UL 94 in configurazione verticale e orizzontale come prove di infiammabilità;
- Cono calorimetro per studiare il comportamento alla combustione.

2.5.1 Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa è una tecnica spettroscopica di assorbimento utilizzata per studiare la chimica superficiale dei campioni. È un metodo non distruttivo che permette di identificare i materiali attraverso l'analisi delle vibrazioni dei legami chimici. Lo strumento è stato utilizzato sia in trasmissione che in configurazione ATR (riflessione totale attenuata). Gli spettri sono stati acquisiti a temperatura ambiente nel range $(4000-700) \text{ cm}^{-1}$ con un numero di scansioni pari a 16, mediante lo spettrofotometro FTIR Frontier della Perkin Elmer (Figura 2.4). In modalità ATR il campione è stato posto a contatto con un cristallo di germanio e mantenuto in posizione da una punta ad altezza regolabile. Prima delle analisi si registra uno spettro del background e si pulisce il cristallo con dell'etanolo per evitare la presenza di residui che potrebbero influenzare la prova.



Figura 2.4 - Spettrofotometro

2.5.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Mediante il microscopio elettronico a scansione ZEISS, EVO 15 è stata analizzata la morfologia superficiale dei campioni. Il campione per essere analizzato viene posizionato sul pin stub mediante l'utilizzo di un nastro biadesivo al carbonio. Avendo a che fare con fibre non conduttive, prima di eseguire l'analisi, si deve procedere con la metallizzazione mediante la quale i campioni vengono rivestiti con un sottile strato di oro. L'energia del fascio è impostata a 5kV e viene analizzato il segnale proveniente dagli elettroni secondari perché permette di visualizzare la superficie per verificare la morfologia delle fibre di cheratina e la presenza del rivestimento.

2.5.3 Caratterizzazione meccanica

Il dinamometro 5966 Instron (Figura 2.5) è stato utilizzato per eseguire le prove di compressione sui campioni. Sono stati prodotti dei campioni cilindrici di spugne a base cheratina. Per tutti i provini è stata impostata una velocità di discesa del piatto superiore 10 mm/min ed un precarico di 0,2 N. Il software associato allo strumento fornisce in output le curve sforzo-deformazione da cui è possibile ricavare il modulo elastico (MPa), lo sforzo massimo (MPa) e la deformazione a rottura (%). La prova a compressione è un test distruttivo, i campioni non possono più essere riutilizzati.



Figura 2.5 – Dinamometro

2.5.4 Prove di infiammabilità: test UL94

Le prove UL94 sono test di combustione non forzata con fiamma in cui si valuta il comportamento di un materiale che viene esposto ad una fiamma diretta. I campioni di dimensione 5x1,5x1,5 cm sono stati analizzati sia in configurazione orizzontale che verticale. La seconda condizione è più severa perché facilita la propagazione della fiamma. La prova consiste nell'applicare una fiamma blu di metano alta 2,5 cm per 6s e per ogni campione è stata valutata la propagazione della fiamma.

2.5.5 Test di combustione: cono calorimetrico

Il test a combustione forzata è stato realizzato mediante un cono calorimetro a consumo di ossigeno fornito da Noselab Ats. Il principio di funzionamento, secondo la normativa ISO 5660-1, si basa sul fatto che la quantità di ossigeno consumato durante la combustione è proporzionale alla quantità di calore sviluppato. I campioni 5x5x1,5 cm di spugna vengono avvolti in un foglio di alluminio per evitare perdite di materiale durante la prova, posizionati nello strumento e irraggiati con un flusso di 35 kW/m². Sono stati valutati i seguenti parametri:

- Tempo di innesco o Time To Ignition, TTI [s]
- Picco di rilascio del calore o peak of Heat Release Rate, pkHRR [kW/m²]
- Calore totale rilasciato o Total Heat Release, THR [MJ/m²]
- Rilascio totale di fumi o Total Smoke Release, TSR [m²/m²]
- Residuo finale

I campioni analizzati a cono calorimetro e delle prove di infiammabilità vengono messi in camera climatica a 23°C e 50% di umidità per 24 ore e prelevati quando viene eseguita la prova.

3 Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione del sistema Ker(CHpH4-CNF)

Sono state realizzate deposizioni per ottenere sistemi a 2, 4, 6 BL e sono stati confrontati i risultati ottenuti per verificare se l'aumento dei layer comportasse anche un aumento delle proprietà meccaniche e di comportamento al fuoco della schiuma prodotta.

3.1.1 Analisi della composizione superficiale

La spettroscopia IR in configurazione ATR è stata utilizzata per valutare i cambiamenti superficiali in seguito alla deposizione del rivestimento. In Figura 3.1 viene riportato lo spettro delle fibre di cheratina non trattate.

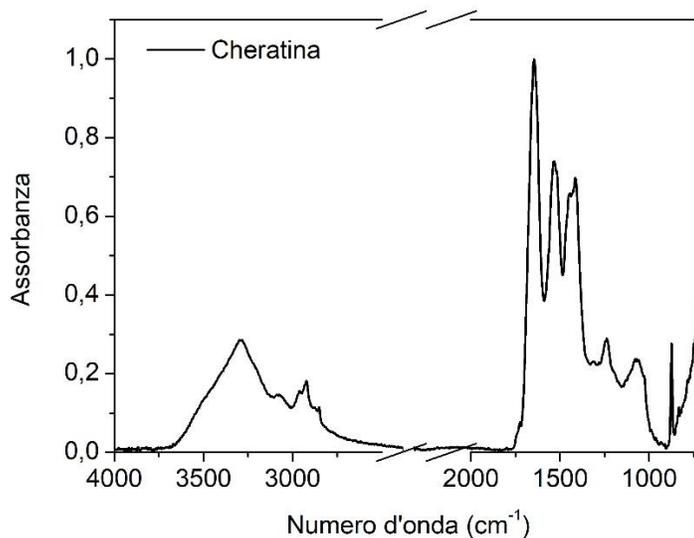


Figura 3.1 – Spettro IR delle fibre di cheratina

Lo spettro della cheratina mostra le bande caratteristiche del legame peptidico (-CONH) che rappresenta l'unità fondamentale della catena polipeptidica. Gli atomi di questo legame vibrano generando delle bande denominate amide A e amide I, II e III. La banda allargata a 3283 cm⁻¹ (amide A) è riconducibile principalmente al legame O-H dell'acqua presente unito al segnale di stretching del legame N-H. Il picco a 2921 cm⁻¹ è attribuito alla vibrazione simmetrica di stretching del C-H₃. A 1640 cm⁻¹ si ha il picco dell'amide I correlato principalmente allo stretching del C=O del gruppo carbonilico. La banda dell'amide II, a 1530 cm⁻¹, e quella dell'amide III, a 1236 cm⁻¹, sono dovute alla deformazione di bending del legame N-H e allo stretching del legame C-N. La banda a 1064 cm⁻¹ è riconducibile alla vibrazione di stretching simmetrica e asimmetrica del legame

S-O [52][53]. Due bande, a 1450 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , che non sono presenti negli spettri di cheratina consultati in letteratura. La prima potrebbe essere riconducibile alla vibrazione del legame C-H₂ di un additivo di processo, la seconda potrebbe essere un'impurezza derivante dal processo di lavorazione.

In Tabella 3.1 vengono riportati i picchi principali dello spettro di cheratina e la relativa descrizione.

Tabella 3.1 – Descrizione delle bande caratteristiche delle fibre di cheratina [52]–[54]

Numero d'onda [cm ⁻¹]	Descrizione banda
3283	Amide A - Stretching N-H e O-H
2921	Stretching simmetrico C-H ₃
1640	Amide I – Stretching C=O
1530	Amide II – Combinazione fuori fase tra bending N-H e stretching C-N
1236	Amide III – Combinazione in fase tra bending N-H e stretching C-N
1064	Stretching simmetrico e asimmetrico S-O

In Figura 3.2 sono visibili gli spettri IR del chitosano e della CNF utilizzati per rivestire le fibre. Lo spettro della CNF è stato registrato in trasmissione, quello del chitosano in configurazione ATR.

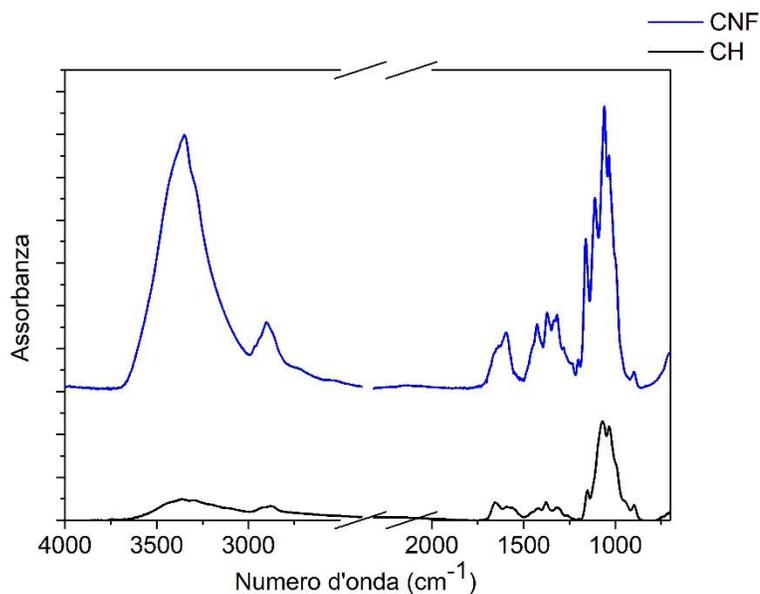


Figura 3.2 - Spettri IR del chitosano e della CNF utilizzati per il rivestimento delle fibre

Il chitosano presenta una banda tra 3400-3200 cm^{-1} dovuta alla vibrazione dei legami O-H e N-H. Sono visibili i picchi riconducibili all'Amide I, II e III. Le bande tra 1400-1330 cm^{-1} sono dovute alla deformazione simmetrica dei legami C-H₃ e C-H₂. Il picco a 1150 cm^{-1} è attribuibile allo stretching asimmetrico del ponte C-O-C e a 1060 cm^{-1} si osserva la banda dovuta alla vibrazione del legame C-O [55]. La CNF presenta una grande banda a 3340 cm^{-1} corrispondente alla vibrazione del legame O-H, a 2850 cm^{-1} si ha il picco di vibrazione del legame C-H₂. Il picco a 1610 cm^{-1} è attribuibile al gruppo carbonilico, la spalla a 1640 cm^{-1} è dovuta al legame O-H dell'acqua assorbita e a 1048 cm^{-1} si riconosce il picco dovuto alla vibrazione dell'anello piranosio. Le bande comprese tra 1400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} si possono ricondurre allo stretching dei legami C-H₂ e C-H [56].

Nella Figura 3.3 viene riportato lo spettro delle fibre di cheratina rivestite superficialmente con chitosano e CNF. Le deposizioni effettuate sono rispettivamente a 2, 4 e 6 BL. È presente come riferimento lo spettro della cheratina non trattata.

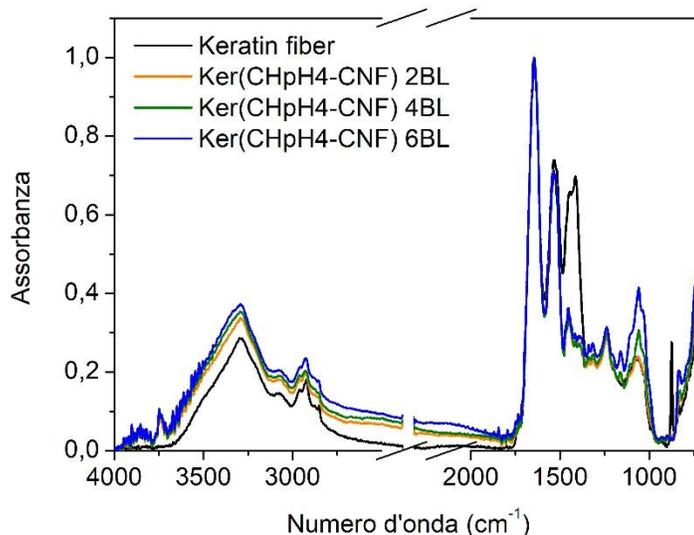


Figura 3.3 – Spettri IR delle fibre rivestite 2BL, 4BL, 6BL

Negli spettri delle fibre trattate riportati in Figura 3.3 sono presenti i segnali riconducibili all'amide I, II, III propri sia della cheratina che del chitosano. A differenza della cheratina in cui la banda a 1060 cm^{-1} è molto debole, dopo la deposizione e aumentando il numero dei bilayer la banda aumenta di intensità e si allarga contenendo all'interno diversi picchi riconducibili allo stretching del legame C-O-C del chitosano e della CNF (1080 cm^{-1}) e alla vibrazione dell'anello piranosio (1048 cm^{-1}). È possibile notare inoltre la scomparsa dell'intenso picco a 1400 cm^{-1} indice che i residui di lavorazione sono stati eliminati in seguito alla deposizione.

3.1.2 Analisi morfologica

L'analisi delle immagini micrografiche ottenute al SEM permette di valutare la presenza di un rivestimento in seguito alla deposizione mediante trattamento LbL. La Figura 3.4 riporta le immagini relative alle fibre di cheratina non trattate.



Figura 3.4 – Immagini a diversi ingrandimenti delle fibre di cheratina: a) 500X, b) 1000X, c) 2500X

Dalle micrografie è possibile notare la caratteristica struttura a scaglie delle fibre dovuto al fatto che la parte esterna delle fibre, la cuticola, è costituita da cellule appiattite e parzialmente sovrapposte l'una con l'altra. Inoltre, essendo fibre naturali provenienti da un processo di scarto, hanno dimensioni non omogenee. Sono visibili sulla superficie delle fibre aggregati di materiale dalla forma irregolare, sono verosimilmente dei residui derivanti dal processo di lavorazione. Ciò risulta essere in accordo con quanto osservato negli spettri IR delle fibre in cui alcuni dei picchi non erano attribuibili alla cheratina.

In Figura 3.5 sono riportate le immagini delle fibre rivestite con 2, 4 e 6 BL. Nelle fibre rivestite 2BL (a, b) è possibile notare la presenza di un sottile strato di rivestimento distribuito in modo non omogeneo su tutte le fibre. Alcune fibre appaiono completamente rivestite, altre al contrario ne sono totalmente sprovviste.

Sia nel sistema a 4BL (c, d) che a 6BL (e, f) è presente del rivestimento che però non ricopre le fibre in modo omogeneo. Soprattutto nel sistema con il maggior numero di bilayer si notano dei cluster di grandi dimensioni di solo rivestimento probabilmente dovuti alla formazione di complessi non lavati che si depositano sulle fibre in quanto non solubili. Il distacco del rivestimento dalle fibre, in tutti e tre i sistemi preparati, è possibile sia dovuto ad un'attivazione insufficiente del substrato, effettuata con la BPEI 0,1%wt, e la conseguente cattiva adesione dei layer successivi.

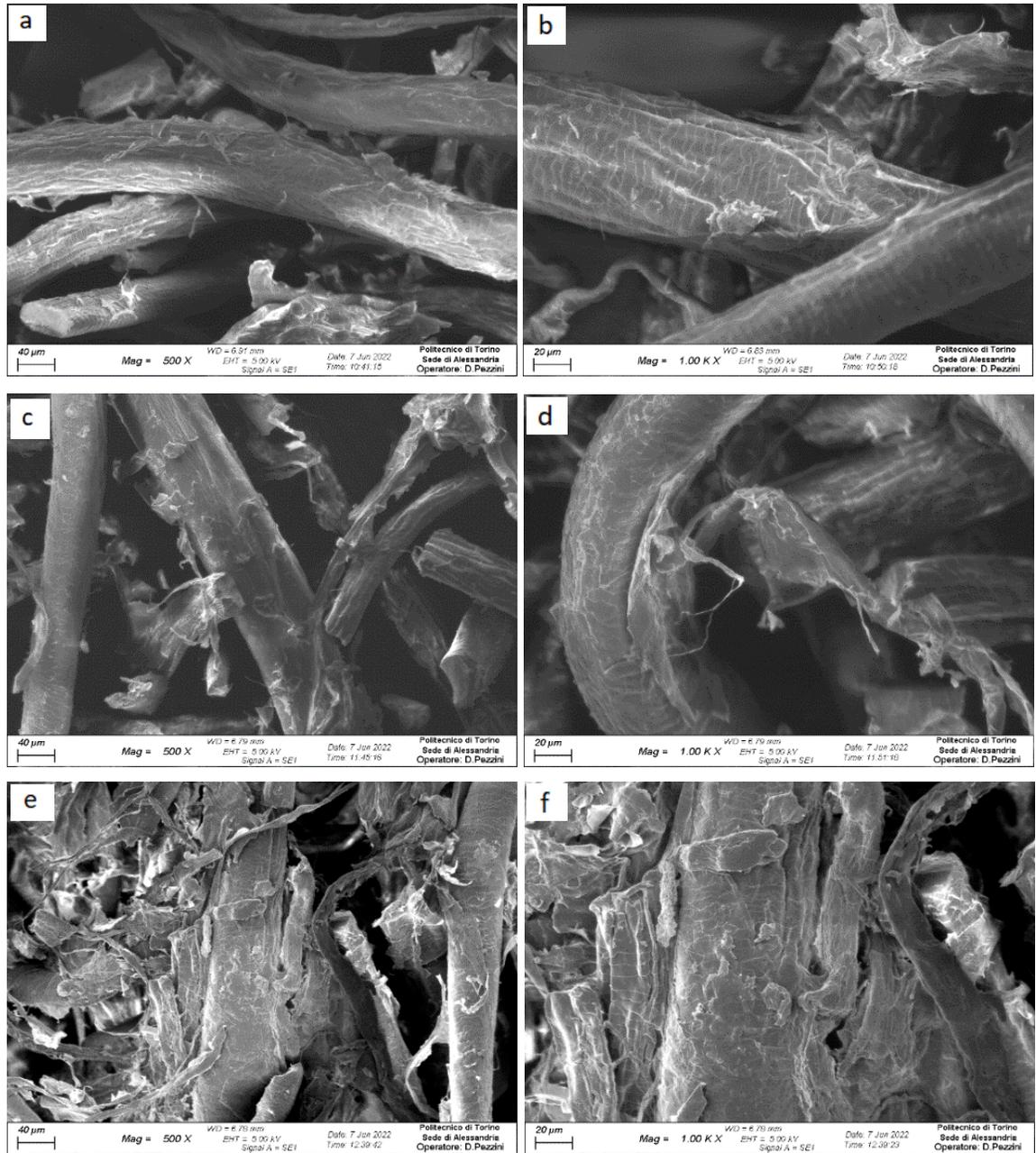


Figura 3.5 – Immagini al SEM delle fibre rivestite: 2BL (a, b), 4BL (c, d), 6BL (e, f)

3.1.3 Prove di infiammabilità

Il test di infiammabilità ha l'obiettivo di analizzare il comportamento del materiale quando viene posto a contatto diretto con una fiamma.

Tutti i campioni analizzati hanno un buon comportamento al test di infiammabilità. In seguito all'innesco, la fiamma si spegne immediatamente senza propagarsi lungo il campione (Figura 3.6). La struttura rimane perciò intatta e non si verifica gocciolamento. In configurazione verticale, date

e condizioni di maggiore severità, la fiamma coinvolge una porzione maggiore del campione, ma anche in questo caso dopo essere stata applicata si spegne e non si verifica gocciolamento.

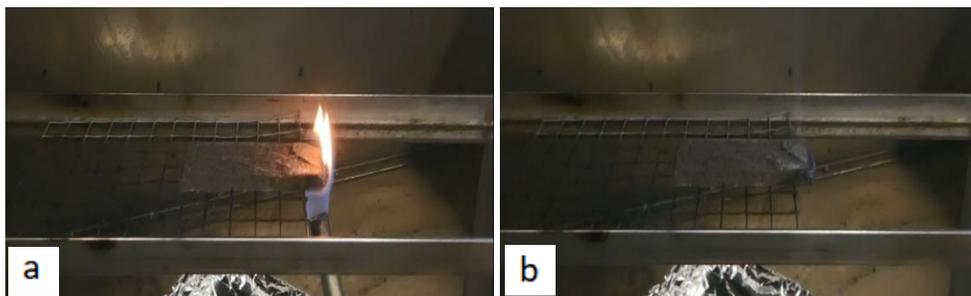


Figura 3.6 – Immagini durante la prova di infiammabilità in configurazione orizzontale

Nella Tabella 3.2 viene riportata la percentuale di residuo al termine dei test per i campioni analizzati.

Tabella 3.2 – Residui ottenuti in seguito alla prova di infiammabilità dei diversi sistemi

Campione	Residuo [%] configurazione orizzontale	Residuo [%] configurazione verticale
Ker(CH pH4-CNF) 2BL	98,4	90,9
Ker(CH pH4-CNF) 4BL	98,2	87,2
Ker(CH pH4-CNF) 6BL	96,9	85,5

Dalle immagini dei campioni (Figura 3.7) e dalle percentuali di residuo a fine prova si può notare come non vi siano grandi differenze tra i diversi sistemi. Tutti si autoestinguono in pochi secondi dopo l'accensione, la formazione di residuo carbonioso è minima e coinvolge solo la superficie della schiuma che rimane intatta in seguito al test.



Figura 3.7 – Residui delle schiume Ker(CHpH4-CNF) in seguito al test di infiammabilità in configurazione orizzontale

3.1.4 Analisi del comportamento al fuoco

Il test al cono calorimetro è stato eseguito per verificare il comportamento delle schiume sottoposte ad una combustione forzata. I campioni della dimensione 5x5x1,5 cm sono stati sottoposti ad un flusso di 35 kW/m² che simula gli stadi iniziali di un incendio. Il calore irradiato (35 kW/m²) innesca i processi di pirolisi del materiale che inizia a degradare producendo dei fumi combustibili, quando questi superano il limite di infiammabilità vengono innescati dalla scintilla posta tra campione e cono e si ha lo sviluppo della fiamma [57]. I risultati del test sono la media aritmetica di tre misurazioni.

In Figura 3.8 sono presenti i grafici HRR-time e THR-time delle schiume 4BL e 6BL, un campione di sole fibre di cheratina avente massa uguale ai campioni di schiume preparate è stato utilizzato come riferimento.

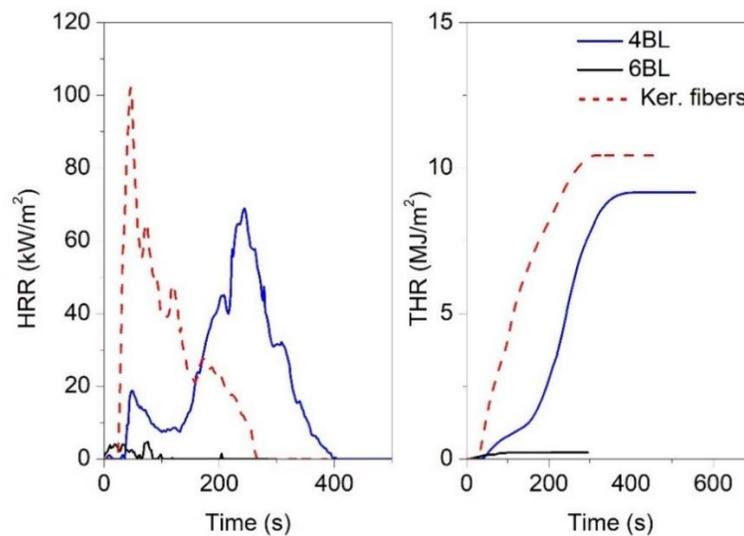


Figura 3.8 - Curve HRR-Time e THR-Time dei campioni 4BL e 6BL, fibre di cheratina utilizzate come riferimento

Dal grafico si può osservare come le fibre di cheratina inneschino dopo poco tempo venga raggiunto il pkHRR, il campione rigonfia con formazione di un layer di char grazie al comportamento intrinsecamente intumescente delle fibre stesse. La presenza del rivestimento modifica il comportamento della schiuma alla combustione. Anche per le schiume rivestite si nota la capacità di formare char, è possibile che le fibre di cheratina degradando agiscano da fonte di acido solforico e favoriscano la deidratazione del chitosano con formazione di un layer carbonioso. Nello stesso momento, per degradazione sia delle fibre che del chitosano si ha la produzione di ammoniaca che espande il layer carbonioso e genera una struttura espansa [58][59]. Il layer protettivo di char che

si è formato è in grado di ritardare la velocità di trasferimento del calore tra la fiamma e le fibre sottostanti. Il campione 6BL, dato un maggiore spessore del rivestimento e una sua distribuzione più omogenea, nelle condizioni del test non innesca.

In Tabella 3.3 sono riportati i valori ottenuti dal test con il rispettivo errore calcolato come deviazione standard. Si può osservare come la schiuma 4BL abbia un TTI più alto e un pkHRR più basso. Questo è uno dei parametri più importanti per verificare il comportamento a combustione di un materiale, una sua diminuzione può essere correlata ad un aumento della possibilità di sopravvivenza in caso di incendio [60].

Le fibre di cheratina hanno già di per sé un basso valore di TSR ma la schiuma rivestita 4BL mostra un ulteriore abbassamento, ossia diminuisce la quantità di fumi rilasciati durante la combustione. Questo è un altro risultato importante in quanto, durante un incendio, la presenza di un'elevata quantità di fumo riduce le capacità di reazione, di fuga e può indurre la perdita di conoscenza causando difficoltà nel mettersi in salvo. La schiuma 6BL mostra un TSR elevato ma i fumi sono più diluiti rispetto ai campioni 4BL e non raggiungono la concentrazione necessaria per l'innesco.

Tabella 3.3 – Risultati prove al cono calorimetro

Campione	TTI $\pm \sigma$ [s]	pkHRR $\pm \sigma$ [kW/m ²]	THR $\pm \sigma$ [MJ/m ²]	TSR $\pm \sigma$ [m ² / m ²]	Residuo $\pm \sigma$ [%]	Note
Ker. riferimento	31 \pm 7	117 \pm 10	8,6 \pm 5,4	6,3 \pm 3,6	24,5 \pm 0,9	
Ker(CH4-CNF) 4BL	92 \pm 53	76 \pm 2	8,9 \pm 2,9	0,7 \pm 0,6	29,4 \pm 4,5	2 campioni su 3 innescano
Ker(CH4-CNF) 6BL	0	0	0	232,9 \pm 1,2	51,1 \pm 2,0	2 campioni non innescano

In Figura 3.9 sono riportate le immagini dei residui ottenuti dalla prova al cono calorimetro del riferimento delle fibre di cheratina (a) e delle schiume 4BL (b) e 6BL (c). Il comportamento intumescente contribuisce a mantenere integra la forma della schiuma, senza perdita di materiale liquido incandescente.

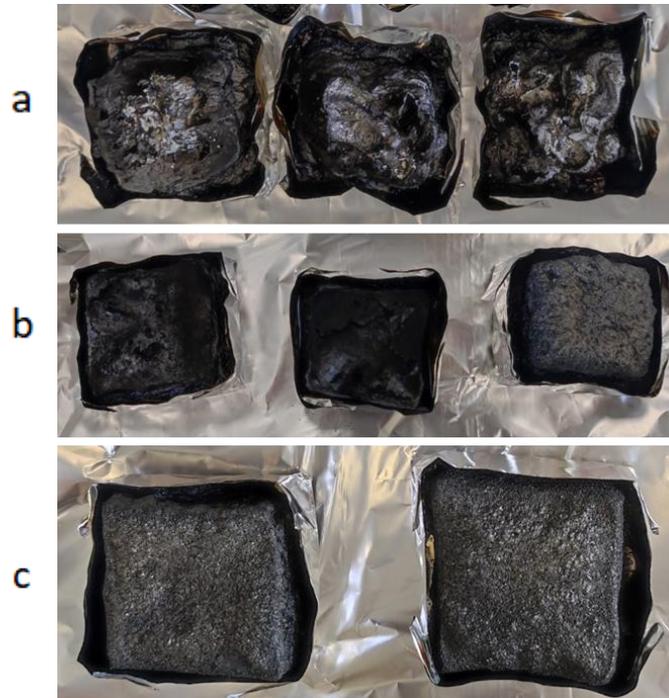


Figura 3.9 - Residui delle prove al cono calorimetro: a) Riferimento di cheratina, b) 4BL, c) 6BL

3.1.5 Prove meccaniche

Le prove meccaniche sono state eseguite su 5 campioni per ciascun set di forma cilindrica e altezza massima di 2,5 cm. I campioni sono stati posti tra i due piatti del dinamometro ed è stato valutato il comportamento della schiuma quando sottoposta a uno sforzo di compressione. Nei materiali cellulari la deformazione in compressione avviene in tre fasi: una zona elastica lineare a basse deformazioni in cui si flettono le pareti della schiuma, un plateau di deformazione per stress applicati quasi costanti in cui si ha il crollo della struttura e una zona di densificazione dove lo stress aumenta velocemente e le pareti delle celle si avvicinano fino ad essere in contatto [61].

In Figura 3.10 viene riportato il grafico sforzo-deformazione, ogni curva è stata ottenuta eseguendo la media dei risultati dei cinque test eseguiti per ciascun campione.

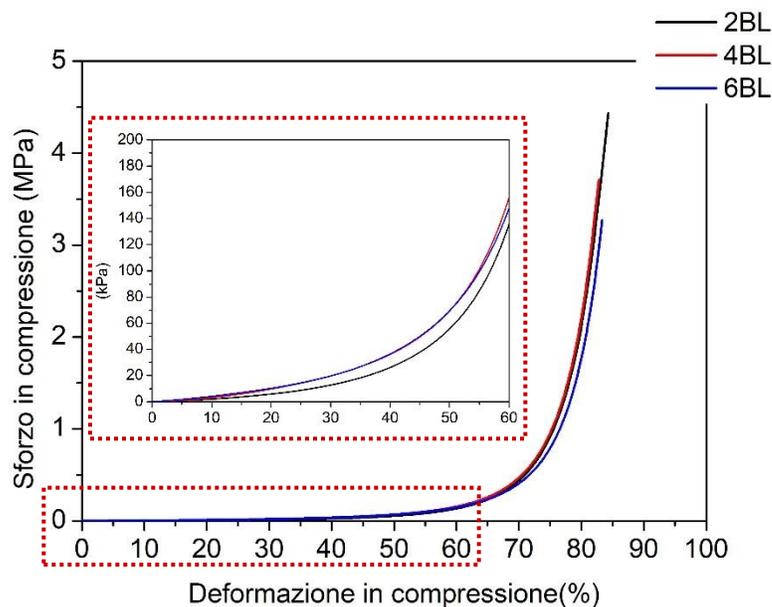


Figura 3.10 - Curve sforzo-deformazione dei campioni 2BL, 4BL, 6BL delle schiume Ker(CHpH4-CNF)

I campioni testati hanno un comportamento lineare elastico a bassi allungamenti (~2%), si ha una zona di plateau in cui il campione si sta deformando plasticamente probabilmente a causa della rottura delle connessioni tra le fibre. Quando la deformazione supera il 60%, lo stress inizia a crescere a causa della densificazione della struttura collassata. Le curve analizzate hanno tutte un comportamento simile.

In Tabella 3.4 sono riportati i valori dello sforzo quando vengono raggiunti il 30% e il 60% della deformazione a compressione. Da essi e dall'ingrandimento fino a deformazioni del 60% riportato in Figura 3.10 si può osservare come il campione 2BL sia meno resistente rispetto a quello 4BL e 6BL. Questi ultimi presentano curve sovrapposte, l'aumento del rivestimento a 6BL non porta quindi ad un miglioramento delle proprietà meccaniche.

Tabella 3.4 – Valori dello sforzo al 30% e 60% della deformazione

Campione	Sforzo [kPa] (Deformazione 30%)	Sforzo [kPa] (Deformazione 60%)
Ker(CH pH4-CNF) 2BL	12,8	136,5
Ker(CH pH4-CNF) 4BL	19,7	156,0
Ker(CH pH4-CNF) 6BL	19,7	148,4

3.2 Analisi del lavaggio delle fibre

I risultati riportati nel capitolo 3.1 hanno mostrato come le fibre, essendo di origine naturale e un prodotto di scarto, non siano costituite da cheratina pura ma siano presenti delle impurezze sulla superficie come osservato nelle immagini al SEM e negli spettri IR. Si è perciò proceduto ad analizzare come il lavaggio delle fibre modifichi le proprietà superficiali e influenzi l'ottenimento delle spugne in seguito al processo di liofilizzazione. Il lavaggio è stato effettuato con acqua, acqua e sapone, soluzione acquosa a pH acido (pH 4) e basico (pH10). La soluzione a pH acido è stata ottenuta diluendo qualche goccia di acido acetico in acqua deionizzata, quella a pH basico diluendo Na(OH) 2 M in acqua deionizzata. È stato messo qualche grammo di fibre in ciascun becher di soluzioni di lavaggio e lasciate in agitazione magnetica per circa un'ora.

In Figura 3.11 sono riportati gli spettri IR dei campioni analizzati.

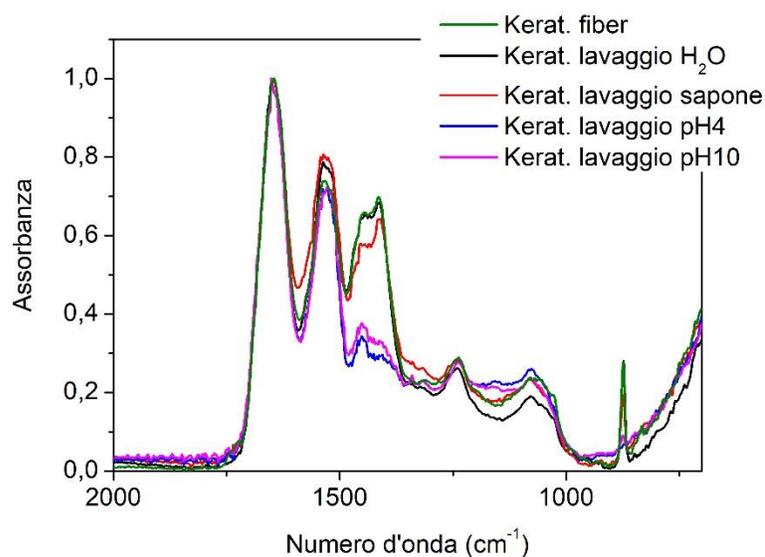


Figura 3.11 - Spettri IR delle fibre in seguito al lavaggio

Si può osservare come il lavaggio in acqua e acqua e sapone non modifichi la composizione superficiale delle fibre. Al contrario con un lavaggio acido o basico spariscono dallo spettro la banda a 1400 e il picco a 800. Questo è indice che i lavaggi a pH4 e a pH10 consentono di rimuovere le impurezze probabilmente dovute a residui di lavorazione.

Confrontando inoltre le immagini al SEM delle fibre non lavate (a, b), quelle lavate a pH acidi (c, d) e quelle lavate a pH basici (e, f) riportate in Figura 3.12, è possibile notare proprio la differenza morfologica e superficiale dei campioni. Le fibre trattate a pH 4 sono superficialmente molto pulite. Le impurezze presenti sulle fibre non trattate sono state portate via in seguito al lavaggio. Inoltre,

sembra che la struttura sia stata danneggiata da un trattamento così invasivo che, oltre ad aver via il layer superficiale, ha anche estratto dei componenti dall'interno della fibra stessa facendone diminuire le dimensioni. Anche il lavaggio basico sembra aver eliminato i residui superficiali dalle fibre senza apparentemente degradarle come ha fatto il lavaggio a pH4.

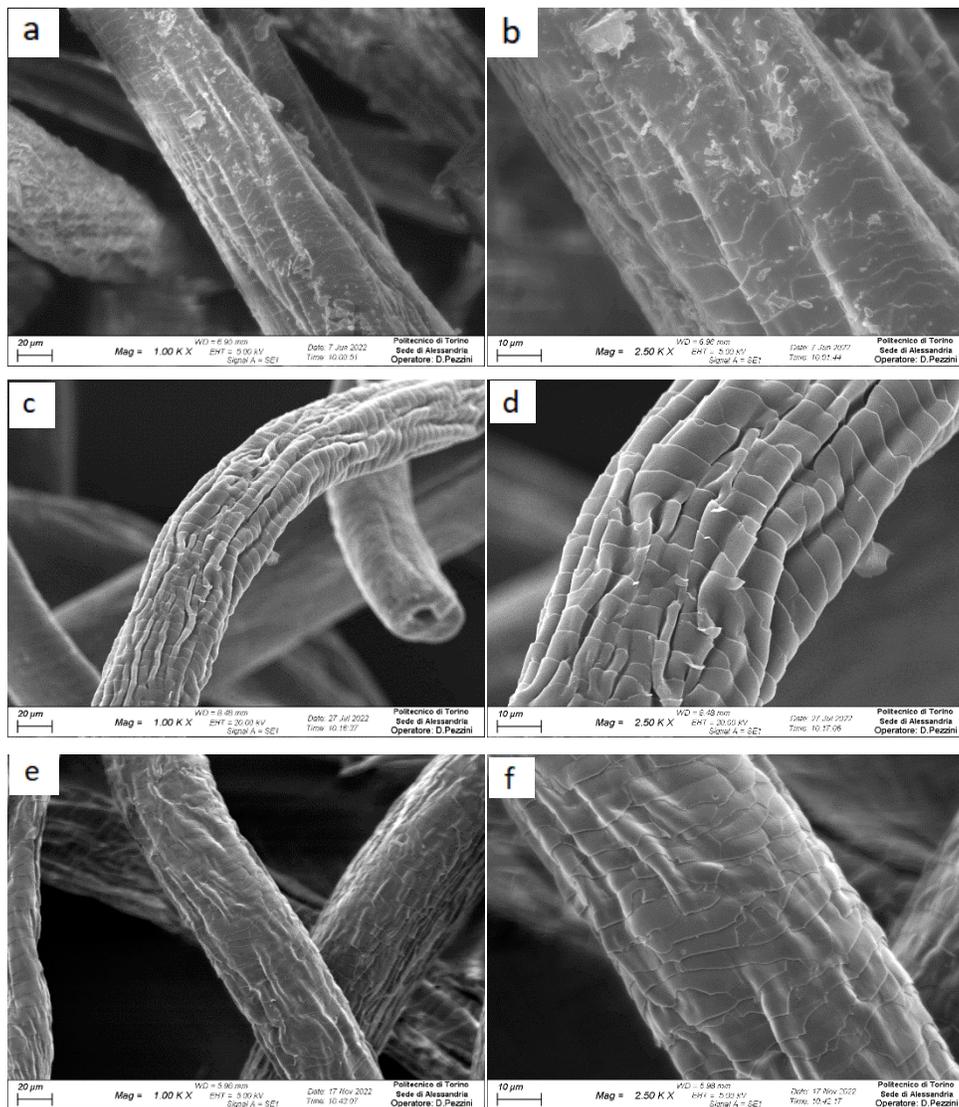


Figura 3.12 – Immagini al SEM delle fibre di cheratina: fibre non lavate (a, b), fibre lavate a pH4 (c, d), fibre lavate a pH10 (e, f)

Successivamente le fibre così lavate sono state rivestite nelle stesse condizioni del capitolo 3.1. Sono stati realizzati 4BL di CH pH4 e CNF e successivamente i campioni, posti negli appositi stampi, messi a liofilizzare. Estratte dagli stampi le strutture non si auto sorreggono, si rompono e questo indica il fatto che durante il processo di liofilizzazione non si ottiene la formazione di una struttura spugnosa probabilmente a causa lavaggio troppo aggressivo. Questo è confermato anche dal confronto delle

immagini al SEM tra le fibre rivestite con 4BL senza lavaggio e quelle rivestite 4BL a cui è stato fatto un lavaggio acido o basico (Figura 3.13).

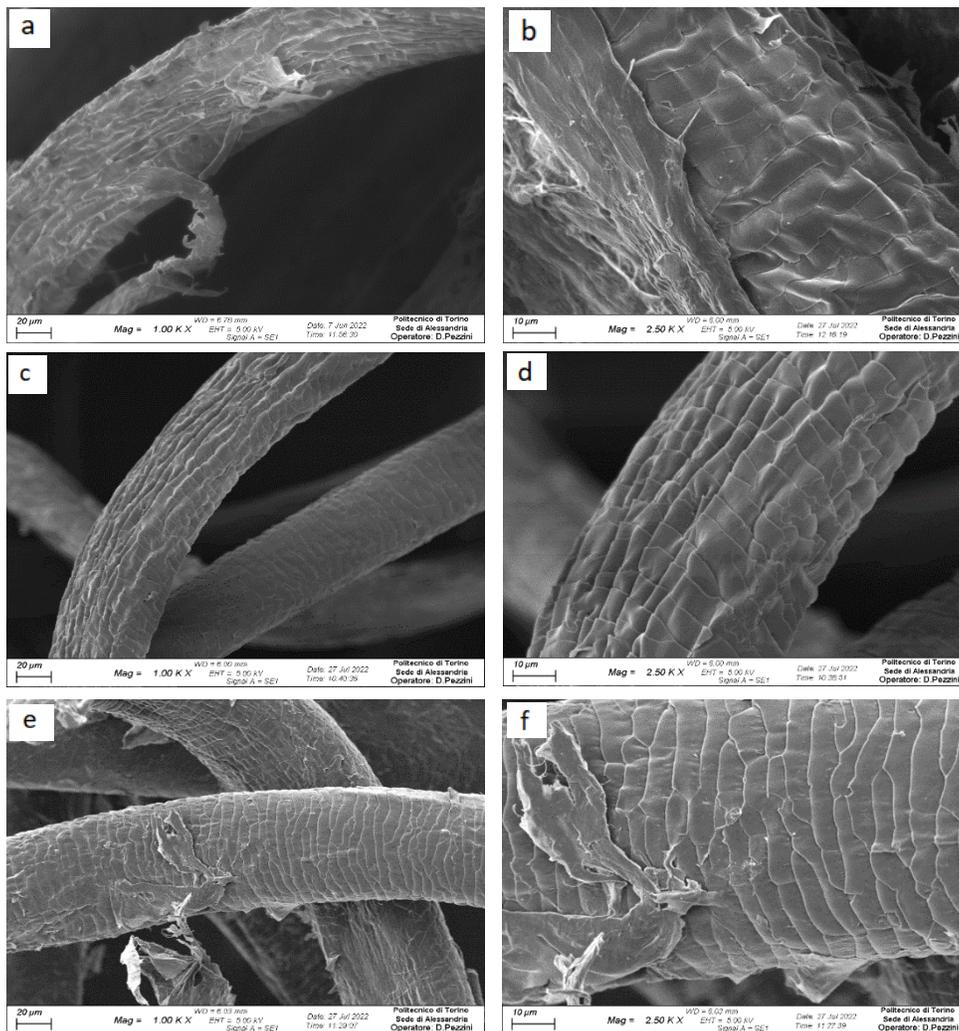


Figura 3.13 – Confronto delle micrografie delle fibre rivestite 4BL: senza lavaggio (a, b), lavaggio acido (c, d), lavaggio basico (e, f)

Dalle immagini si nota che le fibre lavate a pH 4 non mostrano alcun rivestimento. Ad ingrandimenti maggiori (d) sono ben visibili le scaglie della superficie e alcune di esse risultano essere danneggiate. Il lavaggio, oltre ad aver eliminato i residui di lavorazione, ha probabilmente anche degradato la fibra, modificando la sua carica e composizione superficiale. In seguito a questa modifica l'attivazione con la BPEI non viene adsorbita sulle fibre e non permette di avere layer di ancoraggio sufficiente alla formazione dei layer successivi. Nelle immagini con il lavaggio basico (e, f) si nota la presenza di un rivestimento molto liscio per lo più sottoforma di filamenti o agglomerati staccati dalla fibra. Non si ha una buona adesione o omogeneità, il film depositato non riesce a fare da collante tra le fibre e questo non consente l'ottenimento di una schiuma in seguito al processo di liofilizzazione.

3.3 Caratterizzazione schiume Ker(CHpH5-CNF)

In seguito alle osservazioni svolte sul lavaggio delle fibre, in particolare per gli effetti dannosi del lavaggio acido sulle fibre stesse che non permette la realizzazione della deposizione, come polielettrolita positivo si è utilizzato il chitosano a pH5. Inoltre, si è stata aumentata la concentrazione della BPEI a 0,5%wt in modo da migliorare l'omogeneità dei layer depositati. Le deposizioni sono state effettuate per 2 e 4BL.

3.3.1 Analisi della composizione superficiale

L'analisi spettroscopica è stata utilizzata per valutare i cambiamenti chimici superficiali in seguito alla deposizione. La Figura 3.14 mostra gli spettri relativi alle fibre rivestite 2 e 4BL, con lo spettro della cheratina come riferimento.

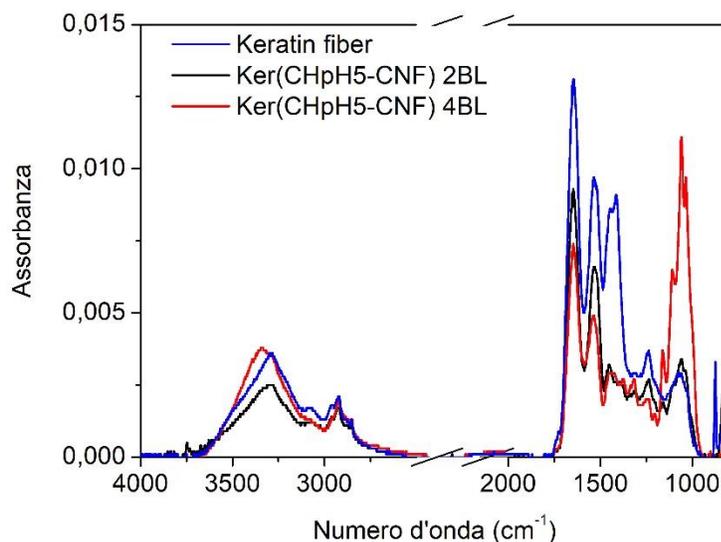


Figura 3.14 - Spettro IR delle fibre rivestite 2BL e 4BL

Gli spettri IR ottenuti mostrano gli stessi picchi caratteristici del sistema precedente descritto nel paragrafo 3.1.1 in quanto i materiali utilizzati per la deposizione sono sempre CH e CNF. Si osserva come la banda a 1060 cm⁻¹ del sistema 2BL non sia molto marcata rispetto a quella delle sole fibre di cheratina. Questo potrebbe indicare che le fibre non sono state rivestite nel modo adeguato.

3.3.2 Analisi morfologica

La microscopia elettronica è stata utilizzata per verificare la presenza del rivestimento sulle fibre e la sua morfologia. Nella Figura 3.15 sono mostrate le immagini al SEM delle fibre rivestite 2BL e 4BL.

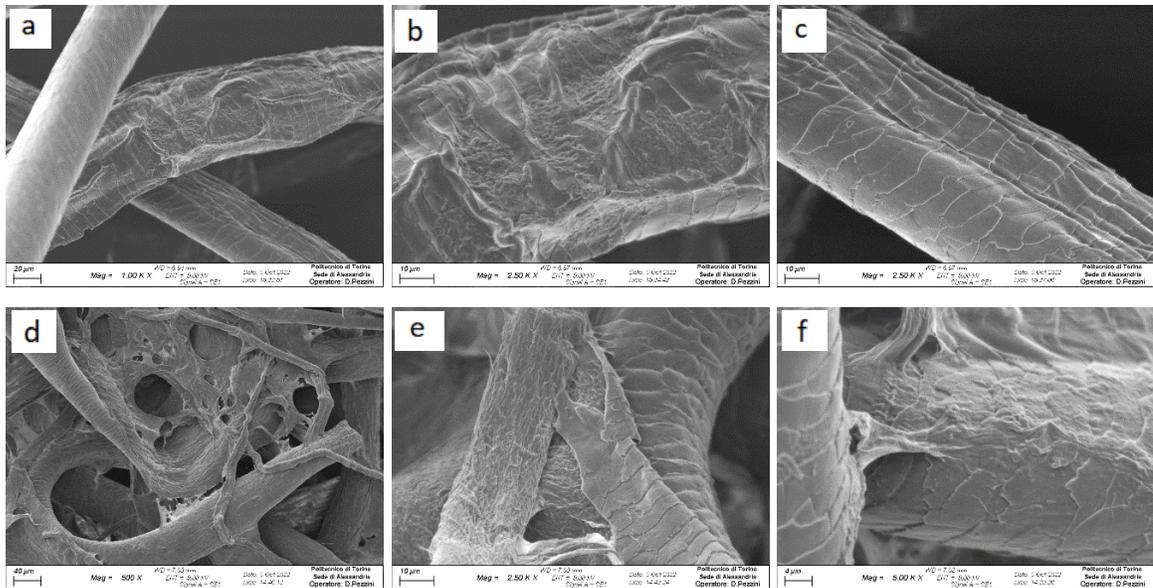


Figura 3.15 - Immagini al SEM delle fibre rivestite: 2BL (a, b, c) e 4BL (d, e, f)

Dalle immagini riferite al campione rivestito 2BL (a, b, c) si è notato che la maggior parte delle fibre non risultano rivestite, è ben visibile la conformazione a scaglie sulla superficie della fibra. Solo su alcune fibre si può osservare la presenza di un accumulo di complessi formatasi durante la deposizione (b). Ciò risulta essere in accordo con quanto osservato negli spettri IR in cui per il sistema a 2BL il picco che indica la presenza del rivestimento a base CH e CNF è quasi inesistente.

Per il campione rivestito 4BL (d, e, f) si può notare che, in seguito alla deposizione, si è formato un film che ha ricoperto le fibre. Anche per questo sistema il rivestimento non è distribuito in modo omogeneo, sono presenti infatti delle fibre, o parti di fibra, da cui il film si è staccato o che non presentano alcun rivestimento.

È possibile fare un confronto tra il sistema Ker(CH pH4-CNF) 4BL e il sistema Ker(CH pH5-CNF) 4BL. Dalle micrografie, riportate in Figura 3.16, si può osservare che per il secondo sistema è presente una quantità maggiore di rivestimento sulle fibre ed una migliore omogeneità. L'aver effettuato un'attivazione più spinta (BPEI 0,5%wt) rispetto a quella del primo sistema ha permesso di avere un miglioramento nella deposizione.

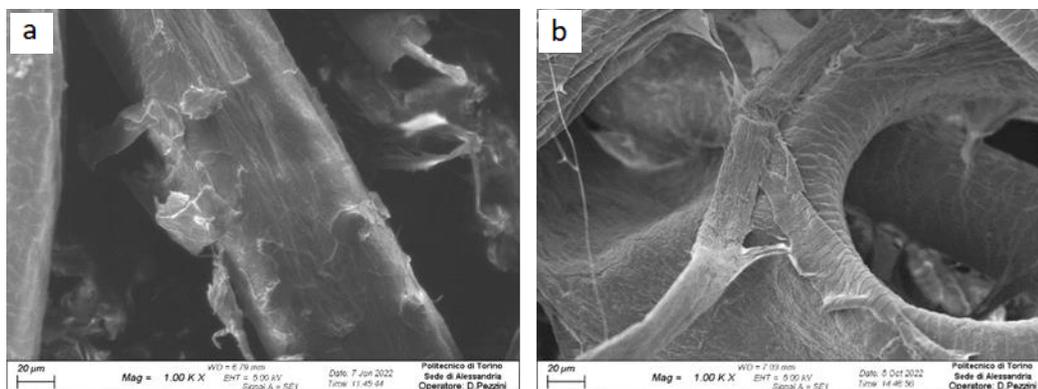


Figura 3.16 - Confronto tra le fibre rivestite 4BL: a) Ker(CHpH4-CNF), b) Ker(CHpH5-CNF)

3.3.3 Prove di infiammabilità

Il test di infiammabilità analizza il comportamento del materiale quando viene posto a contatto con una fiamma blu di metano di 2,5 cm per un tempo di 6 secondi.

Anche per questo sistema si osserva un buon comportamento al fuoco, la fiamma si autoestingue dopo pochi secondi dall'innesco e non si verifica alcun gocciolamento di materiale incandescente. In Tabella 3.5 vengono riportate le percentuali di residuo ottenute in seguito alla prova.

Tabella 3.5 – Residuo ottenuto in seguito alle prove di infiammabilità

Campione	Residuo [%] configurazione orizzontale	Residuo [%] configurazione verticale
Ker(CH pH5-CNF) 2BL	92,7	81,5
Ker(CH pH5-CNF) 4BL	97,1	84,5

I campioni rivestiti 4BL mostrano, in entrambe le configurazioni, un residuo al termine della prova maggiore rispetto al sistema 2BL.

Confrontando i dati con il sistema Ker(CHpH4-CNF) si ottengono risultati molto simili, in quanto la cheratina è intrinsecamente ritardata alla fiamma. È importante notare come l'aggiunta di un rivestimento nanometrico contenente del materiale potenzialmente infiammabile (come la CNF e il CH), non modifica l'iniziale proprietà delle fibre.

3.3.4 Analisi del comportamento al fuoco

Il test al cono calorimetro è stato eseguito su campioni 5x5x1,5 cm per verificare il comportamento delle spugne alla combustione.

In Tabella 3.6 vengono riportati i risultati del test sui campioni 2BL e 4BL.

Tabella 3.6 – Risultati prove al cono calorimetro

Campione	TTI $\pm \sigma$ [s]	pkHRR $\pm \sigma$ [kW/m ²]	THR $\pm \sigma$ [MJ/m ²]	TSR $\pm \sigma$ [m ² / m ²]	Residuo $\pm \sigma$ [%]
Ker. riferimento	31 \pm 7	117 \pm 10	8,6 \pm 5,4	6,3 \pm 3,6	24,5 \pm 0,9
Ker(CHpH5-CNF) 2BL	34 \pm 11	89 \pm 19	4,8 \pm 1,9	13,9 \pm 15,7	30,6 \pm 7,6
Ker(CHpH5-CNF) 4BL	103 \pm 15	155 \pm 10	11,2 \pm 2,4	91,8 \pm 21,6	21,0 \pm 1,0

Si può notare come il sistema 2BL abbia tempi di innesco e pkHRR simili a quelli delle sole fibre di cheratina. Questo comportamento risulta in accordo con quanto osservato nelle immagini al SEM in cui il rivestimento delle fibre era poco presente e distribuito in modo non omogeneo. Nel sistema 4BL la presenza del rivestimento fa sì che sia aumentata la formazione del char superficiale che fa da barriera al trasporto di calore e in massa e si verifica un aumento nel tempo di innesco. Questo layer però non è omogeneo e, quando viene superato il limite di infiammabilità, il campione innesca raggiungendo un pkHRR superiore rispetto al riferimento. Anche la quantità di fumi sviluppati risulta essere dieci volte superiore rispetto alle sole fibre di cheratina. La quantità di residuo è elevata per entrambi i sistemi, il carattere intumescente permette di mantenere la struttura originaria della schiuma.

In Figura 3.17 viene riportato il grafico HRR-time e THR-time. Le curve ottenute sono la media dei test effettuati su ogni spugna. Dal grafico si può osservare come la schiuma 4BL abbia un pkHRR maggiore ma allo stesso tempo la massima velocità di rilascio del calore avvenga a tempi maggiori rispetto alle sole fibre di cheratina.

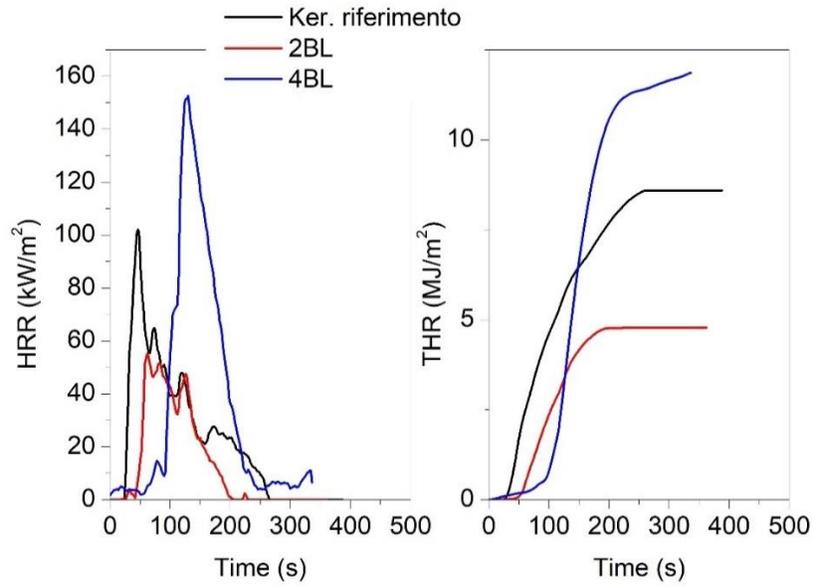


Figura 3.17 - Grafico HRR-time e THR-time delle spugne rivestite 2BL e 4BL

In Figura 3.18 è riportata l'immagine di un campione 4BL in seguito alla prova al cono calorimetro. Dalla sua sezione si può notare una struttura carboniosa stratificata con delle bolle tipica dei sistemi intumescenti.



Figura 3.18 - Immagini del residuo della prova al cono eseguita sulla schiuma 4BL

3.3.5 Prove meccaniche

Le prove meccaniche sono state eseguite su 4 campioni per ciascun set di forma cilindrica e altezza massima di 2 cm. È stato valutato il comportamento della schiuma quando sottoposta a uno sforzo di compressione. In Figura 3.19 viene riportato il grafico sforzo-deformazione, ogni curva è stata ottenuta eseguendo la media dei risultati dei test eseguiti per ciascun campione.

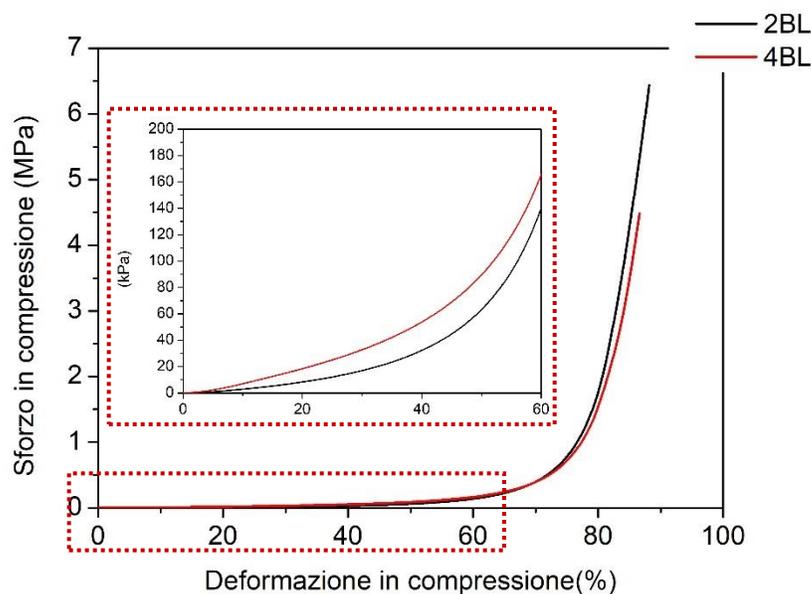


Figura 3.19 - Curve sforzo-deformazione delle schiume 2BL e 4BL

Si osserva, anche per questi campioni, un comportamento analogo a quelli del set Ker(CHpH4-CNF). Il plateau di deformazione plastica si estende fino a circa il 60% di deformazione, oltre si ha la crescita vertiginosa dello sforzo che coincide con la densificazione della struttura. In Tabella 3.7 viene riportato lo sforzo misurato al 30 e 60% della deformazione. Si può osservare come i sistemi 4BL mostrino dei valori superiori ai campioni trattati 2BL a causa dei legami più forti che si sono instaurati all'interno del rivestimento e tra fibre e rivestimento. I complessi che si sono formati tra le fibre aumentano l'area e i punti di contatto tra le stesse rendendo il collegamento efficace. In particolare, il set Ker(CH pH5-CNF) 4BL ha la resistenza a compressione migliore.

Tabella 3.7 - Valori di sforzo misurato al 30-60% della deformazione delle spugne testate

Campione	Sforzo [kPa] (Deformazione 30%)	Sforzo [kPa] (Deformazione 60%)
Ker(CH pH4-CNF) 2BL	12,8	136,5
Ker(CH pH4-CNF) 4BL	19,7	156,0
Ker(CH pH4-CNF) 6BL	19,7	148,4
Ker(CH pH5-CNF) 2BL	17,0	140,0
Ker(CH pH5-CNF) 4BL	32,8	165,6

3.4 Caratterizzazione schiume Ker(BPEI-CNF)

Si è proceduto successivamente ad analizzare un ulteriore sistema in cui come elettrolita positivo si è utilizzata la BPEI allo 0,5%wt. Sono state realizzate le deposizioni per 2BL e 4BL.

3.4.1 Analisi della composizione superficiale

L'analisi spettroscopica è stata utilizzata per la caratterizzazione chimica superficiale. La Figura 3.20 mostra gli spettri IR in trasmissione della BPEI e della CNF utilizzate per rivestire le fibre.

Nello spettro della BPEI si osserva una banda allargata a 3300 cm^{-1} dovuta alla vibrazione del legame O-H e N-H. I picchi a 2930 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} sono attribuibili alla vibrazione antisimmetrica e simmetrica del C-H₂. Il picco a 1560 cm^{-1} è legato la vibrazione del legame C-N. A 1460 cm^{-1} si trova la banda riconducibile alla vibrazione C-H₂. I picchi tra $1000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ sono dovuti allo stretching dei legami N-H e C-N [62][63].

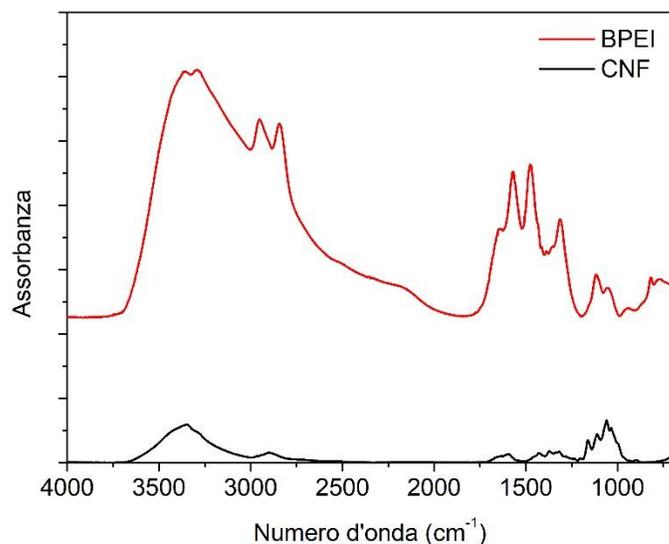


Figura 3.20 – Spettri IR della BPEI e CNF utilizzate nel rivestimento

In Figura 3.21 viene mostrato lo spettro IR delle fibre rivestite 2 e 4 BL e lo spettro della cheratina come riferimento. Nello spettro IR delle fibre rivestite, si ritrovano i picchi caratteristici degli elementi costitutivi. Si può osservare un aumento di intensità della banda a 3300 cm^{-1} della vibrazione di stretching del legame N-H rispetto al riferimento. A 1060 cm^{-1} si ha il segnale della vibrazione C=O e a 1150 cm^{-1} lo stretching del legame C-O-C. Inoltre, sono sempre presenti i picchi relativi all'amide I (1640 cm^{-1}) e all'amide II (1530 cm^{-1}).

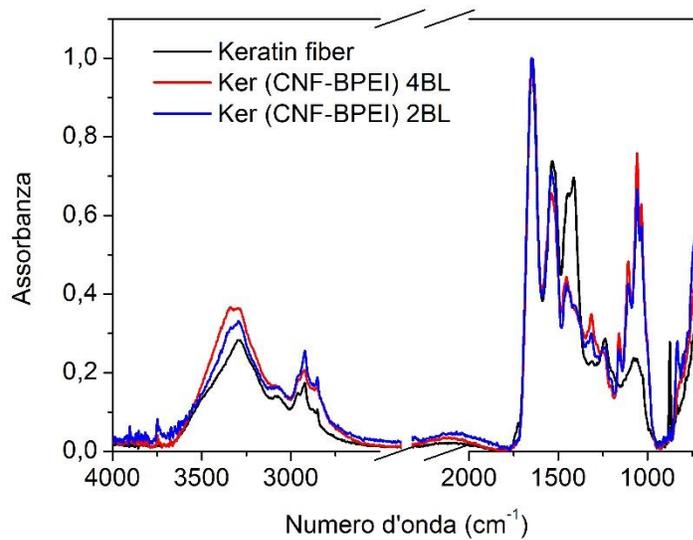


Figura 3.21 – Spettri IR delle fibre rivestite 2BL e 4BL

3.4.2 Analisi morfologica

La morfologia dei campioni è stata analizzata mediante le immagini al SEM. Dalla Figura 3.22 si può notare come, anche per questo set di campioni, vi sia un rivestimento sulle fibre che però non è distribuito in modo omogeneo. Vi sono zone su una stessa fibra in cui è visibile un accumulo di materiale depositato vicino a zone in cui il rivestimento sembra essere molto sottile. Inoltre, alcune fibre risultano completamente prive di rivestimento. La morfologia del layer depositato è simile a quella osservata sulle fibre degli altri sistemi. Questa forte disomogeneità potrebbe influenzare negativamente le proprietà sia meccaniche che al fuoco della schiuma.

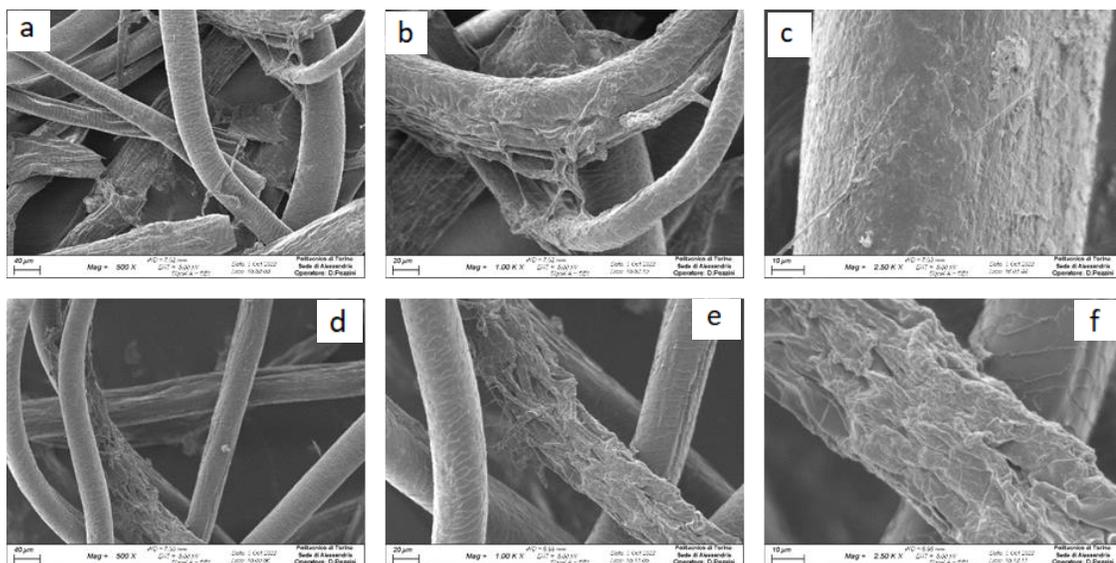


Figura 3.22 - Immagini al SEM delle fibre rivestite a diversi ingrandimenti: 2BL (a, b, c), 4BL (d, e, f)

3.4.3 Prove di infiammabilità

La prova di infiammabilità è stata eseguita sia in configurazione orizzontale che verticale per verificare il comportamento della schiuma quando posta a contatto diretto con una fiamma. I campioni, sia quelli rivestiti 2BL che 4BL, hanno mostrato un buon comportamento al test. I campioni non innescano e mostrano un residuo carbonioso solo nella zona posta a diretto contatto con la fiamma stessa come mostrato in Figura 3.23. Il campione C è stato sottoposto al test in configurazione verticale e, date le condizioni di maggiore severità, la carbonizzazione è avvenuta in una maggiore porzione del campione ma solo a livello superficiale, all'interno la schiuma risulta ancora intatta.



Figura 3.23 – Residui della prova di infiammabilità della schiuma 4BL in configurazione orizzontale (A, B) e verticale (C)

In Tabella 3.8 vengono riportate le percentuali di residuo al termine delle prove, queste sono sempre molto elevate grazie alla capacità autoestinguente delle schiume stesse.

Tabella 3.8 – Percentuale di residuo delle prove di infiammabilità

Campioni	Residuo [%] configurazione orizzontale	Residuo [%] configurazione verticale
Ker(BPEI-CNF) 2BL	95,6 ± 1,1	89,2
Ker(BPEI-CNF) 4BL	94,8 ± 1,3	88,1

3.4.4 Analisi del comportamento al fuoco

Le schiume sono state sottoposte al test al cono calorimetro per verificarne il comportamento alla combustione. I campioni, di dimensioni 5x5x1,5 cm sono stati sottoposti ad un flusso di 35 kW/m² che simula le fasi iniziali di un incendio. La pirolisi del materiale sviluppa fumi che, se in quantità adeguate, provocano l'innesco e lo sviluppo della fiamma.

In Tabella 3.9 vengono riportati i valori ottenuti dalla prova con il relativo errore calcolato come deviazione standard. Si può osservare come nel campione 4BL la presenza del rivestimento ritardi il tempo di innesco del materiale, si ha un leggero rigonfiamento dovuto al rilascio di sostanze volatili in seguito alla degradazione. I fumi che si liberano sono molto più chiari e diluiti rispetto al riferimento e questo fa sì che la concentrazione critica venga raggiunta a tempi maggiori con un ritardo nell'innesco. In seguito all'innesco il campione brucia e si ha un pkHRR superiore a quello delle sole fibre di cheratina. Il campione 2BL ha un tempo di innesco e un pkHRR simili a quelli della sola cheratina. La quantità di residuo al termine della prova è comunque elevata e la struttura rimane intatta.

Tabella 3.9 – Risultati prove al cono calorimetro

Campione	TTI ± σ [s]	pkHRR ± σ [kW/m ²]	THR ± σ [MJ/m ²]	TSR ± σ [m ² / m ²]	Residuo ± σ [%]	Note
Ker.riferimento	31 ± 7	117 ± 10	8,6 ± 5,4	6,3 ± 3,6	24,5 ± 0,9	
Ker(BPEI-CNF) 2BL	24 ± 3	110 ± 2	14,7 ± 2,2	9,5 ± 0,1	23,1 ± 0,7	
Ker(BPEI-CNF) 4BL	141 ± 18	134 ± 15	9,9 ± 0,4	9,4 ± 5,2	21,8 ± 1,7	2 su 3 campioni innescano

Dal grafico HRR-time (Figura 3.24) si può notare come, nonostante il riferimento e il campione 2BL abbiano lo stesso tempo di innesco, la velocità di sviluppo del calore sia molto diversa. Nel caso della cheratina il pkHRR viene raggiunto pochi secondi dopo l'innesco, per quanto riguarda la schiuma 2BL il pkHRR è circa 100s dopo il TTI. Lo spostamento verso tempi più alti sia del pkHRR sia del TTI sono da considerare un lato positivo perché permettono di avere una maggiore possibilità di fuga in caso di incendio.

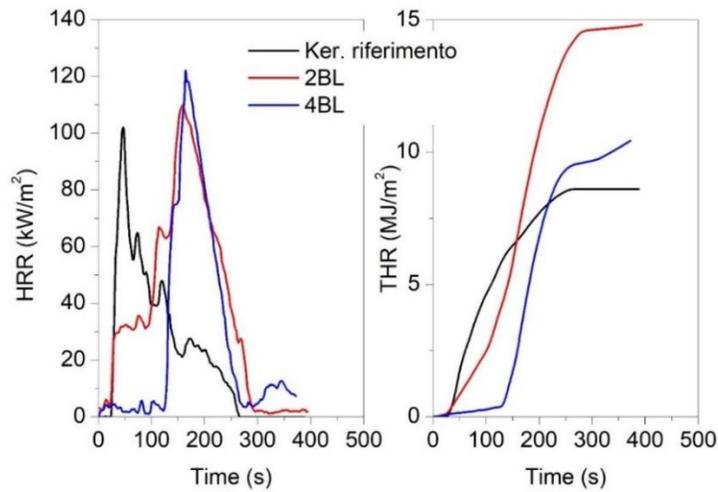


Figura 3.24 - Grafico HRR-Time e THR-Time delle schiume 2BL e 4BL

3.4.5 Prove meccaniche

Sono state testate le proprietà meccaniche a compressione delle spugne 2BL e 4BL. Quattro campioni cilindrici per sistema sono stati posti tra i piatti del dinamometro per valutare il comportamento a compressione. In Figura 3.25 viene mostrata la curva sforzo-deformazione: il grafico è stata ottenuta facendo la media dei risultati delle prove eseguite su ciascun provino. La forma della curva è la medesima ottenuta per i sistemi precedenti, non è visibile una zona di deformazione plastica, appena applicato il carico il campione si deforma plasticamente e oltrepassato il 60% della deformazione si ha la densificazione della struttura ormai collassata.

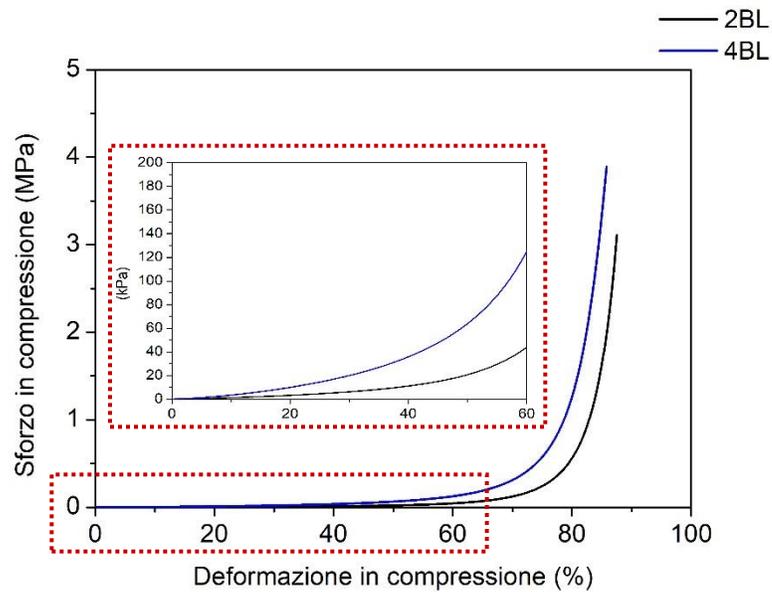


Figura 3.25 – Diagramma sforzo- deformazione delle schiume Ker(BPEI-CNF)

In Tabella 3.10 sono riportati i valori dello sforzo calcolato a deformazioni del 30 e 60%. Lo sforzo in compressione misurato quando viene raggiunta una deformazione del 60% è di 125,1 kPa. Risulta essere il sistema rivestito 4BL con la peggiore resistenza meccanica. Dalle immagini al SEM si nota come questo sistema abbia una maggior quantità di materiale depositato comparato con le fibre rivestite con il chitosano ma questa maggiore crescita non si rifletta in un aumento delle proprietà meccaniche. È possibile che la BPEI legandosi con la CNF la avvolga completamente impedendole di instaurare quelle connessioni tra le fibre che sono responsabili delle proprietà meccaniche. La presenza del rivestimento tra una fibra e l'altra permette di ottenere un network interconnesso che presenta una maggiore resistenza a compressione.

Tabella 3.10 – Sforzo in compressione valutato al 30% e 60% della deformazione

Campione	Sforzo [kPa] (Deformazione 30%)	Sforzo [kPa] (Deformazione 60%)
Ker(BPEI-CNF) 2BL	6,3	44,2
Ker(BPEI-CNF) 4BL	20,1	125,1

3.5 Caratterizzazione schiume Ker(GEL-CNF)

Infine, come ultimo sistema, si è analizzata la formazione di schiume con fibre di cheratina rivestite con gelatina 1%wt come polielettrolita positivo e CNF 0,25%wt come nanoparticella negativa. L'attivazione è avvenuta mediante BPEI 0,5%wt e, visti i risultati ottenuti in precedenza, è stato realizzato il solo sistema 4BL perché è quello che presenta un buon compromesso tra tempi di deposizione e proprietà raggiunte.

3.5.1 Analisi della composizione superficiale

In Figura 3.26 viene riportato lo spettro IR dei componenti del rivestimento, quello della CNF è stato ottenuto in trasmissione, la gelatina in configurazione ATR. La gelatina, tra $3300-3200\text{ cm}^{-1}$, presenta una banda allargata (Amide A) dovuta principalmente alla vibrazione O-H e in parte allo stretching N-H. Il picco dell'Amide B, a circa 2950 cm^{-1} , è riconducibile allo stretching C-H. A 1630 cm^{-1} si trova il picco dell'amide I dovuto alla vibrazione del gruppo carbossilico a cui si aggiunge il contributo dell'acqua adsorbita. A 1550 cm^{-1} si ha il segnale dell'amide II (deformazione del legame N-H) e a 1240 cm^{-1} si ha il picco dell'amide III dovuto alla vibrazione del legame C-N [64][65].

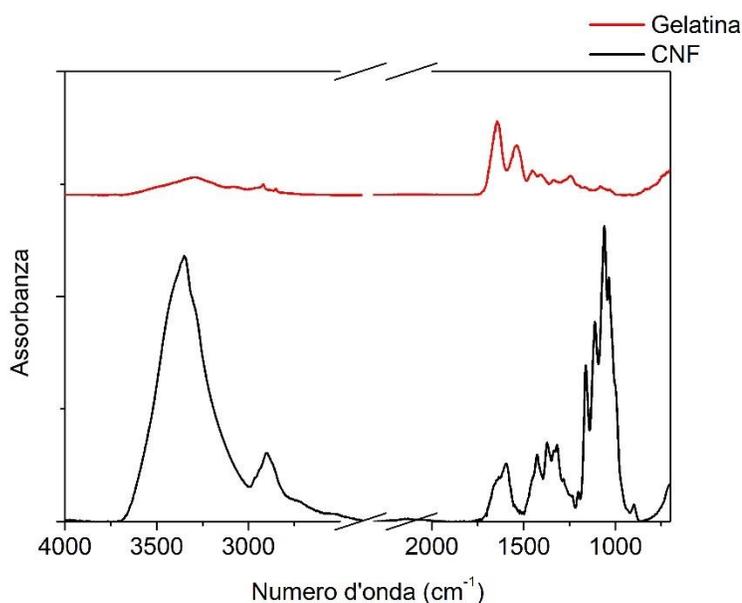


Figura 3.26 – Spettri IR della gelatina e CNF utilizzate per il rivestimento

La Figura 3.27 mostra gli spettri IR delle fibre di cheratina rivestite 4BL e delle fibre non rivestite come riferimento. I segnali caratteristici dei singoli componenti si ritrovano nelle fibre rivestite: si riscontra un aumento della banda tra $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ della vibrazione del legame O-H e un aumento del picco a 1060 cm^{-1} dovuto alla CNF presente nel rivestimento.

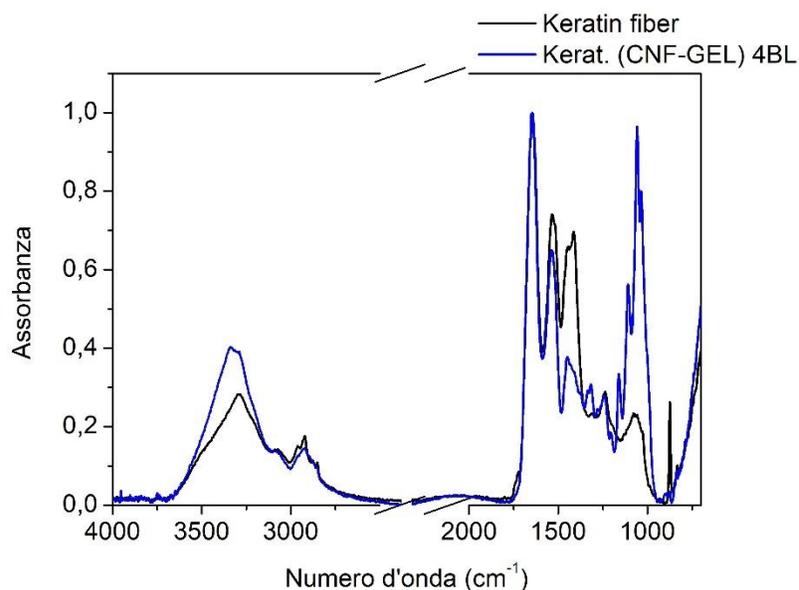


Figura 3.27 – Spettro IR delle fibre rivestite 4BL

3.5.2 Analisi morfologica

Dall’analisi morfologica, eseguita analizzando le immagini al SEM (Figura 3.28), si evince che è presente un rivestimento sulle fibre in analogia con quanto osservato negli spettri IR. Tale rivestimento è presente sulla quasi totalità delle fibre. La sua distribuzione non è molto uniforme in quanto vi sono zone in cui il rivestimento è molto sottile altre invece in cui vi è un accumulo dovuto alla precipitazione dei complessi durante la deposizione. Una maggior presenza del rivestimento potrebbe essere dovuta alla buona interazione tra gelatina e CNF. La CNF ha a disposizione molti gruppi ossidrilici in grado di legarsi con i gruppi amminici della gelatina mediante reticolazione e legami covalenti [66]. Inoltre, si può osservare come il materiale, oltre ad essere depositato sulle fibre, faccia da ponte tra una fibra.

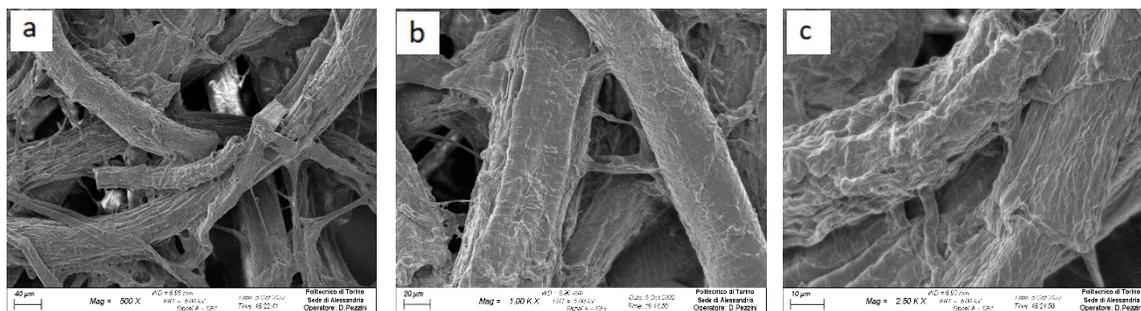


Figura 3.28 - Immagini al SEM a diversi ingrandimenti delle fibre rivestite 4BL

3.5.3 Prove meccaniche

Sono state testate le proprietà meccaniche del sistema 4BL. In Figura 3.29 viene riportata la curva ottenuta facendo la media dei risultati sui singoli provini. Si osserva che la forma della curva è la medesima degli altri sistemi: un plateau di deformazione plastica del materiale seguito da una zona di densificazione con aumento dello stress.

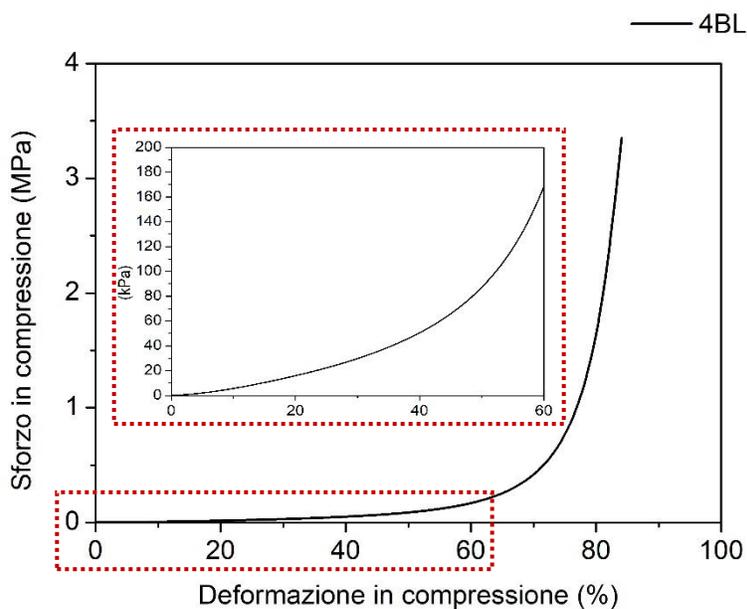


Figura 3.29 - Curva sforzo-deformazione della schiuma 4BL

Dal confronto dei valori dello sforzo di sistemi 4BL, riportanti in Tabella 3.11, e delle curve (Figura 3.30) si può osservare come Ker(CHpH5-CNF) e Ker(GEL-CNF) mostrino la migliore resistenza a compressione, mentre le spugne Ker(BPEI-CNF) e Ker(CHpH4-CNF) hanno un comportamento simile e siano meno resistenti meccanicamente. Ciò può essere dovuto alla presenza di un rivestimento più omogeneo sulle fibre che, insieme ai legami formatasi tra le specie depositate, abbia contribuito ad ottenere un network con una resistenza a compressione maggiore. La connessione tra una fibra e l'altra ad opera del rivestimento contribuisce ad aumentare i punti di contatto e di trasmissione dello sforzo facendo in modo che quest'ultimo di distribuito in modo omogeneo su tutta la struttura.

Tabella 3.11 – Confronto per le schiume 4BL dei valori dello sforzo a deformazione del 30 e 60%

Campione	Sforzo [kPa] (Deformazione 30%)	Sforzo [kPa] (Deformazione 60%)
Ker(CH pH4-CNF) 4BL	19,7	156,0

Ker(CH pH5-CNF) 4BL	32,8	165,6
Ker(BPEI-CNF) 4BL	20,1	125,1
Ker(GEL-CNF) 4BL	29,9	169,6

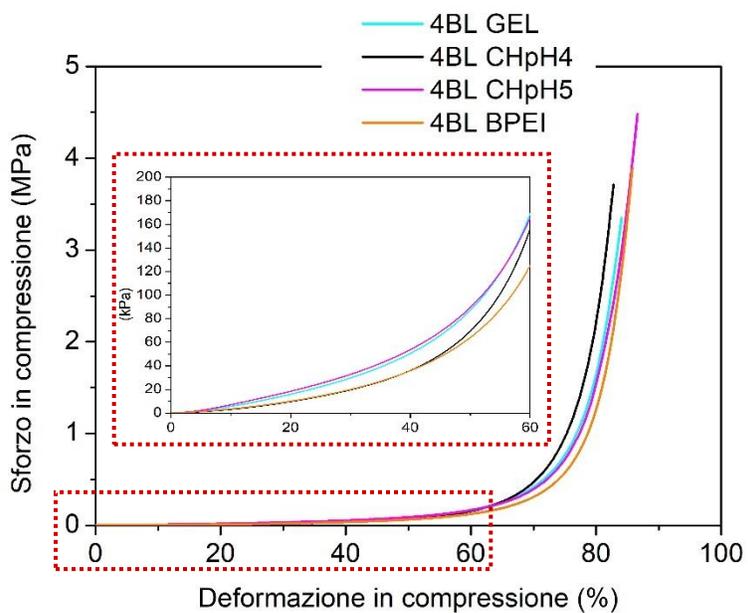


Figura 3.30 - Confronto curve sforzo-deformazione dei sistemi 4BL analizzati

4 Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi propone di utilizzare le fibre di cheratina per realizzare delle schiume isolanti naturali. Per fare ciò le fibre sono state rivestite mediante il trattamento Layer by Layer che consente di depositare un rivestimento superficiale nanostrutturato. Il rivestimento agisce da legante tra le fibre e permette di ottenere una struttura spugnosa in seguito alla liofilizzazione della sospensione contenente le fibre rivestite. Sono stati realizzati diversi sistemi in modo da valutare la possibilità di ottenere delle schiume e variare la composizione del rivestimento in funzione delle proprietà desiderate. Si è osservato che un lavaggio delle fibre, a pH troppo acidi o basici, le degrada e danneggia superficialmente non permettendone il successivo rivestimento. La presenza di un rivestimento quanto più omogeneo e uniforme possibile è essenziale per la realizzazione delle schiume. Nel primo sistema analizzato Ker(CHpH4-CNF) si è evidenziato, tramite analisi morfologica, la presenza di un rivestimento non uniforme sulle fibre, alcune risultano completamente rivestite altre ne sono invece prive. Per migliorare questo aspetto per il rivestimento delle fibre dei sistemi successivi si è un'attivazione più spinta, con BPEI 0,5%wt, che consente di aumentare la quantità di materiale adsorbito ed ottenere una deposizione più omogenea. Tutti i sistemi analizzati hanno un buon comportamento nelle prove di infiammabilità. Le fibre di cheratina sono naturalmente ritardate alla fiamma a causa della loro composizione chimica e l'aggiunta di materiale potenzialmente infiammabile come la CNF o il chitosano non modifica il comportamento. All'applicazione della fiamma i campioni formano uno strato carbonioso superficiale e si autoestingono dopo pochi secondi. Per quanto riguarda le prove al cono calorimetro i campioni hanno invece mostrato delle differenze a seconda del materiale utilizzato per rivestirle. Il sistema Ker(CHpH4-CNF) ha presentato i migliori risultati. Le fibre hanno un comportamento intumescente e il rivestimento, caratterizzato da elevata produzione di char a causa della sua composizione, non compromette le proprietà al fuoco. Il layer rigonfiato in superficie riduce gli scambi di calore e in massa proteggendo le fibre sottostanti. Questo si traduce in una riduzione del pkHRR del 30%, un aumento del tempo di innesco e una riduzione della quantità di fumi rilasciati. Le schiume 6BL data la maggiore quantità di rivestimento e una sua distribuzione più omogenea rigonfiano senza però innescare nelle condizioni testate. I sistemi Ker(CHpH5-CNF) e Ker(BPEI-CNF) 2BL mostrano un comportamento molto simile al riferimento di cheratina a causa di un limitato rivestimento delle fibre. Nelle schiume 4BL ritarda il tempo di innesco ma allo stesso tempo si ha anche un aumento del pkHRR che fa aumentare la pericolosità dell'incendio. Sono state testate anche le proprietà meccaniche a compressione delle schiume realizzate. Le schiume 2BL di tutti i sistemi analizzati mostrano i valori di resistenza più bassi probabilmente a causa di un rivestimento molto sottile. La schiuma Ker(CHpH5-CNF) 4BL mostra la migliore resistenza a compressione grazie alla presenza di un film superficiale che fa da collante tra le fibre permettendo di

ottenere un network omogeneo. È interessante notare come, nella schiuma Ker(CHpH4-CNF), l'aumento del ricoprimento da 4 a 6 BL non comporti un aumento delle proprietà meccaniche, ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la resistenza a compressione dipende principalmente dall'ultimo layer del rivestimento se questo ha distribuzione omogenea. È stato inoltre analizzato il sistema Ker(GEL-CNF) che ha mostrato risultati interessanti con un buon ricoprimento delle fibre e proprietà meccaniche confrontabili con le schiume Ker(CHpH5-CNF). Un rivestimento 4BL sembra quindi rappresentare un buon compromesso tra comportamento meccanico, al fuoco e tempi di realizzazione non eccessivamente lunghi.

In conclusione, la tecnica Layer by Layer applicata a fibre naturali permette di realizzare delle schiume a base fibre di cheratina modulando le proprietà in funzione del rivestimento depositato. I risultati ottenuti offrono uno spunto per ulteriori studi e riflessioni per consentire la realizzazione di schiume a base di fibre naturali in grado di competere con quelle sintetiche attualmente sul mercato.

5 Bibliografia

- [1] J. R. Zhao, R. Zheng, J. Tang, H. J. Sun, and J. Wang, “A mini-review on building insulation materials from perspective of plastic pollution: Current issues and natural fibres as a possible solution,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 438. Elsevier B.V., Sep. 15, 2022. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129449.
- [2] E. M. F. and M. & C. World Economic Forum, “The New Plastics Economy — Rethinking the future of Plastics,” 2016. [Online]. Available: <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>.
- [3] S. Sharma, V. Sharma, and S. Chatterjee, “Microplastics in the Mediterranean Sea: Sources, Pollution Intensity, Sea Health, and Regulatory Policies,” *Front. Mar. Sci.*, vol. 8, no. May, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3389/fmars.2021.634934.
- [4] M. Smith, D. C. Love, C. M. Rochman, and R. A. Neff, “Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health,” *Curr. Environ. Heal. Reports*, vol. 5, no. 3, pp. 375–386, 2018, doi: 10.1007/s40572-018-0206-z.
- [5] H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, and H. H. Masjuki, “A review on energy scenario and sustainable energy in Malaysia,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 639–647, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.043>.
- [6] S. Rashidi, J. A. Esfahani, and N. Karimi, “Porous materials in building energy technologies—A review of the applications, modelling and experiments,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, pp. 229–247, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.092>.
- [7] L. Aditya *et al.*, “A review on insulation materials for energy conservation in buildings,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73. Elsevier Ltd, pp. 1352–1365, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.02.034.
- [8] ISC3, “Sustainable Building and Living, Focus on Plastics,” 2020.
- [9] G. Stieger, M. Scheringer, C. A. Ng, and K. Hungerbühler, “Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: Data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants,” *Chemosphere*, vol. 116, pp. 118–123, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.083>.
- [10] M. Kupczewska-Dobecka, K. Konieczko, and S. Czerczak, “Occupational risk resulting from exposure to mineral wool when installing insulation in buildings,” *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, vol. 33, no. 6, pp. 757–769, 2020, doi: 10.13075/ijomeh.1896.01637.

- [11] C. Hill, A. Norton, and J. Dibdiakova, “A comparison of the environmental impacts of different categories of insulation materials,” *Energy Build.*, vol. 162, pp. 12–20, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.009>.
- [12] A. M. Papadopoulos, “State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments,” *Energy Build.*, vol. 37, no. 1, pp. 77–86, Jan. 2005, doi: [10.1016/j.enbuild.2004.05.006](https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2004.05.006).
- [13] J. Sierra-Pérez, S. García-Pérez, S. Blanc, J. Boschmonart-Rives, and X. Gabarrell, “The use of forest-based materials for the efficient energy of cities: Environmental and economic implications of cork as insulation material,” *Sustain. Cities Soc.*, vol. 37, pp. 628–636, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2017.12.008>.
- [14] A. Karamanos, S. Hadjarakou, and A. M. Papadopoulos, “The impact of temperature and moisture on the thermal performance of stone wool,” *Energy Build.*, vol. 40, no. 8, pp. 1402–1411, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2008.01.004>.
- [15] H.-R. Kymäläinen and A.-M. Sjöberg, “Flax and hemp fibres as raw materials for thermal insulations,” *Build. Environ.*, vol. 43, no. 7, pp. 1261–1269, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2007.03.006>.
- [16] B. P. Jelle, “Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions - Properties, requirements and possibilities,” *Energy and Buildings*, vol. 43, no. 10. Elsevier Ltd, pp. 2549–2563, 2011. doi: [10.1016/j.enbuild.2011.05.015](https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.05.015).
- [17] T. Kornilłowicz-Kowalska and J. Bohacz, “Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 8, pp. 1689–1701, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.024>.
- [18] A. Shestakova, S. Timorshina, and A. Osmolovskiy, “Biodegradation of keratin-rich husbandry waste as a path to sustainable agriculture,” *Sustain.*, vol. 13, no. 16, pp. 1–11, 2021, doi: [10.3390/su13168691](https://doi.org/10.3390/su13168691).
- [19] T. K. Kumawat, A. Sharma, V. Sharma, and S. Chandra, “Keratin Waste: The Biodegradable Polymers,” in *Keratin*, M. Blumenberg, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2018. doi: [10.5772/intechopen.79502](https://doi.org/10.5772/intechopen.79502).
- [20] Y. Kawano and S. Okamoto, “Film and gels of keratin,” *Kagaku Seibutsu*, vol. 13, pp. 291–292, 1975.
- [21] J. G. Rouse and M. E. Van Dyke, “A review of keratin-based biomaterials for biomedical

- applications,” *Materials (Basel)*., vol. 3, no. 2, pp. 999–1014, 2010, doi: 10.3390/ma3020999.
- [22] S. Perța-Crișan, C. Ștefan Ursachi, S. Gavrițaș, F. Oancea, and F. D. Munteanu, “Closing the loop with keratin-rich fibrous materials,” *Polymers*, vol. 13, no. 11. MDPI AG, Jun. 01, 2021. doi: 10.3390/polym13111896.
- [23] B. S. Lazarus, C. Chadha, A. Velasco-Hogan, J. D. V Barbosa, I. Jasiuk, and M. A. Meyers, “Engineering with keratin: A functional material and a source of bioinspiration,” *ISCIENCE*, vol. 24, p. 102798, 2021, doi: 10.1016/j.isci.
- [24] C.-C. Chou and M. J. Buehler, “Structure and Mechanical Properties of Human Trichocyte Keratin Intermediate Filament Protein,” *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 11, pp. 3522–3532, Nov. 2012, doi: 10.1021/bm301254u.
- [25] B. Wang, W. Yang, J. McKittrick, and M. A. Meyers, “Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration,” *Progress in Materials Science*, vol. 76. Elsevier Ltd, pp. 229–318, Mar. 01, 2016. doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.06.001.
- [26] S. Schiavoni, F. D’Alessandro, F. Bianchi, and F. Asdrubali, “Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 62, pp. 988–1011, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.045>.
- [27] I. Chukwunonso Ossai, F. Shahul Hamid, and A. Hassan, “Valorisation of keratinous wastes: A sustainable approach towards a circular economy,” *Waste Management*, vol. 151. Elsevier Ltd, pp. 81–104, Sep. 01, 2022. doi: 10.1016/j.wasman.2022.07.021.
- [28] I. Sinkiewicz, A. Śliwińska, H. Staroszczyk, and I. Kołodziejka, “Alternative Methods of Preparation of Soluble Keratin from Chicken Feathers,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 4, pp. 1043–1048, 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9678-y.
- [29] C. Vineis, A. Varesano, G. Varchi, and A. Aluigi, “Extraction and Characterization of Keratin from Different Biomasses BT - Keratin as a Protein Biopolymer: Extraction from Waste Biomass and Applications,” S. Sharma and A. Kumar, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 35–76. doi: 10.1007/978-3-030-02901-2_3.
- [30] D. R. Goddard and L. Michaelis, “A STUDY ON KERATIN,” *J. Biol. Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 605–614, 1934, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)75436-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)75436-7).
- [31] C. R. Gough, A. Rivera-Galletti, D. A. Cowan, D. Salas-de la Cruz, and X. Hu, “Protein and Polysaccharide-Based Fiber Materials Generated from Ionic Liquids: A Review,” *Molecules*, vol. 25, no. 15. 2020. doi: 10.3390/molecules25153362.

- [32] C. R. Chilakamarry *et al.*, “Extraction and application of keratin from natural resources: a review,” *3 Biotech*, vol. 11, no. 5. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, May 01, 2021. doi: 10.1007/s13205-021-02734-7.
- [33] T. Pielhop, J. Amgarten, P. R. von Rohr, and M. H. Studer, “Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility,” *Biotechnol. Biofuels*, vol. 9, no. 1, p. 152, 2016, doi: 10.1186/s13068-016-0567-1.
- [34] A. Shavandi, T. H. Silva, A. A. Bekhit, and A. E.-D. A. Bekhit, “Keratin: dissolution, extraction and biomedical application,” *Biomater. Sci.*, vol. 5, no. 9, pp. 1699–1735, 2017, doi: 10.1039/C7BM00411G.
- [35] C. Chaitanya Reddy *et al.*, “Valorization of keratin waste biomass and its potential applications,” *J. Water Process Eng.*, vol. 40, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101707.
- [36] C. Ferroni and G. Varchi, “Keratin-Based Nanoparticles as Drug Delivery Carriers,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 20, 2021, doi: 10.3390/app11209417.
- [37] J. Rydz, W. Sikorska, M. Musioł, B. Zawidlak-Węgrzyńska, and K. Duale, “Sustainable Future Alternative: (Bio)degradable Polymers for the Environment,” S. Hashmi and I. A. B. T.-E. of R. and S. M. Choudhury, Eds. Oxford: Elsevier, 2020, pp. 274–284. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11520-6>.
- [38] L. W. Cheriton and J. P. Gupta, “BUILDING MATERIALS☆,” P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. B. T.-E. of A. S. (Third E. Miró, Eds. Oxford: Academic Press, 2005, pp. 343–352. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101983-2.00049-9>.
- [39] N. D. Tissera, R. N. Wijesena, H. Yasasri, K. M. N. de Silva, and R. M. de Silva, “Fibrous keratin protein bio micro structure for efficient removal of hazardous dye waste from water: Surface charge mediated interfaces for multiple adsorption desorption cycles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 246, p. 122790, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122790>.
- [40] P. Mokrejs, M. Hutta, J. Pavlackova, P. Egner, and L. Benicek, “The cosmetic and dermatological potential of keratin hydrolysate,” *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 16, no. 4, pp. e21–e27, Dec. 2017, doi: <https://doi.org/10.1111/jocd.12319>.
- [41] Y. Chen, W. Li, and S. Zhang, “A multifunctional eco-friendly fertilizer used keratin-based superabsorbent as coatings for slow-release urea and remediation of contaminated soil,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 154, p. 106158, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106158>.
- [42] R. K. Donato and A. Mija, “Keratin associations with synthetic, biosynthetic and natural

- polymers: An extensive review,” *Polymers (Basel)*., vol. 12, no. 1, pp. 1–64, 2020, doi: 10.3390/polym12010032.
- [43] Z. Tang, Y. Wang, P. Podsiadlo, and N. A. Kotov, “Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 24, pp. 3203–3224, 2006, doi: 10.1002/adma.200600113.
- [44] T. Wu and R. Farnood, “Cellulose fibre networks reinforced with carboxymethyl cellulose/chitosan complex layer-by-layer,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 114, pp. 500–505, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.053>.
- [45] D. Battagazzore, J. Alongi, A. Frache, L. Wågberg, and F. Carosio, “Layer by Layer-functionalized rice husk particles: A novel and sustainable solution for particleboard production,” *Mater. Today Commun.*, vol. 13, no. May, pp. 92–101, 2017, doi: 10.1016/j.mtcomm.2017.09.006.
- [46] G. Decher and J. B. Schlenoff, *Multilayer thin films : sequential assembly of nanocomposite materials*. Wiley-VCH, 2003.
- [47] D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, “Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 13, pp. 4309–4318, Jun. 1998, doi: 10.1021/ma9800360.
- [48] H. F. Alotaibi, Y. Al Thaher, S. Perni, and P. Prokopovich, “Role of processing parameters on surface and wetting properties controlling the behaviour of layer-by-layer coated nanoparticles,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 36, pp. 130–142, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.02.008>.
- [49] H. L. Tan, M. J. McMurdo, G. Pan, and P. G. Van Patten, “Temperature Dependence of Polyelectrolyte Multilayer Assembly,” *Langmuir*, vol. 19, no. 22, pp. 9311–9314, Oct. 2003, doi: 10.1021/la035094f.
- [50] S. T. Dubas and J. B. Schlenoff, “Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 24, pp. 8153–8160, Nov. 1999, doi: 10.1021/ma981927a.
- [51] J. J. Richardson, M. Björnmalm, and F. Caruso, “Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms,” *Science (80-.)*., vol. 348, no. 6233, 2015, doi: 10.1126/science.aaa2491.
- [52] X. Wang, Z. Shi, Q. Zhao, and Y. Yun, “Study on the structure and properties of biofunctional keratin from rabbit hair,” *Materials (Basel)*., vol. 14, no. 2, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3390/ma14020379.
- [53] A. Barth, “Infrared spectroscopy of proteins,” *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1767, no.

- 9, pp. 1073–1101, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.06.004>.
- [54] E. Wojciechowska, A. Włochowicz, and A. Weselucha-Birczyńska, “Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin,” *J. Mol. Struct.*, vol. 511–512, pp. 307–318, 1999, doi: 10.1016/S0022-2860(99)00173-8.
- [55] M. Queiroz, K. Melo, D. Sabry, G. Sasaki, and H. Rocha, “Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?,” *Mar. Drugs*, vol. 13, pp. 141–158, Dec. 2014, doi: 10.3390/md13010141.
- [56] B. Soni, E. B. Hassan, and B. Mahmoud, “Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 134, pp. 581–589, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.08.031.
- [57] B. Scharrel and R. Hull, “Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data,” *Fire Mater.*, vol. 31, pp. 327–354, Aug. 2007, doi: 10.1002/fam.949.
- [58] J. Albite-Ortega *et al.*, “Influence of ammonium polyphosphate-modified polypropylene on flammability characteristics of polypropylene keratin and chitosan sustainable composites,” *Fire Mater.*, vol. n/a, no. n/a, Jun. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/fam.3086>.
- [59] G. Malucelli, “Flame-Retardant Systems Based on Chitosan and Its Derivatives: State of the Art and Perspectives,” *Molecules*, vol. 25, no. 18, Sep. 2020, doi: 10.3390/molecules25184046.
- [60] K. M. Holder, R. J. Smith, and J. C. Grunlan, “A review of flame retardant nanocoatings prepared using layer-by-layer assembly of polyelectrolytes,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 22, pp. 12923–12959, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1390-1.
- [61] F. Carosio, M. Ghanadpour, J. Alongi, and L. Wågberg, “Layer-by-layer-assembled chitosan/phosphorylated cellulose nanofibrils as a bio-based and flame protecting nano-exoskeleton on PU foams,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 202, pp. 479–487, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.005>.
- [62] A. Palla-Papavlu, V. Dinca, M. Filipescu, and M. Dinescu, “Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation of Organic Thin Films: Applications in Biology and Chemical Sensors,” 2017. doi: 10.5772/intechopen.70676.
- [63] M. Tan *et al.*, “Immobilized Bioactive Agents onto Polyurethane Surface with Heparin and Phosphorylcholine Group,” *Macromol. Res.*, vol. 21, May 2013, doi: 10.1007/s13233-013-1028-3.
- [64] N. Hassan, T. Ahmad, N. M. Zain, and S. R. Awang, “Identification of bovine, porcine and fish gelatin signatures using chemometrics fuzzy graph method,” *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, p. 9793,

May 2021, doi: 10.1038/s41598-021-89358-2.

- [65] M. Qadir, J. Hossan, M. Gafur, and M. Karim, "Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering," *Int. J. Eng. Technol. Sci.*, vol. 14, p. 24, Feb. 2014.
- [66] S. Roy, D. Biswas, and J.-W. Rhim, "Gelatin/Cellulose Nanofiber-Based Functional Nanocomposite Film Incorporated with Zinc Oxide Nanoparticles," *Journal of Composites Science*, vol. 6, no. 8. 2022. doi: 10.3390/jcs6080223.

Ringraziamenti

Ringrazio il mio relatore, il professor Federico Carosio, per la pazienza, i consigli e le conoscenze trasmesse durante la stesura dell'elaborato.

Grazie anche al mio co-relatore Massimo Marcioni per aver risposto alle mie domande e per avermi affiancata e guidata in questo percorso.

Un ringraziamento va anche a tutti coloro che lavorano nei laboratori di Alessandria per la gentilezza, la disponibilità e per aver contribuito con alcune caratterizzazioni presenti in questa tesi.

Un grazie speciale va a Lorenza, Chiara, Massimo e Marta per aver allietato i pranzi e le pause caffè non facendomi mai mancare parole di supporto.

Ringrazio la mia famiglia che mi ha sempre supportata e sopportata in questo percorso.

Grazie alle mie compagne di pallavolo che mi hanno accompagnato per tutti questi anni di università e non solo. Grazie per gli allenamenti, le risate, le serate in pizzeria dopo le partite, le feste e tutti i momenti passati insieme.

Grazie a Carlotta e Emma, per essere sempre state al mio fianco, per sopportarmi e volermi bene per quella che sono.

Alle amiche e amici di sempre che, vicini o lontani, non mi hanno mai fatto mancare il loro supporto.

Grazie a Matilde, Michele, Ilaria e Alice, compagni di banco e di videochiamata, per aver condiviso con me lavori di gruppo, giornate passate a ripetere, innumerevoli ansie per lo studio, gli esami ma anche momenti di spensieratezza, senza di voi sarebbe stato tutto un po' più grigio e noioso.