

DENTRO LA MATERIA

L'analisi SEM per la determinazione delle prestazioni di materiali bioplastici innovativi

WITHIN THE MATTER

Determining the performance of innovative bioplastic materials with SEM analysis

Antonella Violano, Salvatore Del Prete

ABSTRACT

La riconsiderazione del ruolo della materia nel processo di progettazione, con tutta la sua qualità morfologica, ecosistemica e funzionale, è il punto di partenza della sperimentazione sulle bioplastiche innovative condotta in partenariato industriale dal gruppo di ricerca ZEBtwdZEEB dell'Università della Campania 'Luigi Vanvitelli' con la Service Biotech Srl. L'uso del microscopio elettronico a scansione ha permesso di valutare a livello micro le dinamiche biologiche evolutive alla base della sperimentazione, pienamente in linea con l'approccio del Design rigenerativo e del Design eco-tecnologico.

Reconsidering the role of the matter in the design process, with all its morphological ecosystemic and functional quality, is the starting point for the experimentation on innovative bioplastics conducted in industrial partnership by ZEBtwdZEEB Research Group of 'L. Vanvitelli' University of Campania with Service Biotech Srl. The use of the Scanning Electron Microscope (SEM) allowed evaluating the biological evolutionary dynamics at micro-level that are at the base of the experimentation, fully in line with the approach of the regenerative Design and the Ecotechnological Design.

KEYWORDS

materiali a base biologica, bioplastica, SEM, analisi EDX, approccio cradle-to-cradle

bio-based materials, bioplastics, SEM, EDX analysis, cradle-to-cradle approach

Antonella Violano, Architect and PhD, is an Associate Professor of Technology of Architecture at the Department of Architecture and Industrial Design of the 'Luigi Vanvitelli' University of Campania. She carries out research in Technological Innovation for the Built Environment, with a specific focus on eco-compatible and bio-based materials, on sustainable and energy-efficient Technological Design and Quality (ISO9001), Environment (ISO14001) and Energy (ISO50001) Management Systems. Mob. +39 347/68.61.477 | E-mail: antonella.violano@unicampania.it

Salvatore Del Prete, Biotechnologist and CEO of Service Biotech Srl, carries out research on the morphological study of surface structures and eukaryotic and prokaryotic cell organelles (pathogenic and non-pathogenic) and on the biochemistry of the precorneal film and on the structure and morphology and function of the microvilli, thanks to the use of SEM and TEM microscopes. Speaker at national and international conferences. Mob. +39 329/987.10.535 | E-mail: info@servicebiotech.com

La ricerca sui materiali innovativi a base biologica nasce dall'esigenza di oltrepassare la frontiera del 'green design' applicato in maniera frammentata a elementi tecnici inseriti come monadi in sistemi costruttivi tradizionalmente concepiti, praticata come un esercizio di efficienza (Reed, 2007). Per promuovere il nuovo paradigma dell'architettura rigenerativa che studia i fenomeni e le 'strutture' naturali', anche dal punto di vista metabolico e biologico (Violano, 2018), il concept costruttivo deve evolversi fino a trasformare l'organismo edilizio in un sistema che coevolve l'ecosistema (naturale o urbano) nel quale è integrato. Secondo John Boecker (et alii, 2009, p. 46), la rigenerazione consiste nel progetto complessivo, poiché coinvolge i sistemi terrestri, biotici e le persone (o i sistemi umani) di ogni singolo luogo in un dialogo continuo per sostenere il loro sviluppo coevolutivo; rigenerare significa quindi dare nuova vita ed energia: non si tratta di un esercizio intellettuale che crea nessi relazionali tra gli esseri viventi che lo compongono ma è necessario un sistema complessivamente concepito per raggiungere una condizione di salute veramente sostenibile.

In questo modo le risorse naturali necessarie alla realizzazione dell'ambiente costruito non si intendono più cedute/utilizzate ma rese 'disponibili per l'uso', in quanto – dopo l'uso – i materiali vengono reinseriti in modo circolare come elementi di input in un nuovo processo (tecnologico o biologico in relazione alla qualità della materia) e la catena del valore sposta il peso dalle materie prime del prodotto alla rigenerazione del prodotto stesso, quindi al processo (McDonough and Braungart, 2002). Ciò richiede una profonda innovazione di processo, un eco-design strutturato, ma anche strumenti per la tracciabilità del prodotto, modelli di valutazione economica alternativi e requisiti cogenti ridefiniti. Occorre, in sintesi, riconsiderare il ruolo della materia nel processo di progettazione, con tutta la sua qualità morfologica, ecosistemica e funzionale (Sposito and Violano, 2018). Queste considerazioni, associate all'osservazione che le plastiche sono un materiale di ampio utilizzo anche nel settore delle costruzioni, hanno portato il Gruppo di ricerca ZEBtdw-ZEEB a condurre una sperimentazione – in partenariato con la Service Biotech Srl – su bioplastiche innovative: un'opportunità per orientare il settore delle costruzioni verso i nuovi paradigmi del progetto rigenerativo in linea con gli orientamenti comunitari che prevedono, entro il 2050, una sensibile riduzione del carico ecologico.

Questa sperimentazione è, prevalentemente, un'innovazione di processo per la produzione di materiali plastici a base biologica con l'utilizzo di amidi vegetali (in questa sperimentazione: amido di tapioca, amido di mais e fecola di patate) provenienti dagli scarti biologici di lavorazione, attraverso una tecnologia a basso costo, a basso impatto e a basse emissioni di carbonio vengono valorizzati prodotti secondari derivanti da materiali vegetali trasformati che hanno generalmente scarsa considerazione commerciale e quindi un quasi nullo valore di mercato¹. Inoltre, questa sperimentazione ha anche il valore aggiunto di essere un'innovazione di prodotto, dal momento che le proprietà

della macrostruttura del composto vegetale vengono sfruttate oltre che per la resa materica anche per la reintroduzione della bioplastica, alla fine della vita utile, nel Ciclo biologico, secondo l'approccio Cradle-to-Cradle (McDonough and Braungart, 2002), grazie all'innovativa composizione percentuale dei componenti della mescola. Il concetto d'innovazione si esprime quindi nell'utilizzo di quantità minime di materiale plastico (ad es. glicerolo presente solo in minima percentuale) e massime di materiale vegetale, in modo che possa essere reintrodotta nel ciclo biologico, senza inquinamento indotto.

La valorizzazione dei rifiuti vegetali provenienti da processi industriali come elemento di supporto al processo plastico è un concetto relativamente recente² (Federici et alii, 2009; Di Donato et alii, 2011), ampiamente proposto in brevetti e pubblicazioni. La Tabella 1 riporta in sintesi lo stato dell'arte della ricerca sull'evoluzione delle potenzialità di produzione dei principali polimeri bio-based (biodegradabili e non). Le bioplastiche, realizzate con risorse naturali come lignine, proteine, lipidi e polisaccaridi sono, infatti, una valida alternativa alle plastiche convenzionali, derivate dal petrolio. Ma nella presente sperimentazione, l'innovazione è nell'uso del materiale amidaceo vegetale, che da supporto diventa elemento centrale del processo plastico, e nella percentuale minima di glicerolo presente, che consente di ipotizzare una metodologia di valorizzazione a fine vita mediante compostaggio.

La Metodologia e la Sperimentazione | Il progetto sulle bioplastiche ha richiesto diversi step sperimentali che hanno portato alla determinazione delle prestazioni (tecniche e fisiche) desiderate del materiale per feedback successivi: fase 1) studio dei componenti standard delle bioplastiche già testate; fase 2) formulazione della composizione delle mescole, con una composizione diversa da quella presente nei materiali già brevettati, sia in fase liquida che solida, e realizzazione di una prima campagna di campionatura del prodotto; fase 3) analisi delle prestazioni fisiche mediante lettura della materia con microscopia a scansione (SEM ed EDX); fase 4) riformulazione della composizione delle mescole e realizzazione di una seconda campagna di campionatura del prodotto, rializzata con SEM ed EDX; fase 5) analisi delle prestazioni tecniche dei campioni ottenuti attraverso la simulazione con software specialistici.

In particolare, l'osservazione della macrostruttura al microscopio ha permesso di comprendere le caratteristiche strutturali intrinseche espresse dalle bioplastiche così ottenute e di correlare le prestazioni materiche alle diverse percentuali testate (Violano and Del Prete, 2018). L'esame al microscopio (SEM) ha suggerito, infatti, una diversa distribuzione dei composti vegetali che formano macrostrutture differenti per ogni composto (Figg. 1-3). In aggiunta, è stata effettuata un'analisi EDX, al fine di evidenziare un residuo minerale presente nelle bioplastiche, tipico o proveniente dalla lavorazione di amidi o ingredienti misti (Del Prete et alii, 2019). La metodologia sperimentale è stata di tipo ciclico: creazione, analisi e riformulazione

del prodotto. La preparazione delle mescole è stata distinta in due fasi: solida e liquida.

La fase solida ha previsto una miscela di amido di mais, tapioca o patata nella doppia configurazione, con e senza sale. Nella prima campagna di campionatura sono stati realizzati 18 campioni. Tre campioni contenevano le componenti di fase solida con amido puro: mescola 1 tipo a) con Amido di Mais (Fig. 4a); mescola 2 tipo a) con Fecola di Patate (Fig. 4b); mescola 3 tipo a) con Amido di Tapioca (Fig. 4c). Quindici campioni contenevano gli stessi amidi ma con cloruro di sodio in percentuale variabile (20%; 40%; 60%; 80%; 100%). La presenza di sale della fase solida ha avuto un'importanza rilevante nell'esperimento, poiché ha svolto un'azione igroscopica e sterilizzante allo stesso tempo, essenziale nella progettazione e ideazione delle bioplastiche, dal momento che la forte presenza di amido diventa un facile terreno di coltura per batteri e miceti. Questo risultato sperimentale apre la possibilità d'impiego di questo materiale per utilizzi nei quali il requisito di resistenza ad attacchi biologici e pulibilità (sanificazione) risulti rilevante.

La fase liquida, invece, consiste nell'utilizzo di componenti quali glicerolo e aceto bianco (che hanno rispettivamente un ruolo stabilizzante e conservante delle strutture e un ruolo di blando battericida) a cui si è aggiunta acqua demineralizzata. Le due fasi (solida e liquida) sono state poste in miscelazione con vortex prima separatamente, e poi insieme; quindi, il prodotto è stato sottoposto a 3 cicli in autoclave secondo un processo a vapore fluente e/o saturo con un'alternanza di 20 minuti a 120 °C e 20 minuti a 60°C per ogni ciclo. Il processo di autoclave serve non solo a far solidificare la bioplastica ma contribuisce al processo di sterilizzazione del prodotto finale. I campioni così realizzati sono stati lasciati a temperatura ambiente per una settimana, durante la quale sono state osservate e annotate le variazioni di consistenza, rigidità e traslucenza.

L'analisi in microscopia | L'indagine delle bioplastiche al Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) ha permesso un'analisi più approfondita dei campioni realizzati, sia in piano che in sezione. Con una visione micrometrica delle strutture e uno studio mineralometrico, grazie all'analisi EDX (spettroscopia a raggi X), si sono potute capire le interazioni molecolari che intercorrono nelle bioplastiche e la microarchitettura che costituisce i campioni di bioplastica realizzati. Le bioplastiche prodotte sono state tagliate in 2 sezioni, una sezione piana (FS) che indaga la superficie dell'elemento e la distribuzione dei minerali su di essa, e una sezione trasversa (LS) ottenuta predisponendo un taglio perpendicolare all'area piana e ruotando il campione di 90°. Le due sezioni sono state funzionali sia per indagare la macrostruttura dei campioni sia per uno studio mineralometrico approfondito di tutto il campione, dato che l'EDX presenta una penetranza del raggio X incidente di 3 µm, e quindi con la sola indagine mineralometrica sul piano non si sarebbe potuto indagare tutto lo spessore delle bioplastiche.

Si è inteso effettuare, su questi sei tagli, due

Material	Origin/End of life	Resources	Characteristics	Applications
BioPET, BioPe, BioPa, ecc.	From 20 to ≈ 100% bio-based, non-biodegradable, non-compostable	Sugar cane, molasses, vegetable oils	Equivalent to classic polymers, recyclable, non biodegradable, easy to use	All kinds of packaging, technical parts
PLA	≈ 100% bio-based, 100% biodegradable and compostable	Starch (maize), sugar cane sugar beet, tapioca, etc.	Transparent, rigid, low thermal resistance, limited barrier effect properties	Agri-food packaging (trays, films, cups...), cosmetics, injected parts, biocomposites
PHA	≈ 100% bio-based, 100% biodegradable and compostable	Starch (maize), sugar (sugar cane, beet), biomass	Matt to translucent, rigid to elastomeric, good thermal resistance and barrier effect properties	Biocomposites, injected parts, packaging film, etc.
Biopoliesters	Partially bio-based, 100% biodegradable and compostable	Sugar cane, starch, etc.	Matt to translucent, rigid to flexible, good heat resistance	Mulching film, bottles, injected pieces, etc.
Cellulosic derivatives	Mainly bio-based, they can be biodegradable and compostable	Wood pulp	Transparent, rigid, good thermal, mechanical and barrier effect properties	agri-food packaging (films), injected pieces, etc.
Bioelastomers	Partially bio-based and/or 100% biodegradable and compostable	Several bio-based polyols (vegetable oils, sugars, etc.)	Very flexible, good mechanical properties and easily convertible	Mainly technical and injected parts
Starch Compounds	Partially bio-based, they can be biodegradable and compostable	Starch (corn, potatoes, etc.), flours	Flexible, moisture sensitivity, controlled biodegradation	Bags, mulch film, horticulture...
Biocomposites	Partially bio-based, they can be biodegradable and compostable	Fibres of wood, hemp, linen, bamboo and bioplastic or conventional fibres	Rigid, good mechanical and thermal resistance, easily convertible	Mainly technical and injected parts

Table 1 | Features of the different bioplastics (source: natureplast.eu, accessed 30/03/2020).

diversi tipi di lettura: una lettura mapping e una lettura puntiforme delle sezioni FS e LS per ogni elemento che si intendeva rilevare. L'analisi Mapping del campione permette di avere una visione della distribuzione dei minerali all'interno del campione, mentre l'analisi puntiforme indaga la concentrazione dei minerali per ogni punto preso in esame (Olufaden and Simonson, 2018). I minerali per i quali era stata condotta l'indagine erano: sodio, cloro, ossigeno, silicio e selenio, ma al momento dell'analisi sono stati rilevati altri elementi significativamente espressi, che quindi sono stati inclusi nei dosaggi: fosforo, potassio e calcio (l'azoto inizialmente considerato, è stato poi eliminato perché non significativamente espresso).

La morfologia delle bioplastiche nella visualizzazione in SEM ha, invece, permesso di mettere in risalto la forte differenza delle macrostrutture tra loro. Tra tutti i campioni è significativa l'osservazione di tre tipi di macrostrutture diverse: mescola 1.a (Amido di Mais); mescola 2.a (Fecola di Patate) e mescola 2.b (Fecola di Patate + sale). La mescola 2.a presenta un raggruppamento lamellare in sezione, a differenza della mescola 2.b che invece ha un aspetto omogeneo, con sedimenti ramificanti di cristalli di sale al suo interno. La struttura della mescola 1.a, invece, differisce totalmente dai precedenti prodotti, presentando dei macroalveoli al suo interno che danno azione pneumatica alla bioplastica, permettendo un significativo movimento e una grande resistenza.

Risultati | La bioplastica con la migliore distribuzione e organizzazione interna più efficace è risultata la bioplastica in mescola 1.a (Amido di Mais), la quale con la sua maglia trabecolare offre dinamismo e mobilità oltre che resistenza (Figg. 5, 6). Le 'mapping area' presentate evi-

denziano la distribuzione dell'ossigeno all'interno dei composti. Si osserva che l'ossigeno nella mescola 1.a in sezione segue l'orientamento del trabecolato, lasciando delle aree di vuoto pneumatico (Figg. 5, 6), mentre la sua disposizione in superficie è omogenea. Notiamo come invece negli altri composti (Figg. 7, 8) ciò non avviene, anzi la distribuzione dell'ossigeno si può dire omogenea, maggiormente evidente nella sezione della mescola 2.a dove si ritrova un'architettura lamellare (Figg. 9, 10).

Nella Figura 11 si evidenzia l'andamento percentuale dello zolfo all'interno dei 3 composti; nella mescola 1.a (Amido di Mais) si evidenzia, solo nell'area in sezione, una significativa espressione dello Zolfo, che diventa costitutivo dell'architettura della bioplastica; risulta, infatti, significativo come questa bioplastica sia l'unica a esprimere un'organizzazione strutturale a microcelle che le altre bioplastiche non esprimono, e ciò può essere spiegato dalla presenza dello zolfo che organizza le celle in modo da costituire trabecolati e non strutture amorfe come nelle altre bioplastiche, dando per questo una funzione flessibile alla bioplastica stessa (Tab. 2).

Conclusioni | È stato possibile osservare attraverso l'uso della microscopia a scansione come, al variare di un singolo elemento all'interno della miscela, siano nate bioplastiche completamente diverse tra loro. Interessanti sono le due a base di Fecola di Patate: l'aggiunta di Cloruro di Sodio all'interno di una di esse ha dato vita a un biomateriale elastico e opaco, al contrario di quella realizzata senza Cloruro di Sodio, rigido e traslucido. Il progetto, dunque, mira a produrre un materiale biocomposito costituito da materiali organici che possa essere utilizzato nella progettazione e a capire come

intervenire al fine di aumentare la sua durata di vita e la sua resistenza alle condizioni d'umidità e usura.

I materiali plastici biobased, proposti in questo contributo, aprono nuovi scenari per la creazione e la sostituzione dei materiali plastici ordinari. La ricerca sui materiali innovativi sperimentali nel campo delle biotecnologie e dell'ingegneria suggerisce prestazioni all'avanguardia in termini di usi standard connessi e funzioni appropriate. I risultati della sperimentazione hanno registrato una risposta fortemente adattiva del materiale finale, pienamente in linea con l'approccio del Regenerative Design (Attia, 2018) e dell'Eco-technological Design, che sottolinea il recupero della connessione dialettica tra natura/ambiente/benessere e l'essere umano (Birkeland, 2002).

L'approccio multiscale ha permesso, inoltre, di ottenere un'innovazione di prodotto, attraverso una metodologia di analisi scientifica, innovativa nel campo dell'architettura, che ha capitalizzato le informazioni ottenute con il passaggio di scala di osservazione. Attraverso la microscopia a scansione, l'analisi dei materiali delle componenti sperimentali innovative ha permesso di valutare a livello microtecnologico le dinamiche biologiche evolutive alla base della sperimentazione e a livello della macrostruttura le caratteristiche fisiche, biologiche, tecniche e strutturali espresse da questi materiali, consentendo di rimodulare e modificare la composizione percentuale del materiale (nel caso di materiali plastici biobased).

The research about innovative bio-based materials was born out of a need to overstep the 'green-design' frontier experience applied in a

fragmented way at the technical elements, inserted as monads in traditionally conceived building systems, practised as an exercise in efficiency (Reed, 2007). To promote the new paradigm of the regenerative architecture that study phenomena of the 'natural structures', also a metabolic and biological point of view (Violano, 2018), the construction concept must evolve to transform the build organism in a system that coevolves with the (natural or urban) ecosystem in which it is integrated. According to John Boecker (et alii, 2009, p. 46), «Regeneration is about designing for the whole: engaging the earth systems, the biotic systems, and the people (or human systems) of each unique place in a continuous dialogue to support their coevolutionary development. The regenerate means to give new life and energy to. Sustained life and energy can only happen in a whole system. This is not an intellectual nicety developing relationship between the living things that make up a whole system is required to achieve a truly sustainable healthy condition)».

In this way, the natural resources, necessary for the creation of a built environment, are not intended as sold/uses, but gives 'available for use', in that the materials are reintegrated – after the use – in a circular way as input elements, in a new process (technological or biological in relation with the quality of the matter) and the chain of the value shift the weight from the raw materials of the products to the regeneration of the product itself, so at the process (McDonough and Braungart, 2002). This requires a deep process innovation, a structured eco-design, but also tools for product traceability, alternative economics assessments models and mandatory requirements redefined. In short, it is necessary to reconsider the role of the matter in the design process, with all its morphological quality, ecosystem and functional (Sposito and Violano, 2018). These considerations, combined with the observation that the plastics are a used broad material also in the constructions sector, led the ZEBtwdZEEB group to conduct experimentation – in partnership with Service Biotech Srl – on innovative bio-plastics: opportunities in order to orient the constructions sector towards new paradigms of the regenerative product, in line with community guidelines that provide, within 2050, a sensible reduction of the ecological load.

This experimentation is, mainly, a process innovation for the production of bio-based plastic materials with the use of vegetable starches (in this experimentation: tapioca starch, corn starch and potato starch) coming from the biological processing waste, through low-cost technology, low impact and low carbon emission, valorising secondary products coming from transformed vegetable materials, that have generally low commercial consideration and so an almost zero market value¹. Moreover, this experimentation also has the added value of being a product innovation, since the properties of the macrostructure of the vegetal compound are exploited as well as for the material yield also for the reintroduction of the bioplastic, at the end of its use-life, in the Biological

Cycle, according to the Cradle-to-Cradle approach (McDonough and Braungart, 2002), thanks to the innovative percentage composition of the components of the mixture. The concept of innovation express itself so in the use of minimum quantities of plastic materials (i.e. glycerol contained only in minimum percentage) and maxims of plant materials, so that could be reintroduced in the biological cycle, without induced pollution.

The enhancement of plant waste coming the industrial process as support element at the plastic process is a relatively recent concept² (Federici et alii, 2009; Di Donato et alii, 2011), widely purpose in patents and publications. The Table 1 summarizes the state of the art of the research on the evolution of the potential production of the main biobased polymer (biodegradable and not). Bioplastics, realized with the natural resources as lignin, proteins, lipids and polysaccharides, are an effective alternative at the conventional plastics, derived by the oil. However, in this experimentation, the innovation is the use of the vegetable starch material, that from support became the central element of the plastic process, and the minimum percentage of glycerol present, which allows hypothesizing a method of valorisation at the end of the life through compositing.

Methodology and Experimentation | The project on Bioplastics has requested several pilot steps that led to the determination of the (technical and physical) performances wanted for the later feedback of the materials: phase 1) study of standard components of already tested bioplastics; phase 2) formulation of composition of the mixtures, with a different composition of already patented material, both in the liquid-phase that in solid one, and the realization of a first sampling campaign of product; phase 3) analysis of the physical performances through the lecture of the matter with scanning microscopy (SEM and EDX); phase 4) reformulation of the composition of mixtures and realization of a second sampling campaign of product, re-analysed with SEM and EDX; phase 5) analysis of technical performances of samples obtained through the simulation with dedicated softwares.

In particular, the microscopic observation of the macrostructure allowed to understand the intrinsic structural characteristics expressed by the bioplastics so obtained and to correlate the material performance to the different percentages tested (Violano and Del Prete, 2018). In fact, the Microscopic examination (SEM) has suggested a different distribution of vegetal compounds that make different macrostructures for each compound (Fig. 1-3). In addition, an EDX analysis has been carried out in order to highlight a mineral residue present in bioplastics, either typical or originating from the processing of starches or mixed ingredients (Del Prete et alii, 2019). The experimental methodology was cyclical: creation, analysis, and reformulation of product. Mixture preparation was list in two phases: solid and liquid-phase. Solid-phase predicted a mixture of corn, tapioca, potato starch in double configuration, with and without salt.

In the first campaign, 18 samples were pro-

duced. Three samples contained components of solid-phase with pure starch: mixture 1 type a) with corn starch (Fig. 4a); mixture 2 type a) potato starch (Fig. 4b); mixture 3 type a) tapioca starch (Fig. 4c). Fifteen samples contained the same starches, but with a variable percentage of salt, sodium chloride (20%; 40%; 60%; 80%; 100%). The presence of salt in the solid-phase has had relevant importance in the experiment, as it has done a hygroscopic and sterilizing action at the same time, primary in the design and ideation of bioplastics since the strong presence of starch became a good soil of bacteria and fungi culture. This experimental result opens up the possibility of fuse this material for usage in which the requirement of resistance to biological attack and cleanability (sanitizing) it is relevant.

The liquid-phase, instead, consists in the use of glycerol and white vinegar (that have respectively a stabilizer and preservative role in the structure and a role of bland bactericide), to which it was added demineralised water. The two phases (liquid and solid) are mixed with vortex at first separately and then together; so, the product it was subjected at 3 cycles in an autoclave according to a process with fluent and/or full vapour with an alternation of 20 minutes at 120 °C and 20 minutes at 60 °C for each cycle. The autoclave process serves not only to solidify bioplastic but also contributes to sterilizer the final product. The samples are left at room temperature for a week, observing and annotating variation of consistency, rigidity and translucency.

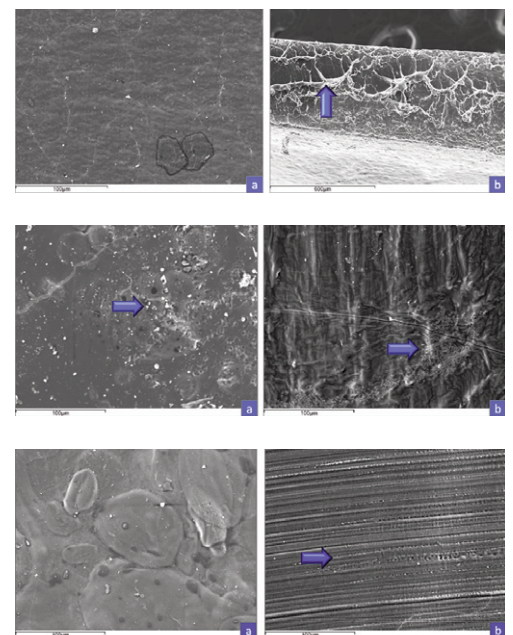


Fig. 1 | Mixture 1.a – solid composition with corn starch without salt: a) Flat Section; b) Longitudinal Section. The arrow indicates the alveolar organization of the texture (credit: A. Violano and S. Del Prete).

Fig. 2 | Mixture 2a. – solid composition of potato starch without salt: a) Flat Section; b) Longitudinal Section. The arrow indicates the organization of the lamellar structure (credit: A. Violano and S. Del Prete).

Fig. 3 | Mixture 2b. – solid composition of potato starch with salt: a) Flat Section; b) Longitudinal Section. The arrows indicate crystalline residue of salt (credit: A. Violano and S. Del Prete).

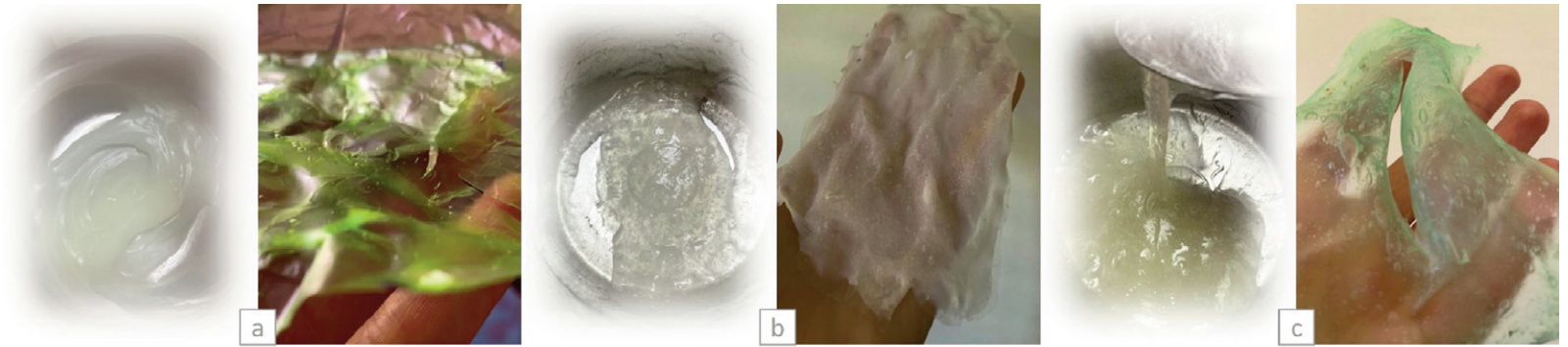


Fig. 4 | Samples realized: a) mixture 1.a; b) mixture 2.a; c) mixture 3.a (credit: A. Violano and G. Renga).

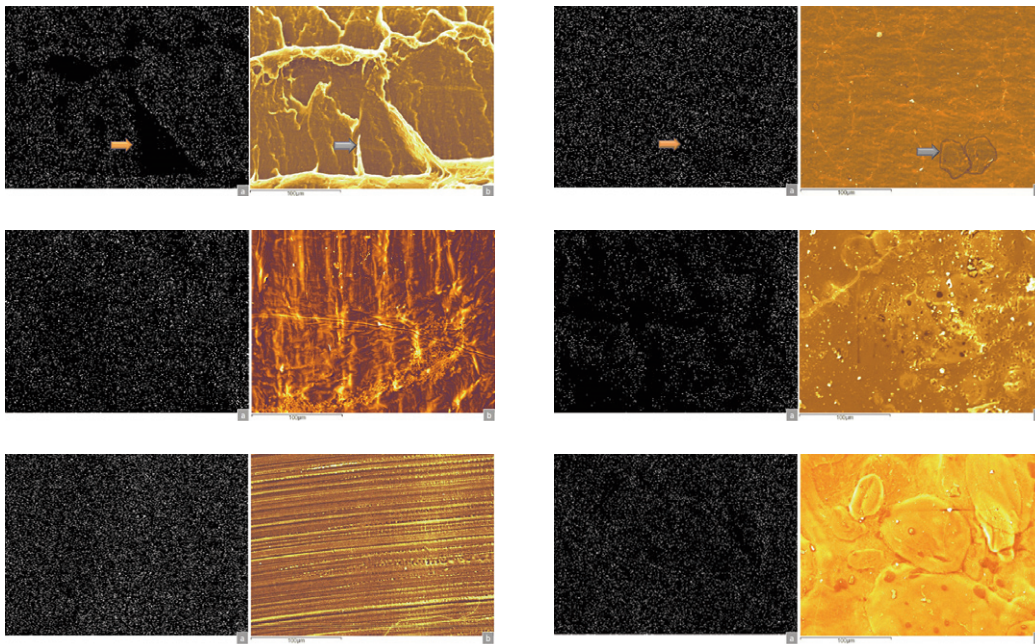


Fig. 5 | Mapping area – Mixture 1.a Corn starch, Flat Section: a) EDX mapping oxygen; b) SEM oxygen mapping (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

Fig. 6 | Mapping area – mixture 1.a corn starch, Flat Section: a) EDX mapping oxygen; b) SEM oxygen mapping (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

Fig. 7 | Mapping area – Mixture 1.a Potato starch with salt, Longitudinal Section: a) EDX mapping oxygen; b) SEM oxygen mapping (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

Fig. 8 | Mapping area – Mixture 1.a Potato starch with salt, Flat Section: a) EDX mapping oxygen; b) SEM oxygen mapping (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

Fig. 9 | Mapping area – Mixture 1.a Potato starch, Longitudinal Section: a) EDX mapping oxygen; b) SEM oxygen mapping (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

Fig. 10 | Mapping area – Mixture 1.a Potato starch, Flat Section: a) EDX mapping oxygen; b) SEM oxygen mapping (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

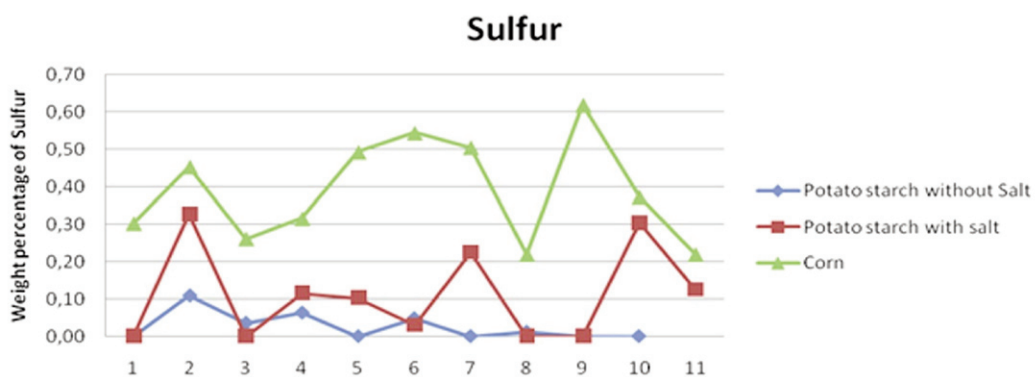


Fig. 11 | Percentage weight of the sulphur (credit: S. Del Prete and D. Marasco).

Material	Origin/End of life	Resources	Property	Applications
Compound 1.a	100% bio-based 100% biodegradable and compostable	Cornstarch	Microstructural Dynamism, Flexibility, Mechanical Strength, Thermal Resistance	Finishes, Coatings
Compound 2.a	100% bio-based 100% biodegradabl and compostable	Potato starch	Translucency, Stiffness, Mechanical strength	Technical elements
Compound 2.b	100% bio-based 100% biodegradable and compostable	Potato starch Salt	Opacity, Flexibility, Elasticity	Furniture

Table 2 | Synthesis of the features of the made bioplastics in the phase of experimentation and analysed in the contribution.

Microscopic Analysis | The investigation of the bioplastics at Scanning Electron Microscopy (SEM) premised a deeper analysis of made samples, both in the plane section that in longitudinal one. With a micrometric vision of the structures and a mineralometric study, thanks to EDX analysis (X-ray spectroscopy), we could be understood the inner molecular interactions in bioplastics and the microarchitecture that is in the realized bioplastic samples. The bioplastics were cut into two sections, a Flat Section (FS) that investigates the surface of the element and the distribution of the mineral on it, and a Longitudinal Section (LS), obtained predisposing a perpendicular cut on the plane area and turning the sample on 90°. The two sections are been functional both to investigate the macro-structure of samples both for a deep mineralometric study of all the sample, since that the EDX shows an incident X-ray penetration of 3 µm, and so if we make only the flat mineralometric investigation we cannot analyse all the thickness of the bioplastics.

It was intended to carry out, on these six cuts, two different kinds of reading: a mapping reading and a pointed reading of the FS and the LS section for each element that we wanted to take over. The Mapping analysis of the sample allows having a vision of the distribution of the minerals in the inner part of the

sample, while the pointed analysis investigates the concentration of the minerals for each point taken in the exam (Olufaden and Simonson, 2018). The minerals for which was conducted the investigation were sodium, chlorine, oxygen, siliceous and selenium, but at the time of the analysis has been detected other elements significantly expressed, that so was included in the phosphorus dosages, potassium and calcium (the nitrogen initially considered was eliminated because not significantly expressed).

The morphology of bioplastics visualized in SEM has, instead, allows to put in evidence the strong difference of the macrostructures among them. Between all samples is significant the observation of three types of different macrostructures: mixture 1.a (corn starch); mixture 2.a (potato starch) 2.b (potato starch and salt). The mixture 2.a presents a lamellar grouping in section, unlike the mixture 2.b that instead has a homogeneous aspect, with branched crystal sediments of salt in its inner part. The structure of the mixture 1.a, instead, totally differs from the previous products, presenting some macro alveolar formations in its inner part, that given a pneumatic action at the bioplastics, allowing a significant movement and a great resistance.

Results | The bioplastic with the best distribution and inner organization more effective it is turned out the bioplastic in mixture 1.a (corn starch), that one with its trabecular mesh offers dynamism and mobility as well as resistance (Figg. 5, 6). The mapping areas presented put in evidence the distribution of the oxygen in the inner part of compounds. We observe that the oxygen in the section of mixture 1.a follows the

orientation of the trabecular mesh, leaving areas of pneumatic empty (Figg. 5, 6), while its disposition on the surface is homogeneous. We note how instead in the other compounds (Figg. 7, 8) that not happen, rather the distribution of the oxygen you can say homogeneous, mostly in evidence in the section of the mixture 2.a where we can find lamellar architecture (Figg. 9, 10).

In Figure 11 you can evidence the percentage trend of the sulphur in the inner part of the three compounds; in the mixture 1.a (corn starch) you can evidence, only in the area in section, a significant expression of the sulphur, that become constitutive of the architecture of the bioplastic; in fact, it is significant how bioplastic is the one expression of structural microcells organization that the other bioplastics not express; it can be explained by the presence of the sulphur that organizes the cells to constitute trabecular meshwork and not amorphous structures as in the other bioplastics, giving a flexible function at the bioplastic (Tab. 2).

Conclusions | It was observed through the use of the scanning microscopy as the variation of a single element in the inner part of the mixture produces totally different bioplastics. Two bioplastics based on potato starch are very interesting. The addition of sodium chloride inside one of them gave rise to an elastic and opaque biomaterial, unlike the one made without sodium chloride, rigid and translucent. Therefore, the project aims to produce a biocomposite material made of organic materials that can be used in the design and to understand how to intervene in order to increase its life span and its resistance to humidity and wear conditions.

Acknowledgements

The contribution, which is part of the research activities carried out by the ZEBtdwZEEB Group of the DADI of the 'L. Vanvitelli' University of Campania on innovative bio-based materials carried out in collaboration with Service Biotech Srl, is the result of a common reflection by the Authors. However, the Introduction, 'Methodology and Experimentation' and 'Conclusions' are to be attributed to A. Violano while the paragraphs 'Microscopy analysis' and 'Results' to S. Del Prete. Thanks to Arch. G. Renga, for active collaboration in the preparation phase of the first sampling campaign, and Dr. D. Marasco for active collaboration in the EDX investigation phase. Finally, for the publication of this article, we would like to thank the VALERE Program of the 'L. Vanvitelli' University of Campania which assigns contributions for the dissemination of open access research products.

Notes

1) Most of the plant waste is, in fact, incinerated or used as natural compost or animal feed.

2) Federici et alii (2009) report a review that identifies and discusses sustainable ways for the advancement of valorisation, in particular by exemplifying the valorisation of wastewater from the production of olive oil. Furthermore, recent works deal with the use of plant waste as a growth medium for the fermentation of extremophilic biomass (Di Donato et alii, 2011).

References

- Attia, S. (2018), *Regenerative and Positive Impact Architecture – Learning from Case Studies*, Springer International Publishing, Cham.
- Birkeland, J. (2002), *Design for Sustainability – A Sourcebook of Integrated Ecological Solutions*, Earthscan Publications Ltd, London.
- Boecker, J., Horst, S., Keiter, T., Lau, A., Sheffer, M., Toevs, B. and Reed, B. (2009), *The Integrative Design Guide to Green Building – Redefining the Practice of Sustainability*, John Wiley & Son, Hoboken, New Jersey.
- Del Prete, S., Marasco, D., Del Prete, A., Meloni, M., Capaldi, R., Grumetto, L. and Russo, G. (2019), "Scraping cytology and scanning electron microscopy in diagnosis and therapy of corneal ulcer by mycobacterium infection", in *Archive of Case Reports*, vol. 3, pp. 050-053. [Online] Available at: doi.org/10.29328/journal.acr.1001024 [Accessed 11 March 2020].
- Di Donato, P., Fiorentino, G., Anzelmo, G., Tommonaro, G., Nicolaus, B. and Poli, A. (2011), "Re-Use of Vegetable Wastes as Cheap Substrates for Extremophile Biomass Production", in *Waste and Biomass Valorization*, vol. 2, issue 2, pp. 103-111.
- Federici, F., Fava, F., Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D. (2009), "Valorisation of agro-industrial by-products, effluents and waste: concept, opportunities and the case of olive mill wastewaters", in *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 84, n. 6, pp. 895-900.

The biobased plastic materials, purposed in this contribution, open new scenarios for the creation and the substitution of the ordinary plastic materials. The research on the innovative experimental materials in the field of the biotechnology and engineering suggests cutting-edge performance in terms of standard uses connected and appropriate functions. The results of experimentation have registered a strongly adaptative reply of the final material, fully in line with the approach of the Regenerative Design (Attia, 2018), underlining the recovery of the dialectic connection between nature/environment/wellness and human being (Birkeland, 2002).

Moreover, the multiscale approach allowed to obtain an innovative product, through a scientific methodology analysis, innovative in the architecture field, that capitalized the information obtained with the observation stairway. Through scanning microscopy, the analysis of the materials of the innovative experimental components allowed to evaluate at the micro technical level the evolutive biologic dynamics to the base of the experimentation and at the level of the macrostructure the physical, biological, technical and structural features express by these materials, allowing to remoulade and modify the percentage composition of the materials (in the case of the plastic biobased materials).

McDonough, W. and Braungart, M. (2002), *Cradle to Cradle – Remaking the way we make things*, North Point Press, New York.

Olufade, A. O. and Simonson C. J. (2018), "Characterization of the Evolution of Crystallization Fouling in Membranes", in *ACS Omega*, vol. 3, issue 12, pp. 17188-17198. [Online] Available at: doi.org/10.1021/acsomega.8b01058 [Accessed 12 March 2020].

Reed, B. (2007), "Shifting from 'sustainability' to regeneration", in *Building Research & Information*, vol. 35, issue 6, pp. 674-680. [Online] Available at: doi.org/10.1080/09613210701475753 [Accessed 11 March 2020].

Sposito, S. and Violano, A. (2018), *Technological Design – The innovation in the method*, Palermo University Press, Palermo. [Online] Available at: www.unipapress.it/it/book/technological-design_164/ [Accessed 18 March 2020].

Violano, A. (2018), "Oltre la Materia: la sperimentazione di bio-based grown materials dai miceli | Beyond Materials – The experimentation of bio-based grown materials from mycelia", in *Techné | Journal of Technology for Architecture and Environment*, vol. 16, pp. 299-307. [Online] Available at: doi.org/10.13128/Techné-23029 [Accessed 18 March 2020].

Violano, A. and Del Prete, S. (2018), "A bio-based grown material for living buildings", in *Beyond all limits – Proceedings Book of Extended Abstracts – International Congress on Sustainability in Architecture, Planning, and Design – 17-19 October 2018, Ankara, Turkey*, Çankaya University Press, pp. 762-768.