

Sperimentazione su biocomposito autoprodotta dagli scarti delle vongole per possibile utilizzo di design

MARIA FRANCESCA ZERANI, CARLO SANTULLI

Università degli Studi di Camerino, Scuola di Architettura e Design (SAAD)

Il presente lavoro propone una possibile utilizzazione dei materiali ceramici ottenuti dagli scarti delle vongole per la fabbricazione di un biocomposito adatto alla produzione di piccoli oggetti di design. In particolare, si discute lo sviluppo di alcuni piccoli oggetti di design, inquadrati sotto il termine generico di Bioclams. La sperimentazione effettuata s'inserisce nell'ambito della recente tendenza all'autoproduzione (DIY new materials) dei materiali, che consente di rivalorizzare gli scarti nell'ambito di un'idea di sostenibilità basata sulla creazione di un legame affettivo con l'oggetto e quindi un maggior valore intrinseco.

1. INTRODUZIONE

Nello scenario attuale, il fatto che esista un notevole problema di smaltimento dei cosiddetti “rifiuti”, specialmente se non adatti all'utilizzo nel compost né tanto meno alla termovalorizzazione, riporta l'attenzione sul loro riutilizzo nell'ambito dei materiali. Si possono citare scarti a base di polisaccaridi, come per esempio la chitina ottenuta dal carapace dei gamberi (Yen et al., 2009), oppure legnosi, come accade per diversi tipi di gusci, per esempio con quelli dei pistacchi, che sono stati utilizzati per la produzione di carboni attivi (Foo & Hamed 2011), o anche ceramici, nel caso ad esempio dell'utilizzo del guscio d'uovo come riempitivo di polimeri a base di amido (Bootklad & Kaewtatip 2013). E' evidente tuttavia che oltre all'approccio ingegneristico, che vede nel rifiuto polverizzato il sostituto di altri materiali di nuova produzione od estrazione, e quindi in termini di riduzione di impatto ambientale, altre strade possono essere investigate.

Una strada è stata definita in termini di “upcycling” cioè utilizzo espressivo degli scarti, che si può tradurre come rivalorizzazione del materiale. In questo contesto, il materiale non viene necessariamente ridotto in polvere, ma ci si sofferma piuttosto a sfruttare le sue caratteristiche intrinseche, per esempio in termini di irregolarità superficiali o particolari

effetti di contatto con la luce: questo porta ad un utilizzo per un periodo più lungo, connessa al maggior gradimento da parte dell'utente ed alla susseguente formazione di un legame affettivo con l'oggetto (Santulli & Langella 2013). Tale problematica è particolarmente sentita nel caso dello sviluppo delle bioplastiche: l'interesse del design per le plastiche, almeno quelle di origine petrolchimica, è stato relativamente tardivo, vedendole piuttosto come materiali economici e leggeri, ma non desiderando conferire loro un particolare valore espressivo (Sparke 1990). Questo discorso vale anche per le bioplastiche di origine industriale, tipicamente a base di biopolimeri, come l'acido polilattico, o di polisaccaridi. Anche qui, l'accento posto sulla questione della biodegradabilità e della compostabilità ha portato ad una scarsa cura per l'aspetto estetico e formale della bioplastica, con la conseguenza del limitarne l'utilizzo ad un contesto “usa e getta” in vista di una non sempre efficace raccolta del rifiuto allo scopo di produzione di compost e rigenerazione della materia prima vegetale (Karana 2012). D'altro canto, è anche chiaro come nel contesto attuale sia necessario uscire per quanto possibile dalla concezione di una società dell'”usa e getta” e, per quanto lodevole, quest'approccio alle bioplastiche non vada nella direzione giusta (Cooper 2012).

In realtà, come evidenziato da precedenti studi hanno evidenziato come per la generazione precedente di materiali plastici, ottenuti dal riprocessamento di materiali naturali, si poneva molto chiaramente, benché ovviamente nei limiti di quanto disponibile all'epoca, il problema estetico. Per esempio i prodotti a base di caseina, come la galalite o Erinoid, che è stata di recente oggetto di uno studio specifico per la sua autoproduzione, anche senza utilizzo di formaldeide, e valorizzazione (Colotto et al., 2016). Alcune esperienze imprenditoriali italiane possono leggersi attraverso quest'attenzione a queste proto-plastiche, cui è stato progressivamente offerto un contenuto di design, com'è il caso di Mazzucchelli (Cecchini 2014) o di Guzzini (Rognoli & Santulli 2014) per materiali come la celluloido ed il corno.

Una possibilità più specifica per l'utilizzo "espressivo" di scarti accade se questi formano strutture naturali complesse ed efficaci, come nel caso di gusci legnosi o conchiglie. In questo caso, una particolare attenzione al mondo della natura porta ad individuare la loro "personalità" in termini anche espressivi, e quindi teso a riportare a delle emozioni, che ne producono un elevato gradimento, ovviamente assente nel caso dei "rifiuti". La possibilità investigata in questo lavoro è la produzione di oggettistica attraverso l'integrazione di scarti da gusci di vongole (*Ruditapes semidecussatus*) all'interno d'una bioplastica autoprodotta e con una composizione determinata in seguito ad un'attività di sperimentazione. L'idea è che tale materiale sia costituito al 100% da scarti locali e consenta il loro utilizzo espressivo nell'ambito di oggetti di qualche pregio.

2. ANTECEDENTI NELL'USO DI SCARTI CERAMICI

Il recupero degli scarti ceramici ha in definitiva ricevuto un'attenzione minore, in parte dovuta al fatto che siano inerti e quindi scaricabili nel terreno senza impatto ambientale. Un'eccezione a questa situazione è rappresentata per esempio dal recupero degli scarti dal dragaggio dei fiumi, che possono contenere percentuali non irrilevanti di vetro e ceramici di maggior pregio e che è stata proposta per la produzione di piastrelle o simili (Brusatin et al., 2005). Nel caso specifico dell'applicazione di gusci ceramici polverizzati, si rilevano proposte come l'uso di polvere da gusci di ostriche come cementante per agglomerati di terra e "ceneri volanti" (Liang & Wang 2013). Vi sono stati anche tentativi di introduzione all'interno di matrici polimeriche, come il polietilene a bassa densità (LDPE), mescolando quantità variabili, 10 o 20% in peso, di polvere di gusci di ostriche setacciate a 75 micron (Shnawa et al., 2011). Questo viene proposto allo scopo di sostituire i tipici filler ceramici delle termoplastiche, come talco, silice, idrossiapatite o nitrato di boro che assicurano migliori prestazioni meccaniche e permettono utilizzi più efficaci, per esempio in ambito di accessori elettrici (Wang et al., 1998).

Come si intuisce dagli esempi fatti, l'introduzione del materiale ceramico di scarto in forma polverizzata all'interno di una matrice polimerica industriale permette senza particolari problemi la produzione dell'oggetto in plastica coi metodi più diffusi, per esempio lo stampaggio ad iniezione. Dal punto di vista dell'upcycling, o rivalorizzazione dello scarto, questo però ha due conseguenze negative: che di fatto il ceramico sparisce all'interno della matrice polimerica al punto da essere indistinguibile, e che non è possibile nessuna personalizzazione, legata al mantenimento per quanto possibile, della struttura naturale, per cui tutti i pezzi della stessa serie risultano praticamente uguali tra loro. Come già sperimentato in altre occasioni, una soluzione per quest'*impasse* può essere il ricorso all'autoproduzione, inglobando quindi i frammenti ceramici in una bioplastica appositamente sviluppata in modo da offrire una sufficiente interfaccia col filler, allo stesso tempo mantenendolo visibile. pratica sviluppando ed

ottenendo una bioplastica con processi artigianali piuttosto che industriali, anche se moderatamente industrializzabili, e per questo totalmente controllabili dal designer ed anche dall'utente finale. Questo tipo di esperienza rientra nei cosiddetti "Do-It-Yourself (DIY) Materials" (Bianchini et al., 2015). Questo concetto riguarda un nuovo approccio al design emerso recentemente che porta nuove relazioni tra designer, tecnologie, processi di produzione e materiali. E' un sistema che, come la stampa 3D ad esempio, riporta alla luce l'artigianalità evoluta dei prodotti. In questo caso, si è scelta una bioplastica DIY a base di gelatina di ossa sulla quale si erano separatamente effettuate prove sperimentali allo scopo di stabilire la composizione più adatta della matrice per usi semi-strutturali e non completamente effimeri (nel senso di essere in grado di supportare almeno il proprio peso ed una certa durata di servizio in oggetti non "usa e getta"). (Capitani et al., 2016).

3. SVILUPPO DEL MATERIALE

Questo studio presenta un materiale naturale che nasce dalla reazione chimica tra gelatina, acqua e glicerina e dall'aggiunta di gusci di vongole. Ogni ingrediente ha la sua funzionalità, donando al materiale finale qualità differenti. I gusci delle vongole, come quelle di tutti i molluschi, non sono biodegradabili e, quindi, non possono concorrere alla produzione in breve tempo di compost, creando un grave problema per lo smaltimento. La bioplastica qui presentata cerca di risolvere tale problema tramite un processo di upcycling, cioè convertendo creativamente un materiale di scarto in oggetti nuovi e di migliore qualità.

La gelatina è fondamentale per la riuscita del materiale. Questa sostanza naturale una volta era conosciuta in Italia come "colla di pesce", in quanto era utilizzata come collante, e veniva ricavata dalle vesciche natatorie dei pesci, in particolare di storione. Oggi sul mercato è presente principalmente gelatina alimentare che deriva per l'80% dalla cotenna del maiale, per il 15% dal bifido bovino (strato intermedio tra pelle e ipoderma), e per il 5% da ossa di maiali e bovini. Chimicamente, la gelatina è composta di collagene, la più comune proteina strutturale del regno animale, formata da tre catene di amminoacidi che si avvolgono a formare una struttura a tripla elica, ed il contenuto di collagene ha un notevole effetto nel determinare le prestazioni meccaniche dei film ottenuti (Bigi et al., 2004). Il districamento di questa struttura fibrosa con riduzione dei legami di reticolazione avviene con la necessaria aggiunta di acqua e di glicerina, mettendo poi a scaldare la miscela fino al raggiungimento di una temperatura di circa 70°C: tale temperatura non va superata, si deve considerare come il limite massimo per il processamento, prove effettuate, espone nella Sezione 4, hanno dimostrato come già ad 80°C si abbia una consistente degradazione, dovuta al proseguire della rottura dei legami di reticolazione. La glicerina ha la funzione di lubrificante molecolare, ovvero si va a inserire tra le catene polimeriche della gelatina, mantenendole distanti e non rigide in una

struttura cristallina.

Le conchiglie delle vongole, come in tutti i molluschi, risultano formate in massima parte di carbonato di calcio (90-95%), oltre che di fosfato di calcio (idrossiapatite) e di un'altra sostanza proteica, la conchiolina. Quest'ultima è causa di cattivo odore, per cui le conchiglie devono essere accuratamente lavate per eliminare questo strato proteico, prima di essere frantumate ed aggiunte agli altri componenti. Queste conchiglie hanno varie funzioni, infatti, oltre al già citato upcycling, impediscono in maniera considerevole il ritiro della bioplastica nella fase di asciugatura. Altro fattore è di natura estetica, le vongole danno personalità al materiale creando un'interessante texture, donando anche caratteristiche di lucentezza, grazie gli effetti di birifrangenza dell'idrossiapatite (Meyers et al., 2008).

Uno dei problemi maggiori nella produzione di bioplastiche è il ritiro nella fase di essiccazione. Nel nostro caso, le varie sperimentazioni ci hanno suggerito che l'aggiunta di gusci di vongole (ma anche di altri molluschi) influenza positivamente, in maniera molto evidente, il ritiro, come pure la giusta quantità di gelatina. La temperatura ha poi un ruolo importante nel processo di essiccazione. Il graduale abbassamento della temperatura permette la formazione dei legami tra l'acqua ed il collagene, in quanto l'energia termica delle molecole diminuisce: la reticolazione così ottenuta permette di trattenere le molecole di acqua. Facendo asciugare la bioplastica a 4°C, il tempo di asciugatura è di circa 5 giorni.

4. CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE

Le varie prove sperimentali sulla quantità di ogni ingrediente e sul tipo di asciugatura hanno portato ad una ricetta finale nella quale per ogni 100 ml d'acqua si utilizzavano 23 ± 1 g di gelatina in polvere, $3,3 \pm 0,1$ g di glicerina ed un massimo di 50 g di gusci di vongole, il che forniva un'interfaccia sufficientemente efficace, come osservabile in Figura 1, e consentiva di stendere il biocomposito sullo stampo senza poi avere un ritiro troppo pronunciato. Per assicurarne l'inserimento all'interno della bioplastica, i gusci di vongole venivano tritati in pezzi con dimensione massima di pochi millimetri, com'è visibile in Figura 2. Va notato come la densità misurata della bioplastica era dell'ordine di $1,08 \pm 0,02$ g/cm³, mentre con l'introduzione dei gusci di vongole, prevalentemente costituiti da aragonite, che ha densità di circa 2,9 g/cm³, la densità misurata saliva a circa $1,61 \pm 0,03$ g/cm³. Questo in effetti comportava, nella lavorazione manuale con la quale la bioplastica veniva prodotta, una tendenza del filler ceramico a scendere per gravità.

Prelevando un campione di bioplastica sono state effettuate delle prove per testare la resistenza al calore del materiale. Il frammento di bioplastica è stato immerso in una termobilancia. La temperatura è stata selezionata secondo il criterio di simulare una condizione di stress alla quale la bioplastica potrebbe essere sottoposta se impiegata in oggetti reali. Il ciclo ha previsto quindi un periodo di cinque minuti a 40°C, seguito da altri cinque minuti a 60°C ed infine altri

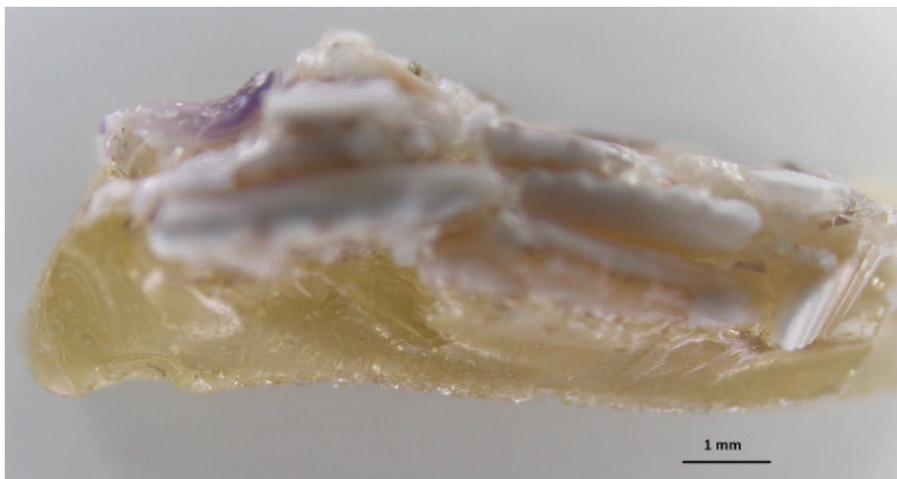


Figura 1 Vista laterale stratigrafica del composito con l'interfaccia tra i frammenti di guscio e la matrice bioplastica

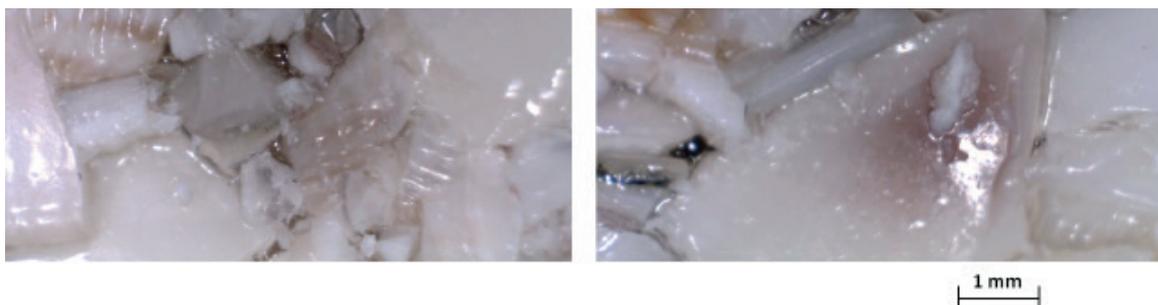


Figura 2 Vista superiore stratigrafica



Figura 3 Biocomposito con frammenti di gusci di vongole (a sinistra) e sola matrice bioplastica (a destra)



Figura 4 Biocomposito ottenuto con gelatina in polvere (a sinistra) ed in fogli (a destra)

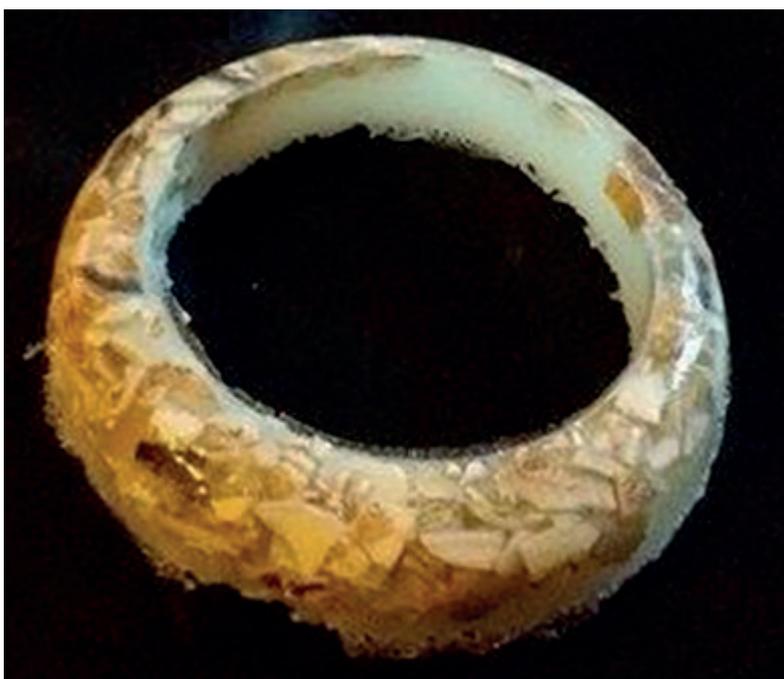


Figura 5 Primo prototipo di braccialetto

otto minuti ad 80°C. Lo scopo è stato quello di individuare, in seguito all'applicazione del calore, la perdita di massa nel campione e la presenza di modificazioni a livello macroscopico. Al termine della prova si è osservata una perdita di massa nel campione dell'ordine del $4.5 \pm 0.5\%$. I campioni una volta assoggettati al trattamento, si presentavano molli e non più in grado di ritornare neanche dopo raffreddamento al grado di solidità originario. Come già detto in precedenza, si può ipotizzare in linea generale che il limite di possibile applicazione sia non superiore ai 70°C, il che va connesso con la degradazione delle catene alfa e beta del collagene. Una vista d'insieme di un campione di biocomposito ottenuto in confronto con la bioplastica a base di gelatina è riportata in Figura 3. Va notato al riguardo che l'utilizzo di gelatina in polvere nel materiale porta alla formazione di bolle d'aria sulla superficie, come osservabile in Figura 4, problema non riscontrato con l'utilizzo di gelatina in fogli.

5. PRODUZIONE DI OGGETTI: IL PROGETTO BIOCLAMS

Il materiale sviluppato è stato utilizzato nella produzione di oggetti progettati per durare nel tempo, con lo scopo di riutilizzare materiali di scarto quali i gusci dei molluschi, rifiuti molto difficili da smaltire: un esempio di primo prototipo è fornito dal braccialetto in Figura 5. Il biocomposito è molto adatto alla costruzione di questo genere di prodotti, non subendo modifiche strutturali dopo la fase di essiccazione. Questo processo di upcycling dona un valore aggiunto al materiale estendendone la vita.

A questa serie di oggetti autoprodotti, è stato associato il marchio Bioclams, nome scelto per esaltare l'utilizzo delle vongole stesse. Nel dare forma al materiale sono stati utilizzati diversi stampi in materiale plastico, risultati molto efficienti nel conferire senza imperfezioni la forma desiderata alla bioplastica. Risulta molto semplice anche la fase di estrazione dallo stampo, dovuta al ritiro del materiale già osservabile dopo i primi 30 minuti. Grazie a questo suo comportamento non è necessario l'utilizzo di sostanze distaccanti.

Bioclams prevede la realizzazione di due serie di oggetti: dei porta tende magnetici (Figura 6) e degli attaccapanni a ventosa (Figura 7). Oggetti scelti per enfatizzare due possibili funzioni di Bioclams, la funzione strutturale



Figura 6 Differenti attaccapanni realizzati con Bioclams

nel primo caso e la funzione decorativa nel secondo. I portatende sono stati realizzati secondo un procedimento atto a evitare l'utilizzo di colle artificiali: all'interno dello stampo, un contenitore in PET dalla forma particolare, vengono inseriti una calamita al neodimio e il nastro che andrà a sollevare le tende, sui quali viene colato il materiale poi lasciato ad asciugare. I vari componenti vengono così ancorati all'oggetto stesso, conferendo unità strutturale senza l'utilizzo di colle. Nel caso degli attaccapanni si è partiti da un oggetto già funzionale, un comune attaccapanni, a cui Bioclams ha donato un valore estetico aggiunto. Si è raggiunto questo obiettivo immergendo l'attaccapanni all'interno di un comune stampo per dolci in silicone colmo di bioplastica, dove è stato poi lasciato ad asciugare.

Per la realizzazione di questi prodotti si è deciso di sperimentare con diverse colorazioni, illustrate in Figura 8. Il colore di base è dato dalla gelatina stessa e tende al giallo pallido, mentre altri colori possono essere facilmente ottenuti aggiungendo altri ingredienti, i quali in alcuni casi donano anche un gradevole odore all'oggetto stesso. Per il colore blu è stato utilizzato il colorante alimentare, per il giallo è stato utilizzato lo zafferano in polvere, per il rosso l'alchermes, per il verde il liquore alla menta, mentre per il colore marro-

ne la cannella. L'arancione è stato ottenuto mescolando l'alchermes allo zafferano in polvere, ottenendo inizialmente un colore opaco di tonalità arancione, che poi asciugandosi va a tendere al marroncino. L'utilizzo del colorante va ad influire sui tempi di asciugatura della bioplastica, prolungandoli da 5 a 7 giorni.

L'aspetto di Bioclams dipende anche dal tipo di gelatina utilizzata: la gelatina in polvere, seppur meno costosa, tende a rendere il prodotto finale meno lucido e più schiumoso rispetto alla gelatina in fogli, anche se in certo senso più "personalizzabile". Bioclams nelle sue infinite combinazioni di colore e forme diventa quindi un mezzo molto adatto per la realizzazione di oggetti personalizzabili fin nei minimi dettagli, permettendone la creazione utilizzando materiali di scarto facilmente reperibili. Una raccolta dei primi oggetti creati col materiale è esposta in Figura 9, mentre in Figura 10 è illustrata la brochure, che riporta anche alcuni dei dati esposti nella caratterizzazione del materiale. Il logo individua la provenienza dello scarto utilizzato per la produzione.

Il limite più evidente del materiale è rappresentato dalla non uniformità del ritiro ed in alcuni casi anche dalla formazione di bolle d'aria, il che può essere ridotto da un'adeguata



Figura 7 Portatende ottenuti con l'uso di Bioclams

formatura sotto moderata pressione. Inoltre si presta ad un utilizzo a temperature non eccedenti i 70°C, il che esclude ovviamente alcune applicazioni. Tuttavia, rappresenta un tentativo di rivalorizzazione di un materiale di scarto che si presta ad ulteriori sviluppi, nel rispetto della “personalità” del materiale stesso.

6. CONCLUSIONI

Il lavoro sviluppato è volto al riutilizzo creativo ed a scopo di valorizzazione di uno scarto dalla filiera alimentare di origine locale (gusci di vongole), integrato all'uopo in una matrice bioplastica autoprodotta a base di gelatina animale. Il materiale prodotto rientra nel filone dei materiali “fai da te” (DIY materials) ed è suscettibile di sviluppi nell'ambito del design e più in particolare degli oggetti per uso domestico. Questo riporta l'attenzione sulla “personalità” dello scarto, in particolare se valorizzato attraverso l'integrazione in un contesto adatto e per esempio attraverso l'applicazione di colori naturali e propone utilizzi alternativi degli inerti che ne esaltino per quanto possibile le caratteristiche espressive e strutturali.

BIBLIOGRAFIA

M. Bianchini, E. Karana, S. Maffei, V. Rognoli, DIY materials, *Materials Design* Volume 86, 2015, 692–702.

A. Bigi, S. Panzavolta, K. Rubini, Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films, *Biomaterials* 25 (25), 2004, 5675-5680.

M. Bootklad, K. Kaewtatip, Biodegradation of thermo-plastic starch/eggshell powder composites, *Carbohydrate Polymers* 97 (2), 2013, 315-320.

G. Brusatin, E. Bernardo, F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, S. Hreglich, Reutilization of waste inert glass from the disposal of polluted dredging spoils by the obtainment of ceramic products for tiles applications, *Journal of Materials Science* 40 (19), 2005, 5259-5264.

C. Cecchini, Dalla cellulose alla plastica bio: 150 anni di sperimentazioni materiche lette attraverso l'azienda Mazzucchelli 1849, *AIS Design* n.4, 2014, ID 0403.

G. Colotto, C. Santulli, R. Giacomucci, Produzione di oggetti di design per il catering da plastiche a base di latte autoprodotte, *Scienze e Ricerche* n. 25, 15 marzo 2016, 79-88.

D. Capitani, V. Corradetti, G. Di Girolami, N. Proietti, Ro-



Prove colorazione Bioclams. In alto da sinistra: verde (liquore alla menta), giallo (zafferano), marrone (cannella), arancione (zafferano e alchermes), blu (colorante alimentare), rosso (alchermes).

Figura 8 Differenti colorazioni di Bioclams



Figura 9 Vista d'insieme degli oggetti ottenuti



Figura 10 Proposta di brochure di presentazione del prodotto

M.A Meyers, P.Y. Chen, A. Yu-Min Lin, Y. Seki, Biological materials: Structure and mechanical properties, *Progress in Materials Science* 53, 2008, 1-206.

V. Rognoli, C. Santulli, L'approccio della fratelli Guzzini ai materiali, *AIS Design Storia e Ricerche* 4, 2014, ID:0405.

C. Santulli, C. Langella, + Design - Waste: a project for upcycling refuse using design tools, *International Journal of Sustainable Design* 2 (2), 2013, 105-127.

H. A. Shnawa, N. A. Abdulah, F. J. Mohamad, Thermal properties of low density polyethylene with oyster shell composite: DSC Study, *World Applied Sciences Journal* 14 (11), 2011, 1730-1733.

P. Sparke, *The Plastics Age: From Modernity to Post-Modernity*, B.A.S Printers, England, 1990.

M. Wang, C. Berry, M. Braden, W. Bonfield, Young's and shear moduli of ceramic particle filled polyethylene, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 9 (11), 1998, 621-624.

M.T. Yen, Yang JH, Mau JL, Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells, *Carbohydrate Polymers* 75 (1), 2009, 15-21.

SITOGRAFIA

Plastiquarian (articolo sull'E-rinoid) http://plastiquarian.com/?page_id=14228 (Accesso 16/6/2016)

Cook 2 Design (di Giada Lagorio), approccio giocoso che invita a cucinare i propri materiali <http://giadalagorio.com/portfolio/cook2design/> (Accesso 17/6/2016)

Cooking material (e-book) di L. Humier e A. Tardieu (<https://itunes.apple.com/us/book/cooking-material/id569508821?l=it&ls=1>) (accesso 17/6/2016)

RINGRAZIAMENTI

La caratterizzazione del materiale è stata effettuata presso il laboratorio di Tecnologie e Diagnostica per la Conservazione ed il Restauro della scuola di Scienze e Tecnologie dell'università degli studi di Camerino, in Ascoli Piceno: si ringrazia per la collaborazione la prof.ssa Graziella Roselli ed il dott. Giuseppe Di Girolami.

selli G., Santulli C., Valente F., Development and analysis of gelatin-based bioplastics coloured with natural extracts, 5th Scientific Day of The School of Science and Technology, Camerino, June 2016.

T. Cooper (a cura di), *Longer lasting products: alternatives to the throwaway society*, Gower, 2012.

K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation, *Biomass and Bioenergy* 35 (7), 2011, 3257-3261.

E. Karana, Characterization of 'natural' and 'high-quality' materials to improve perception of bio-plastics, *Journal of Cleaner Production* 37, 2012, 316-325.

C.F. Liang and H.Y. Wang, Feasibility of Pulverized Oyster Shell as a Cementing Material, *Advances in Materials Science and Engineering* 2013, Articolo ID 809247.