



ITALIC 4

Raffaele Saladino
Dipartimento di Agrobiologia e Agrochimica
Università della Tuscia
saladino@unitus.it.

Nanocristalli di cellulosa iridescenti
nel campo del visibile
(dalla presentazione di D.G. Gray - McGill University, Montréal, Canada)

NUOVI MATERIALI E BIOMASSE: PRESENTE E FUTURO

Il costante aumento del costo del petrolio associato all'esigenza di sviluppare nuove tecnologie ecocompatibili ed economicamente sostenibili rende di grande interesse l'impiego delle biomasse e dei loro derivati come substrati alternativi per lo sviluppo di nuovi materiali. La sessione dell'Italic4 dedicata ai processi di modificazione selettiva dei principali componenti delle biomasse ha rappresentato un'interessante vetrina per il presente ed il futuro in questo importante settore della ricerca.

Un'ampia sezione dell'Italic4 è stata dedicata al presente e futuro dei nuovi materiali prodotti dalle biomasse. Ben quattordici comunicazioni orali e diciotto comunicazioni poster hanno rappresentato un'interessante *excursus* sulle più recenti applicazioni e sulle prospettive di impiego delle biomasse nella progettazione e realizzazione di nuovi materiali ad elevata prestazione ed eco-compatibilità. In queste ricerche, tutte le principali componenti strutturali delle biomasse, cellulosa, lignina, ligno-cellulosa ed estrattivi, sono risultate utili alternative a materiali di origine petrolchimica, definendo nuove strategie rinnovabili ed econo-

micamente sostenibili per lo sviluppo dell'industria dei materiali. In questo contesto si riflette ad esempio la ricerca di A. Castellan (Università di Bordeaux, Francia) mirata a descrivere la sostituzione delle tradizionali resine fenolo-formaldeide con alcune innovative resine fenolo-furfurale [1]. Il furfurale (2-formilfuranone) è uno tra i principali derivati a basso peso molecolare ottenibili in grandi quantità dalla cellulosa tramite processi di idrolisi e pirolisi di residui agroindustriali. Allo scopo di diminuire la dipendenza del mercato dalla formaldeide, un composto a lento rilascio ambientale ed altamente tossico, sono state presentate nuove resine contenenti furfurale,

impiegate per la produzione di compositi con fibre di sisal. La caratterizzazione di questi nuovi materiali, realizzata tramite tecniche di spettroscopia magnetica nucleare e spettrometria Maldi-Tof, ha permesso di evidenziare una struttura simile alle tradizionali resine fenolo-formaldeide. I nuovi materiali compositi hanno mostrato elevate proprietà di resistenza favorite dall'ottima adesione all'interfaccia fibra-matrice fenolica.

D.S. Argyropoulos (Università del Nord Carolina, USA) ed I. Kilpelainen (Università di Helsinki, Finlandia) hanno quindi introdotto l'affascinante mondo delle "soluzioni di legno" [2] (Fig. 1). In particolare, è stata descritta la possibilità di sciogliere il legno in liquidi ionici del tipo [BMIM]Cl al fine di applicare le tradizionali metodiche di funzionalizzazione organica dei gruppi ossidrilici presenti nelle diverse componenti strutturali per ottenere materiali con nuove proprietà idrofiliche od idrofobiche. La procedura risulta di particolare interesse in quanto i prodotti della funzionalizzazione possono essere facilmente recuperati per precipitazione tramite aggiunta di acqua o di solventi organici ed i liquidi ionici possono essere riciclati per più trasformazioni successive. Le analisi dei raggi X a basso angolo (XRD) dei campioni precipitati dopo acetilazione hanno mostrato, ad esempio, la completa perdita di cristallinità della componente cellulosa con formazione di una fase amorfa. Come ulteriormente mostrato da M. Kunaver (Università di Lubiana, Slovenia) il legno liquido è anche un'interessante materia prima per la produzione di poliesteri tramite reazione con acidi grassi insaturi, tra i quali l'acido maleico e l'acido ftalico [3]. Nuovi poliuretani possono invece essere preparati dalla reazione del legno liquido con isocianati. Diversi risultati

sono stati poi descritti nel settore della funzionalizzazione superficiale (procedura di grafitaggio) delle lignocellulose [4]. M. Orlandi (Università Milano-Bicocca) e J. Sibila (Università di Helsinki, Finlandia) hanno descritto un'interessante procedura di radicalizzazione delle fibre ligno-cellulosiche ottenute da paste termomeccaniche (TMP) tramite reazione in fase eterogenea con ossigeno attivato da catalizzatori della famiglia cobalto(II) Co(salen) e cobalto(II) Co(sulfosalen). La cinetica di formazione delle specie radicaliche formate nella fibra era valutata tramite misure EPR. Tali specie erano quindi utilizzate per indurre processi di radicalizzazione per aumentare le proprietà di resistenza meccanica delle fibre e produrre nuovi materiali utili nel settore dell'imballaggio.

Un approccio simile era anche descritto da G. Elegir (Stazione Sperimentale della Carta, Milano) impiegando il sistema lac-casi/mediatore (ABTS ed *N*-idrossiftalamide) per l'attivazione dell'ossigeno.

Le procedure di grafitaggio applicate alla cellulosa sono state anche argomento di diverse interessanti comunicazioni. C.S.R. Freire (Università di Aveiro, Portogallo) ha relazionato sulla possibilità di modificare le fibre di cellulosa in fase eterogenea con acidi grassi ed acidi perfluorurati, realizzando reazioni di esterificazione altamente selettive [5]. Misure diffrattometriche hanno mostrato una significativa diminuzione dell'energia superficiale delle fibre dopo la funzionalizzazione, associabile ad un'efficiente modificazione delle funzioni ossidriliche superficiali con introduzione delle catene laterali idrofobiche caratteristiche degli acidi. In particolare, in conseguenza della procedura di trifluoro acetalizzazione, è stato

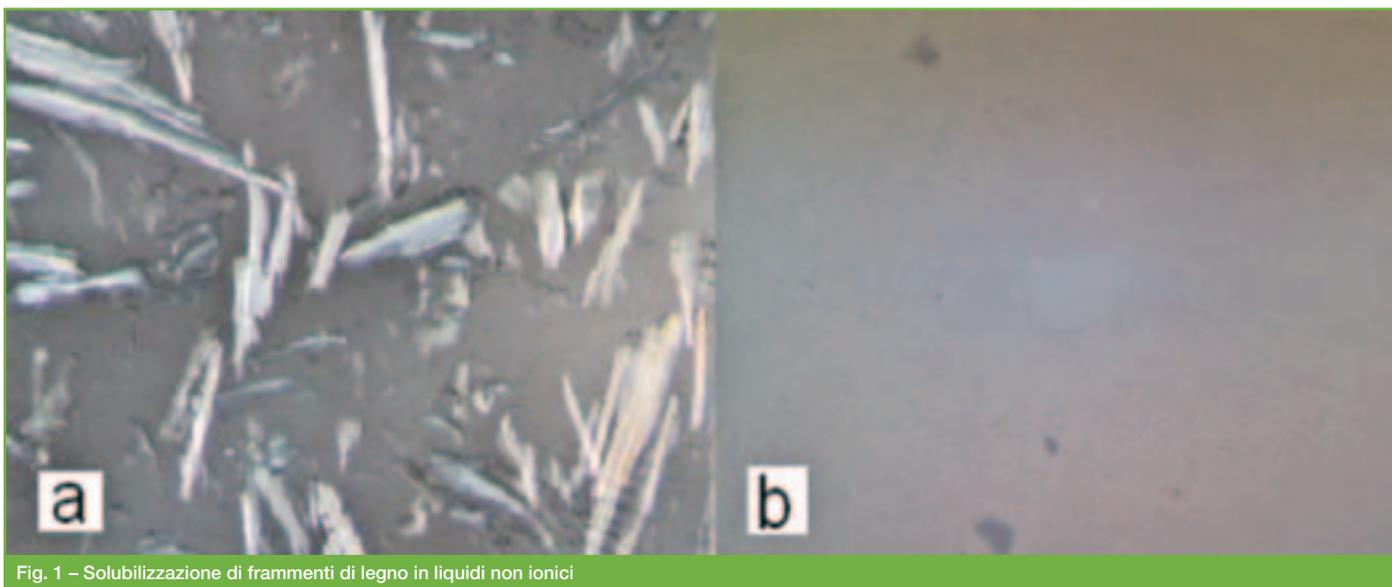


Fig. 1 – Solubilizzazione di frammenti di legno in liquidi non ionici

appurato un importante aumento delle proprietà idrofobiche delle fibre, evidenziato da valori elevati dell'angolo di contatto superficiale con le molecole d'acqua.

La procedura di grafitaggio delle fibre di cellulosa è stata anche l'argomento centrale della relazione di D.V. Evtuguin (Università di Aveiro, Portogallo) sulla preparazione di nuovi catalizzatori eterogenei di ossidazione [6] (Fig. 2).

In questa ricerca le fibre di cellulosa sono state modificate tramite una procedura sol-gel per introdurre una fase di silice funzionalizzata con poliossammetallati (POM della serie PMo10V2 e PMo11V). L'efficienza redox di questi nuovi catalizzatori era quindi valutata effettuando delle reazioni di degradazione di composti organici volatili inquinanti (VOCs). Le reazioni erano condotte in fase gassosa all'interno di reattori di teflon a temperatura ambiente ed operando in condizioni di flusso controllato. Nel ciclo catalitico il sistema fibra-POM ridotto era nuovamente ossidato dall'ossigeno o dalle tracce di ozono presenti nell'aria, come evidenziato dalle tipiche variazioni colorimetriche (transizione da giallo a blu) osservate per il sistema.

Il tema delle variazioni cromatiche associabili al materiale lignocellulosico è stato affrontato da una nuova prospettiva nella relazione di D.G. Gray (Università McGill, Montreal, Canada), incentrata sulla produzione di pellicole iridescenti da sospensioni di nanocristalli di cellulosa [7]. Nanocristalli di cellulosa sono stati preparati con elevata efficienza tramite trattamento delle fibre con acido solforico in condizioni altamente controllate. In condizioni critiche di concentrazione i nanocristalli di cellulosa formano delle sospensioni nematiche altamente ordinate e chirali la cui orientazione viene preservata nelle procedure di deposizione per la preparazione di pellicole iridescenti nell'intero spettro del visibile di particolare intensità e bellezza (Fig. 3). Per tali materiali sono prevedibili numerose applicazioni in ambito nanotecnologico, tra le quali l'impiego in strumentazioni per il controllo e la sicurezza, in ambito decorativo e nel settore cosmetico.

Lo sviluppo di nuovi materiali bionanocompositi contenenti cellulosa, utili per il miglioramento delle proprietà reologiche di polimeri tradizionali, tra i quali il polietilene ossido (PEO) e l'alcool polivinilico (PVA), è stato quindi descritto a A. Retegi (Scuola Universitaria Politecnica, Donostia-San Sebastian, Spagna). In questo studio erano preparati dei nuovi materiali nanostrutturati impiegando metodi di dispersione in solvente ed estrusione, nei quali la componente cellulosa risulta distribuita uniformemente nella componente polimerica con un conseguente miglioramento delle proprietà reologiche e meccaniche rispetto ai materiali di riferimento.



Fig. 2 - Fibre di cellulosa funzionalizzate con i POM

Accanto alla cellulosa altri polissaccaridi, presenti in elevata quantità nelle biomasse, possono trovare applicazioni per la produzione di nuovi materiali. Ad esempio, M. Tenkanen (Università di Helsinki, Finlandia) ha descritto l'impiego di arabinossilani [8] per la produzione di pellicole plastiche con elevate proprietà meccaniche. Dall'analisi di un elevato numero di campioni è stato possibile osservare che le proprietà meccaniche delle pellicole plastiche variano in accordo alla struttura degli arabinossilani impiegati per la loro formulazione, con le migliori prestazioni corrispondenti agli arabinossilani di maggiore peso molecolare. La rimozione selettiva parziale dei gruppi di arabinosio in catena laterale influenza le caratteristiche dei materiali, ma non sembra influenzare la loro temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Interessanti novità per la produzione di nuovi materiali derivano anche da un settore molto tradizionale, quale l'impiego delle biomasse come terreno di crescita per processi fermentativi. In questo ambito, D. Dionisi (Università di Roma "La Sapienza") ha descritto un processo integrato aerobio-anaerobio per la produzione di poliidrossialcanoati (PHAs), un biomateriale con proprietà ed applicabilità simile al polipropilene, a partire da acque reflue di frantoio (OMWs). Le OMWs sono un refluo particolarmente abbondante nei Paesi del

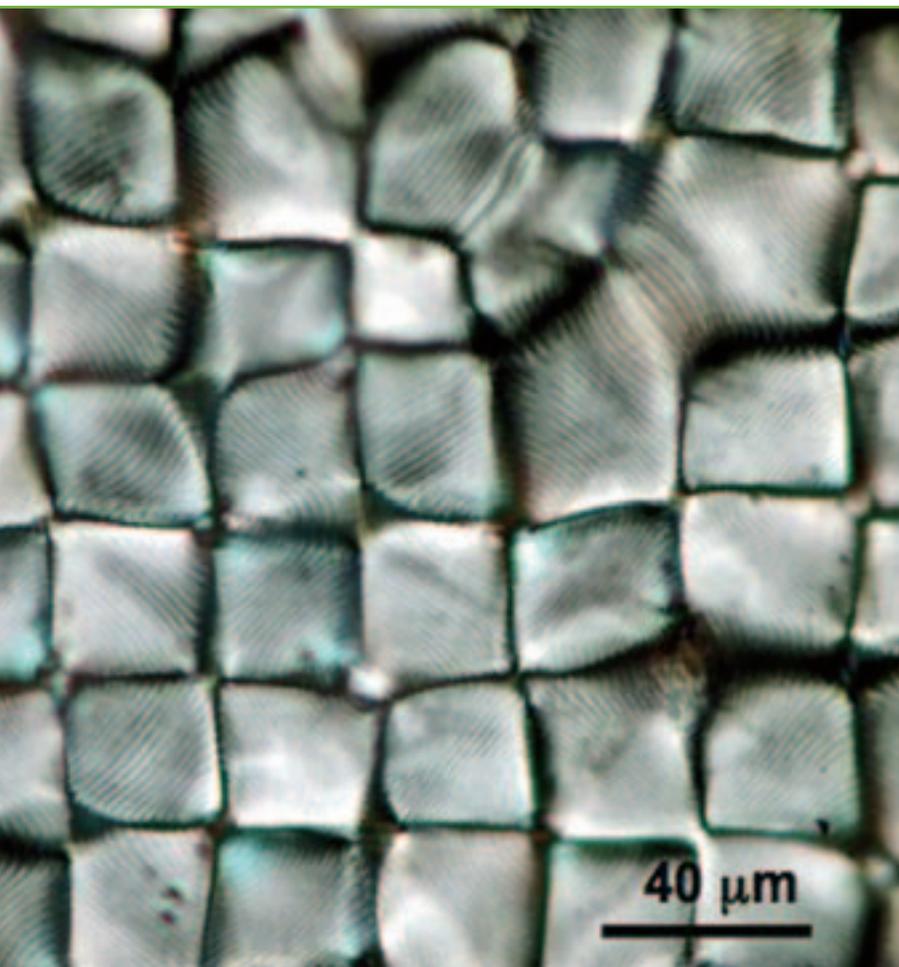


Fig. 3 - Nanocristalli di cellulosa organizzati in strutture nematiche chinali

Mediterraneo e rappresentano, in assenza di un'adeguata normativa, un'importante causa di inquinamento quando sono sversate in grandi quantità nel terreno.

In particolare, è stato sviluppato un processo integrato con reattori impaccati con un letto di biofilm (PBFR) [9] nel corso del quale in un primo stadio discontinuo anaerobio le OMWs sono trasformate in acidi grassi volatili (VFAs), il materiale di partenza necessario per la successiva fermentazione aerobia per produrre i polioidrossialcanoati.

La sintesi di idrogel di lignina ed alcool polivinilico (D. Ciolacu, Istituto di chimica Macromolecolare, Iasi Romania), la produzione di miscele lignina/polipropilene (R. Darie, Università della Tecnologia di Wroclaw, Polonia), la preparazione di nuovi polimeri modificati con butil ed esil ammidi di pectine (Z. Hromadkova, Università Alexander Dubcek, Slovacchia), l'ottenimento di microcristalli di cellulosa da paste di legno (M. Laka, Istituto di Chimica del Legno, Riga, Lettonia), l'impiego di fibre di agave per il rinforzo di materiali polifenolici (J.D. Megiatto, Università di San Paolo, Brasile) e quello di materiali lignocellulosici per il condizionamento di terreni per le colture forestali (G. Shulga, Università Kapleida, Lituania) sono solo alcuni esempi della grande attenzione rivolta dai Paesi dell'est europeo ed in via di sviluppo verso questo importante settore.

Un segnale che dovrebbe essere tenuto in grande considerazione dai Paesi occidentali industrializzati per adeguare l'impegno delle risorse economiche allo sviluppo della ricerca nel campo della produzione dei nuovi materiali dalle biomasse.

Bibliografia

- [1] A. Pizzi *et al.*, *Holz Roh Werkstoff*, 1984, **42**, 12.
- [2] F. Lu, J. Ralph, *Plant Journal*, 2003, **35**(4), 535.
- [3] A. Krzan, M. Kunaver *J. Appl. Polymer Sci.*, 2006, **101**, 1051.
- [4] A.K. Bledzki *et al.*, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 1998, **37**(4), 451 and reference therein.
- [5] C.S.R. Freire *et al.*, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2006, **301**, 205.
- [6] S. Sequeira *et al.*, *Mat. Sci. Eng. C-Bio S*, 2007, **27**, 172.
- [7] D.G. Gray, M. Roman, *Self-Assembly of Cellulose Nanocrystals: Parabolic Focal Conic Films*, K. Oksman, M. Sain (Eds.), American Chemical Society, 2006, **22**, 3154.
- [8] M. Grondahl *et al.*, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1528.
- [9] L. Bertin *et al.*, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2004, **48**, 413.

ABSTRACT

Italic4. New Materials and Biomasses: Present and Future

The progressive increase in oil cost associated to the design of environmental friendly technologies requires the development of novel materials based on renewable biomasses and their derivatives. The Italic4 section dedicated to selective modification processes for the design and development of new materials reached this target describing the present and the future on this important topic.