



ALESSANDRA OPERAMOLLA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI "ALDO MORO"
 ALESSANDRA.OPERAMOLLA@UNIBA.IT

NANOCARTA DI CELLULOSA: PROPRIETÀ E PROSPETTIVE

Il rinnovato interesse nei confronti della cellulosa affonda le sue basi nella conoscenza approfondita oggi a disposizione sulla sua struttura cristallina e sulle sue proprietà. I film di cellulosa nanocristallina sono trasparenti e flessibili e prendono il nome di nanocarta. Essi potrebbero sostituire altri film plastici in molte applicazioni.



Foglietto di nanocarta preparato presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"

La cellulosa: cristallinità

La cellulosa, il polisaccaride naturale più abbondante sulla Terra scoperto nel 1838 [1], dopo 150 anni di sfruttamento che hanno portato anche alla produzione di derivati plastici lavorabili tra cui il rayon e il cellophane, incontra oggi un più che rinnovato interesse applicativo per gli ambiti innovativi dell'elettronica organica, della sensoristica, della nano-medicina e per molti altri ambiti di applicazione d'avanguardia. Il rafforzato interesse nei confronti di questo formidabile costituente vegetale in parte si fonda sulla sua accessibilità: annualmente le piante e i batteri del pianeta Terra producono una massa di cellulosa stimata attorno ai 10^{15} kg, corrispondente alla massa di Deimos, una delle lune di Marte [2]. Una quantità in-

credibile di un materiale rinnovabile e accessibile ad un costo contenuto, attraverso tecnologie in possesso dell'uomo e ormai consolidate.

Ma c'è molto di più. La cellulosa è un polimero lineare di unità di β -D-glucosio con grado di polimerizzazione (DP) fino a 20.000, condensate attraverso legami β -1,4-O-glicosidici. La linearità conferita dalla disposizione equatoriale dei ponti glicosidici è consolidata dalla formazione di legame idrogeno tra unità monomeriche attigue, dall'ossidrile sul C3' di un'unità verso l'ossigeno legato al C5 dell'anello piranosidico adiacente, come rappresentato nella Fig. 1. Tale interazione è resa possibile dal fatto che le unità attigue risultino ruotate l'una rispetto all'altra di circa 180° , cosa che permette anche di definire la cellulosa il polimero del disaccaride cellobiosio, piuttosto che della semplice unità di β -D-glucopiranosio. La linearità induce un'ampia predisposizione alla formazione di ulteriori legami idrogeno intercatena, proprietà che conferisce alla cellulosa le caratteristiche note, ovvero la fibrosità, la resistenza meccanica, l'insolubilità in acqua. Queste particolarità rendono necessario funzionalizzare la cellulosa mediante esterifica-

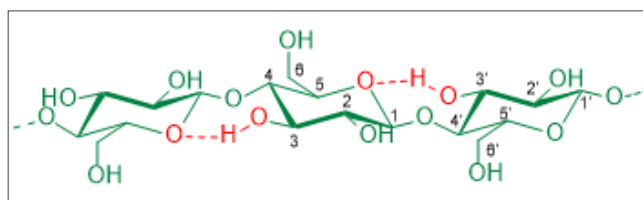


Fig. 1 - Struttura della cellulosa che evidenzia la presenza di legame idrogeno tra anelli β -D-glucopiranosidici consecutivi



zione dei gruppi ossidrilici pendenti per rompere gli aggregati e renderla processabile come un normale polimero plastico.

La cellulosa è un materiale polimorfo dal punto di vista cristallografico: sono diverse le sue forme cristalline perché essa viene biosintetizzata come catena singola, ma, a seconda delle condizioni di biosintesi, le catene si aggregano per effetto dell'instaurarsi di legami idrogeno intercatena, oltre a quello già responsabile della linearità. Quindi, la struttura cristallina dipende drasticamente dal tipo di organismo vivente che la produce. Sono stati sinora individuati sei polimorfi interconvertibili, noti come cellulosa I, II, III_v, III_{ii}, IV_v, e IV_{ii}. La cellulosa nativa si presenta in genere come cellulosa I: essa presenta due allomorfi, la cellulosa I α , prodotta dai batteri e dalle alghe e che possiede una cella elementare triclina P1, e la cellulosa I β , prodotta dalle piante e che possiede una cella elementare monoclinica P2₁ (Fig. 2) [3]. La cellulosa I α è una forma metastabile, che può essere convertita nella corrispondente I β per trattamento termico, mentre tutte le altre forme possono essere ottenute a partire dalla cellulosa I mediante trattamenti chimici e/o termici.

Cellulosa cristallina: nanostrutture

Nelle piante è il complesso enzimatico noto come Complesso Terminale (TC), che appartiene alla famiglia delle glicosiltransferasi, a essere responsabile dell'allungamento di catena contestuale alla sua aggregazione e attorcigliamento in fibre elementari. Esse sono costituite da 36 catene che si aggregano al momento della biosintesi. I difetti sono determinati da eventi perturbativi sull'attività enzimatica e generalmente corrispondono a una dislocazione delle catene che interrompe l'interazione reciproca dovuta ai legami idrogeno e alle forze di Van der Waals stabilizzanti, generando domini non cristallini [4]. Una rappresentazione schematica della struttura di una fibra elementare è data nella Fig. 3, in accordo al modello proposto da Loelovich [5].

Durante il processo di biosintesi avviene il self-assembling spontaneo delle nanofibrille in fasci di fibre più grandi (micro-

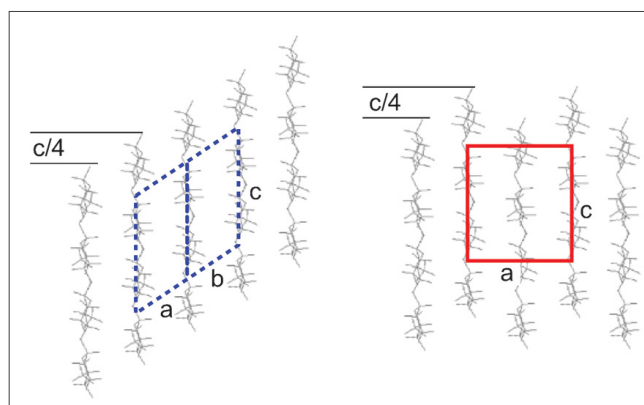


Fig. 2 - Cellulosa I α (sinistra) e I β (destra) (da [3] con il permesso di The Royal Society of Chemistry)

fibrille). Le microfibrille possono organizzarsi in macrostrutture più complesse, che si concentrano nelle pareti delle cellule vegetali. Il risultato finale è una miscela complessa fatta di microfibrille organizzate in fasci e immerse in una matrice di emicellulosa e lignina.

Ciò che oggi rappresenta la vera novità circa la cellulosa è la possibilità di estrarre da essa, mediante digestione parziale o trattamento meccanico, fibre elementari, ovvero aggregati cristallini nanodimensionati [6], aventi la forma di rods e dotati di un'elevata regolarità e quindi di proprietà meccaniche e fotoniche di deciso interesse. I cristalli di cellulosa possono essere isolati a partire da diverse fonti vegetali: dagli alberi, dalla canapa, dalle piante del lino o del riso. Il cotone rappresenta una fonte "nobile" di cellulosa cristallina, in quanto in esso risulta molto basso il contenuto di emicellulosa e lignina.

I nanocostituenti della cellulosa cristallina possono essere estratti dalla polpa di cellulosa mediante pro-

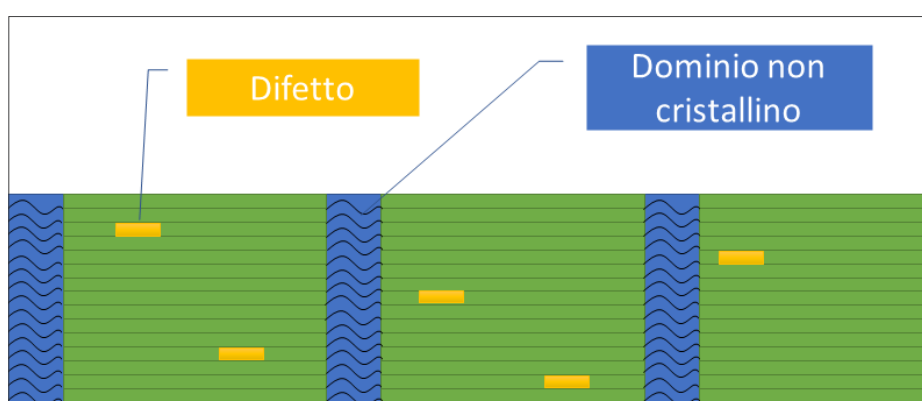


Fig. 3 - Rappresentazione schematica di una fibra elementare di cellulosa in accordo al modello di Loelovich [5]. La fibra elementare è costituita da catene polimeriche aggregate grazie ai legami idrogeno. La regione verde rappresenta la parte cristallina. La regione superficiale può presentarsi come fase semi-cristallina. I difetti (in giallo) sono dovuti a posizioni vacanti nel reticolo cristallino generate dalle terminazioni di catena, oppure (in blu) dai domini non cristallini, ovvero regioni amorphe

cessi meccanici o chimici o attraverso una combinazione dei due metodi. Le regioni amorfe contenute nelle fibre sono degradabili con maggiore facilità e ciò permette di estrarre la parte cristallina, maggiormente stabile.

Parallelamente alla cellulosa cristallina sintetizzata dalle piante, di grande interesse è anche quella prodotta in forma di gel da alcuni batteri, come il *Gluconacetobacter xylinus*, perché ottenibile in forma molto pura e pertanto idonea ad applicazioni in ambito biomedicale. Interesse che rimane molto alto, nonostante la cellulosa batterica si presenti nell'allomorfo I α e possieda un grado di polimerizzazione molto più basso [7].

Cellulosa nano e microcristallina: classificazione

Recentemente la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) ha presentato una rigorosa classificazione delle strutture cristalline di cellulosa sulla base della loro dimensione e forma [8], suddividendole in:

- MCC o cellulosa microcristallina, costituita da particelle sferiche o rods di dimensioni da 10 a 200 μm ;
- CMF o microfibrille di cellulosa, con larghezza da 20 a 100 nm e lunghezza da 500 a 2000 nm;
- CNF o nanofibrille di cellulosa, costituite da fibre elementari aggregate, con larghezza da 20 a 50 nm e lunghezza dai 500 ai 2000 nm, che solitamente comprendono anche porzioni amorfe;
- CNC o nanocristalli di cellulosa, noti anche come nanorods di cellulosa, con diametro tra 5 e 50 nm e lunghezza tra 100 e 500 nm, corrispondenti solitamente alle fibre elementari da cui è stata rimossa la parte amorfa e quindi altamente cristallini;
- ANC o nanocellulosa amorfa, sfere di diametro tra 50 e 200 nm;
- CNY o nanofili (*nanoyarns*) di cellulosa, ottenibili per elettrospinning con diametri tra 600 e 800 nm.

Tra questi soltanto i primi 4 tipi provengono dalla digestione diretta della cellulosa cristallina, gli ultimi due tipi da manipolazioni della cellulosa amorfa.

Sicuramente la tipologia più interessante è costituita dai CNC, i nanocristalli di cellulosa, per via dell'alto grado di cristallinità. Infatti, oltre a possedere una bassa densità di 1,6 g cm⁻³, essi mostrano anche una certa resistenza alla trazione e alla torsione. Ciò spinge spesso a paragonarli per le loro proprietà al polimero Kevlar. Solitamente le proprietà elastiche dei CNC sono misurate lungo la loro dimensione assiale, utilizzando tecniche quali l'AFM nanoindentation o

l'XRD per determinare i parametri elastici e il grado di deformazione. Tuttavia, spesso i valori riportati in letteratura dipendono drasticamente dalla fonte e dalle condizioni in cui i cristalli sono stati isolati: questi parametri infatti intervengono su varie proprietà, tra cui ad esempio le dimensioni, ma anche il contenuto di cellulosa I negli allomorfi α e β . Per esempio il modulo elastico assiale E_A per i CNC estratti dalle piante è stato misurato da più autori, riportando valori variabili tra 57 e 105 GPa [3]. Per quanto riguarda le proprietà termiche, la cellulosa nano e microcristallina è stata studiata mediante analisi termogravimetriche, mostrando in media temperature di inizio di decomposizione tra i 200 e i 300 °C [9]. Un'altra proprietà apprezzabile posseduta dai CNC è rappresentata dal basso coefficiente di espansione termica (CTE) nella direzione assiale, che è stato stimato attorno a 0,1 ppm K⁻¹, paragonabile a quello delle fibre di carbonio [10]. Questo fa sì che per i CNC si apra un ampio ventaglio di applicazioni, che vanno dall'uso come fillers e additivi, usati sia per la produzione di nuovi nanocompositi cristalli-polimero con migliori proprietà meccaniche rispetto al polimero *host*, ma anche per modificare le proprietà reologiche di prodotti lavorabili, come ad esempio le vernici o gli inchiostri per stampanti 3D. Nuove aziende sono nate proprio per trasferire queste applicazioni su larga produzione: tra queste la Celluforce, con sede in Montreal (Canada), cui afferiscono come azioniste Domtar, Schlumberger, FPInnovations e Rubria Cellulose S.A., la Innventia, con sede a Stoccolma in Svezia, Exilva, con sede a Norimberga (Germania), Nanocellulose ICAR-CIRCOT con sede a Mumbai (India) e così via, aziende solitamente nate dall'unione di risorse impegnate nella manifattura della carta con esperti nella trasformazione chimica della cellulosa.

Alle notevoli proprietà sinora elencate, se ne aggiunge un'altra particolarmente importante, che è legata alla chimica superficiale dei CNC e permette di modularne finemente le caratteristiche: i gruppi ossidrilici pendenti, in particolare i gruppi primari presenti sul C6 di ciascuna unità di β -D-glucopiranosio presente sulla superficie dei cristalli, sono reattivi e versatili per una serie di funzionalizzazioni da effettuare in condizioni di reazione anche piuttosto blande. Ciò permette di modificare la superficie dei nanocristalli di cellulosa che potrebbero essere usati anche per l'immobilizzazione di specifiche funzionalità o di farmaci, con prospettive, ad esempio, in nanomedicina, per il drug delivery. In questo caso è quindi la chimica degli alcoli a dettare le regole: così, reazio-

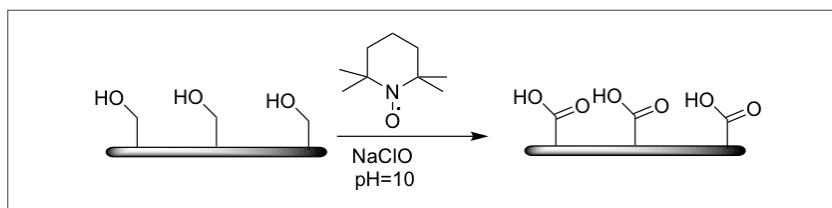


Fig. 4 - Reazione dei CNC con radicale TEMPO

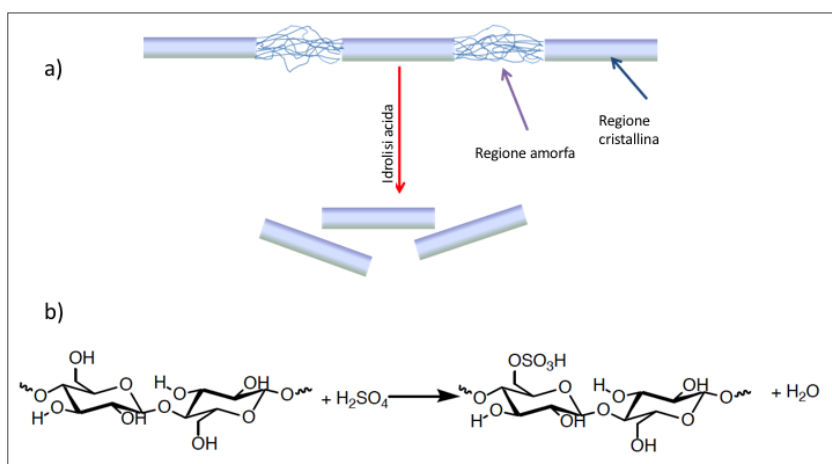


Fig. 5 - a) Idrolisi acida della cellulosa; b) formazione di gruppi esterei solforici sulla cellulosa

ni con isocianati, epossidi, alogenuri acilici, anidridi etc. modificano i nanocristalli per renderli meglio disperdibili in matrici polimeriche. In particolare, l'ossidazione mediata dal radicale TEMPO in condizioni controllate di pH (Fig. 4) è in grado di convertire gruppi alcoolici primari in gruppi carbossilici e risulta di un certo interesse per migliorare la disperdibilità in acqua dei CNC [11].

Isolamento dei CNC

I CNC possono essere ottenuti da forme pre-purificate di cellulosa, provenienti da materiale vegetale da cui siano state già allontanate la emicellulosa e la lignina. Queste ultime possono essere eliminate, ad esempio, per trattamento del miscuglio con NaOH e successivo sbiancamento con sodio ipoclorito. Segue un processo chimico controllato per eliminare le parti amorphe ed estrarre quindi i domini cristallini della cellulosa generalmente mediante digestione con acido solforico o cloridrico.

È questo solitamente il metodo di elezione usato per isolare i CNC in un laboratorio chimico: l'acido è in grado di catalizzare la rottura del legame glicosidico con una cinetica più veloce nella regione amorfa rispetto alla regione cristallina. La reazione viene ottimizzata, in termini di tempo e temperatura, in modo che l'acido non aggredisca anche le parti cristalline. Quando la reazione è effettuata in presenza di acido

solforico, oltre all'idrolisi si verifica anche la parziale esterificazione dei gruppi ossidrilici primari presenti sul C6 (Fig. 5b). La presenza di gruppi solfato sulla superficie dei cristalli acquista utilità, dal momento che al di sopra di pH=3 i gruppi solfato risultano dissociati, dotando i CNC di una carica superficiale negativa, che ne permette la più semplice disperdibilità in mezzo acquoso. Le sospensioni di nanocristalli ottenute dopo attenta purificazione presentano solitamente un aspetto limpido (Fig. 6, in alto a sinistra) con concentrazioni tra l'1 e il 2% in peso. I film sottili depositati da queste soluzioni per solution casting presentano una bassissima rugosità superficiale (SRM 4,7±0,4), come dimostrano gli studi AFM effettuati sui film depositati su vetro (Fig. 6, in basso); inoltre essi si presentano come film trasparenti (Fig. 6, in alto a destra).

La nanocarta

La *nanocarta* è un film *free-standing* flessibile realizzato con cellulosa nanocristallina (V. foto apertura). Essa si differenzia dalla normale carta sia per la trasparenza che per la capacità di comportarsi come una fase nematico-chirale. Gli strati molecolari dei

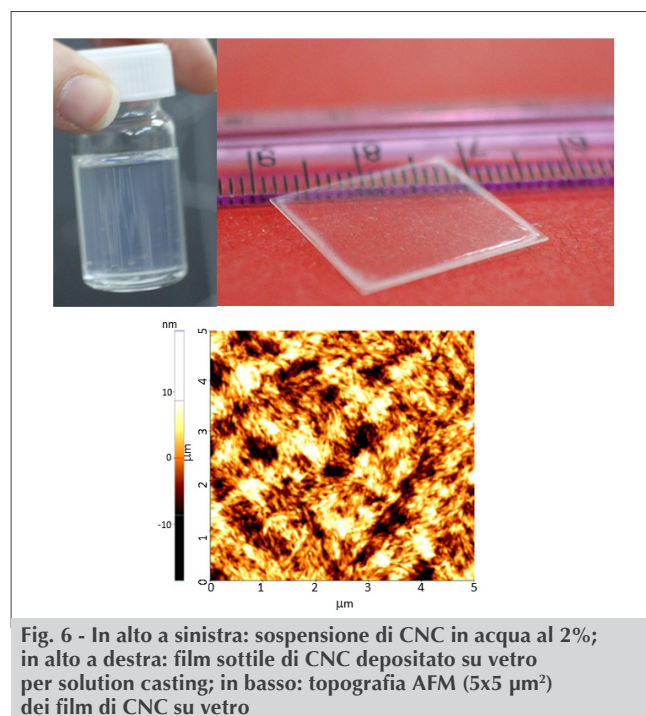


Fig. 6 - In alto a sinistra: sospensione di CNC in acqua al 2%; in alto a destra: film sottile di CNC depositato su vetro per solution casting; in basso: topografia AFM (5x5 μm²) dei film di CNC su vetro

CNC infatti sono unidirezionali e si organizzano in una struttura ad elica con un'orientazione precisa e una rotazione periodica ben definita, alla stregua di quanto osservabile nella chitina che si trova nell'esoscheletro dei granchi. La mesofase nematica della cellulosa induce i suoi film a comportarsi come cristalli fotonici, in grado di riflettere selettivamente e sotto forma di luce polarizzata circolarmente le lunghezze d'onda corrispondenti al passo dell'elica. Intervenedo su alcuni fattori della deposizione da acqua, come pH, temperatura, natura del substrato etc. è possibile alterare il passo dell'elica e quindi modulare la lunghezza d'onda della luce riflessa. In altre parole la nanocellulosa possiede importanti proprietà biomimetiche che la rendono interessante per diversi studi di tipo fondamentale [12].

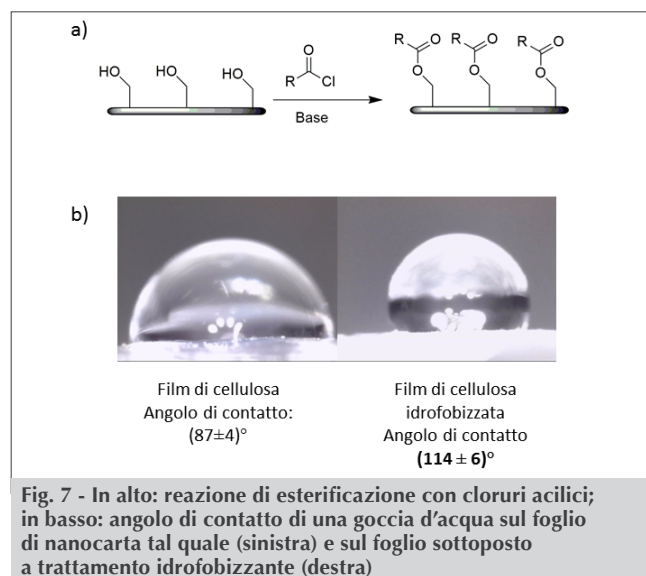
I fogli di nanocarta hanno inoltre ricevuto una notevole attenzione a livello accademico nel campo della *paper electronics*, dato che essa, al contrario della carta tradizionale, oltre a possedere il requisito della trasparenza, presenta una bassissima rugosità superficiale. Quindi potrebbe costituire una valida alternativa all'uso del PET o del PE come supporti per dispositivi organici a film sottile, quali celle fotovoltaiche o transistor a effetto di campo [13].

I possibili vantaggi riguarderebbero certamente lo smaltimento dei dispositivi, ma anche la biocompatibilità: la nanocarta potrebbe essere un ottimo supporto anche per la preparazione di dispositivi elettronici impiantabili, ad esempio in organismi viventi.

Si presenta però il problema di valutare la stabilità dei fogli di nanocarta all'umidità per una loro futura applicazione tra quelle elencate. È noto infatti come la cellulosa si rigonfi in presenza di umidità, specialmente quando contiene ancora lignina ed emicellulosa, che ne esaltano l'idrofilicità.

I CNC presentano una struttura talmente compatta che l'acqua molto difficilmente è in grado di penetrare all'interno della loro struttura cristallina, disgregandola. Tuttavia l'acqua può comunque interferire con i legami idrogeno all'interfaccia tra le fibre, indebolendo le forze di coesione dei fogli di nanocarta e inducendone la disgregazione nel tempo. È stato riportato da Y. Zhou *et al.* [13] come l'immersione di un foglio di nanocarta in acqua ne produca la completa disgregazione in 30 minuti.

La soluzione a questo problema può essere ricercata nella funzionalizzazione superficiale dei cristalli mediante trattamento idrofobizzante. Tuttavia, tale trattamento condurrebbe a una certa difficoltà di preparare film stabili di nanocarta, poiché in tal caso le



interazioni dovute ai legami idrogeno inter-cristallo sarebbero completamente soppresse. La soluzione a questo problema può risiedere nella possibilità di effettuare una funzionalizzazione soltanto dopo che il foglio di nanocarta è stato preparato, mediante una reazione condotta sulla superficie del foglietto. Tale tipo di trattamento prende il nome di *funzionalizzazione topochimica*. È questo l'obiettivo del progetto *SolarLeaf*, finanziato dalla Regione Puglia, che ha come finalità l'individuazione di strategie chimiche per produrre fogli di nanocarta maggiormente resistenti all'umidità ambientale. Un tale obiettivo può essere perseguito mediante strategie di dipping del foglietto in soluzioni contenenti tutte le sostanze chimiche necessarie alla reazione superficiale. Ovviamente le condizioni di reazione dovranno essere blande, in modo da consentire la funzionalizzazione limitatamente alla superficie del foglietto senza comprometterne le altre caratteristiche.

Questo è l'approccio seguito per la idrofobizzazione superficiale dei fogli di nanocarta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", dove un'attenta ricerca circa le condizioni di reazione è stata effettuata per identificare i protocolli migliori per ottenere dei fogli di nanocarta idrofobizzati mediante reazione di esterificazione con alogenuri acilici a lunga catena, come in Fig. 7a. In letteratura esistono molti altri trattamenti idrofobizzanti da usare per rendere la nanocarta resistente all'acqua, ad esempio il trattamento dei cristalli con alcossi-silani o il mescolamento di essi con resine epossidiche. Si tratta di approcci tutti egualmente validi, tuttavia la scelta della reazione di acilazione consente di ottenere un materiale idrofobo mediante



formazione di gruppi esterei superficiali con residui di acidi carbossilici naturali, che risultano riconoscibili dai batteri come materiale commestibile e pertanto biodegradabili.

Il foglietto può essere quindi esposto a un solvente organico anidro e utilizzato poi successivamente per depositare polimeri organici, come ad esempio il PEDOT:PSS ad alta conducibilità. A dimostrazione di questo, le misure di angolo di contatto di una goccia di acqua effettuate sulla superficie sottoposta a trattamento rivelano la natura idrofobica della superficie, con un angolo di contatto superiore a 90°. Al contrario il foglio di nanocarta non trattato non solo mostra un angolo di contatto inferiore, ma anche il progressivo infiltrarsi della goccia d'acqua nel film (Fig. 7b). Il trattamento mediante dipping è stato sperimentato sinora anche da A.N. Cunha *et al.* [14], ma limitatamente alla reazione di acetilazione di Fisher in toluene/H₂SO₄. Diversamente Fumagalli *et al.* hanno riportato l'acilazione di aerogels di cellulosa mediante trattamento con cloruri acilici gassosi [15], ma la procedura non è stata mai applicata alla nanocarta, la quale espone un numero più limitato di gruppi -OH reattivi superficiali rispetto agli aerogels, che invece si presentano con una morfologia meno compatta.

Conclusioni

La finalità delle attività svolte nell'ambito del progetto SolarLeaf è quella di sviluppare dei film di nanocarta idrofobizzati e con migliorata stabilità ambientale utilizzando processi semplici e riproducibili, come il dipping, e reazioni appartenenti alla chimica organica, introducendo sui nanocristalli di cellulosa gruppi funzionali che non ne alterino le caratteristiche di biodegradabilità e biocompatibilità. Il trattamento ha la finalità di rendere questi film idonei a essere utilizzati come substrati per la preparazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile organico. Grazie a una semplice reazione di acilazione in solvente organico è stato possibile ottenere nanocarta idrofobizzata, sulla quale misure preliminari di porosità e resistenza all'acqua hanno mostrato risultati decisamente interessanti per l'applicazione a cui sono destinati.

Ringraziamenti

Il presente lavoro è supportato dalla Regione Puglia nell'ambito del progetto "SolarLeaf - Celle solari organiche biodegradabili supportate su cellulosa": Intervento cofinanziato dal Fondo di Sviluppo e Coesione 2007-2013 - APQ Ricerca Regione Puglia "Programma regionale a sostegno della specializzazione in-

telligente e della sostenibilità sociale ed ambientale - FutureInResearch", Prot. F6YRAO1. AO ringrazia il dott. G.V. Bianco e il dott. A. Sacchetti del CNR-IMIP per le misure di angolo di contatto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Payen, *Comptes Rendus*, 1838, **7**, 1052.
- [2] J. Clayden *et al.*, *Organic Chemistry* 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, 2012, 1146.
- [3] R.J. Moon *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3941.
- [4] Y. Habibi *et al.*, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 3479.
- [5] M. Ioelovich, *Bioresources*, 2015, **10**, 1879.
- [6] Per una panoramica di proprietà e applicazioni della cellulosa nanocristallina si veda H. Kargarzadeh *et al.* (Eds.), *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017.
- [7] M. Iguchi *et al.*, *Journal of Materials Science*, 2000, **35**, 261.
- [8] TAPPI Standards: Regulations and Style Guidelines, Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial W 13021.
- [9] H. Fukuzumi *et al.*, *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 162.
- [10] H. Yano *et al.*, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 153.
- [11] S. Montanari *et al.*, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1665.
- [12] A.G. Dumanli *et al.*, *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**, 646; T. Hiratani *et al.*, *Advanced Materials*, 2017, 1606083.
- [13] H. Fujisake *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 1657; Y. Zhou *et al.*, *Scientific Reports*, **3**, 1536.
- [14] A.G. Cunha *et al.*, *Cellulose*, 2014, **21**, 2773.
- [15] M. Fumagalli *et al.*, *Soft Matter*, 2013, **9**, 11309.

Cellulose Nanopaper: Properties and Perspectives

The renewed interest towards cellulose comes from the deeper knowledge that is nowadays available about its crystalline structure and its properties. Films of nanocrystalline cellulose are transparent and flexible and are named *nanopaper*. They could replace other plastic materials films in many applications.