

XXIII corso di Tecnologia per Tecnici Cartari  
edizione 2016/2017

# **La nanocellulosa**

***di Costacurta Ketty***



**Scuola Interregionale  
di tecnologia per tecnici Cartari**

---

Istituto Salesiano «San Zeno» - Via Don Minzoni, 50 - 37138 Verona  
[www.sanzeno.org](http://www.sanzeno.org) - [scuolacartaria@sanzeno.org](mailto:scuolacartaria@sanzeno.org)



# **INDICE**

## **1 - INTRODUZIONE**

## **2 - NANOTECNOLOGIE**

2.1 – Introduzione alle nanotecnologie

2.2 – Proprietà dei nanomateriali

2.3 - Nanomateriali in carta

## **3 - LA CELLULOSA**

3.1 – Struttura chimica della cellulosa

3.2 – Struttura gerarchica e morfologica delle fibre

## **4 - LA NANOCELLULOSA**

4.1 – Le differenti tipologie di nanocellulosa

4.1.1 – Nanocellulosa Cristallina (NCC)

4.1.2 – Nanocellulosa fibrillare (CNF)

4.1.3 – Nanocellulosa batterica (BNC)

## **5 - L'USO DELLA NANOCELLULOSA IN CARTA**

5.1 – Nanocellulosa in massa

5.2 – Nanocellulosa in superficie

5.3 – Nanocellulosa in stampa

## **6 - PARTE SPERIMENTALE**

6.1 – Sintesi della nanocellulosa cristallina

6.2 – Caratterizzazione della nanocellulosa

6.3 – Prove di laboratorio con la nanocellulosa cristallina

## **7 - CONCLUSIONI**

## **8 - BIBLIOGRAFIA**

## **RINGRAZIAMENTI**

# GLOSSARIO

|              |                                      |
|--------------|--------------------------------------|
| <b>BCN</b>   | Nanocellulosa Batterica              |
| <b>CNF</b>   | Nanocellulosa Fibrillare             |
| <b>IR</b>    | Infrarosso                           |
| <b>MCC</b>   | Microcellulosa cristallina           |
| <b>NC</b>    | Nanocellulosa                        |
| <b>NCC</b>   | Nanocellulosa Cristallina            |
| <b>TEMPO</b> | 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ossile |
| <b>TGA</b>   | Analisi Termogravimetria             |

# 1 - INTRODUZIONE

La cellulosa è utilizzata dall'uomo da migliaia di anni e il continuo studio della sua struttura e delle sue caratteristiche chimico-fisiche ha aperto la strada all'utilizzo in un sempre più ampio spettro di applicazioni. Negli ultimi anni il crescente interesse nel mondo dei nanomateriali, dovuto alle loro proprietà uniche non ancora completamente comprese e investigate, ha portato ad una ricerca sempre più intensiva nell'area delle nanocellulose.

Nel 1950 il professore Ranby Bengt pubblicò i primi lavori sperimentali inerenti alla produzione di sospensioni colloidali di cellulosa ottenute mediante degradazione con acido solforico di polpa di cellulosa. Questo studio, assieme ad altri lavori successivi, portò alla scoperta di un nuovo nanomateriale denominato cellulosa nanocristallina. Le straordinarie proprietà meccaniche, la rinnovabilità e la sostenibilità di tale materiale hanno attirato l'interesse della comunità scientifica e di molte realtà aziendali, fra le quali le industrie alimentari, cosmetiche, farmaceutiche, delle vernici, dello sviluppo di nuovi materiali e dei prodotti per l'igiene personale.

Anche Favini ha deciso di approfondire le sue conoscenze riguardo la nanocellulosa. Per l'industria cartaria questo nanomateriale potrebbe possedere infatti potenzialità inaspettate, confermate in letteratura da molti lavori di caratterizzazione e vari tipi applicazione della nanocellulosa.

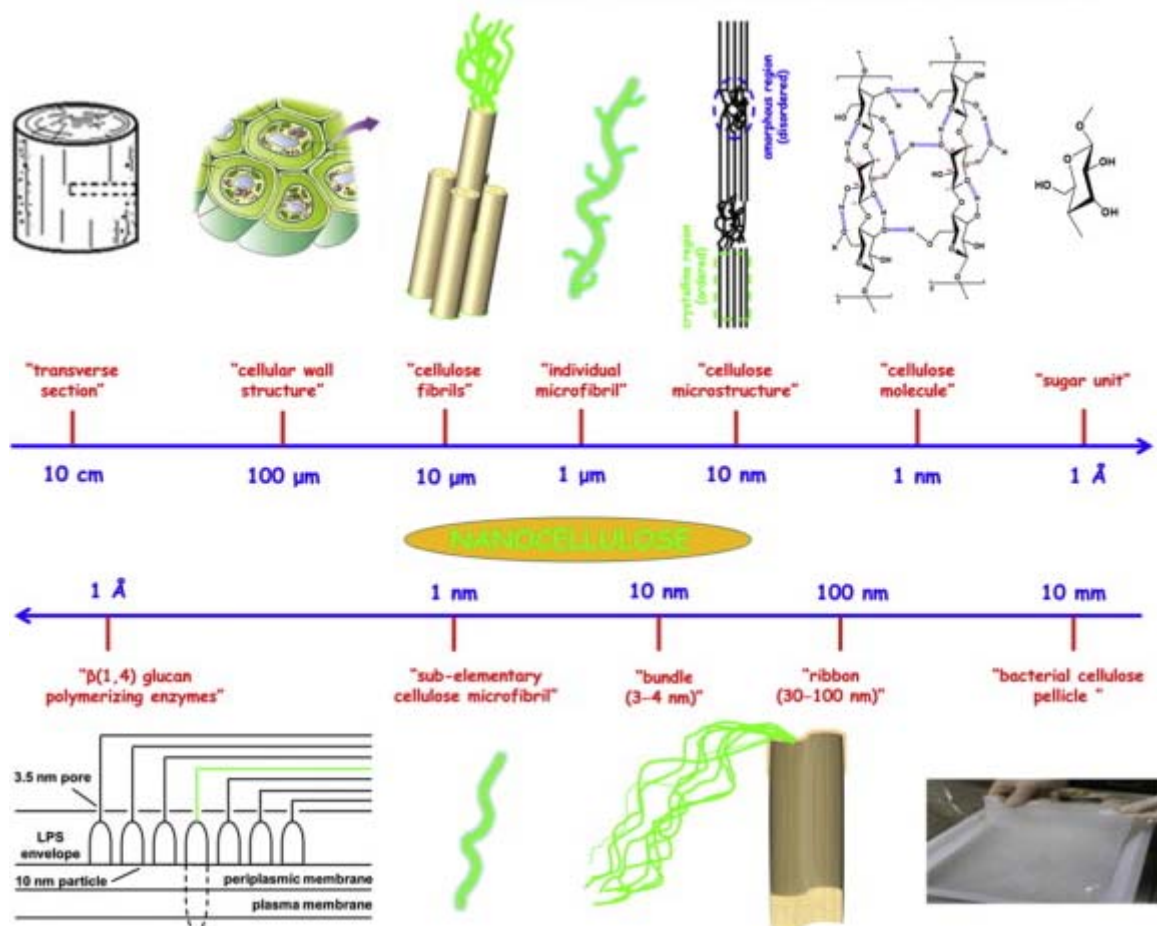
Questo elaborato ha l'obiettivo di svolgere un'indagine preliminare ed esplorativa, sulla morfologia e sulle diverse proprietà dei vari tipi di nanocellulosa attualmente conosciuti, al fine di comprendere le potenziali vie di sviluppo in ambito cartario.

## 2 - NANOTECNOLOGIE

### 2.1-INTRODUZIONE ALLE NANOTECNOLOGIE

Il termine “nanotecnologie” sta acquistando sempre maggiore popolarità: esso è, infatti, impiegato per descrivere una varietà di campi di ricerca e sviluppo, spesso di carattere interdisciplinare, entro i quali ci si confronta con strutture aventi dimensioni caratteristiche inferiori a 100 nm. Si può dire che riguarda lo studio e la manipolazione di “oggetti piccoli”, con dimensioni comprese grossolanamente tra 0.1 e 100 nm. La scala spaziale caratteristica delle nanotecnologie è il nanometro, ossia un milionesimo di millimetro, tre ordini di grandezza inferiore rispetto al micron (Fig. 1).

Per dare un’idea si consideri che 1nm ( $= 10^{-9}$  m) è confrontabile con la larghezza del DNA (circa 2.5 nm) ed è la lunghezza di una catena lineare costituita da 6 atomi di carbonio.



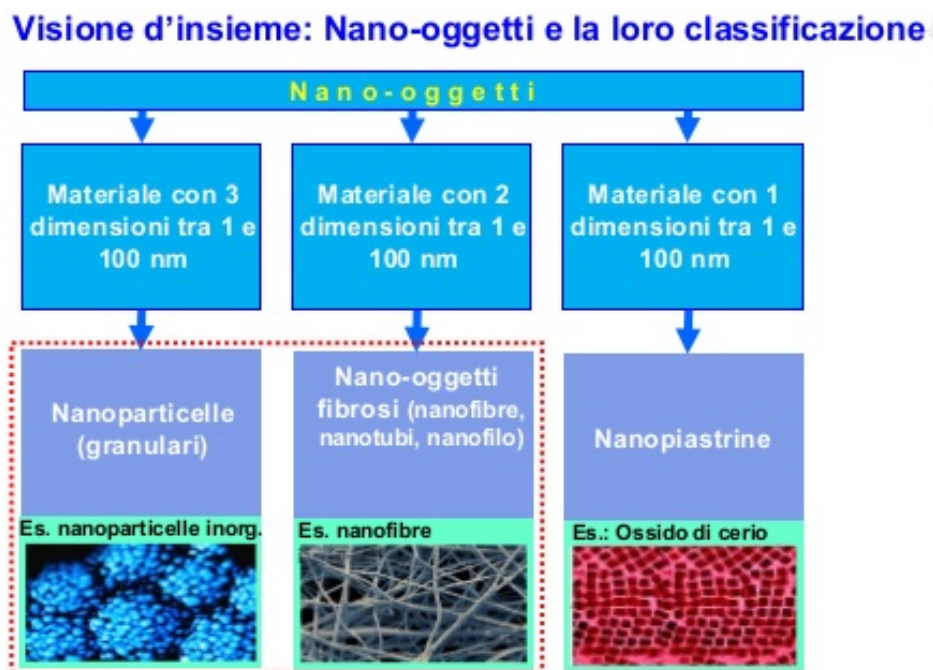
**Fig. 1** Scala dimensionale riferita a diversi materiali

Fonte: Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect (NingLin AlainDufresne) 2014

Il “nanomondo” è popolato da oggetti come atomi, molecole e macchine molecolari che possono opportunamente essere assemblati in nanostrutture: gli obiettivi principali delle nanotecnologie sono perciò realizzare, studiare e sfruttare le nanostrutture. L’intuizione che si potesse giungere a manipolare e posizionare addirittura singoli atomi e molecole in questa “nanoscala” risale storicamente al fisico teorico Richard Feynman, quando, nel 1959, espose una famosa relazione dal titolo “There’s Plenty of Room at the Bottom” (ovvero “C’è abbondanza di spazio là sotto”) al congresso annuale dell’American Physical Society. In quell’occasione affermò che “i principi della fisica non sono contro la possibilità di manipolare le cose, un atomo alla volta”. Tuttavia è solo negli anni ’80 che si registra il vero impulso alle nanotecnologie con l’invenzione del primo microscopio a effetto tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscope) da parte di Binnig e Rohrer mediante il quale la risoluzione arrivò alla scala atomica.

## 2.2-PROPRIETÀ DEI NANOMATERIALI

Quello dei nanomateriali è un campo che applica un approccio basato sulla scienza dei materiali alla nanotecnologia. Studia materiali con caratteristiche morfologiche sulla nanoscala e specialmente quelli che hanno speciali proprietà derivanti dalle dimensioni nanometriche.



**Fig. 2** Tipologie di nano-oggetti a seconda delle dimensioni  
Fonte: Lavorare in maniera sicura con i nanomateriali di Swiss Nano-cube

Il 18 ottobre 2011, la Commissione europea ha adottato la seguente definizione di un nanomateriale:

*«Un materiale naturale, casuale o prodotto contenente particelle, in uno stato slegato o come aggregato o come agglomerato e dove, per il 50% o più delle particelle nella distribuzione delle grandezze numeriche, una o più dimensioni esterne sono nell'intervallo di grandezza 1nm – 100nm. In casi specifici e dove giustificato da preoccupazioni per l'ambiente, la salute, la sicurezza o la competitività la soglia di distribuzione delle grandezze numeriche del 50% può essere sostituita da una soglia tra l'1 e il 50%.»*

Nel precedente paragrafo si è accennato a come le piccole dimensioni dei nanomateriali possano influire sulle loro proprietà finali. Questa variazione è l'effetto di due meccanismi principali, che vanno sotto il nome di effetti da dimensione quantistica.

Il primo meccanismo è legato alle proprietà dei singoli nanocristalli, dove i livelli energetici risultano quantizzati come per gli elettroni dei singoli atomi e non continui, come invece avviene nel materiale in bulk. A questo fenomeno è stato attribuito il nome di “*quantum confinement*” e conseguentemente i nanocristalli, in cui tutte e tre le dimensioni sono nel campo dei nanometri, sono spesso indicati come “*quantum dots*”, sistemi zero (o quasi-zero) dimensionali o particelle quantizzate (o Q-particelle) (Fig.2).

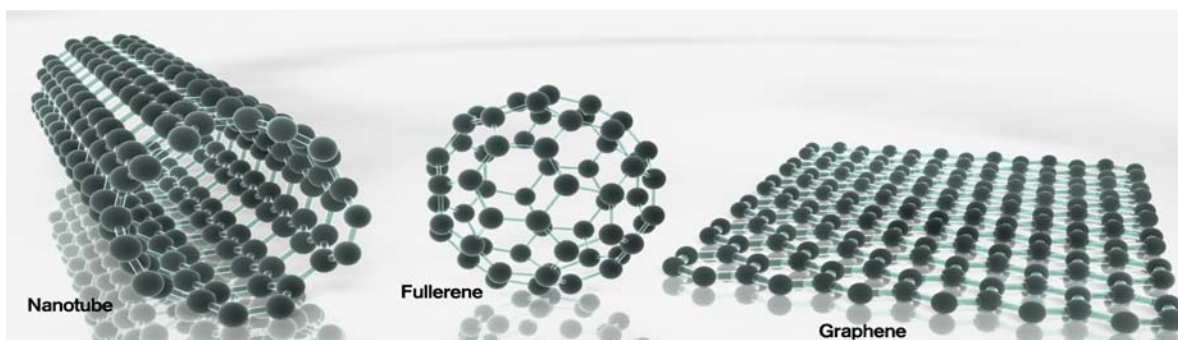
Per quanto riguarda il secondo meccanismo, bisogna osservare che le tipologie di atomi che costituiscono la struttura di un solido sono essenzialmente due: atomi interni ed atomi di superficie. La quasi totalità delle proprietà di un corpo solido dipende dalla natura degli atomi presenti nella frazione più popolata.

La quantità di atomi di superficie presenti in un solido massivo, anche se micrometrico o lievemente sub-micrometrico, è assolutamente trascurabile rispetto agli atomi interni ed il suo comportamento risulterà pertanto dettato esclusivamente da quello di un sistema collettivo di atomi interni.

Tuttavia, quando la dimensione del corpo scende sotto il limite dei cento nanometri, la percentuale di atomi di superficie rispetto al numero totale di atomi diviene via via più significativa, fino a predominare su quella degli atomi interni quando la dimensione è quasi prossima al nanometro (Fig.3).

In questa situazione, il comportamento del materiale dipenderà perciò totalmente da quello degli atomi di superficie.



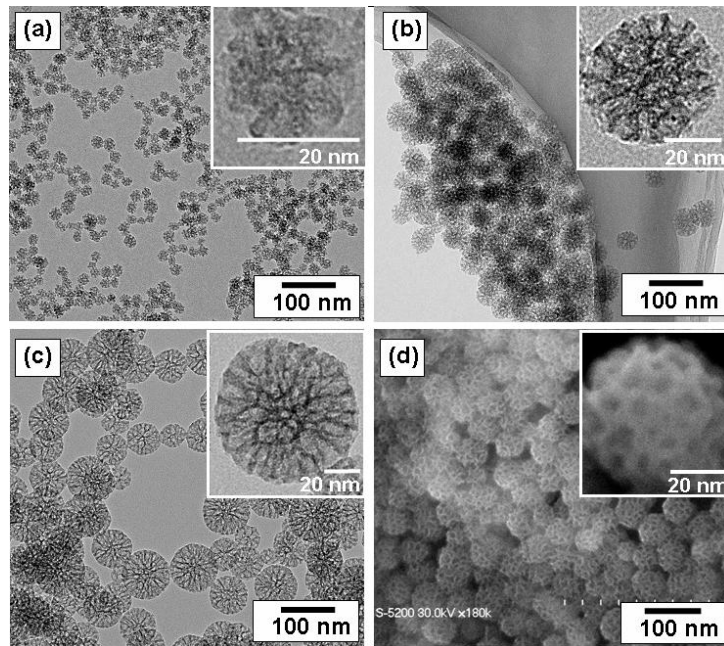


**Fig. 3** Esempi di strutture di nanomateriali  
Fonte: 3DCiencia.com

Quindi, quando le dimensioni del solido divengono veramente piccole le proprietà del materiale cambiano, in quanto mutano in quelle proprie di una collettività di atomi di superficie. Le proprietà degli atomi di superficie sono profondamente diverse da quelle degli atomi interni per ragioni principalmente legate all'insaturazione del loro numero di coordinazione. Solo gli atomi interni sono coordinativamente saturi, in quanto circondati dal massimo numero possibile di atomi mentre, gli atomi di superficie, a seconda che si trovino su un piano basale, su uno spigolo o in un vertice del cristallo risulteranno circondati da un numero di atomi che risulta rispettivamente poco o molto inferiore al numero di coordinazione degli atomi interni. Essere coordinativamente insaturo non comporta esclusivamente una maggiore reattività chimica, ma significa anche avere proprietà chimico-fisiche totalmente diverse. Il fatto di essere 'affacciati' all'esterno dell'edificio cristallino comporta per gli atomi una maggiore libertà vibrazionale da cui nuovi valori delle funzioni termodinamiche (energia interna, entropia, energia libera, ecc.) e nuove caratteristiche fisiche (polarizzabilità elettrica, capacità termica, conducibilità termica, ecc.).

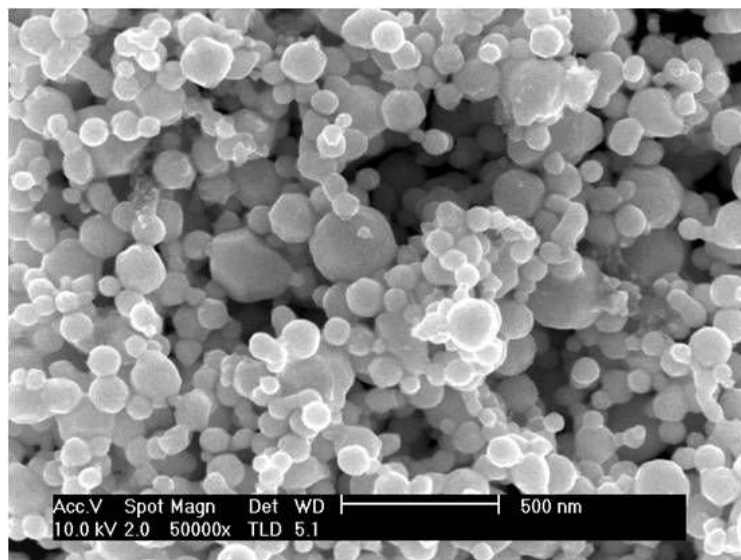
## 2.3- NANOMATERIALI IN CARTA

Nel mondo della carta i nanomateriali sono già presenti ed ampiamente utilizzati. Molte sono le sostanze colloidali che vengono impiegate nella produzione della carta costituite da particelle che spaziano in un range che va da qualche decina fino ad un massimo di un centinaio di nm. Nell'ambito dei leganti di patinatura, ad esempio, è presente sul mercato un prodotto sviluppato da un importante produttore di prodotti chimici per l'industria cartaria che contiene nanoparticelle con un diametro nominale inferiore ai 90nm. Nell'ambito della ritenzione e del drenaggio si trova poi la silice colloidale, le cui particelle possono avere un diametro tra i 3 ed i 150 nanometri (Fig.4).



**Fig. 4** Immagini al microscopio elettronico TEM di particelle di silice con diametro esterno medio: (a) 20nm, (b) 45nm, e (c) 80nm. Immagine (d) dal microscopio elettronico SEM corrispondente a (b). Fonte: Wikipedia

Un altro materiale largamente utilizzato nel mondo della carta è l'argento sotto forma di nanoparticelle (Fig.5), le cui dimensioni possono variare in un intervallo tra i 20 e i 200 nm. Viene impiegato come antimicrobico nelle banconote, nella carta da parati e nei filtri a base carta di automobili, umidificatori, condizionatori d'aria e aspirapolvere.

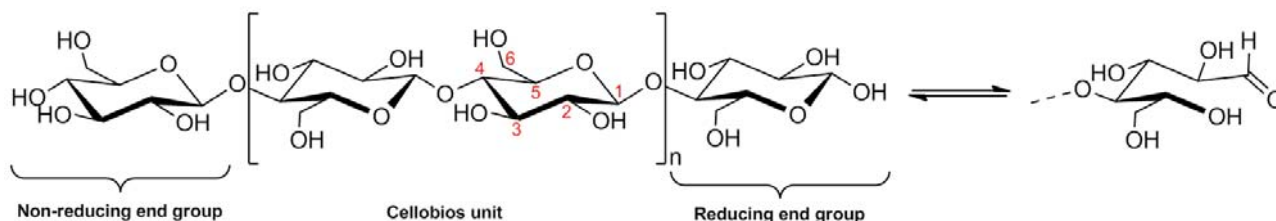


**Fig. 5** Immagine di nanoparticelle di argento  
Fonte: Azienda Nano Technology Inc, Sud Corea

## 3 - LA CELLULOSA

### 3.1 STRUTTURA CHIMICA DELLA CELLULOSA

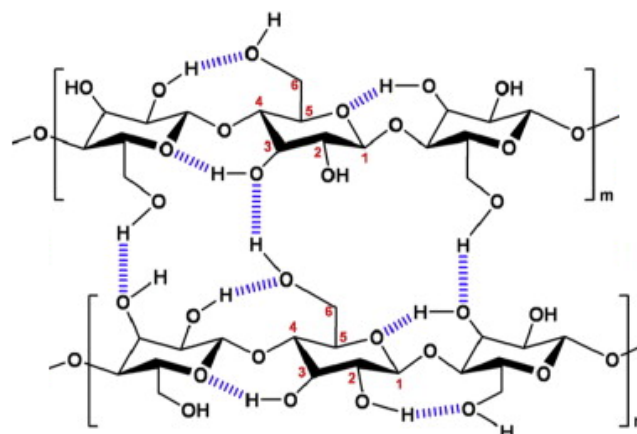
La cellulosa è il più abbondante polimero naturale al mondo ed è un materiale resistente, riciclabile, bio-compatibile e atossico. È la materia prima rinnovabile per eccellenza; metà della biomassa prodotta dagli organismi fotosintetici come piante, alghe e alcuni batteri è costituita da cellulosa e svolge un ruolo fondamentale nel loro sostegno. Si tratta di una risorsa presente su tutto il globo, disponibile in grandi quantità e in continua rigenerazione. È un omopolimero esistente sotto forma di lunghe catene ad alto peso molecolare, costituite dalla ripetizione di anelli D-glucopiranosici (molecole di glucosio) legati tra loro mediante legame glicosidico  $\beta$ -1,4. Ogni catena è caratterizzata dalla presenza di un'estremità non riducente (in cui il carbonio C4 lega un gruppo idrossilico) e un'estremità riducente (dove C1 lega un gruppo aldeidico, con l'apertura dell'anello glucopiranosico) (Fig.6). Il numero di unità ripetitive che compongono la catena può arrivare fino a 30000. Talvolta si considera come unità costitutiva del polimero il cellobiosio ovvero due anelli glucopiranosici. Gli anelli glucopiranosici adottano una conformazione a sedia e sono ruotati di  $180^\circ$  uno rispetto all'altro.



**Fig. 6** Struttura della catena elementare di cellulosa

Fonte: Crystalline Nanocellulose -Preparation, Modification, and Properties

La presenza dei gruppi idrossilici, oltre a fornire delle caratteristiche idrofiliche al polimero, sono responsabili della formazione di un complesso network di legami idrogeno intra e inter-molecolari che stabilizzano la singola catena e fanno sì che più catene si aggregino dando origine ai sistemi cristallini (Fig. 7).

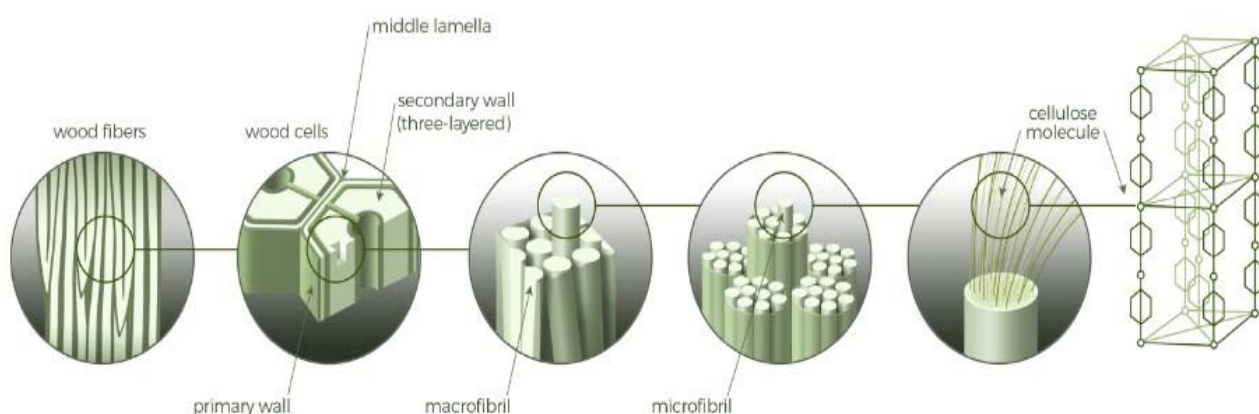


**Fig. 7** Legami ad idrogeno intra ed inter molecolari nelle catene di cellulosa

Fonte: Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect (NingLin AlainDufresne) 2014

### 3.2 STRUTTURA GERARCHICA E MORFOLOGICA DELLE FIBRE

In natura la cellulosa non esiste come singola molecola ma piuttosto sotto forma di fibre risultanti dall'organizzazione gerarchica di più catene cellulosiche che sono il risultato del processo di biosintesi della cellulosa. Il meccanismo non è ancora del tutto chiaro, diversi studi descrivono la formazione delle catene come il risultato di due processi di polimerizzazione e cristallizzazione che sono svolti da complessi enzimatici presenti nella parete cellulare delle cellule vegetali. Tipicamente nelle piante dalle 30 alle 100 catene di cellulosa si aggregano fino a formare un'unità più grande chiamata fibrilla elementare o proto fibrilla, la quale, a sua volta, si impacca con altre fibrille elementari per formare le microfibrille. Queste ultime unendosi, formano le fibre vere e proprie che costituiscono la struttura portante delle pareti cellulari vegetali (Fig. 8). Tali aggregazioni sono sempre dovute a forze di Van der Waals e a legami idrogeno intra ed inter-molecolari.

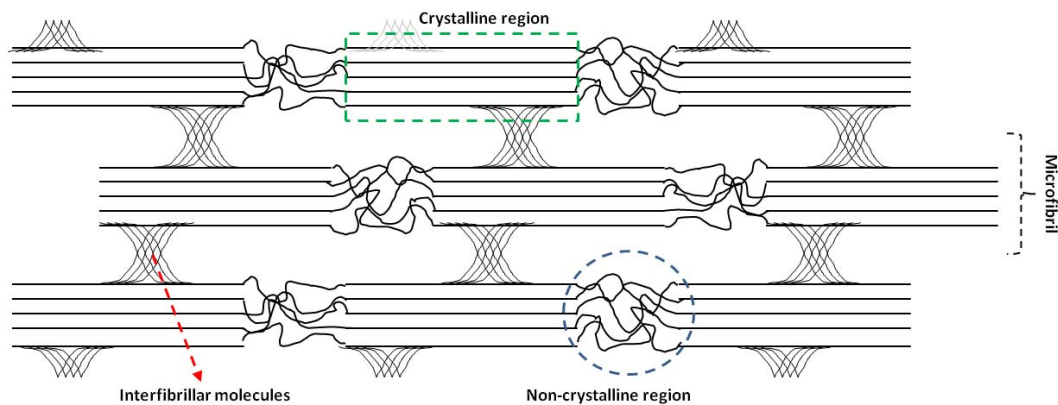


**Fig. 8** Aggregazione delle catene di cellulosa elementari

Fonte: Pagina web di CelluForce



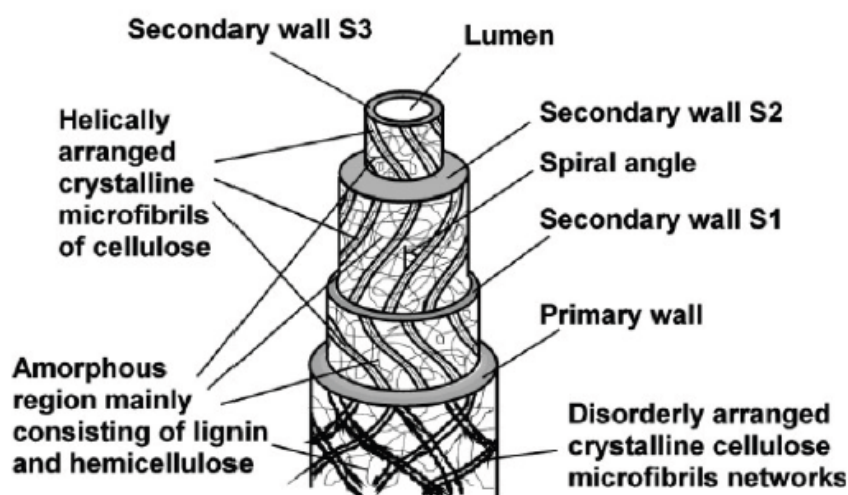
Le microfibrille hanno tipicamente un diametro di circa 10-30 nm e sono loro a fornire la resistenza meccanica alla fibra. Le fibrille elementari, di cui sono composte, presentano delle regioni cristalline che sono strutture ordinate che vengono chiamate cristalliti elementari. La coesione interna tra i cristalliti è ottenuta attraverso le molecole stesse del polimero di cellulosa che si estendono formando delle interconnessioni con le regioni non cristalline e meno ordinate (Fig. 9).



**Fig. 9** Strutture dei cristalliti di cellulosa

Fonte: Crystalline Nanocellulose -Preparation, Modification, and Properties

Le fibre naturali sono cave e sono tenute insieme da una matrice di lignina ed emicellulosa. La parete cellulare in una fibra non è una membrana omogenea, ogni fibra ha infatti una struttura stratificata complessa costituita da una sottile parete primaria, che rappresenta il primo strato depositato durante la crescita cellulare, che circonda una parete secondaria costituita da tre strati (Fig. 10). Lo spessore dello strato centrale determina le proprietà meccaniche della fibra.



**Fig. 10** Struttura di una fibra di cellulosa

Fonte: Crystalline Nanocellulose -Preparation, Modification, and Properties

La fase amorfa in una parete cellulare è molto complessa e consiste di emicellulosa, lignina, e in alcuni casi pectina. Le catene di emicellulosa fungono da matrice cementante fra le microfibrille di cellulosa attraverso forti legami a idrogeno. Questi legami formano una rete di cellulosa-emicellulosa che si pensa poter essere il principale componente strutturale della fibra. La lignina invece agisce come agente rinforzante, aumentando la rigidità del sistema composito cellulosa / emicellulosa.

## **4 - LA NANOCELLULOSA**

La ricerca intensiva nell'area delle nanocellulose ha portato ad una moltitudine di articoli scientifici e a diverse richieste di deposizione di brevetto e ciò permette di capire come si stiano aprendo nuove frontiere nell'utilizzo di questo nanomateriale.

Per fare qualche esempio, ci sono grandi aziende di cellulosa e carta che hanno già ottenuto brevetti sull'utilizzo della nanocellulosa. UPM e Stora Enso hanno aggiunto nanocellulosa e ritentivi alla polpa di cellulosa prodotta (Laine et al., 2010; Axrup et al. 2012; Kosonen et al. 2013) e uno di questi brevetti è stato approvato (Laine et al., 2013). Altro esempio: Innventia (Ankerfors et al., 2009) ha presentato una domanda di brevetto, concessa nel 2012, sull'uso di nanocellulosa e amido cationico come trattamento superficiale della carta; questa invenzione è stata studiata per risolvere i problemi di spolvero durante la fase di stampa. Un ulteriore esempio è Nippon Paper che ha presentato un brevetto sulla nanocellulosa funzionalizzata allo scopo di ridurre la permeabilità all'aria (Miyawaki et al., 2009). La nanocellulosa così preparata è stata poi proposta come agente barrierante utilizzabile sia senza additivi (Kasai, Kondo 2007, Kumamoto et al. 2009) che in combinazione con polimeri (Heiskanen et al., 2011; Sandström et al. 2011) ad es. Etilenvinil Alcol (EVOH) o Polivinil Alcol (PVA). Questa brevissima panoramica sui brevetti fa comprendere il sempre maggior interesse commerciale per l'utilizzo della nanocellulosa nella produzione della carta.

La produzione su larga scala è nata recentemente anche grazie alle applicazioni sopra citate che hanno dato esiti positivi. Il primo impianto pilota al mondo ad aver dato il via alla produzione di nanocellulosa è stato quello di Innventia in Svezia nel 2011, che era in grado di produrre fino a 100 Kg/giorno di nanocellulosa fibrillare (CNF).

Da quel momento in poi furono avviati altri impianti e migliorati o ampliati quelli esistenti; TAPPI Nano Division nel dicembre 2015 ha riportato due elenchi di produttori di nanocellulosa cristallina (NCC) e CNF conosciuti ed operanti sul mercato:

**CELLULOSE NANOCRYSTALS (CNC) CAPACITY  
CURRENT AND ANNOUNCED 2015  
(kg per day)**

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| CelluForce, Canada               | 1,000 |
| American Process, U.S.           | 500   |
| Holmen (Melodea), Sweden *       | 100   |
| Alberta Innovates, Canada        | 20    |
| US Forest Products Lab           | 10    |
| Blue Goose Biorefineries, Canada | 10    |
| India Council for Ag. Research   | 10    |
| FPIInnovations, Canada           | 3     |
| Melodea, Israel                  | Pilot |

\*2016

**CELLULOSE NANOFIBRILS (CNF) CAPACITY  
CURRENT AND ANNOUNCED 2015  
(kg per day)**

|                                        |                |
|----------------------------------------|----------------|
| Paperlogic                             | 2,000          |
| University of Maine                    | 1,000          |
| Borregaard, Norway                     | 500            |
| American Process                       | 500            |
| Nippon Paper, Japan                    | 150            |
| Innventia, Sweden                      | 100            |
| CTP/FCBA, France                       | 100            |
| Oji Paper, Japan                       | 100            |
| Stora Enso, Finland                    | Pre-commercial |
| UPM, Finland                           | Pre-commercial |
| FPIInnovations, Canada                 | Pilot          |
| Norske Skog                            | Pilot          |
| SAPPI, Netherlands                     | Pilot          |
| VTT                                    | Pilot          |
| Daicel, Japan                          | Lab            |
| Luleå University of Technology, Sweden | Lab            |
| US Forest Products Laboratory, USA     | Lab            |

**Tabella 1e 2** Elenchi di produttori di nanocellulosa cristallina e nanocellulosa fibrillare  
Fonte: Nanocellulose state of the industry december 2015 (Tappi Nano Division)

## 4.1 – LE DIFFERENTI TIPOLOGIE DI NANOCELLULOSA

Come per la cellulosa esistono diverse classificazioni a seconda della sua origine e lavorazione, così anche la nanocellulosa, oltre al tipo di origine, viene classificata in base al metodo di produzione e alle dimensioni finali. Le nanocellulose si dividono in tre tipologie: cellulosa nanocristallina, cellulosa nanofibrillare e nanocellulosa batterica.

La terminologia utilizzata per indicare questi materiali nella letteratura scientifica non è ancora stata codificata, di conseguenza spesso vengono usati sinonimi per indicare tipologie diverse di cellulosa creando confusione e una certa difficoltà nelle ricerche bibliografiche. Ad esempio il termine “microcrystalline cellulose” che indica in generale cellulosa con cristalli di dimensioni micrometriche ottenuta per raffinazione della polpa di legno, compare frequentemente in letteratura per indicare la NCC. Alcuni dei sinonimi ritrovati vengono riportati nella tabella sottostante.

| <b>Nanocrystalline cellulose (NCC)</b> | <b>Nanofibrillar cellulose (CNF)</b> |
|----------------------------------------|--------------------------------------|
| cellulose whiskers                     | microfibrillar cellulose             |
| cellulose nanowhiskers                 | cellulose nanofibrils                |
| cellulose microfibrils                 | cellulose microfibrils               |
| nanocrystal cellulose                  |                                      |
| microcrystalline cellulose             |                                      |

Di seguito vengono presentate le tre tipologie di nanocellulosa con le caratteristiche che le contraddistinguono.

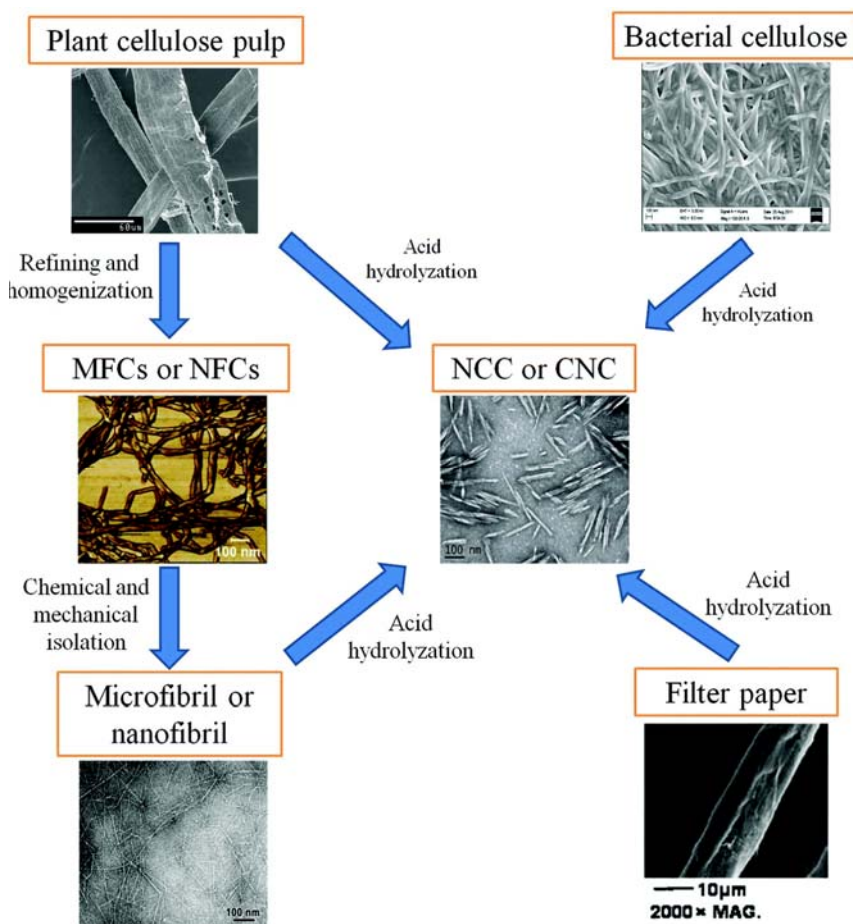
### 4.1.1 NANOCELLULOSA CRISTALLINA (NCC)

I nanocristalli di cellulosa (NCC) si presentano come dei sottili aghetti con dimensioni che variano dai 3 ai 5 nm di diametro e con lunghezze che arrivano fino ad un massimo di 500 nm; solitamente vengono ottenuti in sospensione acquosa o in altro solvente a seconda dell'utilizzo finale, ma in ogni caso in concentrazioni molto basse. La NCC può essere preparata a partire da una varietà infinita di fonti, come legno, cotone, sisal, canapa, cellulosa microcristallina, tunicata, cellulosa algale e cellulosa batterica (Fig. 11).

Le procedure tipiche attualmente impiegate per la produzione di NCC consistono nel sottoporre la cellulosa ad idrolisi con acido in condizioni rigorosamente controllate di



agitazione, di temperatura e di tempo. La natura dell'acido e il rapporto tra acido e fibre cellulosiche sono importanti parametri che influenzano la preparazione della NCC. Anche se l'impiego di acidi quali fosforico, bromidrico e nitrico ha portato ad ottimi risultati nella preparazione di nanoparticelle di cellulosa cristallina, sono l'acido solforico e quello cloridrico ad essere i più ampiamente utilizzati.



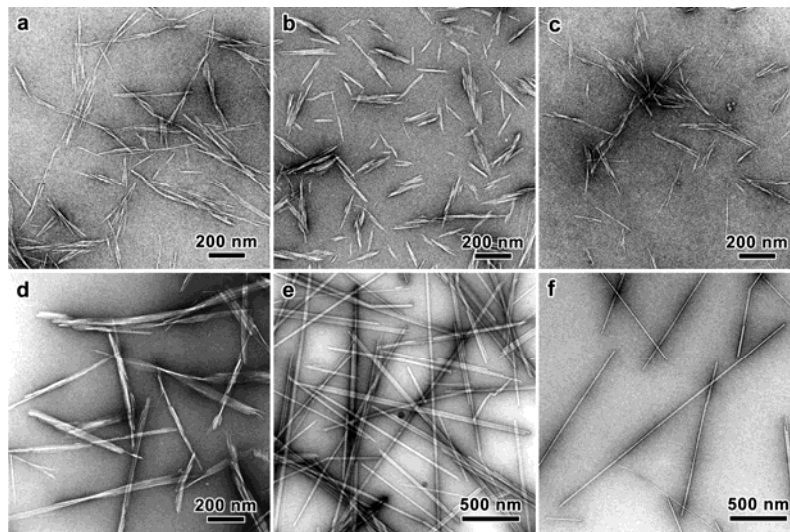
**Fig. 11** Fonti e metodi per ottenere la NCC

Fonte: Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites (Haoran Wei, Katia Rodriguez, Scott Rennecker and Peter J. Vikesland)

Oltre alla classica idrolisi acida ci sono anche altri metodi che permettono di isolare i domini cristallini da fibre cellulosiche come ad esempio l'utilizzo di un'idrolisi enzimatica o l'ossidazione con il 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ossile (conosciuto con l'acronimo TEMPO).

Le caratteristiche morfologiche vengono studiate mediante microscopia (TEM, AFM, E-SEM, ecc.) e grazie a queste analisi si è notato come i cristalli di NCC derivanti dalla tunicina e dalla cellulosa batterica sono di solito più grandi rispetto a quelli ottenuti da legno e cotone. Questo è spiegabile dal fatto che la tunicina e la cellulosa batterica sono altamente cristalline e presentano poche regioni amorfe e conseguentemente i nanocristalli risultano

più grandi. Di seguito, in figura 12, alcune immagini di NCC che sono state isolate da differenti fonti vegetali:

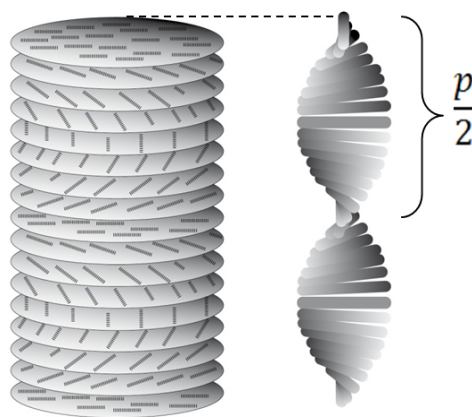


**Fig. 12** Foto al TEM di NCC di differenti fonti fibrose

Fonte: Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Cellulose Nanocrystals  
Madhu Kaushik<sup>1</sup>, Carole Fraschini<sup>2</sup>, Grégory Chauve<sup>2</sup>, Jean-Luc Putaux<sup>3, 4</sup> and Audrey Moores<sup>1</sup>

I cristalli di NCC, come evidenziato dalle foto, sono privi di ripiegature nelle loro catene; essi contengono infatti solo un piccolo numero di difetti e ciò impartisce loro delle eccezionali proprietà meccaniche. Fra queste l'elevata rigidità si è dimostrata essere superiore a quella della NCF; l'elevato carico di rottura e un valore del modulo di Young compreso tra i 100 e 160 GPa la rendono infatti paragonabile per resistenza a materiali quali il kevlar. In sospensioni acquose a bassa concentrazione le particelle di NCC sono orientate casualmente e formano una fase isotropica. Quando la concentrazione raggiunge un valore critico, in sospensione si forma una fase anisotropa nematica chirale o fase colesterica, tipica dei liquidi cristallini (Fig. 13).

La fase colesterica ha la proprietà di cambiare il piano di polarizzazione della luce e quando viene osservata con filtri polarizzatori mostra i caratteristici domini birifrangenti.



**Fig. 13** Rappresentazione schematica della fase nematica chirale,  $P$ =passo dell'elica chirale

Fonte: Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification, and Properties (Mikaela Börjesson and Gunnar Westman)

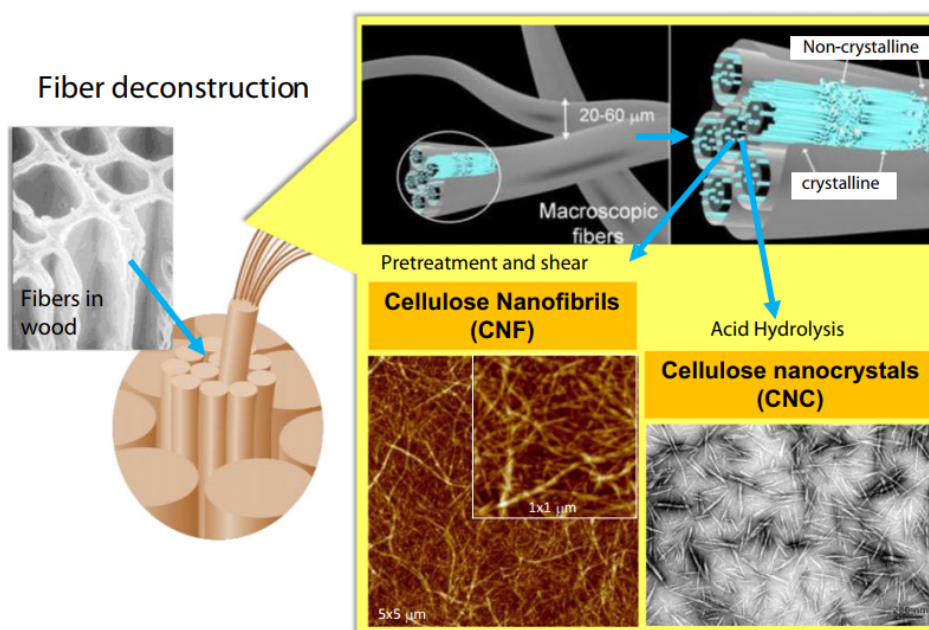
Ciò che rende interessanti dal punto di vista tecnologico queste fasi colesteriche è la possibilità di evaporare il solvente ed ottenere dei film solidi di NCC iridescenti che conservano la struttura della fase chirale e sono potenzialmente applicabili nel campo dei materiali decorativi o delle carte di sicurezza; le proprietà ottiche di tali materiali non possono infatti essere riprodotte per stampa o fotocopia.

#### 4.1.2 NANOCELLULOSA FIBRILLARE (CNF)

La cellulosa nanofibrillare (CNF) ha dimensioni che variano dai 4 ai 20 nm di diametro con lunghezze di qualche  $\mu\text{m}$  e viene normalmente estratta dal legno mediante un processo meccanico di disintegrazione. In un paio di lavori condotti nel 1983 sono stati descritti i primi metodi per la produzione di CNF partendo da fibre di legno in sospensione acquosa che sono stati fatti passare più volte attraverso uno strumento di omogeneizzazione ad alta pressione. In questo processo le fibre sono state aperte in modo da liberare le fibrille ma chiaramente il prodotto ottenuto è stato un miscuglio di fibrille con lunghezze che partivano dai 3/5 nm in su. Negli anni successivi diversi studi hanno cercato di trovare metodi meccanici alternativi per la produzione di fibrille fra i quali la microfluidificazione, la micromacinazione, la crio-frantumazione e procedimenti ad ultrasuoni. Molti altri metodi di pretrattamento meccanico sono poi stati indagati per ottenere una resa sempre maggiore nella fase meccanica di fibrillazione vera e propria.

L'interesse commerciale per questa tipologia di cellulosa è stato basso per molti anni a causa dell'elevata quantità di energia necessaria alla sua produzione, dai 12000 ai 65000 KWh/t sono stati riportati in diverse pubblicazioni (Eriksene nel 2008, Lindstrom nel 2007 e Spence nel 2011), ma di recente con studi di pretrattamento anche di tipo chimico o

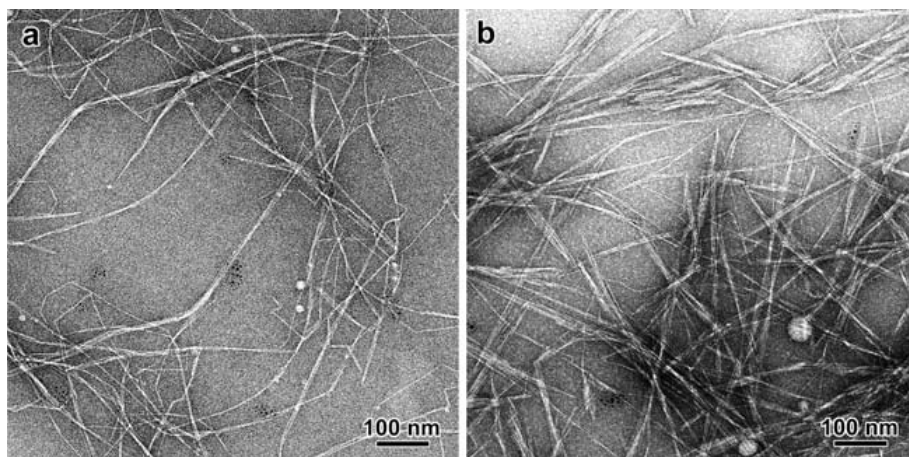
enzimatico si sono visti sviluppi molto interessanti. Alcuni studi hanno mostrato infatti che la combinazione di idrolisi ed eventuali funzionalizzazioni della superficie delle fibre con gruppi carbossilici o carbonilici permette poi, durante la fase meccanica, di impiegare una quantità di energia decisamente inferiore. Nel lavoro condotto da Klemm nel 2011, si riporta infatti un impiego energetico nell'ordine dei 500-1500 KWh/t. Questo ha permesso un più largo impiego a livello industriale di questa particolare tipologia di nanocellulosa.



**Fig. 14** Schema indicativo sulla differenza tra NCC(CNC) e CNF  
 Fonte: Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces  
 Carlos Salas, Tiina Nypelö, Carlos Rodriguez-Abreu

Contrariamente alla NCC, la cellulosa nanofibrillata ha nanoparticelle lunghe e flessibili che presentano sia parti amorfe sia parti cristalline (Fig. 14). A causa dell'elevato rapporto di proporzionalità (L/d), la CNF ha basse capacità di drenaggio dell'acqua. Questo accade perché le fibrille sono altamente intrecciate e creano un buon network in cui le molecole d'acqua rimangono quasi intrappolate e tale fenomeno si manifesta macroscopicamente con un aspetto simile ad un gel.

Le dimensioni di CNF variano in base al meccanismo di trattamento e pretrattamento applicato.



**Fig. 15** Immagine al TEM di cellulosa nanofibrillare

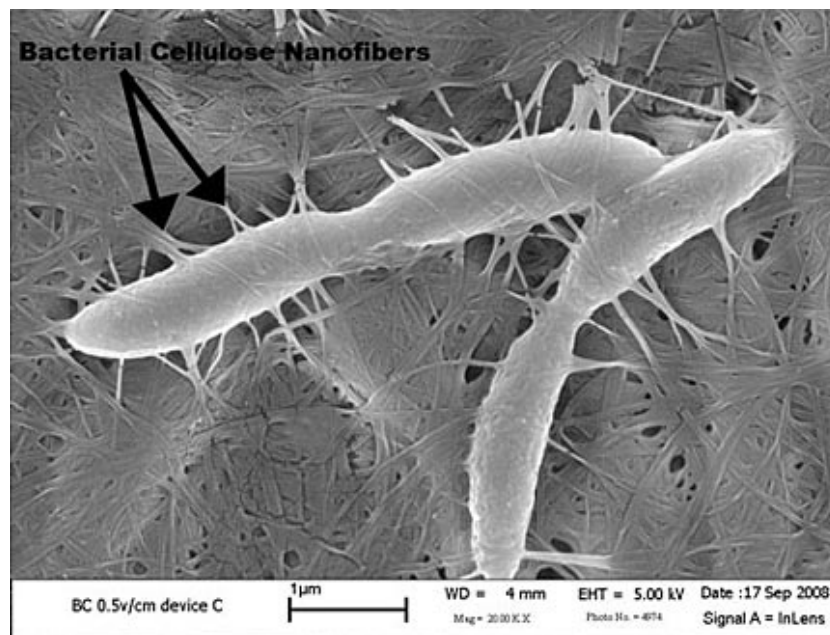
Fonte: Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization

Ad esempio, CNF non pretrattate ottenute con un miscelatore hanno mostrato un diametro uniforme di 15-20 nm, mentre con pretrattamento per mezzo dell'ossidazione TEMPO e poi con lo stesso trattamento meccanico, le nanofibrille presentavano diametri di circa 3-5 nm. Esistono differenti fonti di cellulosa naturale da cui partire per produrre CNF e fra questi si possono scegliere alcuni scarti di lavorazioni come ad esempio la paglia di grano, le carene di soia, le carote e la polpa di barbabietole. Questo permette, in linea teorica, di utilizzare scarti di altre lavorazioni industriali per produrre una materia prima preziosa. Fino ad oggi, tuttavia, la principale materia prima utilizzata per produrre CNF non può contenere lignina per non inficiare la qualità del prodotto finale. Con la cellulosa contenente lignina, infatti, il diametro della CNF prodotta è maggiore e perde perciò parte delle sue caratteristiche intrinseche, indipendentemente dall'origine della matrice utilizzata. Anche l'emicellulosa influenza negativamente la distribuzione del diametro CNF limitando l'interazione tra le nanofibre.

#### 4.1.3 NANOCELLULOSA BATTERICA (BNC)

Oltre che dal mondo vegetale la cellulosa può essere prodotta anche attraverso un nuovo processo che riduce al minimo l'impatto ambientale mediante l'impiego di biotecnologie applicate a dei microrganismi. Questo tipo di nanocellulosa batterica (BNC), nota anche come cellulosa batterica, cellulosa microbica o biocellulosa, viene sintetizzata da batteri appartenenti al genere *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* e *Sarcina*. Tra i tanti,

l'*Acetobacter xylinum* (*A. xylinum*) (Fig. 16) è stato riportato come il produttore più efficiente.



**Fig. 16** Immagine del batterio *Acetobacter xylinum* nella produzione di BNC  
Fonte: Production de cellulose bactérienne pure

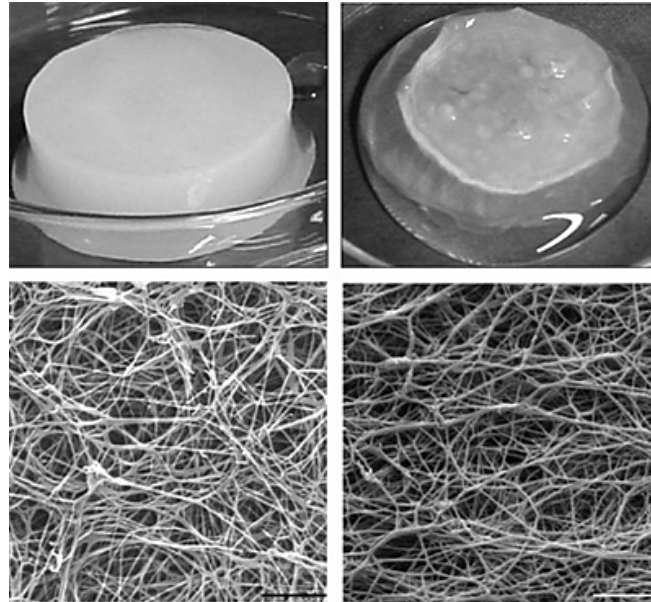
La produzione di BNC può essere effettuata sia in cultura in fase solida sia in cultura sommersa ed è proprio il metodo di produzione che va ad incidere sulla qualità e sulla quantità della cellulosa generata.

La BNC è esente da componenti vegetali indesiderati come l'emicellulosa, la lignina o la pectina, tuttavia essa non è completamente pura. La BNC contiene infatti alcune impurità quali i componenti del brodo di cultura e cellule batteriche stesse, di conseguenza si rende necessario anche per questo tipo di nanocellulosa l'applicazione di metodi di purificazione per eliminare queste impurità.

Macroscopicamente, la nanocellulosa batterica forma un fitto intreccio che crea una sorta di pellicola con la forma del recipiente nel quale i batteri vengono cresciuti. Se viene prodotta in un metodo di coltura statico, infatti, si presenta come un foglio di idrogel come mostrato in figura 17.

Microscopicamente la BNC si presenta invece come un'unica sofisticata rete 3D porosa, costituita da nanofibre di cellulosa con diametro che spazia dai 20 ai 100 nm e con una lunghezza media che si aggira intorno ai 100 µm.

La BNC dimostra anche altre proprietà fisiche uniche tra cui l'alta cristallinità (60-90%), l'alto grado di polimerizzazione (fino a 8000), l'alto contenuto di acqua al 99% e la possibilità di essere modellata.



**Fig. 17** sopra un'immagine macro di come si presenta la cellulosa batterica; sotto foto al SEM della morfologia della cellulosa batterica che mostra il network 3D delle fibrille;

Fonte: Paper "Over the wire" customized news for TAPPI members around the world. April 11, 2013

La nanocellulosa batterica, rispetto alle altre due tipologie di nanocellulosa, sta riscuotendo un grande successo in campo medico poiché presenta una buona biocompatibilità.

Grazie a queste caratteristiche e alle proprietà meccaniche uniche, si è potuto osservare una positiva compatibilità con i tessuti molli umani e ciò ha consentito alla BNC di essere inserita in medicina come materiale di sostegno per la rigenerazione di un'ampia varietà di tessuti come ad esempio la pelle dei grandi ustionati.



## 5. L'USO DELLA NANOCELLULOSA IN CARTA

Vi è un crescente interesse per la nanocellulosa nel mondo cartario che può essere spiegato tenendo in considerazione i vantaggi dovuti alle sue caratteristiche meccaniche, all'elevata disponibilità della materia prima, al fatto di essere un materiale rinnovabile, all'alta resistenza meccanica, alla grande superficie specifica dovuta all'elevato rapporto lunghezza/diametro, alle proprietà barrieranti nei confronti dell'aria, alla grande stabilità strutturale, alla biodegradabilità e alla biocompatibilità.

Nei lavori presi in considerazione, soprattutto quelli in ambito cartario, la nanocellulosa è stata impiegata in forma fibrillare (NCF) e cristallina (NCC). A volte, i due termini sono usati come sinonimi, pur essendo i due materiali perfettamente identificabili e ben differenziati. Per questo motivo, nel capitolo verrà utilizzato l'acronimo NC per indicare la nanocellulosa in generale.

### 5.1 NANOCELLULOSA IN MASSA

Quando si vuole impiegare la NC nel processo di produzione della carta, si hanno diversi modi per farlo: si può aggiungere all'impasto con o senza agenti ritentivi, si può premiscelarla durante la preparazione di una sostanza inorganica da aggiungere in carta, come potrebbe essere uno slurry di carbonato, oppure in una tina di preparazione delle fibre.

È quindi possibile introdurre la NC in diverse fasi a seconda dell'effetto che si vuole ottenere durante il processo: si può mantenerla abbastanza libera dalla coesione con le altre fibre inserendola più a valle del circuito, verso la cassa d'afflusso, oppure lavorare a monte facendo sì che mediante additivi si fissi il più possibile sulla fibra.

Avendo una buona superficie specifica e un elevato numero di ossidrili disponibili, l'affinità con l'acqua della NC è estremamente elevata. Pur non essendo solubile in acqua, la NC si dispone attorno alle fibre di cellulosa formando una sorta di gel di NC che impartisce all'impasto un aumento apparente di viscosità. Per questo motivo dopo l'aggiunta della NC la viscosità dell'impasto tende ad aumentare. Si è osservato che l'aggiunta dell'1% di NC all'impasto cellulosico influenza le proprietà di drenaggio sulla tavola piana, creando problemi durante la fase di asciugatura della carta.

In un lavoro di Taipale del 2010, si descrive come un appropriato ritentivo cationico permetta di mantenere tollerabile l'aumento del tempo di drenaggio dell'acqua e come questo vari in funzione al dosaggio di NC. Con un'aggiunta di circa il 3% di CN si è visto raddoppiare il tempo di drenaggio e l'unico modo per gestire questa problematica è stato appunto l'impiego di buoni agenti di ritenzione.

Un esempio della fattibilità di impiego della NC è descritto da Petroudy nel 2013 che ha usato della NC di bagassa; ha mescolato la NC all'impasto lasciando in agitazione per 20 minuti, poi ha aggiunto della poliacrilammide e, attesi altri 20 minuti, ha processato l'impasto con una combinazione dell'1% di NC e un 0,1% di poliacrilammide, notando un incremento del 30% dell'indice di tensione senza aver avuto spostamenti della linea dell'acqua in tavola piana.

Una volta risolta la problematica del drenaggio si possono comunque trovare delle difficoltà nella zona delle presse a umido; alcuni studi hanno infatti evidenziato la necessità di aumentare la pressione dei nip per togliere la stessa quantità di acqua rispetto alla sola cellulosa.

Altri studi hanno dimostrato che la scelta di una buona qualità di NC e un giusto dosaggio di cariche può portare ad ottenere elevate prestazioni delle caratteristiche meccaniche della carta senza avere ripercussioni nella zona presse nel caso di basse grammature. Aumentando le grammature, invece, emergono delle problematiche che però possono essere gestite aumentando il vuoto nelle cassette aspiranti oltre ad aumentare la pressione dei nip.

Una volta settati tutti i parametri e prodotta una carta con NC possiamo osservare quali sono le caratteristiche che vengono modificate. La prima fra tutte è la permeabilità all'aria; in molti studi infatti si è riscontrata infatti una notevole chiusura del foglio. Taipale in un lavoro del 2010 ha descritto come la permeabilità Bendtsen della carta, aggiungendo la NC, passava da 1450 mL/min. a 450 mL/min con un'aggiunta di NC dallo 0% al 30%. Un'indagine più particolare ed interessante condotta da Eriksen, in un lavoro del 2008, ha determinato come la permeabilità all'aria, analizzando carte con un contenuto del 4% di NC (prodotte con tecniche diverse), diminuiva proporzionalmente in base al consumo specifico di energia usata per generare le NC. Questo indica come il grado di fibrillazione di una NC sia importante.

Si è notato inoltre che in carte con un alto contenuto di cariche e di fini, aggiungendo della NC, si migliora considerevolmente la ritenzione degli stessi e conseguentemente la chiusura del foglio. La spiegazione è dovuta al fatto che il network costruito dalla NC permette di diminuire le dimensioni degli interstizi tra le fibre e conseguentemente trattenere molto più materiale sul foglio di carta.

La resistenza alla trazione della carta dipende da diversi fattori quali: le caratteristiche intrinseche delle fibre come lunghezza e robustezza, la distribuzione e l'orientamento delle fibre e il numero delle aree di legame tra le fibre. Per aumentare queste forze, ad oggi, vengono sostanzialmente impiegati tre metodi: la raffinazione, l'aggiunta di additivi chimici e la diminuzione della percentuale di ceneri. L'aumento della resistenza alla trazione, descritto in diversi studi recenti, può essere dato anche con l'aggiunta di NC. Questo può essere spiegato con gli stessi meccanismi della raffinazione e dell'aggiunta di prodotti chimici in quanto, grazie alle sue dimensioni, essa può agire da filler ponendosi negli spazi lasciati liberi dall'incrocio delle fibre favorendo così l'aumento dell'area di contatto, la

vicinanza tra le fibre e la presenza di molteplici gruppi ossidrilici che creano legami secondari. La NC genera così un network tra le fibre più grandi il che contribuisce a incrementare la capacità di resistenza della carta.

Il livello di miglioramento di questa caratteristica risulta differente al variare dell'impasto e del grado di raffinazione. Se paragoniamo due impasti, uno al 100% di fibra lunga e uno al 100% di fibra corta, entrambi additivati di una uguale percentuale di NC, possiamo notare che l'incremento delle caratteristiche meccaniche rispetto agli impasti non trattati è minore per la fibra lunga rispetto alla fibra corta, a conferma che le fibre lunghe generano già di per sé carta più resistente. Tenendo poi sempre i due impasti a confronto, si nota come, all'aumentare del grado di raffinazione, nell'impasto contenente fibre lunghe i miglioramenti di resistenza siano abbastanza blandi, nell'ordine del 5-10% mentre, per l'impasto a fibra corta, si siano ottenuti incrementi con valori sbalorditivi, circa del 30% già con bassi livelli di raffinazione.

Le migliori performance, utilizzando la NC, si possono dunque avere con carta prodotta a partire da cellulosa termomeccanica, da macero e con carte aventi un alto contenuto di ceneri. Il vantaggio in questo caso è che la NC offre la possibilità di ridurre la raffinazione diminuendo la produzione di fini e lasciando quasi inalterata la struttura delle fibre che, in un'ottica di riciclo, permetterebbe di allungare il ciclo di vita della carta.

Anche le proprietà ottiche della carta vengono fortemente influenzate dall'aggiunta di nanocellulosa. La NC aumenta infatti la densità del foglio e ne diminuisce l'opacità. Questo non stupisce poiché, andando a ridurre la superficie specifica della carta, la luce che l'attraversa trova un numero minore di interstizi diminuendo così il coefficiente di scattering della carta.

Allo stato attuale (2017) però non risultano ancora essere state effettuate significative prove industriali con impiego di NC in massa, a causa anche dell'elevato costo del materiale e della sua ridotta disponibilità.

## **5.2 NANOCCELLULOSA IN SUPERFICIE**

Il trattamento superficiale della carta con NC è stato investigato più recentemente nel tempo rispetto all'applicazione in massa e gli studi si stanno intensificando.

Sono due gli aspetti fondamentali da tenere in considerazione per questa tipologia di applicazione: la formulazione e la quantità di materiale da depositare sulla superficie. Questi due parametri determineranno le caratteristiche del foglio finale.

Per alcune particolari applicazioni uno strato sottile può essere sufficiente per cambiare le proprietà superficiali della carta, mentre in altri casi, per ottenere lo stesso risultato, si rende necessario uno strato più spesso.

Il trattamento superficiale contenente NC può essere applicato con diverse metodologie che si incontrano nelle tecniche di patinatura comuni in ambito cartario: size press, film press, lama d'aria, barre, ecc. Queste tecniche vengono scelte in base alla quantità di NC da distribuire sulla superficie e al risultato finale da raggiungere.

Queste sono però solo le tecnologie di applicazione superficiale più comuni ed utilizzate. La NC può essere applicata anche mediante trattamento spray che deposita sulla superficie una quantità di prodotto estremamente bassa. Il maggiore inconveniente riscontrato per questo tipo di applicazione è la necessità di avere una formulazione a bassa viscosità. Aumentando la quantità di acqua per ottenere una viscosità ideale, oltre a diminuire la quantità di NC applicata, si va infatti ad aumentare la probabilità di rotture del nastro carta e a dover impiegare una maggiore energia per asciugare la carta.

Recentemente ci sono stati dei test in cui è stata impiegata la patinatura a schiuma. Con questa metodologia applicativa è possibile ottenere degli strati di deposito molto sottili ed uniformi. La formulazione della schiuma, nel lavoro condotto da Kinnunen nel 2013, conteneva il 2,9% di NC in una soluzione che includeva anche tensioattivi anionici. Il composto veniva miscelato vigorosamente attraverso un compressore che inglobava aria nel composto fra l'80 e il 95%. La quantità di NC depositata con questo metodo varia da meno di 1 g/m<sup>2</sup> con un singolo strato a una quantità del 2,0 g/m<sup>2</sup> con un doppio strato. Con queste quantità estremamente basse di NC non si è riusciti ad ottenere una copertura totale della carta, tuttavia alcune caratteristiche sono state modificate: è stata aumentata la lisciatura del foglio e l'angolo di contatto è diminuito come anche la permeabilità.

Durante la patinatura la reologia gioca un ruolo di grande importanza. È infatti questa caratteristica che determina il successo e il controllo del trasferimento sulla superficie della carta. Come già espresso in precedenza, le sospensioni di NC sono ben conosciute per l'elevata viscosità pur avendo un basso contenuto di sostanza e per la natura tissotropica dei gel formati.

Studi sul miglioramento dell'applicazione superficiale di patina contenente la NC e sul perfezionamento della formulazione sono tuttora in corso, come sono anche in corso molteplici studi per la produzione di film di nanocellulosa utilizzando in questo caso principalmente la cellulosa nanocristallina. Questi studi stanno dimostrando che i film prodotti possono essere sfruttati come barriere per l'aria, per l'ossigeno e per alcuni tipi di oli. Risultati meno incoraggianti sono stati ottenuti invece come barrieranti al vapore acqueo. Non ci resta perciò che attendere ancora qualche anno per osservare la diffusione sempre maggiore anche nei processi produttivi di questa tecnologia.

Per le prove a livello di laboratorio, si utilizzano prevalentemente anche a barre o a vaschetta, in modo da distribuire sulla superficie quantità note e uniformi di NC. Le quantità applicate sono inferiori a 1 g/m<sup>2</sup> e le caratteristiche ricercate sono quelle che vengono tipicamente modificate da questo materiale (barriera, tensione superficiale, angolo di contatto, lucido, ecc).

La NC non viene quasi mai utilizzata da sola; essa infatti viene impiegata con leganti quali: alcol polivinilico, amido, leganti stirolo acrilici, stirolo butadieni e naturali, CMC e Chitosano in ambiente acido.

### **5.3 – NANOCELLULOSA IN STAMPA**

Data la necessità di applicare film di NC sulla superficie del supporto cartaceo in quantità limitate, un grande interesse viene posto verso le tecnologie di stampa, recenti e non. Queste tecniche, che impiegano prodotti su base acquosa, possono variare dalla stampa flessografia, alla stampa rotocalco e serigrafica e ultimamente anche alla stampa ink-jet.

In questo modo, fuori dalla macchina continua e con impianti già esistenti, possiamo distribuire sulla superficie del foglio di carta soluzioni di nanocellulosa tal quale o miscelata con altri ingredienti.

In particolare, la tecnologia di stampa ink-jet non è ancora ancora sufficientemente sviluppata e utilizzata per applicare sulla superficie della carta formulazioni di NC opportunamente modificate.

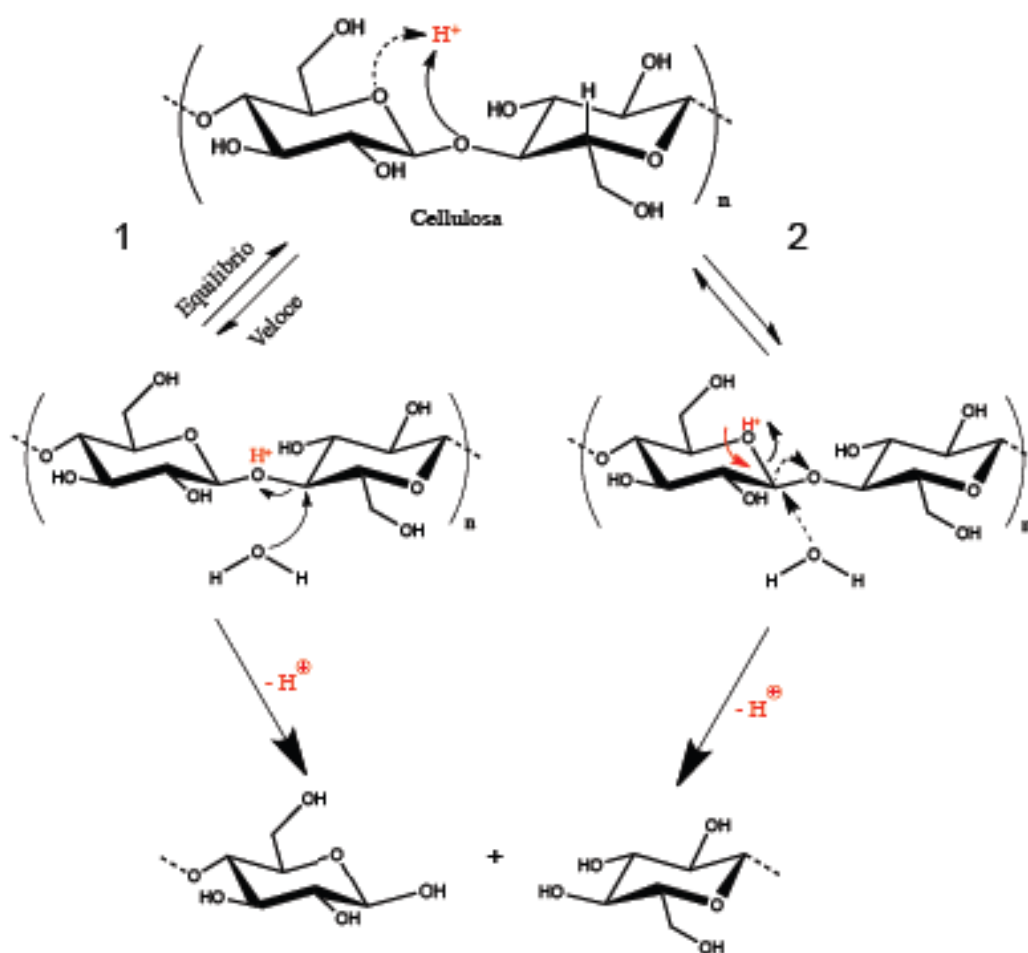
Ciononostante, in qualunque laboratorio cartario e non, con una stampante ink-jet da ufficio e con la NC inserita nella cartuccia vuota, si possono applicare sulla superficie della carta quantità note per studiarne nuove applicazioni.

Al momento non esistono ancora grandi applicazioni di NC sulla carta mediante stampa anche per la difficoltà di avere campioni trattati con cui fare delle prove.

## 6. PARTE SPERIMENTALE

Per sperimentare l'estrazione delle regioni cristalline della cellulosa al fine di ottenere NC si è scelto il processo basato sull'idrolisi acida. Le regioni amorfe sono suscettibili ad attacco acido e, sotto condizioni controllate, possono essere idrolizzate lasciando inalterate le regioni cristalline.

L'idrolisi acida promuove una rapida protonazione dell'ossigeno glucosidico (percorso 1) o dell'atomo di ossigeno ciclico (percorso 2) seguita da una rapida scissione dei legami glicosidici dovuta all'addizione di una molecola d'acqua. Questo processo di idrolisi produce due frammenti di catene più corte (Fig. 18).

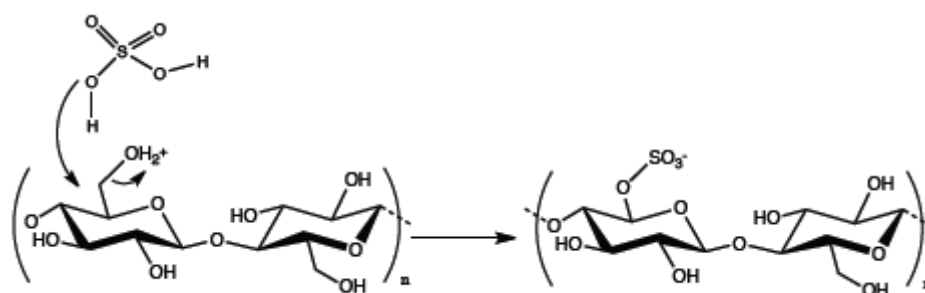


**Fig. 18** Meccanismo di idrolisi acida  
(Fonte: UniPd)

Nella reazione di idrolisi il parametro più importante è il tempo. Secondo diversi studi, risulta che tempi di reazione troppo lunghi possono portare alla digestione completa della

cellulosa fino ad ottenere molecole di glucosio; al contrario tempi di reazione troppo corti producono fibre grandi che tendono ad aggregarsi e che difficilmente possono poi essere disperse in acqua o in solvente.

Oltre alla scissione delle regioni amorfe, l'idrolisi della cellulosa, se condotta con acido solforico, provoca un'esterificazione dei gruppi ossidrilici; tale meccanismo viene raffigurato qui di seguito.



**Fig. 19** Esterificazione degli ossidrilici superficiali della cellulosa  
(Fonte: UniPd)

La presenza dei gruppi solfato carichi negativamente, a pH basici, permette una certa dispersione delle nanofibre che si è dimostrata essere molto efficace nel prevenire l'aggregazione dei nanocristalli di cellulosa, ottenendo così delle sospensioni più stabili.

## 6.1 – SINTESI DELLA NANOCELLULOSA CRISTALLINA

L'idrolisi con acido solforico è stata scelta in quanto di più facile attuazione in un laboratorio di cartiera e perché il protocollo di lavoro che ci è stato gentilmente fornito dal Prof. Carofiglio dell'università di Padova ne prevedeva l'impiego.

I materiali di partenza scelti sono tre:

- Cellulosa microcristallina (MCC della Sigma Aldrich, fornita dall'Università)
- Cellulosa fibra corta di eucalipto (utilizzata in Favini)
- Cellulosa fibra lunga NBSK (utilizzata in Favini)



Il processo di sintesi è composto di quattro fasi, nello specifico una di reazione e tre di purificazione.

## **Idrolisi acida**

### **Partendo dalla cellulosa cristallina**

La reazione viene condotta in un becker da 250 ml munito di ancoretta magnetica e riscaldato in un bagno ad acqua a 45°C. Nel becker viene posta una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64% w/w. Alla soluzione acida si aggiungono 5g di cellulosa microcristallina e si mantiene il tutto sotto agitazione per 2 ore. Alla fine si aggiungono 900ml di acqua per terminare la reazione di idrolisi e si lascia decantare per 2 ore.

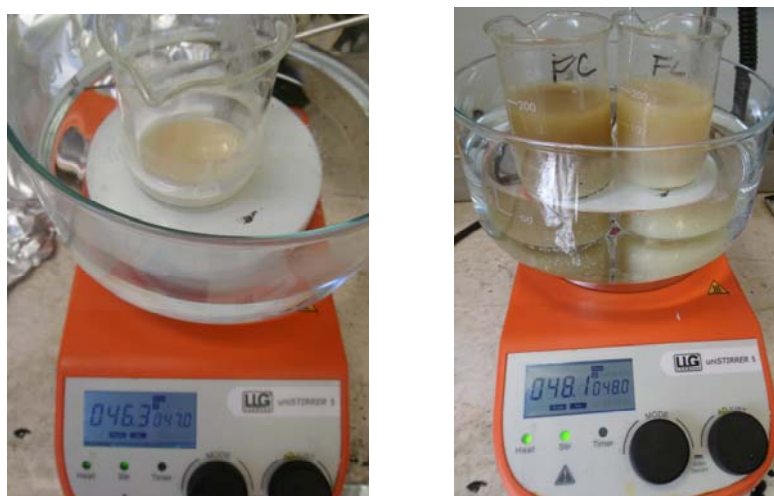
### **Partendo dalla cellulosa utilizzata in Favini**

Si pesano 10 g per ciascuna delle due tipologie di fibre e per entrambe si procede nello stesso modo sotto riportato.

La cellulosa viene sminuzzata e posta in un contenitore con sufficiente acqua per poterla spappolare con un frullatore ad immersione. Una volta che le fibre si sono aperte si filtra l'impasto in beuta da vuoto e si pone la cellulosa in stufa a 105°C per 10 minuti in modo che evapori la maggior parte dell'acqua ancora adsorbita.

A parte, si prepara un becker da 250ml con una soluzione di acido solforico al 64% e si porta ad una temperatura di 45°C, mediante bagno ad acqua.

Alla soluzione acida si aggiungono i 10g di cellulosa precedentemente preparati e si mantiene il tutto sotto agitazione per 2 ore. Alla fine si aggiungono 900ml di acqua per terminare la reazione di idrolisi e si lascia decantare per 2 ore.



**Fig. 20** A sinistra Idrolisi della nanocellulosa cristallina, a destra l'idrolisi della cellulosa Favini

## **Centrifugazione**

Il processo di centrifugazione ha lo scopo di innalzare il pH della soluzione acida attraverso il continuo lavaggio con acqua.

Dopo la decantazione, si rimuove il surnatante e la sospensione viene centrifugata in provette di plastica a 4000/5000 rpm per circa 15 minuti in modo da rimuovere l'acido in eccesso. Durante la centrifugazione si ha la separazione della soluzione in due fasi; la parte superiore viene continuamente estratta e buttata, il solido invece, lasciato nella provetta, viene risospeso con nuova acqua.

La centrifugazione termina quando non si ha più una separazione di fase fra il residuo solido e la soluzione sovrastante.



**Fig. 21** Immagini delle provette durante la centrifugazione del prodotto di idrolisi della cellulosa

## **Dialisi**

La dialisi è svolta per neutralizzare il pH della soluzione dopo il processo di centrifugazione. La soluzione contenente la nanocellulosa viene inserita in un tubo da dialisi, una membrana semi permeabile che, sfruttando il fenomeno dell'osmosi, permette la diffusione degli ioni dall'interno verso l'esterno della membrana. Il tutto immerso in un volume di acqua pari a venti volte il volume della soluzione contenuta all'interno della membrana.

Dato che la fase di dialisi è caduta in concomitanza alla pausa estiva, si sono sfruttate le due settimane mantenendo i tre tubi di dialisi immersi in caraffe d'acqua. Al rientro è stato misurato il pH che si aggirava intorno al valore di 8.



**Fig. 22** Immagini dei tubi di dialisi con la soluzione di NCC prodotta.

## **Ultrasuoni**

Il trattamento ad ultrasuoni delle soluzioni contenenti nanofibre consente una dispersione ottimale delle nanoparticelle. Infatti, grazie all'uso di ultrasuoni a bassa frequenza, si evita la formazione di agglomerati microscopici causati dalle forti interazioni superficiali.

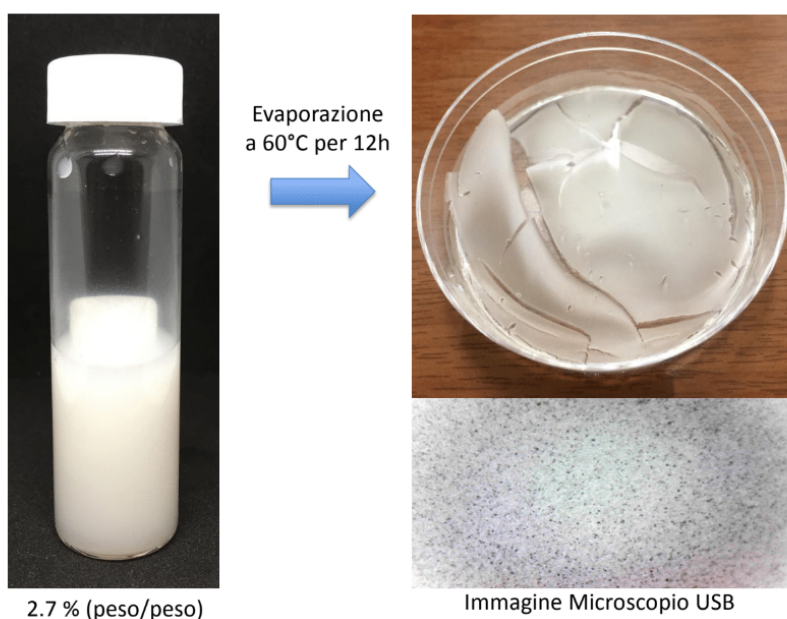
Non avendo però la strumentazione a disposizione in cartiera, questa fase e le successive analisi di caratterizzazione del campione sono state condotte all'Università di Padova.

## **6.2 – CARATTERIZZAZIONE DELLA NANOCCELLULOSA**

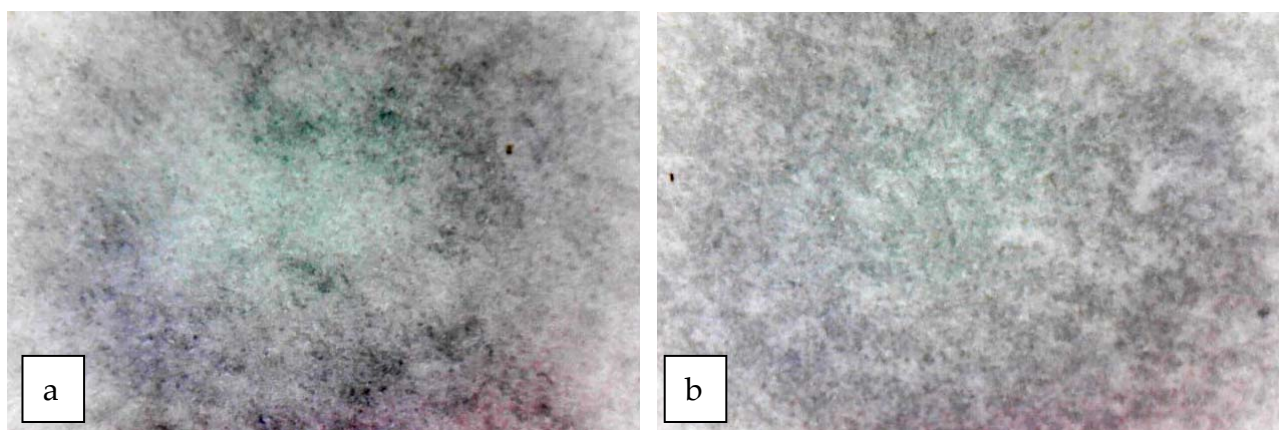
Come prima prova è stata effettuata la determinazione gravimetrica dei tre composti.

Per la sospensione a partire dalla cellulosa cristallina si è ottenuto un secco del 2.7% w/w; mentre per i due campioni di fibra lunga e fibra corta sono stati trovati i secchi, rispettivamente del 5,3% w/w e 4,6% w/w. Di seguito vengono riportate le immagini che illustrano questi test.

## NCC da microcellulosa cristallina



**Fig. 23** Prima e dopo la liofilizzazione della nanocellulosa cristallina prodotta (Foto: UniPd)



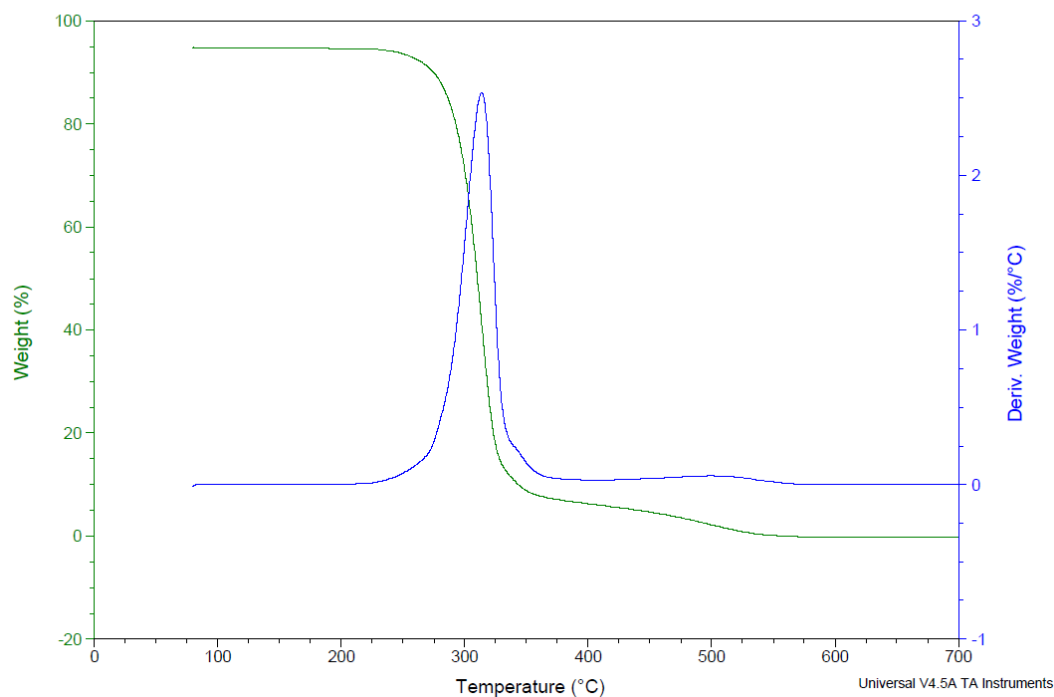
**Fig. 24** Immagini al microscopio USB a) fibra lunga idrolizzata, b) fibra corta idrolizzata (Foto: UniPd)

Analisi di termogravimetria (TGA) condotte su campioni di NCC e MCC forniscono informazioni sulla stabilità termica e sul loro comportamento complessivo nel processo di degradazione.

Sample: MCC  
Size: 4.3780 mg  
Method: HNT\_1000

# TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Utenti\Faresin\MCC.002  
Operator: Faresin  
Run Date: 20-Sep-2017 09:07  
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

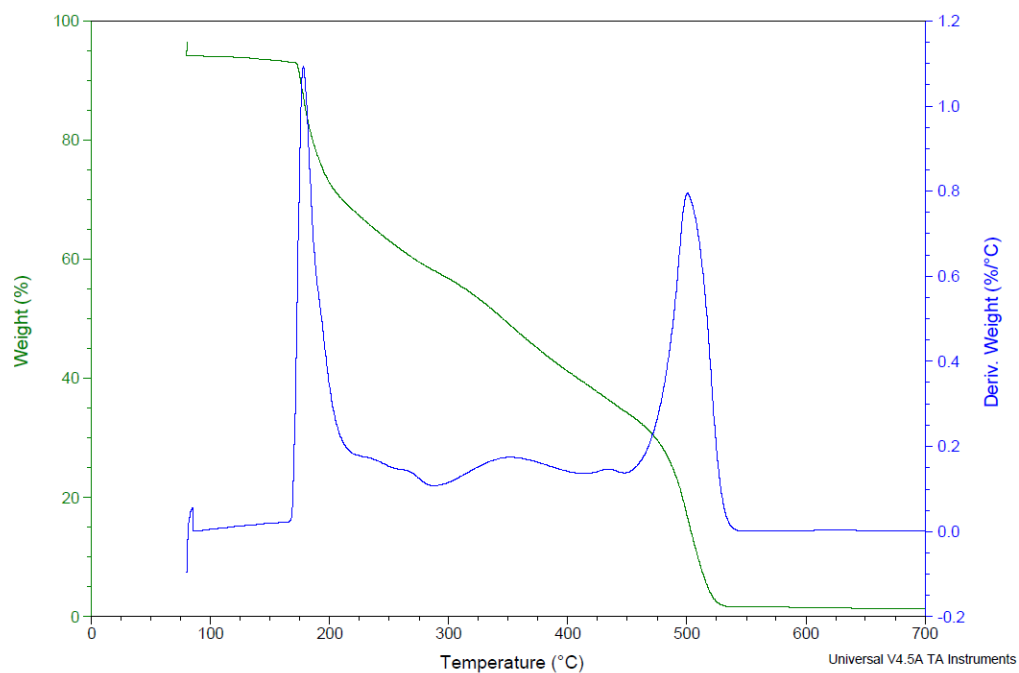


**Fig. 25** TGA della cellulosa microcristallina (Fonte: UniPd)

Sample: NCC-fav  
Size: 1.8470 mg  
Method: HNT\_1000

# TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Utenti\Faresin\NCC-fav.001  
Operator: Faresin  
Run Date: 19-Sep-2017 11:12  
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

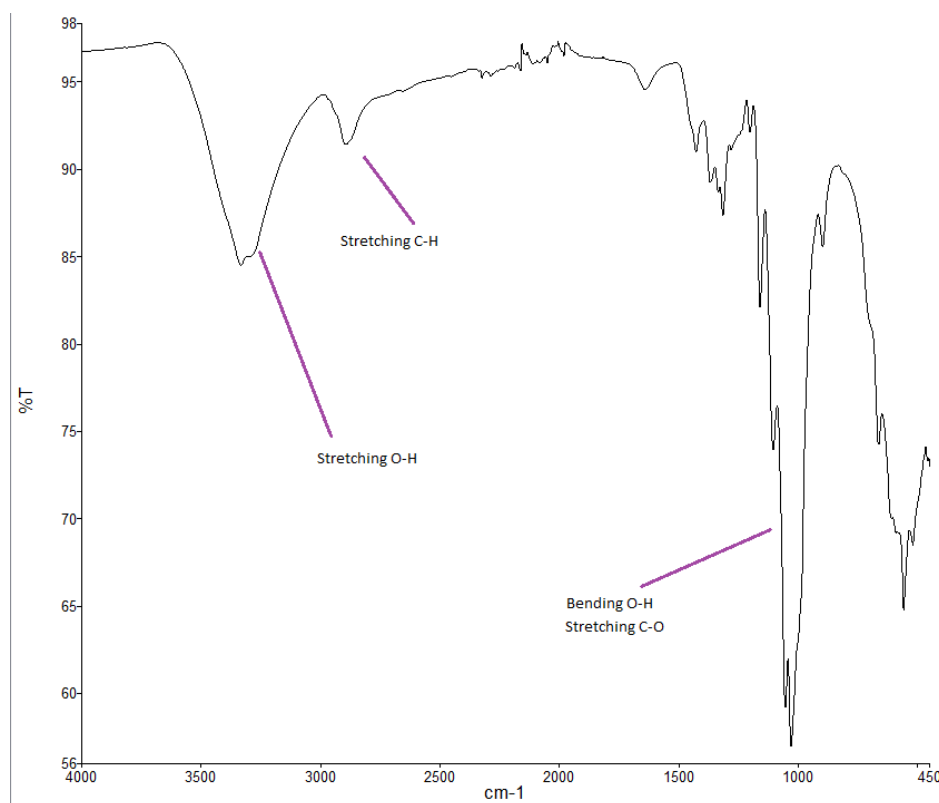


**Fig. 26** TGA della nanocellulosa cristallina prodotta in Favini (Fonte: UniPd)

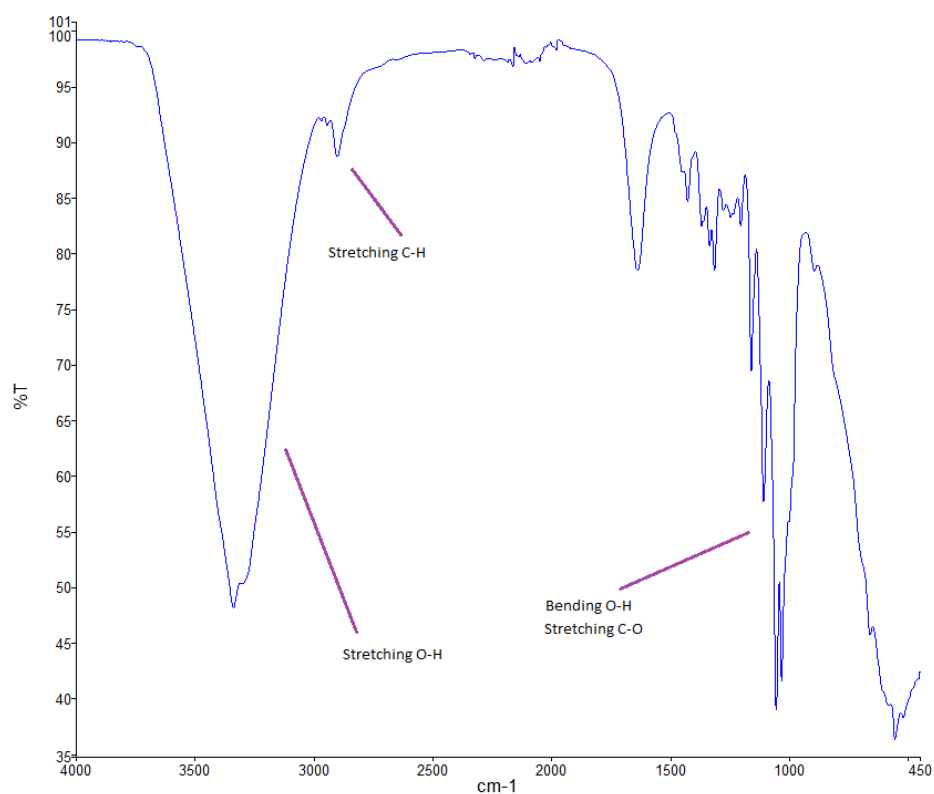
Come si vede in figura 25, la cellulosa microcristallina ha una temperatura di decomposizione termica che si aggira intorno ai 300 °C e ha un comportamento lineare (c'è un solo picco). Diverso invece è il comportamento della NCC che comincia la sua decomposizione intorno a valori poco al di sotto dei 200 °C con un andamento, vedi figura 26, diverso da quello riscontrato nella MCC; in questo caso abbiamo due fasi di decomposizione messi in evidenza dai due picchi della derivata.

Questi due differenti andamenti permettono di determinare se la reazione di idrolisi acida è andata a buon fine.

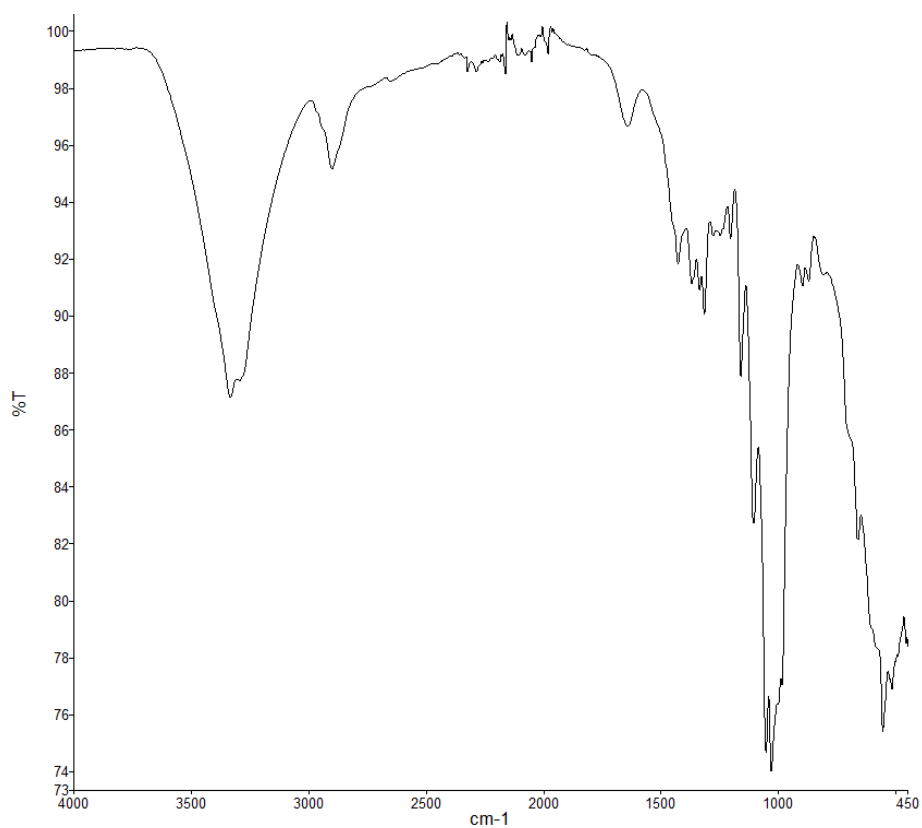
Sui campioni di cellulosa microcristallina e di NCC (acquistata e autoprodotta) è stata eseguita anche un'indagine mediante spettrofotometria IR per mezzo di strumentazione Favini (PERKIN-ELMER Mod. Spectrum two).



**Fig. 27** Spettro IR della cellulosa microcristallina solida (usata per l'idrolisi della NCC)



**Fig. 28** Spettro IR della nanocellulosa cristallina in soluzione acquosa (Acquistata)



**Fig. 29** Spettro IR della nanocellulosa cristallina essiccata prodotta in Favini

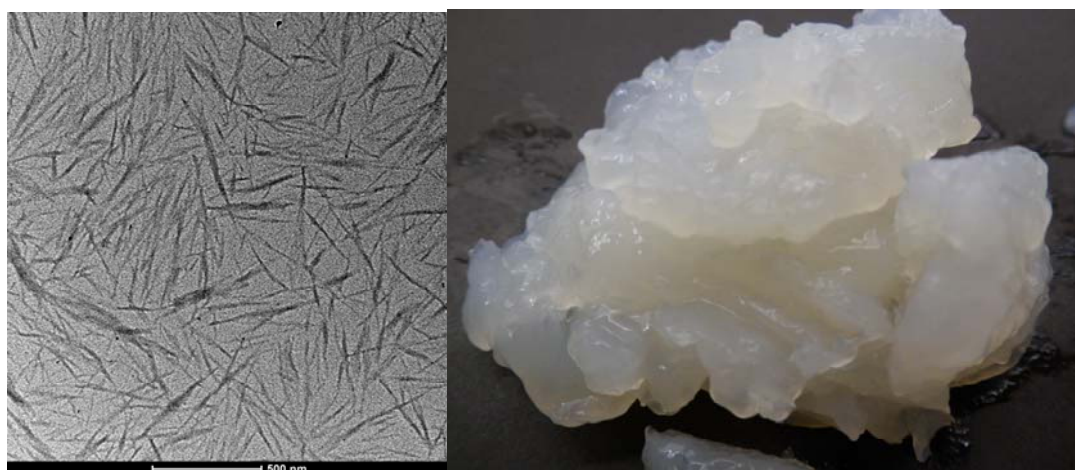


Si nota come in particolare, i campioni di NCC non mostrano i segnali riguardanti i gruppi solforici che presentano uno stretching caratteristico a  $1345\text{ cm}^{-1}$ . Questo probabilmente è dovuto ad una formazione limitata dell'estere solforico sulla superficie della NCC oppure alla copertura del segnale dovuta al bending del legame OH.

Con questa tecnologia si registra dunque la difficoltà di distinguere la nanocellulosa ottenuta rispetto alla microcellulosa di partenza.

### 6.3 –PROVE DI LABORATORIO CON LA NANOCELLULOSA CRISTALLINA

Avendo a disposizione in laboratorio della NCC acquistata, sono state svolte alcune prove in carta: la prima introducendo in massa la nanocellulosa e formando dei foglietti da laboratorio e la seconda applicando superficialmente della NCC su fogli di carta prodotti in macchina continua.



**Fig. 30** A sinistra Immagine al TEM della NCC (Fonte: UniPd).  
A destra immagine macro della NCC utilizzata in laboratorio.

### TEST NCC IN MASSA

In laboratorio viene utilizzata una carta prodotta in macchina continua, chiamata internamente Impasto B, dedicata alla formulazione di prototipi. È costituita dal 12% di carbonato di calcio, 64% di fibra lunga e 24% di fibra corta.

Per la prova si è seguito lo schema sotto riportato:

|           | <b>Bianco</b> | <b>1% NCC</b> | <b>2% NCC</b> | <b>3%NCC</b> | <b>4% NCC</b> | <b>5% NCC</b> |
|-----------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| 4 provini | 2,5g          | 2,5g          | 2,5g          | 2,5g         | 2,5g          | 2,5g          |
| 4 provini | 5g            | 5g            | 5g            | 5g           | 5g            | 5g            |



Per ottenere i provini da 2,5g e da 5g il procedimento è stato il medesimo: l'impasto B è stato spappolato per 10 minuti (20°SR) e poi diluito fino ad ottenere la concentrazione desiderata. Per ciascun foglietto è stato dapprima aggiunta una percentuale di NCC in peso e poi, passati 5 minuti, sotto agitazione sono stati aggiunti 1,5% di colla AKD, 2% di amido cationico e 3% di policloruro di alluminio; infine mediante l'utilizzo del formafogli si sono ottenuti i provini.

Per ciascuna tipologia di provino sono state eseguite delle prove meccaniche scelte in base ai risultati ottenuti nei lavori documentati; i risultati sono stati riportati nelle tabelle sottostanti come medie di quattro misure.

| PROVINI<br>2,5g | Grammatura<br>(g/m <sup>2</sup> ) | Opacità<br>(%) | Porosità<br>Bendtsen<br>(ml/min) | Porosità<br>Gurley<br>(s) | Scoppio<br>(KPa) | Lunghezza<br>di Rottura<br>(Km) | Allungamento<br>(%) |
|-----------------|-----------------------------------|----------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------|
| <b>Bianco</b>   | 77 ± 5                            | 84.2 ± 1.0     | 2200 ± 40                        | 5.4 ± 2.0                 | 131 ± 15         | 3.5 ± 0.5                       | 2.9 ± 0.5           |
| <b>1% NCC</b>   | 77 ± 5                            | 84.6 ± 1.0     | 1670 ± 40                        | 6.7 ± 2.0                 | 147 ± 15         | 3.6 ± 0.5                       | 2.9 ± 0.5           |
| <b>2% NCC</b>   | 77 ± 5                            | 82.7 ± 1.0     | 1550 ± 40                        | 7.3 ± 2.0                 | 162 ± 15         | 3.9 ± 0.5                       | 2.9 ± 0.5           |
| <b>3%NCC</b>    | 77 ± 5                            | 82.9 ± 1.0     | 1450 ± 40                        | 8.1 ± 2.0                 | 175 ± 15         | 4.3 ± 0.5                       | 3.1 ± 0.5           |
| <b>4% NCC</b>   | 77 ± 5                            | 81.3 ± 1.0     | 1370 ± 40                        | 8.3 ± 2.0                 | 180 ± 15         | 4.5 ± 0.5                       | 3.3 ± 0.5           |
| <b>5% NCC</b>   | 77 ± 5                            | 80.4 ± 1.0     | 1270 ± 40                        | 9.2 ± 2.0                 | 192 ± 15         | 5.1 ± 0.5                       | 3.9 ± 0.5           |

| PROVINI<br>5g | Grammatura<br>(g/m <sup>2</sup> ) | Opacità<br>(%) | Porosità<br>Bendtsen<br>(ml/min) | Porosità<br>Gurley<br>(s) | Scoppio<br>(KPa) | Lunghezza<br>di Rottura<br>(Km) | Allungamento<br>(%) |
|---------------|-----------------------------------|----------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------|
| <b>Bianco</b> | 155 ± 5                           | 93.8 ± 1.0     | 887 ± 40                         | 12.5 ± 2.0                | 296 ± 15         | 3.6 ± 0.5                       | 2.9 ± 0.5           |
| <b>1% NCC</b> | 155 ± 5                           | 93.9 ± 1.0     | 799 ± 40                         | 13.9 ± 2.0                | 327 ± 15         | 3.8 ± 0.5                       | 3.1 ± 0.5           |
| <b>2% NCC</b> | 155 ± 5                           | 95.4 ± 1.0     | 746 ± 40                         | 14.9 ± 2.0                | 326 ± 15         | 3.4 ± 0.5                       | 2.9 ± 0.5           |
| <b>3%NCC</b>  | 155 ± 5                           | 94.7 ± 1.0     | 696 ± 40                         | 16.1 ± 2.0                | 340 ± 15         | 3.8 ± 0.5                       | 3.3 ± 0.5           |
| <b>4% NCC</b> | 155 ± 5                           | 92.8 ± 1.0     | 648 ± 40                         | 17.3 ± 2.0                | 341 ± 15         | 4.4 ± 0.5                       | 3.4 ± 0.5           |
| <b>5% NCC</b> | 155 ± 5                           | 91.4 ± 1.0     | 540 ± 40                         | 20.8 ± 2.0                | 392 ± 15         | 4.7 ± 0.5                       | 3.6 ± 0.5           |

I dati confermano quanto ritrovato in letteratura: l'opacità e la permeabilità all'aria diminuiscono all'aumentare della presenza di NCC, mentre tenacità e lunghezza di rottura mostrano un aumento dei valori.

Confrontando le performance delle due grammature si può notare come i migliori risultati sono osservabili nella carta a più bassa grammatura, ciò indica che la NCC anche a basse concentrazioni può essere un valido alleato per migliorare le caratteristiche meccaniche delle carte leggere.

## TEST NCC IN SUPERFICIE

Per questo tipo di approccio si è optato per delle raclature a barre su fogli A4 di Impasto B. Sono state utilizzate 3 racle (n°1, n°2, n°3) le quali depositano una % di materiale crescente con l'aumentare del numero; per ciascuna di esse sono stati trattati 3 fogli, pesati prima e dopo l'applicazione della nanocellulosa. I fogli raclati sono stati lasciati ad asciugare all'aria per un giorno intero, dopodiché si sono determinate porosità, lunghezza di rottura, allungamento e scoppio. I risultati, riportati nella tabella sottostante, sono valori medi di quattro misurazioni.

| RACLATURA     | Quantità di NCC applicata (g) | Permeabilità all'aria (ml/min) | Lunghezza di rottura (Km) | Allungamento (%) | Scoppio (KPa) |
|---------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------|---------------|
| <b>Bianco</b> | 0                             | 1380 ± 40                      | 2.9 ± 0.5                 | 5.9 ± 0.5        | 234 ± 15      |
| <b>Racla1</b> | 0.06 ± 0.02                   | 1024 ± 40                      | 3.1 ± 0.5                 | 7.9 ± 0.5        | 264 ± 15      |
| <b>Racla2</b> | 0.07 ± 0.02                   | 986 ± 40                       | 2.9 ± 0.5                 | 7.0 ± 0.5        | 245 ± 15      |
| <b>Racla3</b> | 0.1 ± 0.02                    | 540 ± 40                       | 2.9 ± 0.5                 | 6.7 ± 0.5        | 258 ± 15      |

Quanto riportato in letteratura viene riscontrato anche nei test di laboratorio, la tenacità (testata con lo scoppio) mostra un leggero miglioramento, ma non significativo mentre non si notano miglioramenti con la resistenza alla trazione. La permeabilità all'aria è l'unico parametro che vede un sostanziale miglioramento.

Per ciascun foglio è stata testata la resistenza ai grassi con il Kit test che però non ha evidenziato alcun effetto barriera.

## 7. CONCLUSIONI

La cellulosa è una materia prima straordinaria. In questo lavoro si è investigato sulla sua natura e morfologia per poi concentrarsi sulla cellulosa 2.0: la nanocellulosa, un materiale dalle dimensioni estremamente piccole che però può dare un valore aggiunto non indifferente alle caratteristiche della carta, come: la resistenza alla trazione, la tenacità e l'estrema resistenza alla permeabilità dell'aria.

Favini vede nell'innovazione e nello sviluppo di nuovi materiali un modo per diversificare la propria produzione di carta e pianificare il proprio futuro.

A mio avviso ci sono due principali problemi da affrontare e risolvere prima che la NC possa diventare una materia prima per il mondo cartario: il suo costo e la sua disponibilità.

Attualmente il costo, che varia dai 500 ai 1000 €/kg, è troppo elevato per una sua diffusa applicazione. Solo in presenza di una drastica diminuzione del costo di produzione, tenendo presente che la materia prima di partenza ha un costo limitato, si può ipotizzare una sua larga diffusione.

| <b>COSTO<br/>al secco</b> | <b>APPLICAZIONE</b>                                                |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 500/1000 €/Kg             | Test a livello di laboratorio e piccole prove in macchina continua |
| 100 €/Kg                  | Utilizzo in trattamenti superficiali di carte pregiate             |
| 50 €/Kg                   | Utilizzo in trattamenti superficiali e qualche prova in massa      |
| 10 €/Kg                   | Utilizzo in trattamenti superficiali e in massa                    |

L'altra considerazione da tenere a mente è l'aspetto del materiale. La nanocellulosa viene prodotta in soluzione acquosa, ciò implica un elevato costo nella fase di liofilizzazione o un elevato costo di trasporto dato che la concentrazione può arrivare ad un massimo del 4%. Per evitare i costi di trasporto, le cartiere dovrebbero avere un impianto di produzione di nanocellulosa in situ, così da ridurre i costi e i problemi logistici. Si parla quindi di NC a chilometri zero, che diventerà probabilmente una parte integrante del processo di produzione della carta.

Con queste premesse, la NC entrerà quasi sicuramente nel quotidiano della produzione cartaria viste le sue grandi potenzialità.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- Börjesson M. and Westman G. - *Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification and Properties*
- Boufi S., Gonzalez I., Delgado -Aguilar M., Tarrés Q., Pélach M. A- *Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review* (2016)
- Bussini D. - *Nanocellulosa, I recenti sviluppi* -(INDUSTRIA DELLA CARTA dicembre 2014) Pag.12-13
- Carminati R. - *Il business gigante delle Micro-Fibre* (INDUSTRIA DELLA CARTA febbraio 2017) Pag. 16-17
- Covello E - *Il punto sulla Nanotecnologia* (INDUSTRIA DELLA CARTA ottobre 2015) Pag. 62-66
- De Bellis G. - *Compositi epossidici nanostrutturati basati su nanotubi di carbonio* (TESI 2007)
- Hubbe M. A., Ferrer A., Tyagi P., Yin Y., Salas C., Pal L., Rojas O. J.; *Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review* (2017) Pag.2143-2233
- Mura C. *Preparazione e proprietà di composite a base di poli(idrossialcanoati) contenenti nanofibre di cellulosa* (TESI 2013)
- Qi H.; *Novel Functional Materials Based on Cellulose* (2017)
- Salas C., Nypelö T., Rodriguez-Abreu C., Carrillo C., J. Rojas O.; *Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces* (2014)
- Sartorelli A.; *Sintesi e caratterizzazione di un ibrido cellulosa nanocristallina-porfirina* (TESI 2013)
- TAPPI Nano Division - *Nanocellulose state of the industry* (december 2015)
- Wei H., Rodriguez K., Renneckar S. and J.Vikesland P. - *Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites* (2014)
- Wernersson Brodin F., Weiby Gregersen O., Syverud K.; *Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – a review* (2014)

# **RINGRAZIAMENTI**

Al Prof. Carofiglio dell'Università di Padova per il supporto dedicatomi nella parte sperimentale.

Al Dr. Achille Monegato e all'Ing. Flavio Stragliotto per l'opportunità datami di approfondire le conoscenze di questo straordinario materiale in ambito cartario.