

Tesi di Laurea Triennale In Scienza dei Materiali

UTILIZZI CLASSICI E MODERNI DELLA CELLULOSA

Studentessa:

Agnese Pavan

Matricola: *1216982*

Relatrice:

Antonella Glisenti

Anno accademico 2021-2022

1

La Cellulosa

- Struttura
- Proprietà
- Struttura delle fibre

2

Tecniche Antiche e Moderne di Estrazione della Cellulosa e di Produzione della Carta

- Tecniche di Produzione
- Tecniche di Riciclo ed Applicazioni

3

Cellulosa e nuove tecnologie

- Nanocristalli di Cellulosa
- Nanocellulosa Microfibrillata
- Nanocellulosa Batterica

4

Divulgazione Scientifica nelle Scuole Superiori

- Conferenze tenute presso il Liceo

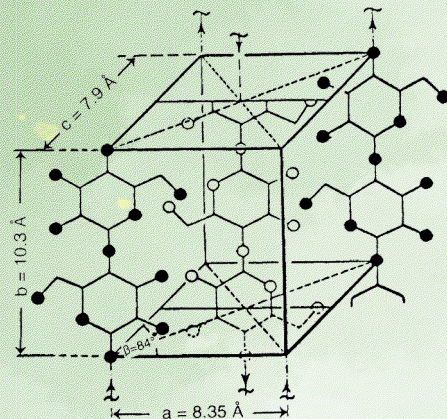
1.1. Struttura

➤ Struttura Molecolare

La **cellulosa** è un omopolimero lineare sindiotattico composto da monomeri di D-glucopiranosio uniti tramite legami β -1,4-glicosidici.

I gruppi ossidrilici legati ai carboni danno reazioni tipiche di **alcoli** primari e secondari, mentre il carbonio anomero è **riducente**.

La cellulosa presenta il fenomeno del **polimorfismo** (I, II).
[1]



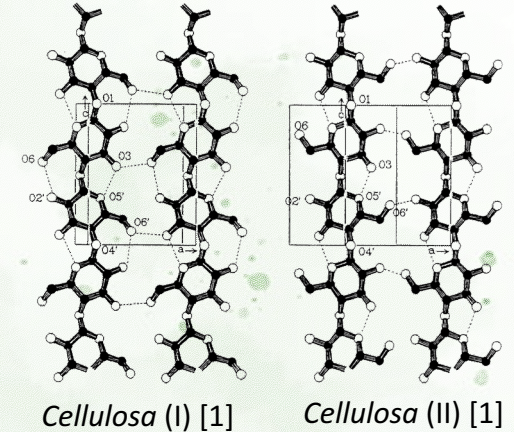
Cella unitaria di C.I [1]

➤ Struttura Supramolecolare

Il **grado di cristallinità** viene definito tramite analisi di scattering di raggi X ad ampio angolo (WAXS).

- Cellulosa I $_{\alpha}$: triclinico P1, metastabile
- Cellulosa I $_{\beta}$: monoclinico, stabile

[1]



Cellulosa (I) [1]

Cellulosa (II) [1]

1.2. Proprietà

➤ Proprietà Generali

La cellulosa è un polimero solido, incolore, inodore, non tossico, insolubile in acqua.

Le **dimensioni** delle fibre dipendono dal materiale cellulosico considerato: lunghezza 850-9000 μm ; larghezza 14-31 μm .

[1]

➤ Proprietà Meccaniche

Si tratta di un polimero fibroso ideale con notevoli tenacità ed elongazione alla rottura.

La **resistenza** meccanica dipende dalle strutture macroscopica e microscopica.

[1]

➤ Proprietà Elettriche e Ottiche

- In base all'umidità relativa la **resistenza specifica** della cellulosa varia notevolmente.
- Otticamente la colorazione e la trasparenza dipendono dal trattamento che è stato applicato.

[1]

Campione	E (g/grex)	ΔL rott. (%)	F rott. (g/grex)	Durezza (gcm/grex)
Cotone	50	7.3	3.1	0.10
Lino	183	3.0	5.5	0.08
Canapa	183	2.6	4.7	0.06
Juta	176	1.8	3.6	0.03
Ramiè	149	3.7	6.0	0.11

Grandezze inerenti alle proprietà meccaniche della cellulosa [1]

1.3. Struttura delle fibre

➤ Fibre cellulosiche

Le **fibre cellulosiche** vengono classificate in base a dimensione dei cristalliti, grado di polimerizzazione, composizione chimica (cellulosa, emicellulosa, pectina, lignina, idrosolubili, cere, acqua) od organo della pianta di origine (seme, fusto, foglia o frutto).

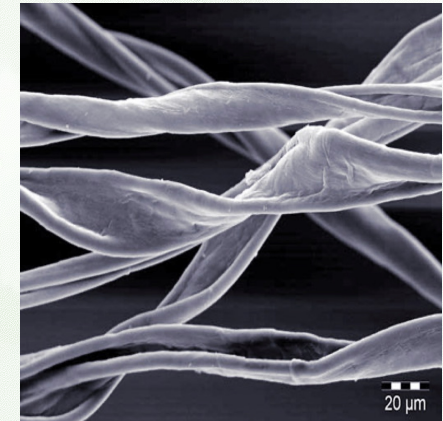
Sono presenti domini **cristallini** (70%) e domini **amorfi** (30%), responsabili dell'interazione con l'acqua.

[2]

➤ Componenti aggiuntivi

- Emicellulose: **polimeri** di diversi monosaccaridi pentosi ed esosi.
- Lignina: **macromolecola reticolata** a massa elevata con monomeri derivanti dall'alcol cinnamico.

[2]



Cellulosa [2]

2.1. Tecniche di Produzione

➤ Materiali

- **Cellulosa:** componente primaria; stracci di fibre naturali, legno
- **Cariche minerali:** bianchezza, opacità, attitudine alla stampa; caolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), CaCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4
- **Collanti:** resistenza all'inchiostro; emulsioni di resinato a base di colofonia, allume
- **Sostanze ausiliarie:** proprietà particolari; colori

[3]

➤ Pasta

- **Meccanica:** sfibratura meccanica del legno tramite pressatura in immersione in acqua
- **Chimica:** trattamenti di purificazione per mezzo del liscivio
- **Semichimica:** primo trattamento meccanico, secondo trattamento chimico

[3]



Pila antica per la produzione della carta

2.1. Tecniche di Produzione

➤ Processo di produzione

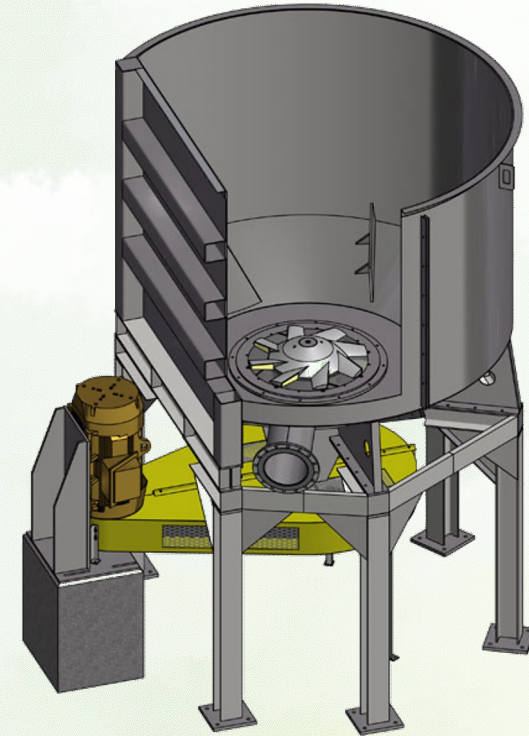
- **Spappolamento:** utilizzo del pulper
- **Raffinazione:** trattamento meccanico con olandese, raffinatore conico, raffinatore a dischi
- **Miscelazione:** inserimento di materiali ausiliari

[3]

➤ Processo di formatura del foglio

- Distribuzione della polpa in macchina in piano o a cilindro
- **Pressatura**
- **Asciugatura**
- **Collatura**
- **Lisciatura**

[3]



Pulper

2.2. Tecniche di Riciclo ed Applicazioni

➤ Processo

- **Immersione** in acqua con aggiunta di sostanze sbiancanti
- Processo di **deinking**
- **Aggiunta** di trucioli di legno

[4]

➤ Prodotti

- Comuni: carta da **giornale**, carta da stampa, carte sanitarie, cartone da **imballaggio**
- Innovativi: **materiali compositi**, mattoni con componenti in carta, **biopolimeri**, film in biopolimeri, **carbonio poroso per catodi**

[5]

➤ Biocarburanti

L'inserimento di cellulosa consentirebbe di sostituire il 5% dei combustibili fossili.

Vengono applicati **processi** di fermentazione, digestione anaerobica (idrolisi enzimatica), pretrattamento.

Prodotti ottenuti: etanolo, metano, acido lattico

[5]

3.1. Nanocellulosa Cristallina

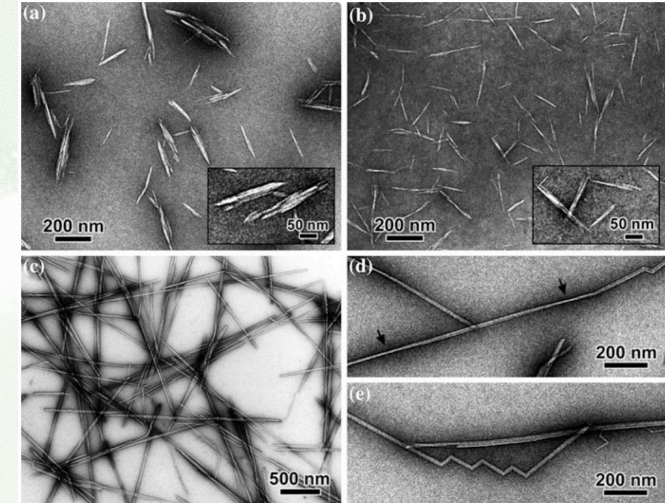
➤ Aspetti generali

CNC: microcristalli, nanocristalli, microcristalliti, fibre, nanofibre

La CNC è ricavata tramite metodo top-down di idrolisi a partire da cellulosa microfibrillata, con conseguente diminuzione del grado di polimerizzazione.

È favorita l'idrolisi tramite H_2SO_4 per via della stabilizzazione elettrostatica che garantisce.

[6]



Immagini TEM di CNCs ottenuti tramite idrolisi ad acido solforico di:

(a) cotone

(b) avicel

(c) (d) (e) tunicato di cellulosa

[6]

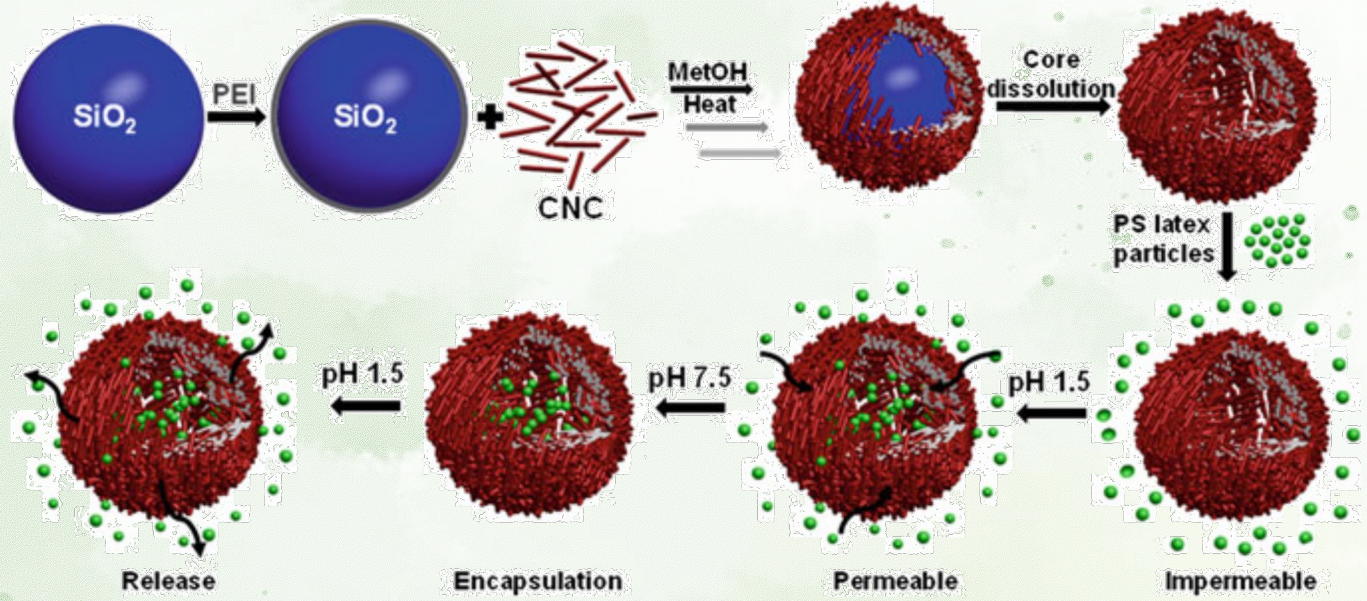
3.1. Nanocellulosa Cristallina

➤ Applicazioni

Microcapsule:

- Possono trasportare e rilasciare particelle di 100 nm
- Apertura dei pori controllata dal pH
- Possibili utilizzi nella **bioingegneria**

[6]



Meccanismo di sintesi via LbL e di rilascio-assorbimento di microcapsule di CNC [6]

3.2. Nanocellulosa Microfibrillata

➤ Aspetti generali

MFC: microfibrille, nanofibrille

Metodi di **produzione:**

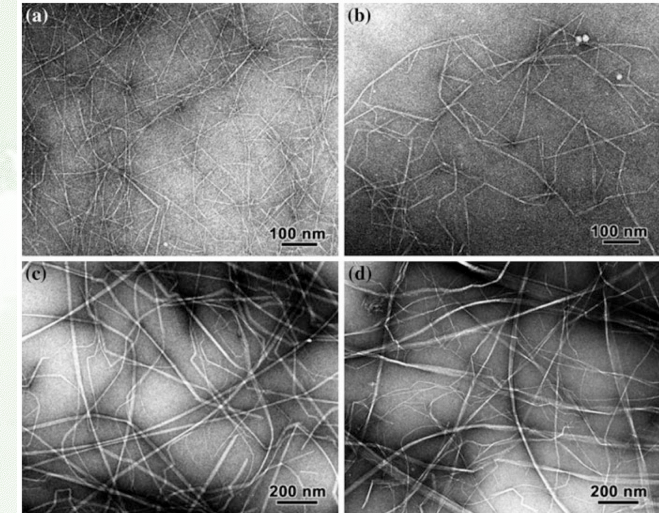
- Estrusione a pressione elevata
- Grinding
- Cryocrushing
- Ultrasonicazione
- Elettrospinning

Pretrattamenti:

- Idrolisi enzimatica
- Ossidazione TEMPO
- Carbossimetilazione
- Acetilazione

Si presta alla produzione di molteplici **materiali funzionali**.

[6]



Immagini TEM di MFCs ottenute tramite ossidazione TEMPO di campioni non essiccati:

(a) Polpa di legno

(b) Cotone

(c) Tunicin

(d) Cellulosa batterica

[6]

3.2. Nanocellulosa Microfibrillata

➤ Applicazione nei beni culturali

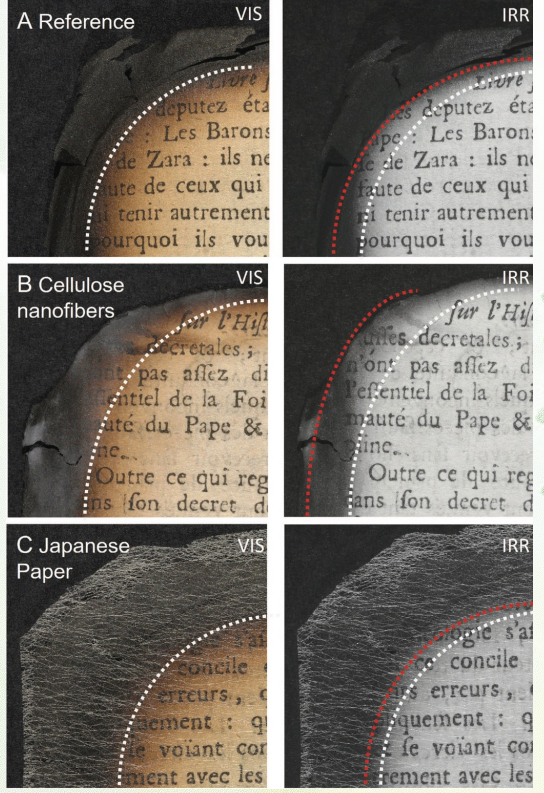
- Gradi di gravità di **bruciatura**: high (H), medium (M), low (L).
- Diminuzione dei legami C-O, aumento dei legami C-C.
- Coating di CNF a 0.5 wt% e 1.0 wt%
- Prima deposizione (1.6 g/m²); seconda deposizione (2.6 g/m²)

L'**assorbimento** e il mantenimento delle CNFs sono facilitati da:

- Porosità e mantenimento di gruppi polari nel materiale bruciato
- Similitudini chimiche e strutturali tra CNFs e il substrato meno rovinato
- Network e proprietà del film in CNF

[7]

Spettri VIS e IRR; linea rossa indicante il limite di visibilità con IRR;
A: senza copertura;
B: copertura in CNF;
C: copertura in carta giapponese
[7]



3.3. Nanocellulosa Batterica

➤ Aspetti generali

BNC: Acetobacter, Rhizobium, Agrobacterium, Acetobacter Xylinum

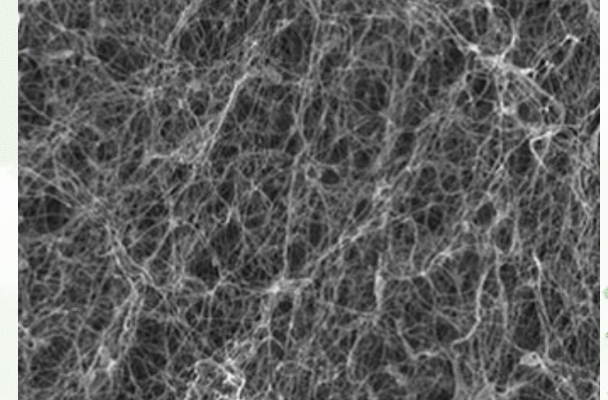
Si tratta di una cellulosa ricavabile senza eccessivo **impatto ambientale**.

- Inquinanti assenti: lignina, emicellulose, pectina
- Inquinanti presenti: substrato di crescita, cellule batteriche

Caratteristiche principali:

- Elevata cristallinità (60-90%)
- Elevato grado di polimerizzazione (superiore ad 8000)
- Elevato contenuto d'acqua (99%)
- Adattabilità di forma
- Biocompatibile e non tossica

[6]



Struttura di BNC [6]

3.3. Nanocellulosa Batterica

➤ Applicazioni biomediche

- **Tessuti ingegnerizzati:** ossa, vasi vascolari, epidermide, tessuto connettivo, cartilagini, valvole cardiache, contatto con il cristallino
- Riducono la sensazione di dolore

➤ Materiali funzionali

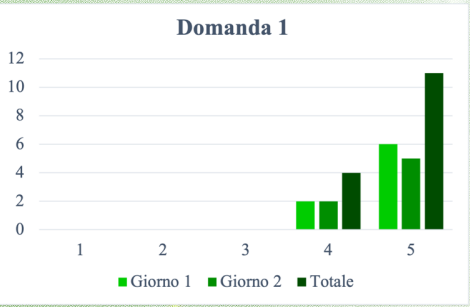
- Materiali conduttivi: combinazione tra BNC e CNT, nanoparticelle inorganiche, grafene
- Film trasparenti ed elettroconduttivi
- Sensoristica
- Elettrodi flessibili
- Aerogel

[6]

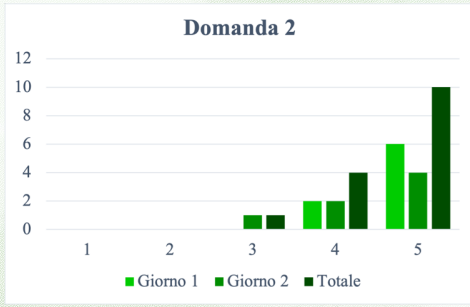


BNC prodotta da coltivazione statica [6]

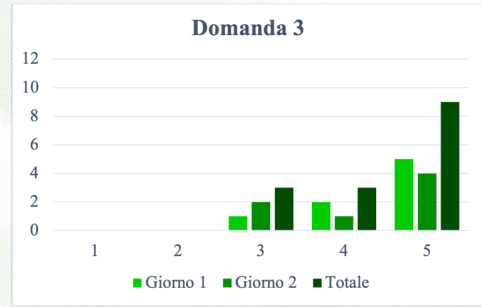
4. Divulgazione Scientifica nelle Scuole Superiori



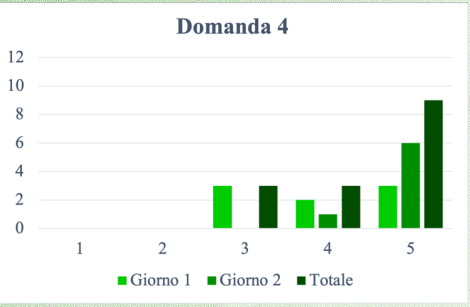
1. Come valuta la qualità dell'esposizione?



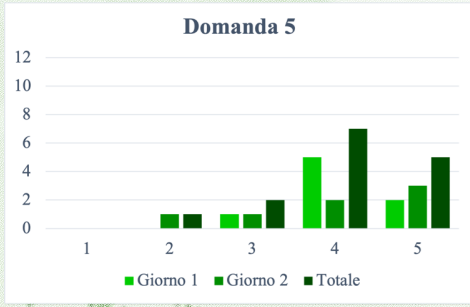
2. Le slides sono state adeguate per seguire l'esposizione?



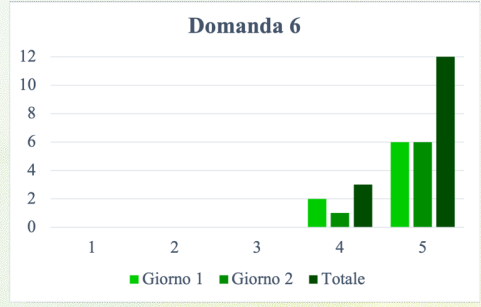
3. I prerequisiti da lei posseduti sono stati sufficienti per seguire l'esposizione?



4. Aver partecipato a questo incontro le ha fornito contenuti normalmente non trattati in ambito scolastico?



5. Aver partecipato a questa attività è stato utile per il suo percorso di orientamento universitario?



6. Independentemente da come si è svolta la presentazione, i contenuti sono stati per lei interessanti?

Un ringraziamento al professor Michele Maggini per il supporto fornitomi durante la stesura del lavoro di tesi.

Indice Bibliografico

- [1] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heize, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry. Fundamental and Analytical Methods. Vol. 1.*, WILEY-VCH, 9-18, 33-41
- [2] <http://www00.unibg.it/dati/corsi/22037/45733-LA%20CELLULOSA.pdf>
- [3] Enrico Pedemonte, Elisabetta Princi, Silvia Vicini, *Storia della produzione della carta.*, Università di Genova
- [4] Ankish Aman, Om Prakash, Bharath Bhushan, Akash Kumar, *Critical Study of Energy Efficient Industrial Waste Paper Recycling Process.*, 40- 41
- [5] Zanda U. Ozola, Rudite Vesere, Silvija N. Kalnins, Dagnija Blumberga, *Paper Waste Recycling. Circular Economy Aspects.*, Sciendo, 262-266
- [6] Haisong Qi, *Novel Functional Materials Based on Cellulose.*, Springer, 69-84
- [7] Laura Völkel, Marco Breumont, Leena-Sisko Johansson, Caterina Cibula, Dmitrii Rusakov, Andreas Mautner, Christian Teichert, Eero Kontturi, Thomas Rosenau, Antje Potthast, *Assesing Fire-Damage in Historical Papers and Alleviating Damage with Soft Cellulose Nanofibers.*, Small Journal, 1-13