



MATERIALI LIGNOCELLULOSICI AVANZATI

Le biomasse lignocellulosiche sono una fonte rinnovabile di materiali ad alta prestazione. I nanocristalli di cellulosa sono biodegradabili e biocompatibili e presentano una serie di interessanti applicazioni che vanno dall’elettronica alla protezione del patrimonio culturale. La lignina solo ultimamente sta svelando il proprio potenziale nel campo dei materiali avanzati.

Introduzione

Molti biopolimeri naturali rappresentano risorse non esauribili e rinnovabili e spesso risultano biodegradabili e biocompatibili, pertanto innocui per l’ambiente e per la salute umana. Perciò, il loro impiego si candida per la risoluzione di importanti problemi ambientali, quali la sostituzione di plastiche di derivazione fossile nella fabbricazione di beni di consumo quotidiano. Le biomasse lignocellulosiche stanno attraendo una notevole attenzione per la loro disponibilità, per la sostenibilità dei prodotti da esse derivati e per la loro neutralità rispetto alle immissioni di CO₂ nell’atmosfera. Le biomasse lignocellulosiche, siano esse vergini o di

scarto, rappresentano di certo la materia prima organica più abbondante del pianeta. Esse contengono elevate quantità di polisaccaridi, cellulosa ed emicellulosa, e di un polimero random costituito da unità fenilpropanoidi (C₆C₃), la lignina. Le strutture chimiche di questi polimeri naturali sono rappresentate nella Fig. 1.

In questo contesto si inseriscono le attività di ricerca del gruppo ‘NanoLeaves’ dell’Università di Pisa, che sviluppa le proprie ricerche nell’ambito della Chimica Organica e dei materiali innovativi derivabili da materie prime di origine naturale, in particolare biomasse lignocellulosiche [1].

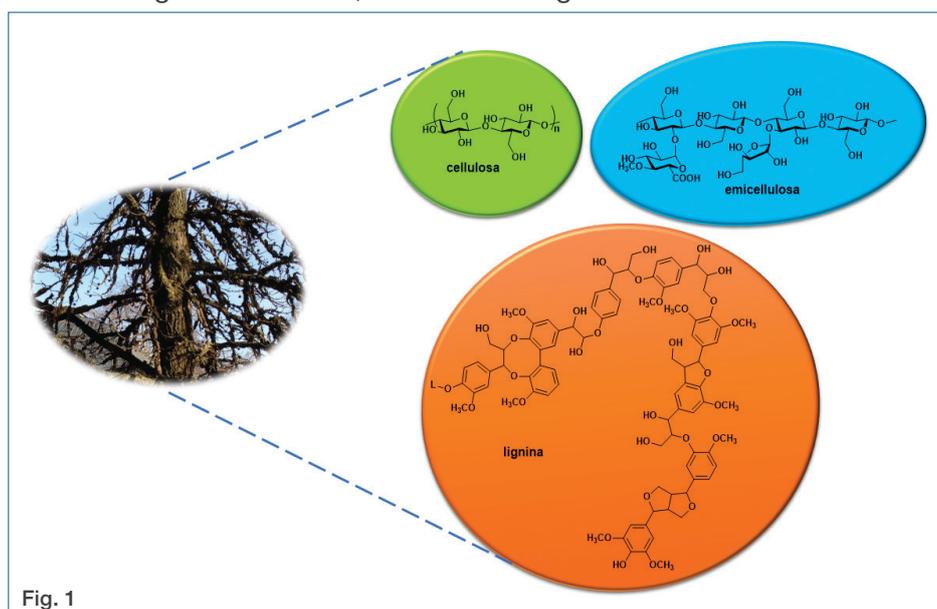


Fig. 1

I nanocristalli di cellulosa

La cellulosa non solo è il prodotto “nobile” delle industrie cartarie ma è stata utilizzata per produrre il primo polimero termoplastico di successo, la celluloido, e il rayon (seta artificiale). Ulteriori sfide sono legate alla ricerca industriale e accademica sulla conversione della cellulosa in rivestimenti, biocarburanti e prodotti di alto valore. La cellulosa è un polimero lineare costituito da unità di β-D-glucopiranosio collegate tra loro da ponti 1,4-O-glicosidici. La linearità conferisce

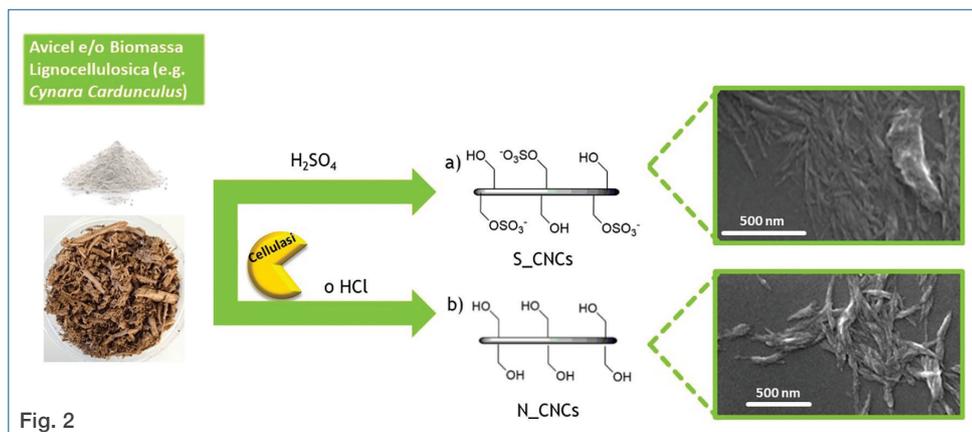


Fig. 2

un'elevata tendenza a stabilire legami idrogeno intermolecolari, responsabili dell'aggregazione naturale della cellulosa in fibre, caratterizzate da scarsa solubilità ed infusibilità. Le fibre di cellulosa prodotte da piante e batteri fanno parte di una struttura gerarchica ben organizzata, che possiede domini amorfi e cristallini. Tra le nanostrutture ricavabili dalla cellulosa nativa, il team 'NanoLeaves' studia soprattutto i nanocristalli di cellulosa (CNCs), *nanorods* con diametro di circa 10 nm e lunghezza 150 nm. Tali strutture corrispondono solitamente alle fibre elementari da cui è stata rimossa la parte amorfa e si presentano quindi come materiale ad elevata cristallinità [2]. I CNCs presentano diverse proprietà interessanti, come trasparenza, biocompatibilità, biodegradabilità e un'elevata resistenza meccanica. Inoltre, sono termicamente isolanti e stabili [3].

I CNCs possono essere isolati da biomasse già delignificate attraverso l'idrolisi acida condotta a temperature moderate in presenza di acidi forti: in presenza di acido solforico si isolano CNC solfati carichi negativamente, mentre con acido cloridrico CNC neutri (Fig. 2) [4]. Durante l'idrolisi, l'emicellulosa e le parti amorphe della cellulosa vengono degradate, permettendo di isolare le parti cristalline. Questa procedura presenta il vantaggio di fornire nanostrutture regolari e facilmente purificabili ed è la più utilizzata sia nei laboratori di ricerca che industrialmente per preparare i CNCs. Tuttavia, l'idrolisi acida presenta alcuni svantaggi, come il difficile smaltimento dei reflui e la necessità di utilizzare reattori resistenti alla corrosione acida.

L'idrolisi enzimatica ha un impatto ambientale ri-

dotto rispetto al metodo precedente, richiede condizioni di reazione nettamente più blande e risulta anche compatibile con lo scale-up. Questo metodo richiede l'uso di un enzima, la cellulasi, e finora è stato meno esplorato rispetto al metodo acido. Tra le tre tipologie di cellulasi, l'endoglucanasi scinde casualmente i legami

interni in siti amorfi e ciò crea nuove estremità di catena. Essa è quindi il biocatalizzatore ideale per scomporre una biomassa delignificata in CNCs. Il team 'NanoLeaves' sta attualmente studiando l'applicazione di questo metodo enzimatico alle biomasse, ottenendo CNCs che, al contrario di quelli prodotti con H_2SO_4 , non presentano alcun gruppo carico sulla superficie (Fig. 2).

Funzionalizzazioni e applicazioni dei CNCs

Le nanocellulose possono essere funzionalizzate per *via topochemica*, ovvero attraverso reazioni chimiche che avvengono all'interfaccia tra la superficie del nanocristallo e il solvente. Questa tipologia di reazioni richiede tipicamente condizioni blande, che raggiungano gradi di sostituzione bassi: la sfida consiste quindi proprio nel governare la reattività al punto da riuscire a preservare cristallinità e morfologia dei CNCs.

Molteplici sono le applicazioni avanzate dei CNCs abilitate dalla loro funzionalizzazione superficiale. La più semplice è senza ombra di dubbio la solfatazione superficiale precedentemente descritta, che interessa i gruppi C_6-OH della cellulosa. I nanocristalli solfati con un grado di sostituzione $\sim 0,05$ (bastoncini verdi in Fig. 3) presentano una carica superficiale sufficiente ad ottenere dispersioni stabili [4]. Essa si rivela di fondamentale importanza per condurre processi di *self-assembly* elettrostatico. In collaborazione con l'Università del Salento e l'Università di Trieste, sono stati codepositati film sottili di fulleropirrolidina cationica, l'FP1, e CNCs solfati attraverso una tecnica *layer-by-layer* seguita da trasferimento orizzontale (Langmuir-Shae-

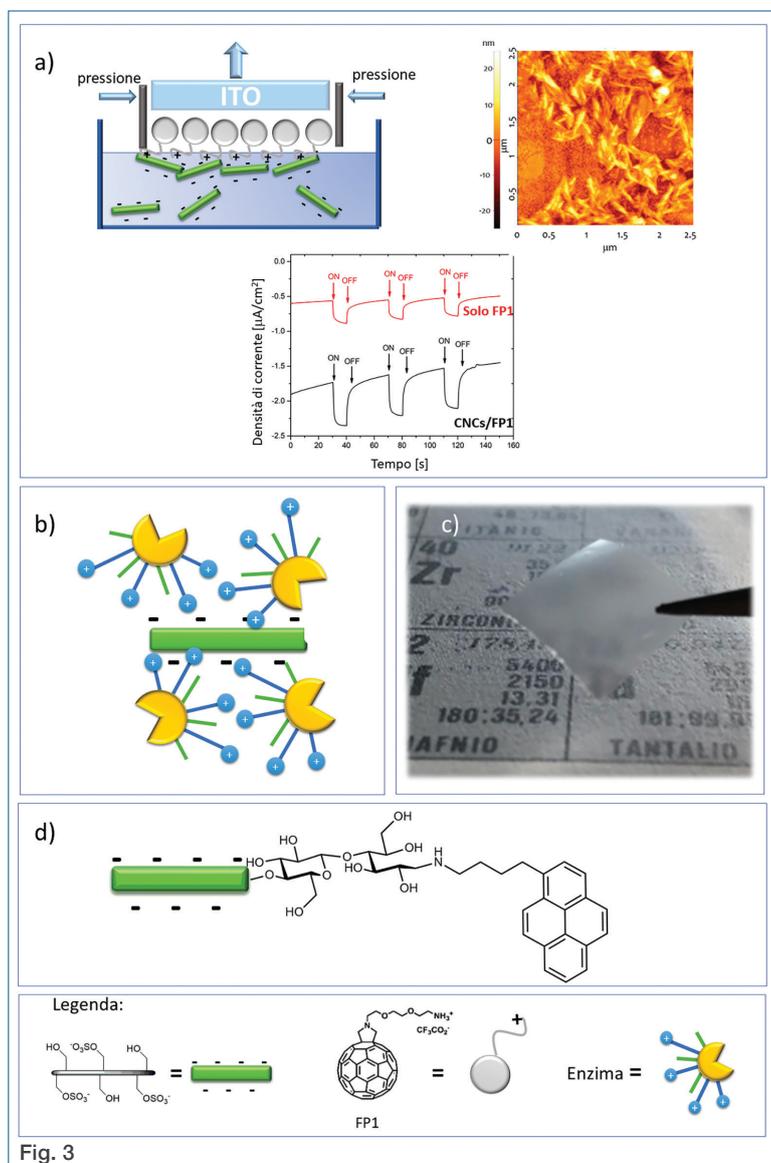


Fig. 3

fer) dei film su un elettrodo trasparente di ossido di indio e stagno (ITO) (Fig. 3a). Una soluzione di FP1 in cloroformio viene depositata sulla superficie di una subfase acquosa contenente i CNCs. A seguito dell'evaporazione del solvente organico, si forma un film fluttuante di FP1 all'interfaccia aria-acqua, che, data la natura anfifilica di FP1, orienta le gabbie carboniose verso l'aria e i pendagli cationici verso la soluzione. Uno scambio del controione in favore dei CNCs solfati permette quindi a un doppio strato FP1-CNCs di organizzarsi all'interfaccia aria-acqua. Quando il film viene compresso, il doppio strato aderisce all'ITO. I CNCs risulteran-

no organizzati bidimensionalmente, come rivela l'indagine svolta mediante microscopia a forza atomica. I film ibridi CNCs/FP1 hanno mostrato rimarchevoli proprietà elettrochimiche e fotoelettrochimiche. I loro profili cronoamperometrici (-400 mV vs Ag/AgCl) sotto illuminazione con luce visibile mostravano fotocorrenti tre volte più intense dei film di sola FP1 [5, 6]. I CNCs solfati sono usati dal team 'Nano-Leaves' anche per immobilizzare biocatalizzatori, sfruttando l'attrazione tra le loro cariche negative e le cariche positive dei residui lisinici protonati ad opportuni pH (Fig. 3b). Essi sono inoltre particolarmente promettenti per la fabbricazione di fogli di nanocarta trasparente per applicazioni nel campo dell'elettronica stampata (Fig. 3c) [7]. Infine, sui CNCs solfati e neutri sono state anche condotte reazioni di funzionalizzazione delle terminalità riducenti, come l'aminazione riduttiva, per ancorare molecole fotoluminescenti, ad esempio unità pireniche. Questi sistemi hanno mostrato la proprietà di interagire selettivamente con sali rameosi, a patto che i gruppi solfati non siano presenti sul nanocristallo. In presenza di essi, il sistema perde la sua selettività a causa di fenomeni di aggregazione attivati dall'interazione con cationi [8]. Tali materiali (Fig. 3d) risultano comunque promettenti per la fabbricazione di sistemi per la purificazione delle acque da cationi metallici.

La nanocellulosa nel Cultural Heritage

Le nanocellulose hanno ricevuto un notevole interesse nel campo della preservazione del patrimonio culturale: sospensioni di nanofibre o nanocristalli di cellulosa, oppure loro film, possono essere applicati sulle opere d'arte cartacee o sulle tele per il loro consolidamento senza bisogno di colle. In collaborazione con l'Università di Roma Tor Vergata, il centro ENEA SSPT-PROMAS-MATAS di Brindisi e l'Università di Roma La Sapienza, i CNCs ottenuti dal nostro team sono stati usati per consolidare opere d'arte cartacee [4]. Questi

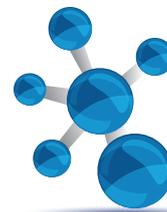


Fig. 4

interventi risultano vantaggiosi, in quanto i CNCs non sono tossici e possono essere applicati da acqua con un pennello, sono resistenti alla degradazione e trasparenti. La Fig. 4 mostra il confronto tra una pagina del *Breviarium romanum ad usum fratrum minorum*, opera del 1738, non trattata (a) oppure trattata con una sospensione di CNCs (b). La loro applicazione sulla carta di valore storico la preserva dall'invecchiamento, in quanto i CNCs possono rivestire le fibre di carta come mostrato in Fig. 4c. Questo studio ha rivelato l'importanza della funzionalizzazione superficiale: i nanocristalli solfati invecchiavano "male", determinando una variazione di pH della carta verso valori acidi nei campioni sottoposti a invecchiamento accelerato. Invece, i CNCs non solfati conferivano neutralità al pH della carta anche a seguito dell'invecchiamento accelerato. Ciò ha stimolato la necessità di dimostrare la reversibilità del trattamento della carta con i nanocristalli, per assicurare la rimovibilità del restauro in qualunque momento attraverso la pulizia della superficie cartacea con un idrogel di gellano.

La lignina nei dispositivi a film sottile organico

La lignina possiede caratteristiche idrofobe e antibatteriche e protegge le piante dalla degradazione chimica e biologica. Essa è

generata dalla polimerizzazione radicalica degli alcoli *p*-cumarilico, coniferilico e sinapilico ad opera di una perossidasi. Pur possedendo centri asimmetrici, risulta otticamente inattiva e non può essere descritta da una formula bruta discreta per via della mancanza di una regolarità di sequenza e di legame intermonomero. Tutti i metodi per isolare la lignina ne causano una modifica strutturale, con la conseguente difficoltà di ottenere informazioni certe sulla sua struttura allo stato nativo. La ricerca scientifica punta all'isolamento di un'elevata quantità di lignina poco degradata e più simile a quella nativa, al fine di svilupparne applicazioni nel campo dei materiali avanzati abilitate da una migliore conoscenza della sua struttura e proprietà [9]. La lignina tecnica è invece un materiale di scarto derivante dalla delignificazione industriale della polpa

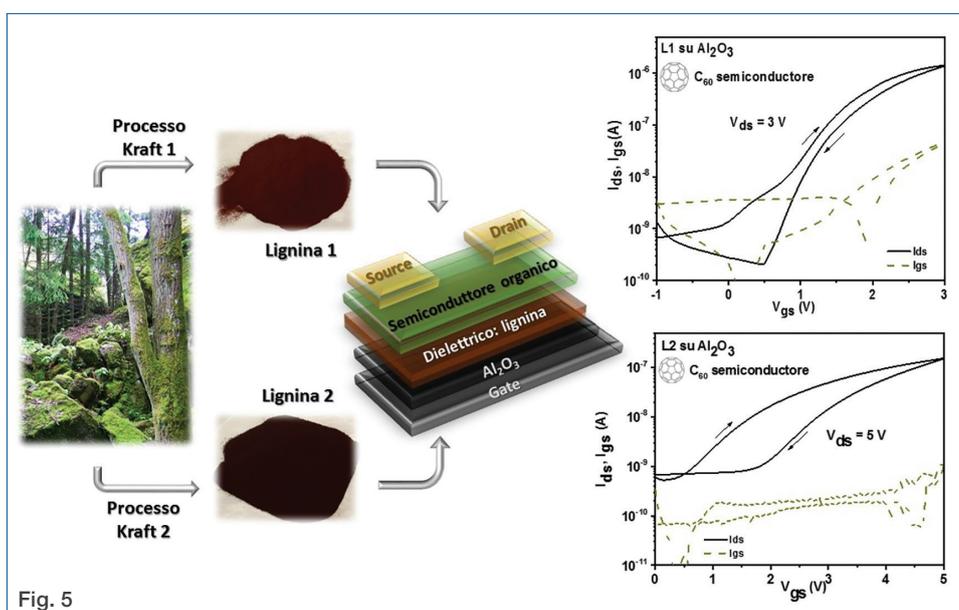


Fig. 5

di legno. I processi di dissoluzione quantitativa della lignina includono il processo soda, kraft e solfito. Questi sono i processi chimici maggiormente degradativi, che determinano depolimerizzazioni, ossidazioni dei gruppi ossidrilici, introduzione di gruppi epossidici o solforati. Un'altra classe di procedure di delignificazione emergenti usa solventi organici a temperature comprese tra 80 °C e 250 °C in presenza di catalizzatori acidi. L'estrazione *organosolv* presenta alcuni vantaggi, perché degrada meno la lignina, ma ha rese più basse (circa il 30% della lignina totale). La lignina è quindi un polimero random e amorfo, che spesso si presenta in forma molto degradata, caratterizzato da scarsa solubilità nei comuni solventi organici e da un'ampia distribuzione dei pesi molecolari.

Le informazioni circa l'uso della lignina come materiale attivo nei dispositivi elettronici organici sono ad oggi molto scarse. La maggior parte delle applicazioni sono ottenute mediante una sua modifica strutturale o in miscela con altri materiali attivi. Ritenendo che i gruppi polari e aromatici della lignina possano agevolare la mobilità dei portatori di carica dei transistor organici a effetto di campo (OFET), il nostro team ha intrapreso lo studio di due lignine kraft, L1 e L2, derivanti da legno di conifera, come dielettrico per questa tipologia di dispositivi in collaborazione con l'Università di Linz (Fig. 5) [10]. Lo studio strutturale delle due lignine ha richiesto l'applicazione combinata di diverse tecniche, comprese le tecniche NMR bidimensionali e di eteronuclei e la pirolisi analitica interfacciata alla spettrometria di massa [11]. Valutando le prestazioni delle due lignine come materiali dielettrici per OFET, si è rivelato come le differenze nel grado di degradazione influenzino negativamente le performance dei dispositivi. In particolare, L2, lignina maggiormente degradata, permette la preparazione di OFET contenenti fullerene come materiale attivo con performance peggiori rispetto a L1.

Conclusioni

Le attività di ricerca del team 'NanoLeaves' sono attinenti all'isolamento di singole componenti da biomasse lignocellulosiche con elevata purezza e controllo sulle proprietà strutturali. Gli ambiti di applicazione sono innovativi, riguardando soprattutto

il campo dei materiali avanzati, quali dispositivi organici, fotoelettrodi e catalizzatori ibridi ad alta efficienza ambientalmente innocui.

Ringraziamenti

Queste ricerche sono finanziate dall'Università di Pisa attraverso i programmi BIHO-2021 Prot. N. 30634/2021 e BIHO 2022 Prot. N. 48740/2022. L. S. ringrazia il Ministero dell'Università e della Ricerca per la borsa di Dottorato PON 2014-2020 (D.M. 1061/2021) dal titolo "Conversion of lignocellulosic biomass into cellulose fibres, lignin and active biomolecules for the preparation of smart and sustainable coating for textiles of natural origin and similar flexible substrates".

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://nanocellulose.blog/>
- [2] A. Operamolla, *La Chimica e l'Industria*, 2017, **3**, 16.
- [3] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, *Chem. Rev.*, 2010, **110**(6), 3479.
- [4] A. Operamolla, C. Mazzuca *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2021, **13**, 44972.
- [5] S. Sawalha, F. Milano *et al.*, *Carbon*, 2020, **167**, 906.
- [6] F. Milano, M.R. Guascito *et al.*, *Polymers*, 2021, **13**, 243.
- [7] A. Operamolla, S. Casalini *et al.*, *Soft Matter*, 2018, **14**, 7390.
- [8] O. Hassan Omar, R. Giannelli *et al.*, *Molecules*, 2021, **26**, 5032.
- [9] A. Moreno, M.H. Sipponen, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 2237.
- [10] R. D'Orsi, C. Vlad Irimia *et al.*, sottomesso.
- [11] R. D'Orsi, J.J. Lucejko *et al.*, *ACS Omega*, in press, **10.1021/acsomega.2c02170**.

Lignocellulosic Advanced Materials

Lignocellulosic biomasses are a renewable source of high-performing materials. Cellulose nanocrystals are biocompatible and biodegradable and display a series of interesting applications ranging from electronics to Cultural Heritage safeguarding. Lately, lignin is slowly revealing its potential in the field of advanced materials.