

POLITECNICO DI TORINO E ESCOLA POLITECNICA DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

SVILUPPO DI COMPOSITI IN GOMMA NATURALE VULCANIZZATA RINFORZATI CON NANOCELLULOSA DI BANANA



Relatori

prof.ssa Valera Sanches Ticiane

prof. Marco Sangermano

Corelatore

Pamela Sierra Garcia

Candidato

Carlotta Zago

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE.....	13
2	RICERCA BIBLIOGRAFICA	17
2.1	Fibre vegetali.....	17
2.1.1	Struttura fisica	18
2.1.2	Composizione chimica.....	20
2.1.2.1	Cellulosa	20
2.1.2.2	Eemicellulosa	23
2.1.2.3	Lignina.....	24
2.1.2.4	Pectina.....	24
2.1.2.5	Cere.....	25
2.1.3	Trattamento delle fibre vegetali per l'ottenimento della nanocellulosa.....	25
2.1.3.1	Nanocellulosa	25
2.1.3.2	Pre-trattamento	26
2.1.3.2.1	Delignificazione	26
2.1.3.2.2	Bleaching.....	29
2.1.3.3	Ottenimento della nanocellulosa.....	29
2.1.3.3.1	Processo chimico.....	29
2.1.3.3.2	Processo meccanico.....	31
2.1.3.3.3	Processo enzimatico	36
2.1.3.4	Post-trattamenti.....	36
2.1.4	Fibra di banana.....	36
2.2	Gomma naturale.....	41
2.2.1	Storia della gomma naturale	42
2.2.2	Lattice della gomma naturale.....	43
2.2.3	Struttura chimica e proprietà della gomma naturale.....	46
2.2.4	Formulazione della gomma.....	47
2.2.5	Vulcanizzazione della gomma naturale	49
2.2.6	Proprietà della gomma vulcanizzata	51
2.2.7	Processamento della gomma.....	52
2.3	Compositi rinforzati con nanocellulosa	52
2.3.1	Metodi di produzione di nanocompositi polimerici rinforzati con nanocellulosa	53
2.3.1.1	Solvent casting.....	54

2.3.1.2	Melt processing technology	55
2.3.1.2.1	Estrusione	55
2.3.1.2.2	Injection molding	56
2.3.1.2.3	Compression molding.....	56
2.3.1.2.4	Resin transfer molding	56
2.3.1.3	Fiber spinning	57
2.3.1.4	Nanocompositi porosi.....	57
2.3.1.4.1	Schiume poliuretatiche	57
2.3.1.4.2	Aereogels.....	58
2.3.2	Compositi in gomma naturale rinforzati con nanocellulosa	58
2.3.3	Applicazioni	58
3	MATERIALI E METODI.....	61
3.1	Materiali	61
3.1.1	Fibre di banana.....	61
3.1.2	Latex di gomma naturale.....	62
3.2	Metodi	62
3.2.1	Ottenimento della nanocellulosa	62
3.2.1.1	Trattamento alcalino	62
3.2.1.2	Bleaching	64
3.2.1.3	Ball milling	65
3.2.1.4	Caratterizzazione della cellulosa	66
3.2.1.4.1	Distribuzione granulometrica	66
3.2.1.4.2	SEM.....	67
3.2.1.4.3	XRD.....	67
3.2.1.4.4	FTIR	68
3.2.1.4.5	AFM	68
3.2.2	Preparazione dei compositi di gomma naturale con fibra di cellulosa trattata	68
3.2.2.1	Incorporazione della carica.....	69
3.2.2.2	Coagulazione	69
3.2.2.3	Lavaggio	70
3.2.2.4	Essiccamento	70
3.2.2.5	Masticazione in un mulino a cilindri aperto	70
3.2.2.6	Analisi reologica.....	71
3.2.2.7	Pressatura	72

3.2.2.8	Caratterizzazione del latex e dei compositi rinforzati con la cellulosa	72
3.2.2.8.1	Viscosità Mooney.....	72
3.2.2.8.2	Caratteristiche di vulcanizzazione.....	72
3.2.2.8.3	Prova di trazione.....	72
3.2.2.8.4	Durezza shore A	72
3.2.2.8.5	SEM.....	72
3.2.3	Preparazione del nanocomposito	73
3.2.3.1	Incorporazione della carica.....	74
3.2.3.2	Coagulazione	74
3.2.3.3	Lavaggio	75
3.2.3.4	Essiccamento	75
3.2.3.5	Masticazione in un mulino a cilindri aperto	75
3.2.3.6	Prova reologica	75
3.2.3.7	Pressatura.....	75
4	ANALISI DEI RISULTATI	77
4.1	Analisi della cellulosa	77
4.1.1	Distribuzione granulometrica.....	77
4.1.2	SEM	78
4.1.3	Diffrazione ai raggi X	84
4.1.4	AFM.....	86
4.2	Analisi del latex e dei compositi rinforzati con la cellulosa	88
4.2.1	Viscosità Mooney	88
4.2.2	Caratteristiche di vulcanizzazione	89
4.2.3	Prova di trazione	90
4.2.4	Prova di durezza Shore A.....	92
4.2.5	SEM	93
5	CONCLUSIONI.....	97
6	Bibliografia	101
	RINGRAZIAMENTI.....	107

LISTA DELLE FIGURE

Figura 1.1 Articoli pubblicati l'anno sulla nanocellulosa (webofscience, 2018)	13
Figura 1.2 Numero di articoli sulla nanocellulosa in base al paese (webofscience, 2018).....	14
Figura 2.1 Classificazione schematica delle fibre naturali (Gurunathan T., 2015)	17
Figura 2.2 Struttura fisica delle fibre vegetali (Benini K. C. C. et al., 2015)	19
Figura 2.3 Organizzazione delle microfibrille e della cellulosa nella parete cellulare di una fibra vegetale (Kaith B. S., 2011).....	20
Figura 2.4 Struttura della cellulosa (Bras J., 2010).....	21
Figura 2.5 Struttura dell'unità ripetitiva della cellulosa (Martini A. et al., 2011).....	21
Figura 2.6 Interconversione tra i polimorfismi della cellulosa (Dufresne A., 2012).....	22
Figura 2.7 Curve di diffrazione ai raggi X dei diversi polimorfismi della cellulosa (Ishikawa A., 1997)	23
Figura 2.8 Emicellulosa (Gurunathan T., 2015)	24
Figura 2.9 Lignina (Gurunathan T., 2015).....	24
Figura 2.10 Pectina (Gurunathan T., 2015)	25
Figura 2.11 Rappresentazione schematica dei diversi approcci per l'ottenimento della nanocellulosa (Ahola S. et al., 2007)	26
Figura 2.12 Schema della depolimerizzazione della cellulosa in nanocellulosa (Hamid S. B. A., 2014)	30
Figura 2.13 Ossidazione mediante TEMPO della cellulosa (Arcot J. et al., 2016)	31
Figura 2.14 Diagramma schematico dell'ossidazione regio selettiva dei gruppi alcolici primari della cellulosa attraverso (a)TEMPO/NaBr/NaClO in acqua a pH basico e (b) TEMPO/NaClO/NaClO ₂ in acqua a pH neutro o debolmente acido (Belgacem M. N., 2016)	31
Figura 2.15 Omogeneizzatore (Belgacem N. et al., 2016).....	32
Figura 2.16 Microfluidificatore (Belgacem M. N., 2016)	33
Figura 2.17 Grinder (Belgacem M. N., 2016).....	33
Figura 2.18 Diagramma schematico della produzione di nanocellulosa attraverso ball milling (Tsuzuki T., 2015).....	35
Figura 2.19 Rappresentazione della pianta di banana.....	39
Figura 2.20 Foglia e seme dell'albero Hevea Braziliensis (Ciesielski A., 1999)	44
Figura 2.21 Sanguinamento dell'albero della gomma e raccolta del latex (Beukers A., 2001)	45
Figura 2.22 Isomeri trans e cis della gomma naturale	46
Figura 2.23 Struttura chimica del poli-isoprene (Tanaka Y., 2001)	47
Figura 2.24 Reticolazione delle catene polimeriche (Eirich F. R., 2005).....	49
Figura 2.25 Rappresentazione schematica del processo di vulcanizzazione della gomma naturale tramite acceleratore MBT (Eirich F. R., 2005)	50
Figura 2.26 Curva reometrica della vulcanizzazione (Eirich F. R., 2005)	51
Figura 2.27 Proprietà della gomma vulcanizzata in funzione della densità di reticolazione (Eirich F. R., 2005).....	51
Figura 2.28 Principali metodi di processo di nanocompositi polimerici rinforzati con nanocellulosa (Dufresne A., 2013)	54
Figura 2.29 Schema generale delle strategie usate nella preparazione di nanocompositi di cellulosa per solvent casting (Aitomäki Y. et al., 2016)	55

Figura 2.30 Configurazione dell'estrusione a due viti mostrando l'apertura per l'inserimento del polimero e della nanocellulosa e le sezioni destinate alla fusione, trasporto, dispersione e distribuzione e ventilazione (Aitomäki Y. et al., 2016).....	55
Figura 2.31 Rappresentazione schematica di due possibili approcci di RTM: a) impregnazione delle fibre di nanocellulosa secche tramite immersione in un bagno di resina sottovuoto; b) impregnazione di strati di fibre di nanocellulosa secche tramite infusione della resina nello stampo sottovuoto (Aitomäki Y. et al., 2016).....	57
Figura 2.32 Esempi di applicazioni in campo biomedico di compositi rinforzati con nanocellulosa: a) orecchio umano realizzato tramite stampaggio 3D con un idrogel di alginato e fibre di nanocellulosa (Belgacem M. N., 2016); b) maschera cosmetica idratante a base di nanocellulosa (Kaith B. S., 2011).....	59
Figura 2.33 Esempi di light-emitting diode (LED) depositati su un supporto polimerico rinforzato con nanocellulosa a) (Belgacem M. N., 2016); b) (Kaith B. S., 2011).....	59
Figura 3.1 Reperimento e taglio dello pseudo-stelo della pianta di banana a) pianta di banana; b) taglio dello pseudo-stelo; c) sezione trasversale dello pseudo-stelo; d) taglio dello pseudo-stelo in pezzetti.....	61
Figura 3.2 Essiccamento all'aria aperta delle fibre naturali: a) fibre distese sul telo all'aria aperta; b) fibre essiccate dopo dieci giorni.....	62
Figura 3.3 Trattamento alcalino: a) agitazione meccanica delle fibre in soluzione; b) filtraggio delle fibre con un panno e acqua deionizzata.....	63
Figura 3.4 Soluzione ottenuta sciacquando le fibre con acqua distillata dopo diversi passaggi a pH decrescente.....	63
Figura 3.5 Fibre secche pre-trattate: a) con il 4% di NaOH; b) con l'8% di NaOH.....	64
Figura 3.6 Trattamento di bleaching: a) dopo un'ora; b) dopo due ore; c) dopo cinque ore.....	65
Figura 3.7 Filtraggio delle fibre: a) fibre in acqua distillata; b) fibre filtrate con il panno.....	65
Figura 3.8 Sfere di zirconia e contenitore in Teflon® utilizzate nel ball milling.....	66
Figura 3.9 Schema della disposizione dei setacci utilizzati per la classificazione per dimensione delle particelle di cellulosa.....	67
Figura 3.10 Incorporazione della carica nel latex: a) agitazione magnetica delle fibre in acqua deionizzata; b) ultrasonicazione delle fibre e del latex ; c) agitazione magnetica delle fibre e del latex.....	69
Figura 3.11 Coagulazione del latex caricato con le fibre di cellulosa: a) ottenimento di una foglia di gomma coagulata; b) taglio in pezzetti della foglia di gomma.....	70
Figura 3.12 Rappresentazione schematica della preparazione di un nanocomposito (Aji P. M. et al., 2011).....	74
Figura 4.1 Distribuzione granulometrica delle fibre dopo setacciamento.....	78
Figura 4.2 Immagini al SEM delle fibre di banana naturali non trattate a: a) 500 x e b) 1500 x.....	79
Figura 4.3 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH a: a) 500 x e b) 1500 x.....	79
Figura 4.4 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching a: a) 500 x e b) 1500 x.....	80
Figura 4.5 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching a: a) 500 x e b) 1500 x.....	80

Figura 4.6 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching a: a) 500 x e b) 1500 x	81
Figura 4.7 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa a: a) 500 x e b) 5000 x	82
Figura 4.8 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa all'80% di etanolo a: a) 500 x e b) 5000 x.....	82
Figura 4.9 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa a: a) 500 x e b) 5000 x	83
Figura 4.10 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa all'80% di etanolo a: a) 500 x e b) 5000 x.....	83
Figura 4.11 Immagini al SEM a 20000x, delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching, macinate per mezz'ora in a) soluzione acquosa e b) soluzione acquosa all'80% di etanolo	84
Figura 4.12 Curve ottenute attraverso l'analisi XRD delle fibre: naturali (non trattate), dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 4% (m/m), dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 4% (m/m) e bleaching	85
Figura 4.13 Curve ottenute attraverso l'analisi XRD delle fibre: (a) naturali (non trattate), (b) dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 8% (m/m), (c) dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 8% (m/m) e bleaching	85
Figura 4.14 Immagine AFM delle fibre di banana pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di acqua.....	86
Figura 4.15 Immagine AFM delle fibre di banana pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo	87
Figura 4.16 Immagine AFM delle fibre di banana pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per 30 minuti in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo	88
Figura 4.17 Curve di vulcanizzazione	90
Figura 4.18 Curve sforzo-deformazione ottenute dalla prova di trazione	91
Figura 4.19 Immagine al SEM ottenuta per frattura criogenica del campione NR 5 phr 4% a a) 500 x e b) 2000x.....	93
Figura 4.20 Immagine al SEM ottenuta per frattura criogenica del campione NR 10 phr 4% a a) 500 x e b) 2000x.....	93
Figura 4.21 Immagine al SEM ottenuta per frattura criogenica del campione NR 10 phr 8% a a) 500 x e b) 2000x.....	94
Figura 4.22 Immagine al SEM ottenuta per preparazione con l'ultramicrotomo del campione NR 5 phr 4% a: a) 500 x; b) 2000 x; c) 2000 x; d)2000 x.....	95

LISTA DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Lista delle fibre vegetali più utilizzate (Kaith B. S., 2011).....	18
Tabella 2.2 Composizione chimica di alcune fibre vegetali (Ahmad F. et al., 2015).....	20
Tabella 2.3 Produzione mondiale di banana nel 2014	37
Tabella 2.4 Area coltivata, quantità prodotta, rendimento medio, valore della produzione, variazione della produzione in relazione all'anno precedente e partecipazione rispetto alla produzione totale nazionale, secondo le principali Unità della Federazione e i 20 municipi con la maggiore produzione di banana-2015	38
Tabella 2.5 Principali metodi utilizzati per estrarre la cellulosa di banana	40
Tabella 2.6 Componenti generalmente utilizzati nella formulazione della gomma con i relativi intervalli di quantità adottati (Ciesielski A., 1999).....	48
Tabella 2.7 Proprietà della gomma naturale (Ashby M., 2016).....	52
Tabella 3.1 Scheda tecnica del lattice acquistato nell'azienda BDF	62
Tabella 3.2 Descrizione dei campioni preparati.....	68
Tabella 3.3 Formulazioni testate	70
Tabella 3.4 Formulazione della gomma.....	71
Tabella 3.5 Descrizione dei campioni realizzati a partire da una sospensione nanocellulosica	73
Tabella 4.1 Distribuzione granulometrica delle fibre in peso %.....	77
Tabella 4.2 Diametri delle fibre calcolati dalle immagini AFM dei campioni pre-trattati con il 4% di NaOH e dopo bleaching macinati per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di acqua.....	86
Tabella 4.3 Diametri delle fibre calcolati dalle immagini AFM dei campioni pre-trattati con il 4% di NaOH e dopo bleaching macinati per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo	87
Tabella 4.4 Diametri delle fibre calcolati dalle immagini AFM dei campioni pre-trattati con il 4% di NaOH e dopo bleaching macinati per 30 minuti in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo	88
Tabella 4.5 Caratteristiche di vulcanizzazione dei campioni preparati.....	90
Tabella 4.6 Proprietà meccaniche ottenute dalla prova di trazione	91
Tabella 4.7 Proprietà meccaniche ricavate dalle prove di trazione e durezza	92

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni una maggiore consapevolezza dell'inquinamento, l'insostenibile consumo del petrolio ed una politica legislativa più attenta alla tutela dell'ambiente ha indotto l'industria a ricercare soluzioni alternative alle risorse di origine fossile promuovendo lo sviluppo e la ricerca di nuovi materiali ecosostenibili.

In questo contesto sempre più interesse hanno acquisito i biocompositi, materiali costituiti da matrice e carica di rinforzo biodegradabile. A tal proposito sono stati introdotti i biopolimeri e si è ripreso l'uso della gomma naturale, presentando questa proprietà di elasticità, flessibilità e resilienza superiori agli elastomeri sintetici. Come fase rinforzante invece, la cellulosa estratta dalle fibre vegetali, si distacca tra i biomateriali per le eccezionali proprietà meccaniche, offrendo una materia prima a basso costo, ad elevata reperibilità, biodegradabile e non tossica. Negli ultimi anni una particolare attenzione è stata rivolta alle sue potenzialità in scala nanometrica riscuotendo un notevole successo in diverse applicazioni in vari settori industriali. Come evidenziato dai dati estratti dalla banca dati web of science in Figura 1.1, si è assistito ad un aumento esponenziale del numero di articoli pubblicati l'anno sulla nanocellulosa a partire dal 2006. Tra i paesi in testa con il maggior numero di articoli pubblicati l'anno risaltano gli USA (383), la Cina (380), la Svezia (311) e la Finlandia (257) (Figura 1.2).

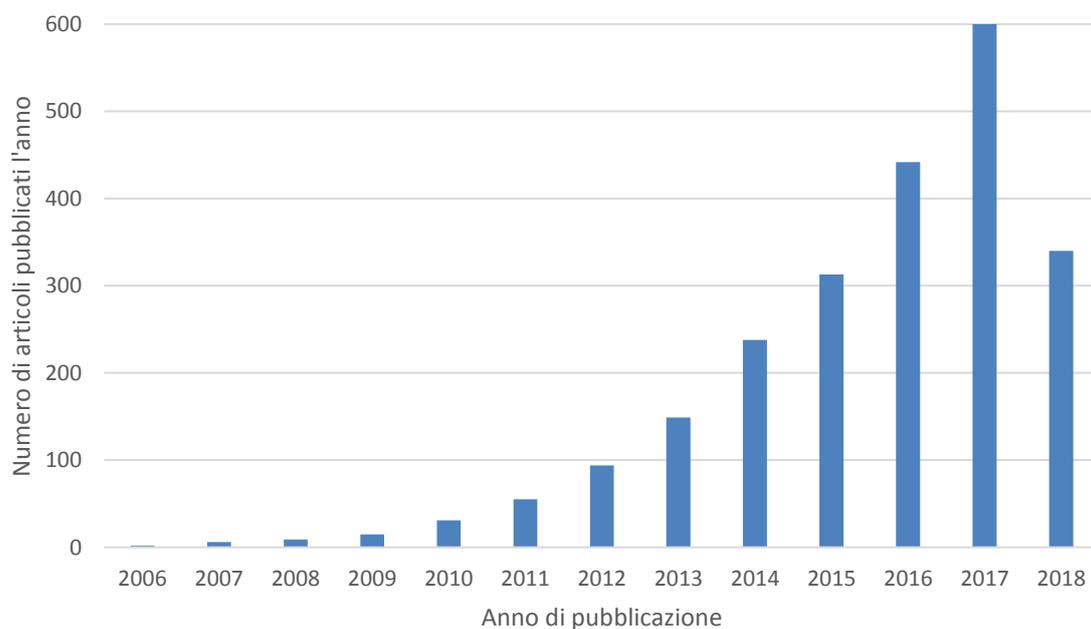


Figura 1.1 Articoli pubblicati l'anno sulla nanocellulosa (webofscience, 2018)

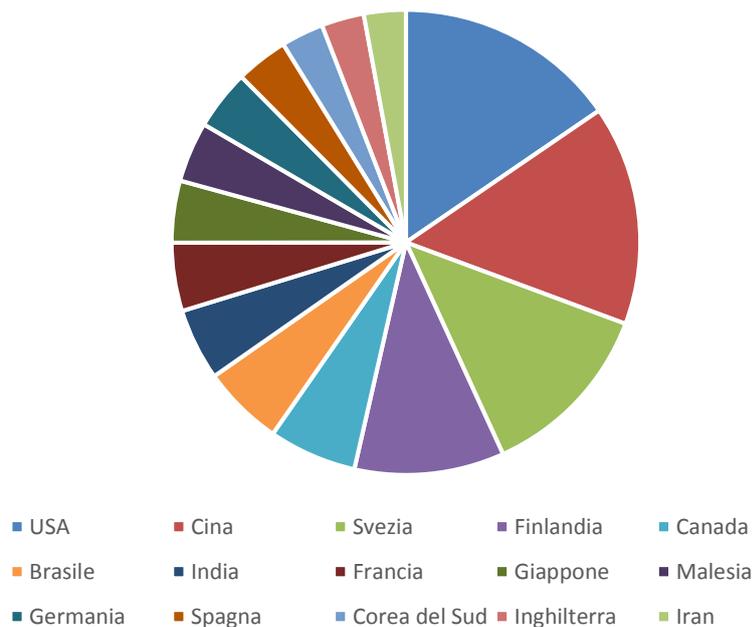


Figura 1.2 Numero di articoli sulla nanocellulosa in base al paese (webofscience, 2018)

Nel mercato globale, il mercato della nanocellulosa è approssimativamente pari a 35 milioni metrici tonnellate/anno (Bilek E.M. et al., 2014). Il cotone e il legno risultano essere le principali fonti da cui estrarre la cellulosa anche se sotto diversi aspetti l'estrazione dal legno non è sostenibile, in quanto richiede ingenti investimenti di capitale per disboscare le foreste e l'utilizzo di diversi agenti chimici tossici.

Il seguente lavoro è stato realizzato nei laboratori di ricerca del dipartimento di metallurgia e dei materiali della scuola politecnica dell'Università di San Paolo, in Brasile. L'obiettivo del progetto è stato quello di realizzare e caratterizzare un materiale composito di gomma naturale vulcanizzata rinforzato con nanocellulosa estratta dallo pseudo-stelo di banana. La scelta di questa fonte lignocellulosica è stata dettata dall'abbondanza di piante di banana nello stato di San Paolo (secondo nel paese) e dal fatto che viene considerato un residuo agricolo, pertanto praticamente inutilizzato e sprecato. Inoltre, secondo quanto riportato dalla letteratura, la cellulosa estratta dalla pseudo-stelo di banana presenta un elevato indice di cristallinità, e grazie al basso contenuto di lignina è più facile estrarla rispetto a quella dal legno ad esempio (Arcot J. et al., 2016). Nello svolgimento del lavoro è stata dedicata una maggiore attenzione all'estrazione, alla riduzione in scala nanometrica e alla caratterizzazione delle fibre lignocellulosiche piuttosto che alla realizzazione del nanocomposito vero e proprio. Sono stati realizzati anche dei compositi rinforzati con le fibre naturali, e trattate per studiare l'efficacia del rinforzo e la compatibilità delle fibre rispetto alla matrice. Mancano tuttavia alcuni dati relativi alla caratterizzazione dei compositi e del nanocomposito realizzato.

Il lavoro è suddiviso in cinque capitoli. Nel secondo capitolo dell'elaborato viene presentato un quadro generale sul tema trattato, facendo riferimento ai dati trovati in letteratura. In questo capitolo vengono introdotti alcuni concetti e metodologie di processo applicate poi nella parte sperimentale, affrontata nei capitoli 3 e 4. In particolare, nel terzo capitolo vengono descritti i trattamenti di

estrazione della cellulosa ed il processamento del lattice di gomma naturale per la produzione del composito. Nel quarto capitolo vengono invece mostrati e discussi i risultati ottenuti dalla caratterizzazione delle fibre, della matrice e dei compositi. Infine, nel quinto capitolo, viene commentato brevemente l'intero lavoro, evidenziando i punti critici e le eventuali migliorie da apportare al processo.

2 RICERCA BIBLIOGRAFICA

2.1 Fibre vegetali

Le fibre naturali vengono distinte in tre classi principali: animali, minerali e vegetali come mostrato in Figura 2.1. Nel seguente elaborato verranno prese in considerazione le ultime, più interessanti e diffuse nella realizzazione di materiali compositi.

Le fibre vegetali sono costituite principalmente da cellulosa mentre le fibre animali sono costituite da proteine. Nonostante le fibre minerali, rappresentate fondamentalmente dall'amianto, esistano e siano state usate a lungo in passato, sono state ormai abbandonate a causa dei loro effetti cancerogeni a seguito di inalazione o ingestione.

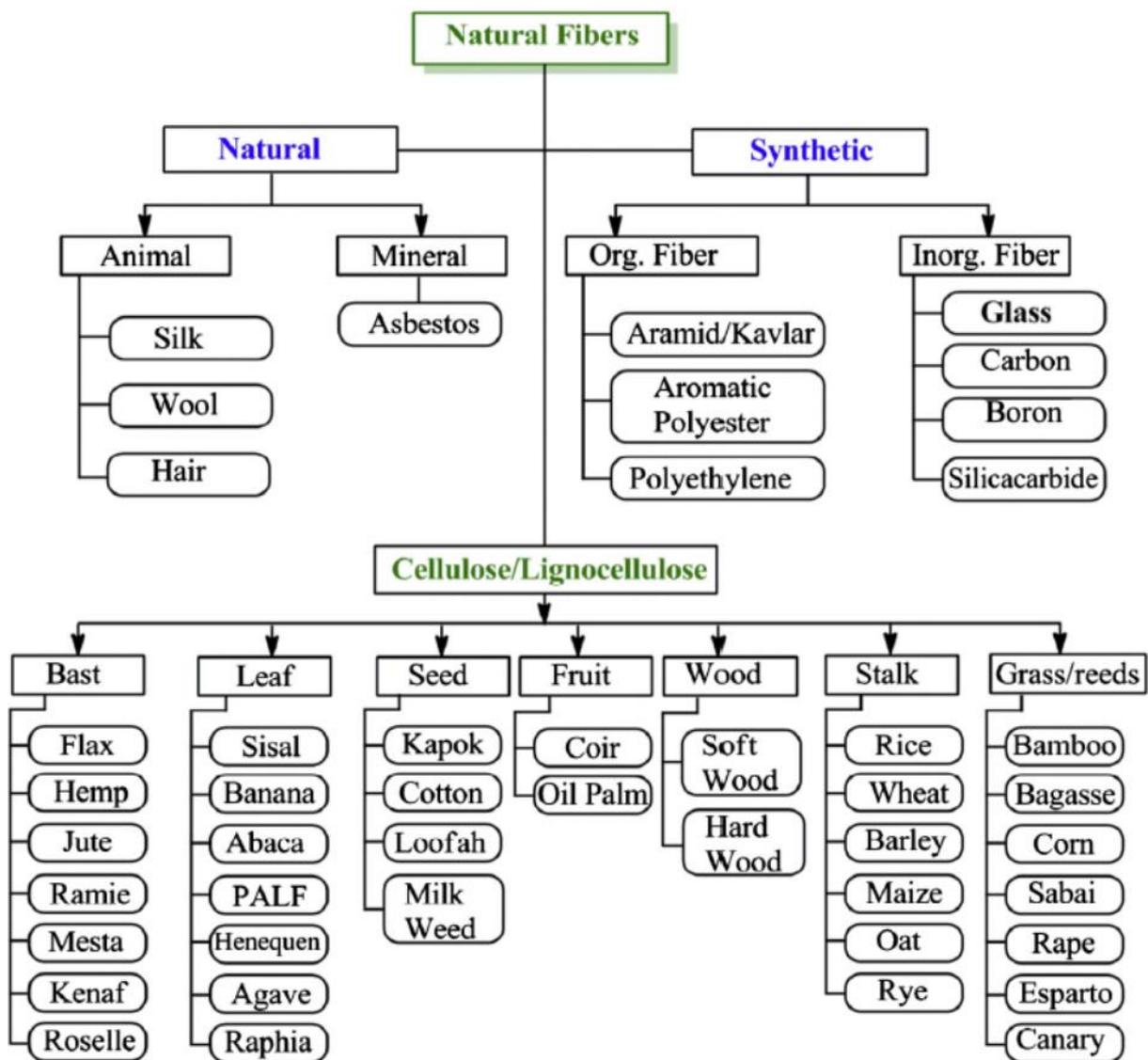


Figura 2.1 Classificazione schematica delle fibre naturali (Gurunathan T., 2015)

Le fibre vegetali includono le fibre estratte dal fusto, dal tronco, dalle foglie, dai semi, dall'erba e dalle canne, e le fibre estratte dai frutti. Tra le fibre provenienti dal fusto ricordiamo la juta, il lino, il kenaf, il ramie e la canapa. Esempi di piante di cui si utilizzano le foglie per ricavare le fibre sono il sisal, la abaca, la banana e l'henequen. Il processo di estrazione prevede prima la macerazione delle foglie in soluzioni acquose di vari sali minerali poco concentrate e successivamente la loro essiccazione grazie alla quale è possibile poi ricavare i filamenti con una graffiatura meccanica operata spesso manualmente. Queste fibre vengono usate generalmente nella produzione di cordami e tappeti e provengono da paesi tropicali o in via di sviluppo. Tra le fibre estratte dai semi ricordiamo invece quelle provenienti dal cotone, dal coir e dal kapok. Si trovano in forma di peluria prodotta dalla superficie del seme della pianta e vengono ricavate per semplice sfregatura di quest'ultimo. Le fibre estratte dai semi hanno la particolarità di essere estratte nella loro forma originaria senza bisogno di ulteriori trattamenti chimici che ne alterano le proprietà (Carrino L., 2011) (Ansari M. N. M. et al., 2015).

Le proprietà delle fibre vegetali variano notevolmente in base al diametro della fibra, la struttura, il grado di polimerizzazione, la risorsa e la parte da cui vengono estratte. La Tabella 2.1 presenta una lista delle principali fibre utilizzate e la loro origine.

Tabella 2.1 Lista delle fibre vegetali più utilizzate (Kaith B. S., 2011)

Fibre source	Origin
Abaca	Leaf
Bagasse	Grass
Bamboo	Grass
Banana	Stem
Coir	Fruit
Cotton	Seed
Curaua	Leaf
Date palm	Leaf
Flax	Stem
Hemp	Stem
Henequen	Leaf
Isora	Stem
Jute	Stem
Kapok	Fruit
Kenaf	Stem
Oil palm	Fruit
Piassava	Leaf
Pineapple	Leaf
Ramie	Stem
Sisal	Leaf
Sponge gourd	Fruit
Straw (Cereal)	Stalk
Sun hemp	Stem
Wood	Stem

2.1.1 Struttura fisica

Le fibre vegetali presentano una struttura tubolare lunga da 1 a 50 mm con un diametro attorno ai 10-50 μm costituita da un canale centrale chiamato lumen e da una parete cellulare (Figura 2.2).

Il lumen è responsabile del trasporto di acqua e nutrienti ed ha un diametro di 25 μm quando la fibra è perfettamente cilindrica; nella maggior parte dei casi viene ridotto ad un sottile segmento di 5 μm dovuto alle sollecitazioni meccaniche che la fibra subisce (Carrino L., 2011).

Con la morte biologica della cellula la struttura rimanente coincide con la parete cellulare di spessore variabile tra 1 e 5 μm a seconda della specie vegetale ed è costituita da due strati coassiali chiamati parete primaria e parete secondaria avvolti dalla lamella mediana (Belgacem M. N., 2016). La parete primaria è uno strato sottilissimo, di spessore tra i 30 e i 1000 nm, che si deposita durante la crescita delle cellule ed avvolge come un'epidermide la parete interna la quale è suddivisa in tre strati chiamati parete secondaria esterna S1, parete secondaria intermedia S2 e parete secondaria interna S3 (Benini K. C. C. C. et al., 2015). La parete secondaria intermedia S2 è la più spessa ed è responsabile delle proprietà meccaniche della fibra. I vari strati differiscono l'uno dall'altro per la struttura e la composizione chimica. Sono costituiti da microfibrille orientate di cellulosa semi-cristallina immerse in una matrice di emicellulosa e lignina di composizione variabile (Kaith B. S., 2011). Le microfibrille allineate in parallelo percorrono l'intera lunghezza della fibra in una conformazione elicoidale con un angolo di inclinazione, chiamato angolo microfibrillare variabile a seconda della specie della pianta e responsabile delle principali proprietà meccaniche della fibra. Le microfibrille presentano un diametro di 10-30 nm, una lunghezza di pochi micrometri e sono costituite a loro volta da fibrille elementari, considerate la più piccola unità morfologica delle fibre con un diametro tra i 3 e i 35 nm (Belgacem M. N., 2016). Le fibrille sono costituite da 30-100 molecole di cellulosa a catena estesa e conferiscono resistenza meccanica alle fibre (Kaith B. S., 2011), costituiscono la maggior fase di rinforzo di alberi, piante, alcune creature marine (tunicates), alghe e batteri (alcuni batteri secretano fibrille di cellulosa creando una struttura esterna). Sia le microfibrille che le fibrille elementari vengono designate con il nome di nanofibrille di cellulosa anche se è preferibile ottenere le fibrille elementari individuali piuttosto che loro agglomerati. La Figura 2.3 presenta schematicamente la struttura gerarchica delle fibrille e delle microfibrille. La lamella mediana, che è lo strato più esterno è principalmente composto da pectina ed ha una funzione cementante tra le fibre (Benini K. C. C. C. et al., 2015). È interessante osservare come già in natura le fibre siano presenti in una configurazione fibra-matrice esattamente come il materiale composito che si intende realizzare, in cui le fibre rappresentano la carica rinforzante e la lamella mediana la matrice.

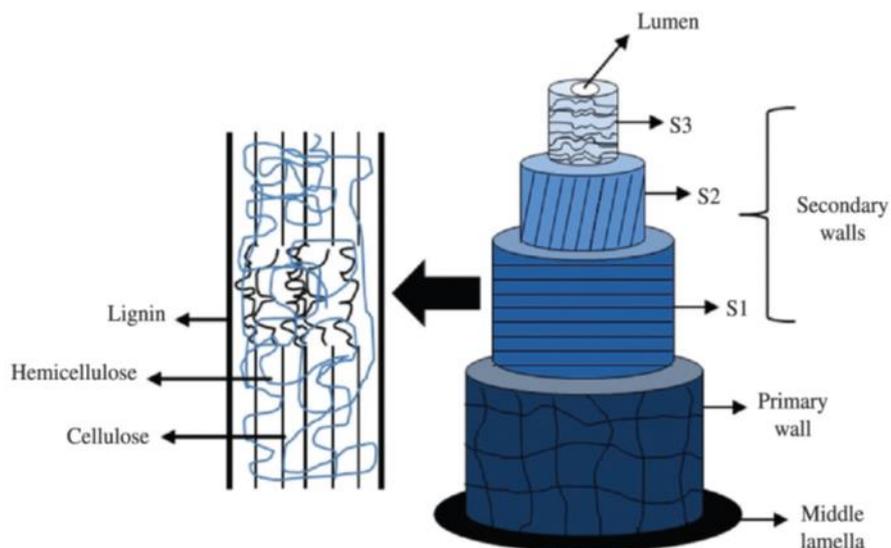


Figura 2.2 Struttura fisica delle fibre vegetali (Benini K. C. C. C. et al., 2015)

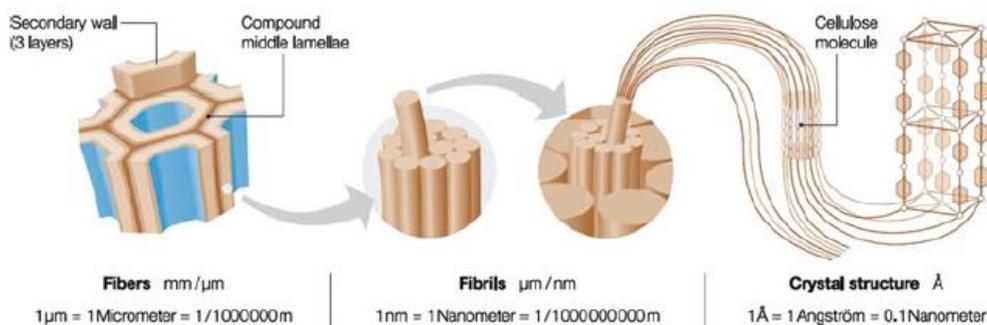


Figura 2.3 Organizzazione delle microfibrille e della cellulosa nella parete cellulare di una fibra vegetale (Kaith B. S., 2011)

2.1.2 Composizione chimica

Le fibre vegetali sono costituite da tre componenti principali cellulosa, emicellulosa e lignina, motivo per il quale vengono anche designate come fibre cellulosiche o lignocellulosiche. Altre componenti in minor quantità sono: pectina, cere e sostanze solubili in acqua. La composizione chimica e la conformazione strutturale delle fibre lignocellulosiche varia notevolmente a seconda della specie e degli anni della pianta e in funzione delle condizioni climatiche e del suolo in cui cresce (Tabella 2.2).

Tabella 2.2 Composizione chimica di alcune fibre vegetali (Ahmad F. et al., 2015)

Fiber name	Cellulose [wt%]	Lignin [wt%]	Hemi-cellulose [wt%]	Pectin [wt%]	Wax [wt%]	Moisture [wt%]	Ash [wt%]	Micro-fibrillar angle [°]
Abaca	56–63	7–9	20–25	–	3	–	–	20–25
Bamboo	26–43	1–31	30	–	–	9.16	–	–
Banana	83	5	–	–	–	10.71	–	11–12
Coir	37	42	–	–	–	11.36	–	30.45
Cotton	82.7–91	–	3	–	0.6	7.85–8.5	–	–
Curauá	73.6	7.5	9.9	–	–	–	–	–
Flax	64.1–71.9	2–2.2	64.1–71.9	1.8–2.3	1.7	8–1.2	–	5–10
Hemp	70.2–74.4	3.7–5.7	17.9–22.4	0.9	0.8	6.2–1.2	0.8	2–6.2
Jute	61–71.5	12–13	17.9–22.4	0.2	0.5	12.5–13.7	0.5–2	8
Kenaf	45–57	21.5	8–13	0.6	0.8	6.2–12	2–5	2–6.2
Rachis	42.75	26	–	–	–	–	–	28–37
Ramie	68.6–91	0.4–0.7	5–14.7	1.9	–	–	–	69–83
Rice husk	38–45	–	12–20	–	–	–	20	–
Sea grass	57	5	38	10	–	–	–	–
Sisal	78	8	10	–	2	11	1	–

2.1.2.1 Cellulosa

La cellulosa è il polimero proveniente da fonte rinnovabile più abbondante sulla terra e costituisce il componente principale delle fibre vegetali. La cellulosa è un omopolisaccaride lineare con una

conformazione flat ribbon-like la cui unità ripetitiva, il cellobiosio ($C_6H_{10}O_5$)₂O è dato dalla condensazione di due anelli di anidrogucosio, per questo è anche chiamato anidroclobiosio (Gurunathan T., 2015) (Figura 2.4).

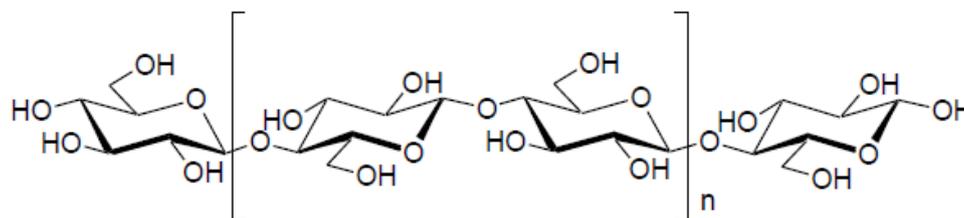


Figura 2.4 Struttura della cellulosa (Bras J., 2010)

Gli anelli di anidrogucosio ($(C_6H_{10}O_5)_n$, $n=10000\div 15000$, dove n dipende dalla risorsa del materiale cellulosico) sono uniti insieme da legami covalenti tra l'ossigeno e il C1 di un anello di glucosio e il C4 dell'anello adiacente (legame 1→4), chiamati legami glucosidici β 1-4 (Bras J., 2010) (Martini A. et al., 2011) (Figura 2.5). L'atomo di idrogeno intracatena tra i gruppi idrossilici e gli atomi di ossigeno delle molecole adiacenti stabilizza il legame conferendo una configurazione lineare alla catena di cellulosa. Ogni unità di anidrogucosio presenta sei atomi di carbonio con tre gruppi idrossilici (sugli atomi C2, C3 e C6) conferendo un grado elevato di funzionalità alla molecola di cellulosa e proprietà idrofiliche. Tuttavia, a causa dei forti legami idrogeno tra le catene, la penetrazione dell'acqua è ostacolata, motivo per cui è opportuno ricorrere ad acidi minerali per dissolvere le molecole di cellulosa.

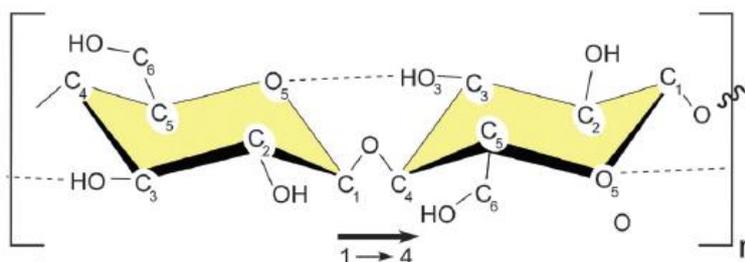


Figura 2.5 Struttura dell'unità ripetitiva della cellulosa (Martini A. et al., 2011)

La capacità dei gruppi idrossilici di formare forti legami idrogeno è anche responsabile nel direzionare l'impacchettamento cristallino della cellulosa e delle sue proprietà finali. Durante la biosintesi, le forze di Van der Waals e i legami idrogeno intermolecolari tra i gruppi idrossilici e gli atomi di ossigeno delle molecole adiacenti promuovono un impilamento delle diverse catene di cellulosa dando origine a regioni cristalline ad alto indice di impacchettamento chiamate fibrille che si aggregano ulteriormente formando le microfibrille, precedentemente discusse, intervallate da regioni amorfe a basso indice di impacchettamento. La struttura e la distribuzione di questi domini non sono ancora state identificate. I legami idrogeno inter e intramolecolari rendono la cellulosa un polimero stabile e conferiscono alle fibrille un'elevata rigidità assiale.

La cellulosa cristallina presenta sei diversi polimorfismi interscambiabili tra loro, indicati come I, II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂, di cui i primi due sono i più importanti (Figura 2.6).

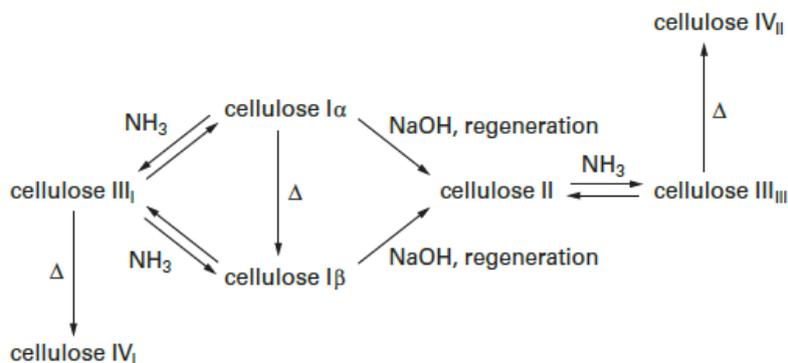


Figura 2.6 Interconversione tra i polimorfismi della cellulosa (Dufresne A., 2012)

La cellulosa I è la cellulosa che viene prodotta naturalmente da diversi organismi come piante, alghe e batteri, è termodinamicamente metastabile e presenta il modulo elastico assiale più alto. La cellulosa I è costituita da due forme cristalline, la cellulosa I α (triclinica) e I β (monoclinica), presenti in diverse proporzioni a seconda della fonte di cellulosa. La cellulosa I α è presente prevalentemente nelle alghe e nei batteri mentre la forma I β nella parete cellulare di piante e tunicati. Il polimorfismo I α è metastabile e può essere convertito in I β attraverso trattamenti idrotermali a circa 260°C in soluzione alcalina e attraverso trattamenti ad elevata temperatura in solventi organici ed elio. È difficile ottenere la completa conversione da I α a I β .

La cellulosa II viene ottenuta dalla cellulosa I attraverso un processo irreversibile di rigenerazione (solubilizzazione e ricristallizzazione) o di mercerizzazione (trattamento in una soluzione acquosa di idrossido di sodio). Il primo a scoprire tale trasformazione fu Mercer nel 1850 che trattò la cellulosa naturale con una soluzione fortemente alcalina (Bras J., 2010).

La cellulosa II, o cellulosa rigenerata, è la forma più stabile della cellulosa avendo un legame idrogeno in più nel glucosio, ed è quella più interessante a livello tecnologico (Martini A. et al., 2011). Presenta una struttura monoclinica con catene antiparallele, al contrario della cellulosa I che presenta catene parallele. Si ha una configurazione parallela quando tutti i legami 1→4 lungo la catena della cellulosa sono orientati nella stessa direzione, al contrario, in una configurazione antiparallela la direzionalità del legame 1→4 è alternata. Il diverso orientamento del legame 1→4 rispetto all'asse c della cella unitaria altera l'interazione dei legami idrogeno nei piani, affettando la stabilità e le proprietà dei polimorfismi (Martini A. et al., 2011). La cellulosa II viene utilizzata per fabbricare cellophane (film trasparente), Rayon e Tencel™.

È possibile ottenere la cellulosa III con struttura esagonale dalla cellulosa I o II attraverso dei trattamenti reversibili in soluzione di ammoniaca, seguiti da trattamenti termici per ottenere la cellulosa IV con struttura ortogonale (Martini A. et al., 2011).

Le curve ottenute da analisi di diffrazione ai raggi X confermano l'esistenza del polimorfismo della cellulosa mostrando i picchi caratteristici delle forme I, II, III e IV (Figura 2.7).

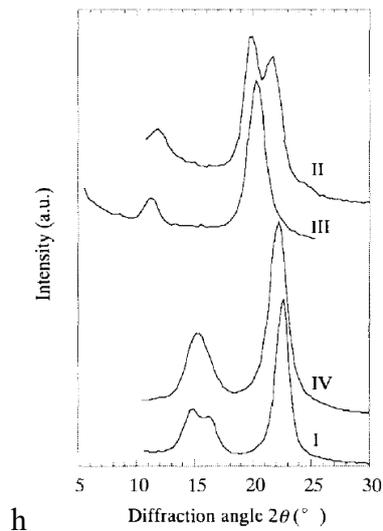


Figura 2.7 Curve di diffrazione ai raggi X dei diversi polimorfismi della cellulosa (Ishikawa A., 1997)

I picchi di maggiore intensità indicano delle variazioni cristallografiche tra le varie forme della cellulosa. È stato osservato che per tutti i campioni, esistono tre riflessioni caratteristiche nei piani $1\bar{1}0$, 110 e 002 considerato che per la cellulosa I, II e IV 2θ varia tra 10° e 30° e per la cellulosa III varia tra 5° e 25° . La cellulosa I presenta inoltre la maggiore percentuale di cristallinità confrontandola con le altre.

Il grado di cristallinità della cellulosa dipende fortemente dalla fonte da cui viene estratta e dal metodo di isolamento. Il cotone, il lino, il ramie, il sisal e la banana presentano un elevato grado di cristallinità (65-70%), che aumenta nella progressiva eliminazione delle altre componenti durante il trattamento delle fibre (Kaith B. S., 2011).

Il grado di polimerizzazione, DP *polymerization degree*, viene espresso dal numero di unità di anidroglicosio, sarà quindi pari al doppio delle unità ripetitive della molecola di cellulosa. Così come il grado di cristallinità, anche il grado di polimerizzazione varia a seconda della specie della pianta da cui proviene la cellulosa e dal metodo di estrazione: nella cellulosa proveniente dal legno ad esempio è pari a 10000 mentre nel cotone è compreso tra 15000 e 20000 (Bras J., 2010) (Belgacem M. N., 2016). Durante i processi di purificazione della cellulosa il grado di polimerizzazione varia notevolmente riducendosi di un ordine di grandezza rispetto al valore iniziale (Bras J., 2010).

La temperatura di decomposizione della cellulosa è pari a $250-300^\circ\text{C}$ (Carrino L., 2011).

2.1.2.2 Emicellulosa

L'emicellulosa è il secondo materiale organico più abbondante in natura dopo la cellulosa. La sua struttura (Figura 2.8) è più complessa della cellulosa, differendo da quest'ultima per la catena, di tipo ramificato, e per la presenza di più tipi di zucchero oltre al $1,4\ \beta\text{-D-glucopiranosio}$. Inoltre il grado di polimerizzazione dell'emicellulosa è inferiore a quello della cellulosa dalle 10 alle 100 volte (Gurunathan T., 2015). Nonostante l'emicellulosa non sia legata alla cellulosa con legami covalenti è difficile separarla dalla cellulosa.

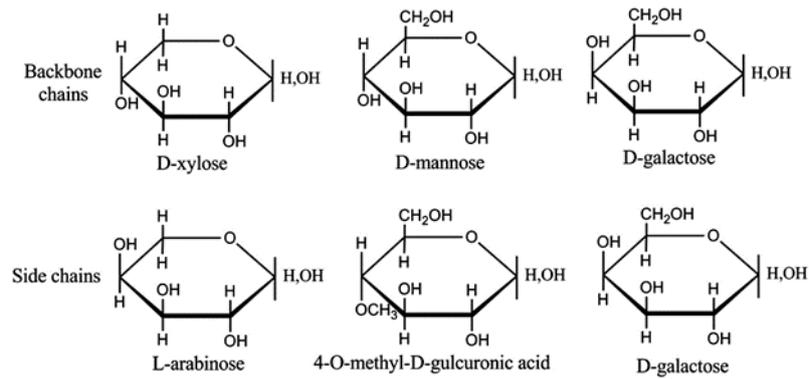


Figura 2.8 Emicellulosa (Gurunathan T., 2015)

2.1.2.3 Lignina

La lignina è un complesso molecolare altamente reticolato con una struttura amorfa che svolge il ruolo di agente legante tra le singole cellule della fibra e le fibrille costituenti la parete cellulare. È costituita da unità aromatiche di fenilpropano che formano forti legami intramolecolari conferendo rigidità e una notevole resistenza alla compressione, alla struttura cellulare della fibra (Figura 2.9). La lignina riempie i vuoti della parete cellulare interponendosi tra pectina, cellulosa e emicellulosa, formando con quest'ultima legami parzialmente covalenti. È stato dimostrato che la lignina possiede una temperatura di transizione vetrosa pari a 90° C e una temperatura di fusione di 170° C (Gurunathan T., 2015). Le proprietà meccaniche della lignina sono inferiori a quelle della cellulosa.

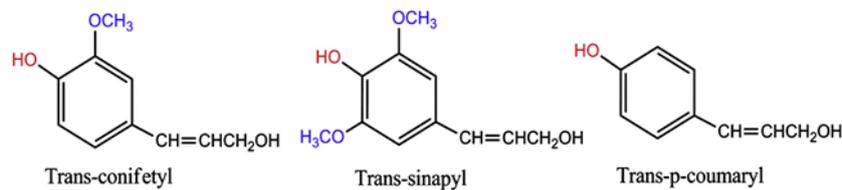


Figura 2.9 Lignina (Gurunathan T., 2015)

2.1.2.4 Pectina

La pectina è responsabile della lucentezza, della sensazione al tatto e della flessibilità delle fibre. Inoltre, ha la funzione di mantenere le fibre unite in fasci, agendo quindi insieme all'emicellulosa da agente cementificante. Rappresenta un complesso gruppo di eteropolisaccaridi chiamato glicosamminoglicani ed è presente in maggior concentrazione nella parete primaria della cellula e nella lamella media della fibra (Figura 2.10). La pectina è solubile in acqua solo dopo una parziale neutralizzazione con idrossido alcalino o di ammonio (Kaith B. S., 2011).

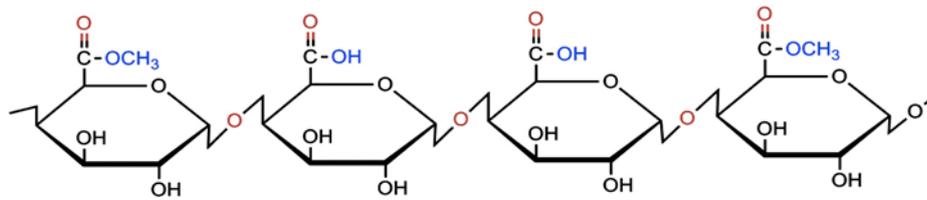


Figura 2.10 Pectina (Gurunathan T., 2015)

2.1.2.5 Cere

Le cere determinano la caratteristica sofficità al tatto delle fibre e diminuiscono l'attrito tra di esse. Sono costituite da diversi tipi di alcoli solubili sia in acqua che in acidi (Kaith B. S., 2011).

2.1.3 Trattamento delle fibre vegetali per l'ottenimento della nanocellulosa

2.1.3.1 Nanocellulosa

Per nanocellulosa si intende una particella di cellulosa che abbia una delle sue dimensioni inferiori ai 100 nm. La nanocellulosa pur mantenendo le originarie proprietà della cellulosa in termini di biocompatibilità, non-tossicità e biodegradabilità presenta una maggiore cristallinità, una maggiore area superficiale, maggiori proprietà meccaniche e maggiori siti energetici attivi riscuotendo un notevole interesse scientifico e tecnologico come fase rinforzante nei compositi polimerici. Da un punto di vista meccanico la nanocellulosa presenta una resistenza a trazione di 500 MPa, simile a quella dell'alluminio, rigidità tra i 140 e i 200 GPa, comparabile a quella del kevlar e migliore a quella delle fibre di vetro ed un rapporto resistenza/peso otto volte superiore a quello dell'acciaio inossidabile (Mondal S., 2017) (Ayush R., 2017). Un ulteriore vantaggio della nanocellulosa è che avendo un diametro pari ad un decimo della lunghezza della luce permette di produrre film trasparenti, trovando applicazione nel settore farmaceutico, biomedico, elettronico, tessile e nel packaging (Arcot J. et al., 2016).

Nonostante non sia stata ancora fatta una standardizzazione dei vari termini utilizzati per descrivere le particelle nanometriche di cellulosa è possibile classificarle in due classi principali in base alla loro morfologia: nanocristalli e nanofibrille (Aji P. M. et al., 2015). I primi vengono ottenuti preferenzialmente attraverso metodi chimici le seconde vengono ottenute invece attraverso metodi meccanici (Belgacem M. N., 2016). I nanocristalli di cellulosa furono ottenuti per la prima volta nel 1949 da Ranby attraverso un'idrolisi acida di fibre di cellulosa disperse in acqua. I nanocristalli di cellulosa presentano diametro compreso tra 3 e 35 nm e una lunghezza variabile tra 200 e 500 nm. Le nanofibrille di cellulosa furono invece brevettate nel 1983, ottenute attraverso un processo meccanico in un omogeneizzatore ad alta pressione. Tipicamente, le nanofibrille di cellulosa presentano un diametro tra 5 e 50 nm e una lunghezza di pochi micrometri (Belgacem M. N., 2016).

L'isolamento di particelle di cellulosa dalle fibre vegetali avviene generalmente in due stadi e dovrebbe rispettare tre requisiti fondamentali: evitare la rottura della struttura cellulosica e la perdita di cellulosa, emicellulosa e lignina, avere un costo ragionevole e minimizzare l'utilizzo e la produzione di sostanze tossiche o nocive per l'ambiente (Hamid S. B. A., 2014). Il primo stadio consiste in un pretrattamento di purificazione e omogeneizzazione del materiale da cui viene estratta la cellulosa in modo da rimuovere parzialmente componenti quali emicellulosa e lignina e in modo

da renderlo più reattivo per i trattamenti successivi. La principale difficoltà in questa fase iniziale è data dalla resistenza della parete cellulare della fibra alla decostruzione dovuta al forte carattere cristallino della cellulosa immersa nella matrice di lignina ed emicellulosa (Hamid S. B. A., 2014). Il secondo stadio prevede invece la separazione delle microfibrille e delle regioni cristalline dal materiale celluloso purificato, e consente di ottenere il materiale celluloso vero e proprio in dimensione nanometrica o meno a seconda della tecnica utilizzata. Esistono basicamente tre possibili approcci per separare la cellulosa: chimico, meccanico ed enzimatico (Figura 2.11). I metodi più utilizzati prevedono un processo di tipo meccanico o chimico e possono essere anche utilizzati in combinazione (Martini A. et al., 2011).

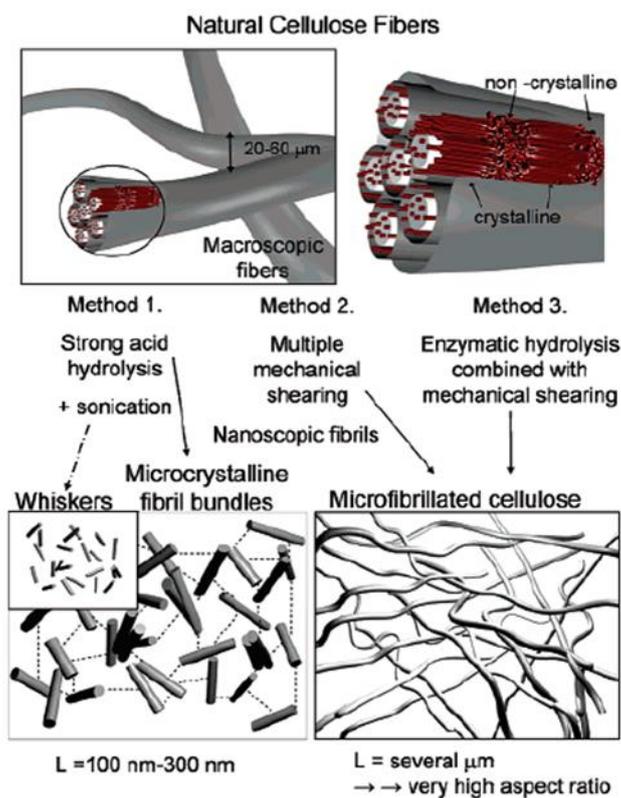


Figura 2.11 Rappresentazione schematica dei diversi approcci per l'ottenimento della nanocellulosa (Ahola S. et al., 2007)

2.1.3.2 Pre-trattamento

L'obiettivo del pre-trattamento è quello di rendere il materiale celluloso il più omogeneo possibile rompendo il complesso lignocellulosico e solubilizzando componenti quali lignina, emicellulosa, cere e oli che ricoprono la superficie esterna della parete cellulare della fibra. È generalmente costituito da due stadi: la delignificazione, pulping e lo sbiancamento, bleaching (Belgacem N. et al., 2016).

2.1.3.2.1 Delignificazione

Esistono diversi metodi per ottenere la delignificazione delle fibre vegetali che possono essere utilizzati da soli o in combinazione con altri trattamenti per ottenere un maggior effetto.

2.1.3.2.1.1 Trattamento alcalino

Il trattamento alcalino è quello più comunemente usato come pre-trattamento, e può avvenire in presenza di NaOH (Abdillahi H. et al., 2010), KOH (Alvarez V. A. et al., 2013), Ca(OH)₂, idrazina o idrossido di ammonio, coadiuvato da un'agitazione meccanica. A seconda della severità del processo si possono avere tempi e concentrazioni dei reagenti più o meno elevati. Questo meccanismo induce la saponificazione del legame estere intermolecolare che lega l'emicellulosa alla lignina, aumentando la porosità del materiale e favorendo quindi la depolimerizzazione successiva. Il gruppo estere viene sostituito da uno acile nucleofilo in presenza di un sale alcalino per formare un sale carbossilico ed un alcool. La degradazione della lignina induce inoltre il clivaggio di due tipi di legami eteri arilici Caliphatic-O-Caromatic e Caromatic-O-Caromatic che producono degli acidi. Il reagente alcalino ha la funzione di *swelling agent*, cioè di rigonfiante della cellulosa, promuovendo un aumento dell'area superficiale interna, una riduzione del grado di polimerizzazione e cristallinità della cellulosa e una parziale solvatazione dell'emicellulosa attraverso la saponificazione del legame estere intermolecolare e la rottura del legame etere glicosidico. Questo trattamento evita la degradazione della cellulosa e la sua trasformazione in glucosio, grazie alla presenza della lignina che la rende inaccessibile al reagente. Inoltre dovrebbe massimizzare la quantità di cellulosa ottenibile per la sintesi di nanocellulosa. Trattamenti successivi permettono la rimozione della lignina rimasta e la separazione della cellulosa (Hamid S. B. A., 2014).

2.1.3.2.1.2 Idrolisi acida

Il pre-trattamento acido prevede che lo ione idronio attacchi e rompa i legami intermolecolari e intramolecolari della struttura lignocellulosica. Gli acidi più comunemente usati sono H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ e HNO₃. In alte concentrazioni di acido questo processo può risultare pericoloso, poiché tossico nonché molto caro, per questo viene generalmente condotto a basse concentrazioni, minori del 4%, che consentano la dissoluzione dell'emicellulosa. Inoltre, al fine di ottenere un trattamento sostenibile dal punto di vista ambientale, la soluzione acida usata dovrebbe essere recuperata. Il tipo di acido, il pH, la temperatura di reazione e il tempo di reazione determinano la massima quantità di cellulosa ottenibile nel processo. Condizioni estreme di processo possono condurre ad una degradazione incontrollata della biomassa, convertendola in zuccheri e successivamente catalizzare la degradazione di un monosaccaride che viene ridotto ad un acido o un alcole indesiderato (Hamid S. B. A., 2014). La frazione di lignina rimanente nella cellulosa viene rimossa durante il processo di purificazione della cellulosa, ovvero il bleaching.

2.1.3.2.1.3 Ossidazione

Agenti ossidativi quali H₂O₂, C₂H₄O₃, ozono, ossigeno o aria permettono la delignificazione delle fibre vegetali attraverso l'attacco ed il clivaggio dell'anello ligninico. In condizioni basiche, pH>12 l'ossigeno si riduce ad un radicale superossidico -O₂ e permette l'apertura dell'anello tramite attacco nucleofilo. Lo ione ossidrilico dell'alcool attacca il legame acido-estere tra la lignina e l'emicellulosa consentendo la rottura degli anelli aromatici e dei polisaccaridi. Il vantaggio di utilizzare alcool altamente volatili consiste nella facilità del loro recupero per semplice distillazione che richiede poca energia, nel basso costo e nel fatto di essere eco-friendly (Belgacem N. et al., 2016). L'aggiunta di catalizzatori inorganici come HCl o H₂SO₄, o di acidi organici come quello ossalico, acetilsalicilico o salicilico, contribuisce alla rottura dei legami intramolecolari tra emicellulosa e lignina, favorendo l'organosolvatazione a bassa temperatura. In questo modo si può ottenere simultaneamente una pre-idrolisi ed una delignificazione del materiale lignocellulosico per solubilizzare il contenuto non

cellulosico ed isolare quello cellulosico. Inoltre la presenza di un solvente organico rigonfia la cellulosa e ne riduce la sua cristallinità per ulteriori applicazioni. Uno svantaggio di questo processo è la necessità di numerosi lavaggi dopo il trattamento per evitare la precipitazione della lignina.

2.1.3.2.1.4 Organosolventi

Il pre-trattamento con organosolventi consiste nella simultanea degradazione, solvatazione e solubilizzazione dell'emicellulosa e della lignina tramite riscaldamento, al fine di ottenere una cellulosa relativamente pura. I solventi comunemente usati per questo trattamento presentano un punto di ebollizione basso come metanolo, etanolo, acetone, glicole etilenico e acetato etilico. Lo ione OH^- del solvente alcolico attacca il legame acido-estere del composto lignina-emicellulosa. L'elevata volatilità dell'alcol permette di recuperare facilmente la soluzione usata per semplice distillazione richiedendo un basso consumo energetico. È possibile aggiungere dei catalizzatori quali HCl o H_2SO_4 o acidi organici (acido ossalico, acido acetilsalicilico o acido salicilico) per favorire la rottura del legame interno lignina-emicellulosa riducendo anche la temperatura. Con questo processo si ha simultaneamente una pre-idrolisi e la delignificazione della biomassa ottenendo la solubilizzazione dei componenti non cellulosici e la separazione della frazione cellulosica. Il solvente organico rigonfia la cellulosa riducendone il grado di cristallinità e favorendo i trattamenti successivi. Un aspetto negativo di questo trattamento è il lavaggio con un solvente organico che il materiale pre-trattato richiede prima di venire sciacquato con l'acqua al fine di evitare la precipitazione della lignina dissolta, aumentando i costi di processo per il recupero della soluzione organica (Hamid S. B. A., 2014).

2.1.3.2.1.5 Liquidi ionici

L'uso di liquidi ionici per pretrattare le fibre è una tecnica recentemente utilizzata. I liquidi ionici permettono ai siti catalitici di accedere ai legami β -glicosidici facilitando il frazionamento della cellulosa e la sua idrolisi. Sono costituiti da un anione inorganico ed un catione organico, scelti appositamente a seconda del componente da solubilizzare. I liquidi ionici sono in grado di distruggere il legame idrogeno delle catene cellulosiche e formarne un altro tra l'anione del liquido ionico e la cellulosa, riducendo la compattezza della struttura cellulosica e rendendola favorevole alla successiva depolimerizzazione. I liquidi ionici permettono quindi di dissolvere la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina senza degradarne la struttura. I liquidi ionici più utilizzati includono sali di cationi organici come 1-alcil-3-metilimidazolio (C_nmim^+); 1-achil-2,3-dimetilimidazolio (C_nmmim^+); 1-allil-3-metilimidazolio (Amim^+); 1-allil-2,3-dimetilimidazolo (Ammim^+); 1-butil-3-metilpiridino (C_4mPy^+); and tetrabutilfosfonio (Bu_4P^+) con n = numero di cationi nella catena alchilica. Un liquido ionico ideale per un processo di pre-trattamento della massa lignocellulosica dovrebbe possedere i seguenti requisiti: avere un'elevata capacità di dissoluzione per i diversi componenti, avere un basso punto di fusione, bassa viscosità, bassa tossicità ed elevata stabilità (Hamid S. B. A., 2014).

2.1.3.2.1.6 Steam explosion

È possibile adottare anche metodi meccanici per il pre-trattamento delle fibre vegetali quale ad esempio lo steam explosion (Cherian B. M. et al., 2008) (Aji P. M. et al., 2015) che induce l'idrolisi del legame glicosidico dell'emicellulosa e parzialmente della cellulosa, ed il clivaggio del legame emicellulosa-lignina. Il processo di steam explosion è suddiviso in due fasi: il trattamento con vapore ad elevata temperatura e la successiva defibrillazione per esplosione. Il primo stadio consiste nel saturare con il vapore il materiale secco, in condizioni di elevata pressione e temperatura, seguito

dall'immediato rilascio di pressione che causa una rapida evaporazione dell'acqua che esercita una forza termo-meccanica sulle fibre causandone la disintegrazione. I risultati della reazione consistono in un aumento della solubilizzazione in acqua dell'emicellulosa ed in un aumento della solubilizzazione in solvente organico o alcalino della lignina, lasciando la cellulosa come un residuo solido con un grado di polimerizzazione inferiore. Al termine della reazione le fibre vengono lavate con acqua distillata e seccate prima del trattamento successivo.

2.1.3.2.1.7 Ball milling

Un altro metodo meccanico utilizzato per pre-trattare le fibre è il ball milling (Chen X. et al., 2017) (Abudula A. et al., 2016), tecnica meglio approfondita più avanti. Questo processo permette di ridurre la taglia del materiale lignocellulosico inducendo la depolimerizzazione e la deacetilazione. La riduzione delle dimensioni induce delle modifiche delle proprietà fisico-chimiche delle fibre vegetali rendendole più reattive nei confronti dei trattamenti successivi.

2.1.3.2.2 Bleaching

Il trattamento di bleaching o sbiancamento, successivo alla delignificazione, prevede un'ulteriore rimozione del contenuto ligninico attraverso un trattamento con sostanze cloridriche quali ipoclorito di sodio (NaOCl), clorito di sodio (NaClO₂) in concentrazioni variabili tra l'1 e il 5%. Questo trattamento oltre a rimuovere la lignina induce una riduzione del diametro delle fibre ed un miglioramento di alcune proprietà come cristallinità, modulo elastico, aspect ratio e area superficiale. Nonostante i buoni risultati che si ottengono con questo trattamento, ampiamente studiato ed utilizzato, questo processo non è molto eco-sostenibile, a tal proposito esistono alternative meno efficienti ma più eco-friendly che impiegano l'ozono o il perossido di idrogeno (Belgacem N. et al., 2016).

2.1.3.3 Ottenimento della nanocellulosa

2.1.3.3.1 Processo chimico

2.1.3.3.1.1 Idrolisi acida

L'idrolisi acida è il metodo più comunemente usato per ottenere la nanocellulosa (Figura 2.12). Il trattamento prevede la rottura del legame β glicosidico della cellulosa con una soluzione acida; acidi tipicamente usati sono H₂SO₄, il più utilizzato, HCl, H₃PO₄ e HNO₃. Gli ioni idronio attaccano i legami intermolecolari e intramolecolari delle varie componenti della fibra separandole e dissolvendole in parte, come nel caso dell'emicellulosa. L'acido agisce come catalizzatore protonando l'atomo di ossigeno del legame glicosidico della catena di cellulosa. Successivamente il gruppo, caricatosi positivamente, lascia la catena polimerica e viene sostituito da un gruppo idrossilico dell'acqua. L'esterificazione tra H₂SO₄ e il gruppo idrossilico genera un solfato cellulosico e carica negativamente la superficie dei cristalli di cellulosa. La stabilizzazione anionica attraverso le forze di attrazione/repulsione del doppio strato elettrico permette di ottenere una sospensione colloidale di cristalliti stabile. Dopo aver lasciato reagire la fibra in soluzione per un certo periodo di tempo la reazione viene spenta con diversi lavaggi e filtraggi con acqua deionizzata fino ad ottenere un pH neutro. I residui di lignina rimasti dalla solubilizzazione dell'emicellulosa vengono successivamente rimossi con un processo di purificazione alcalino. Un trattamento con gli ultrasuoni può facilitare la dispersione dei cristalliti di cellulosa nella sospensione (Martini A. et al., 2011).

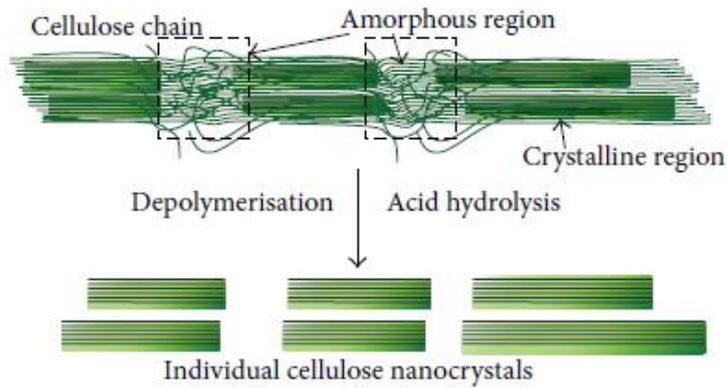


Figura 2.12 Schema della depolimerizzazione della cellulosa in nanocellulosa (Hamid S. B. A., 2014)

La nanocellulosa ottenuta da questo processo è fortemente dipendente da vari fattori quali origine della risorsa naturale, tipo di acido, concentrazione dell'acido, tempo di reazione e temperatura di l'idrolisi.

Attualmente, l'idrolisi acida è il processo più efficace nella produzione di nanocellulosa, richiede bassi consumi energetici ma è incompatibile dal punto di vista ambientale, con costi aggiuntivi legati al trattamento delle soluzioni acide generate.

2.1.3.3.1.2 Carbossilazione attraverso TEMPO

L'ossidazione mediante TEMPO è un'interessante alternativa per isolare la nanocellulosa in quanto non necessita di alte concentrazioni di acido quali quelle utilizzate nell'idrolisi acida o alte energie come nel caso del processo di steam explosion e dei trattamenti meccanici (Arcot J. et al., 2016). Il principio basilico del trattamento TEMPO/NaBr/NaClO è l'ossidazione delle fibre di cellulosa attraverso lo ione nitrosonio (${}^+N=O$) generato in situ tramite la reazione del radicale TEMPO con la specie ossidante (Figura 2.13, Figura 2.14). Il gruppo alcolico primario della cellulosa viene convertito in un'aldeide che viene ulteriormente ossidata e trasformata in un gruppo carbossilico. Attraverso tale processo si ottiene la depolimerizzazione della cellulosa a cui sono associati due fenomeni: l'eliminazione della fase β dovuto alla presenza dei gruppi aldeidici C6 sotto condizioni alcaline ed il clivaggio dell'unità di anidroglicosio dovuto alla presenza dei radicali idrossilici formati con ulteriori reazioni laterali (Belgacem M. N., 2016). Dopo l'ossidazione mediata attraverso TEMPO possono rimanere alcuni gruppi aldeidici non convertiti che inducono l'ingiallimento delle nanofibre di cellulosa durante la successiva essiccazione in forno (Belgacem M. N., 2016). Questo processo può essere utilizzato anche come pre-trattamento per rendere più efficace un successivo trattamento meccanico.

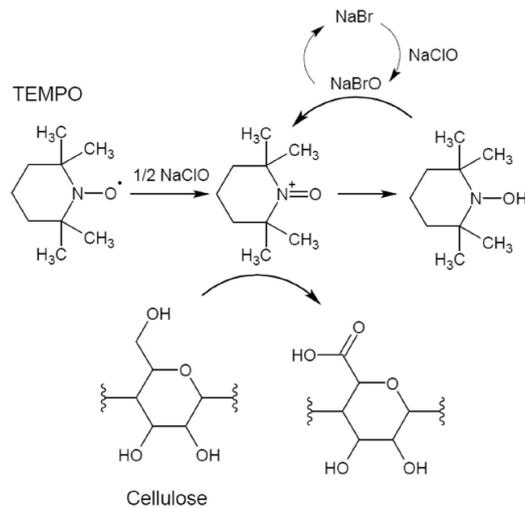


Figura 2.13 Ossidazione mediante TEMPO della cellulosa (Arcot J. et al., 2016)

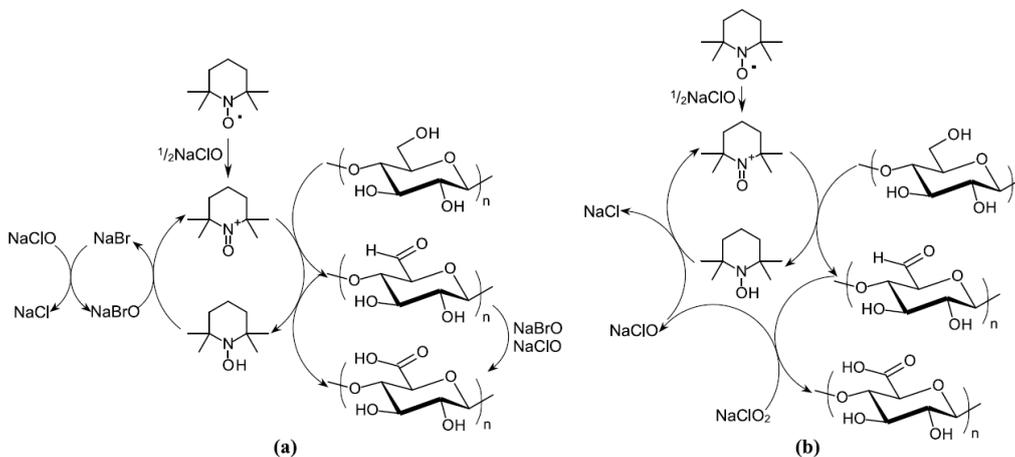


Figura 2.14 Diagramma schematico dell'ossidazione regio selettiva dei gruppi alcolici primari della cellulosa attraverso (a) TEMPO/NaBr/NaClO in acqua a pH basico e (b) TEMPO/NaClO/NaClO₂ in acqua a pH neutro o debolmente acido (Belgacem M. N., 2016)

2.1.3.3.2 Processo meccanico

I processi meccanici prevedono diversi passaggi attraverso i quali le fibre di cellulosa vengono triturate, sfruttando elevati sforzi di taglio per produrre un clivaggio trasversale lungo l'asse longitudinale della struttura microfibrillare della cellulosa. È possibile ottenere la delaminazione delle nanofibrille superando l'energia del legame idrogeno interfibrillare. Per evitare la riformazione del legame idrogeno interfibrillare e quindi la coalescenza delle fibrille appena separate i metodi meccanici vengono generalmente condotti in mezzi acquosi a basse concentrazioni di cellulosa (<5 wt. %) a causa della sua elevata capacità di assorbimento di acqua che risulterebbe in una sospensione altamente viscosa e difficile da trattare. Le particelle di cellulosa risultanti presentano proprietà meccaniche minori con una riduzione del grado di polimerizzazione, della cristallinità e dell'aspect ratio (Bras J., 2016). Successivamente ad un trattamento meccanico avviene la filtrazione per rimuovere le frazioni di cellulosa che non sono state defibrillate. Le fibre possono essere ulteriormente sottoposte ad un metodo chimico al fine di rimuovere la frazione amorfa o funzionalizzarlo superficialmente (Martini A. et al., 2011).

I metodi meccanici più utilizzati e più efficaci sono l'omogeneizzazione ad alta pressione, il refining e il grinding.

2.1.3.3.2.1 Omogeneizzazione ad alta pressione

L'omogeneizzazione ad alta pressione viene realizzata attraverso l'utilizzo di un omogeneizzatore (Figura 2.15) o di un microfluidificatore (Figura 2.16), generalmente impiegati nell'industria alimentare, cosmetica, farmaceutica e delle biotecnologie.

Nel caso dell'omogeneizzatore uno slurry a bassa concentrazione di cellulosa (2 wt. %) viene fatto passare attraverso un gap sottile tra la valvola dell'omogeneizzatore ed un anello di impatto (Figura 2.15), sottoponendo le fibre a forze di taglio e di impatto che ne permettono la fibrillazione. È stato riportato che raffinando inizialmente la cellulosa in un mulino PFI e facendola successivamente passare in un omogeneizzatore con una pressione di 8000 psi e ad una temperatura di 70-80°C, mantenuta costante da un flusso di acqua refrigerante, sono state ottenute nanofibrille con un diametro minore di 100 nm (Belgacem N. et al., 2016).

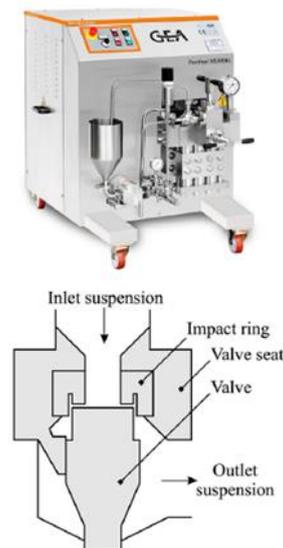


Figura 2.15 Omogeneizzatore (Belgacem N. et al., 2016)

Utilizzando un microfluidificatore lo sforzo di taglio necessario a delaminare le fibrille viene ottenuto facendo passare uno slurry di cellulosa attraverso una fessura di larghezza compresa tra 100 e 400 μm con una geometria specifica, a forma di Z o Y ad esempio, applicando elevata pressione (Belgacem M. N., 2016). Nanofibrille di 20-100 nm di diametro e diverse decine di micrometri di lunghezza sono state ottenute trattando una sospensione di cellulosa in un ultra-turrax (FA IKA) a 24,000 rpm per 8 ore e fatta poi passare attraverso un microfluidificatore ad una pressione di 1000 bar per 60 minuti.

Il principale limite di questa tecnica è l'elevato consumo energetico che comporta, arrivando fino a 70 MWh/t, riducibile tuttavia facendo dei pre-trattamenti a 2 MWh/t. Un altro svantaggio è dovuto all'intasamento della macchina nel caso di fibre molto lunghe.

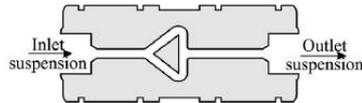


Figura 2.16 Microfluidificatore (Belgacem M. N., 2016)

2.1.3.3.2.2 Grinding

In questo processo uno slurry di cellulosa viene fatto passare attraverso dei dischi statici e rotanti ad una distanza tra loro che può essere regolata in base alle esigenze. Le forze di taglio generate nel passaggio dello slurry tra i dischi permettono la delaminazione della parete cellulare della cellulosa e la separazione delle nanofibrille. La macchina più comunemente usata in questo metodo è il supermasscolloider grinder (MasukoSangyo Co. Ltd., Japan) (Figura 2.17) (Belgacem M. N., 2016). Per aumentare l'efficienza del processo è possibile ridurre la distanza tra i dischi impostando un gap negativo, grazie alla presenza della cellulosa i dischi non saranno mai a contatto. Un'alternativa è aggiungere un filler corrosivo tipicamente caolino o carbonato di calcio, ottenendo come materiale risultante un composito di nanofibrille di cellulosa e un minerale, utilizzato nell'industria della carta. È inoltre possibile partire da un materiale cellulosico secco o umido. Nanofibrille di cellulosa del diametro di 20-90 nm sono state ottenute facendo passare uno slurry al 5-10 wt. % attraverso un grinder 10 volte.



Figura 2.17 Grinder (Belgacem M. N., 2016)

2.1.3.3.2.3 Refining

Il refinamento è un processo meccanico molto utilizzato nell'industria cartaria. Consiste nello *swelling* e *peeling* della parete cellulare delle fibre in un mezzo acquoso, aumentando la superficie specifica delle fibre ed il loro volume e rendendole più accessibili ad ulteriori trattamenti biologici o chimici. Esistono diversi mezzi per raffinare la polpa di cellulosa nelle fasi iniziali del processo per ottenere le nanofibrille quali l'uso di dischi raffinatori, mulini PFI, valley beaters e grinders. È stata studiata la possibilità di utilizzare unicamente il refining nella produzione di nanofibrille di cellulosa ottenendo materiali cellulosici molto eterogenei costituiti da micro e nanofibrille di cellulosa, motivo per cui il refining viene più comunemente utilizzato nelle fasi iniziale del processo, come pre-trattamento (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3.2.4 Estrusione

Il processo di estrusione prevede il passaggio della polpa di cellulosa attraverso due estrusori co-rotanti intermeshing montati in una camera chiusa. Questo metodo rispetto all'omogeneizzazione o il grinding possiede diversi vantaggi tra cui il fatto che è possibile processare un'elevata quantità di contenuto solido, trattando uno slurry con una concentrazione del 25-40 wt. %. Inoltre, è possibile ottenere la defibrillazione della cellulosa in situ contemporaneamente al compounding della miscela del composito che si intende ottenere, senza dover lasciare seccare la cellulosa dopo il *bleaching*. Un aspetto fondamentale di questa tecnica è l'ottimizzazione del profilo della vite e dei parametri quali pressione e temperatura per raggiungere la delaminazione della cellulosa senza portarla a degradazione (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3.2.5 Blending

È possibile ottenere con un blender ad alta velocità nanofibrille di cellulosa con un diametro uniforme di 15-20 nm partendo da un materiale umido. È stato dimostrato che le migliori condizioni di processo sono una concentrazione di 0,7 wt. % a 37,000 rpm. Comparando i risultati ottenuti dopo 30 minuti di blending con quelli ottenuti con un grinder Supermasscolloider, è stato trovato lo stesso grado di fibrillazione ma un minore danneggiamento delle fibre (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3.2.6 Ultrasonicazione

L'ultrasonicazione consiste nell'espore un liquido a delle onde ultrasoniche (>20 kHz), alternando onde a bassa pressione e onde ad alta pressione portando alla formazione e al collasso di piccole bolle di aria. In questo processo vengono generate elevate forze idrodinamiche di taglio che permettono la delaminazione della parete cellulare della fibra. Successivamente all'ultrasonicazione, la sospensione di cellulosa viene centrifugata e le nanofibre recuperate dal surnatante (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3.2.7 Cryocrushing

Questo metodo prevede il congelamento della cellulosa usando azoto liquido e la sua rottura applicando elevate forze di taglio. Sotto l'impatto meccanico i cristalli di ghiaccio esercitano una pressione sulla parete cellulare causandone la rottura ed il rilascio di frammenti di parete cellulare (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3.2.8 Steam explosion

Nel processo di steam explosion la rottura della parete cellulare della fibra è ottenuta tramite l'alternanza della pressione di un getto di vapore. Questo trattamento porta all'idrolisi di una

significativa quantità di emicellulosa che viene ridotta a degli zuccheri elementari e oligomeri solubili in acqua, e alla depolimerizzazione della lignina. È un processo principalmente utilizzato per l'estrazione della cellulosa, ma è stato anche proposto per la produzione di nanofibre di cellulosa a partire da foglie di ananas, *Helicteres isora* e juta. La qualità dei cristalli ottenuti è tuttavia discutibile (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3.2.9 Ball milling

Il ball milling è una tecnica top-down di tipo meccanico per ottenere materiali in nano-scala. Il recente successo di questo metodo è da ricercarsi nella facilità e nella versatilità del suo utilizzo sfruttando un'apparecchiatura relativamente economica (Figura 2.18). Come per la maggior parte dei metodi meccanici il ball milling permette di ottenere particelle nanometriche evitando quasi totalmente l'impiego di sostanze tossiche, anti-ecologiche e spesso care in alte concentrazioni, mentre al contrario di altri metodi meccanici consente di lavorare a basse pressioni, quindi ad un relativamente basso consumo energetico. Il materiale da ridurre a dimensione nanometrica viene inserito in un contenitore cilindrico o a secco o in presenza di solventi, insieme a delle sfere di metallo o di ceramico, in quantità e diametro variabile a seconda del materiale da ridurre. La cellulosa viene disintegrata dalle forze di collisione tra le sfere che si muovono grazie alla rotazione del contenitore. È stato riportato che si possono ottenere particelle del diametro medio di 100 nm. Parametri di processo quali tempo, proporzione tra fibre e sfere, e tra fibre e solvente possono influenzare notevolmente i risultati ottenibili arrivando in condizioni estreme alla degradazione della cellulosa. La qualità e l'omogeneità delle nanofibrille ottenute rimangono le principali sfide nell'utilizzo di questa tecnica (Belgacem M. N., 2016). Un altro problema da tenere in considerazione è l'amorfezza della cellulosa durante il trattamento (Tsuzuki T., 2015).

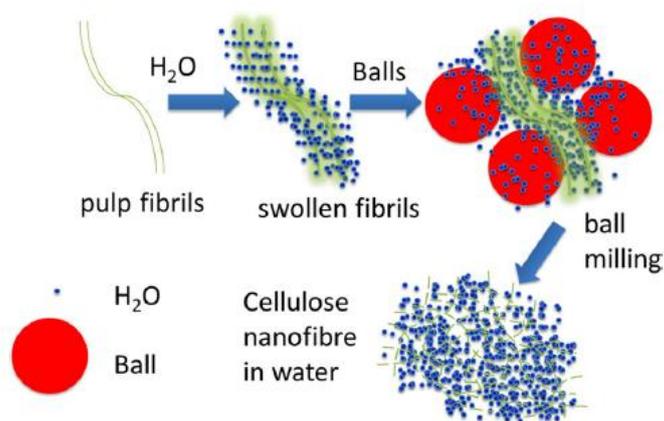


Figura 2.18 Diagramma schematico della produzione di nanocellulosa attraverso ball milling (Tsuzuki T., 2015)

2.1.3.3.2.10 Aqueous counter collision

In questa tecnica due getti di una sospensione acquosa di cellulosa collidono uno contro l'altro ad alta pressione risultando in una polverizzazione umida e nella liberazione delle nanofibre di cellulosa. È stato riportato che processando una sospensione colloidale con una concentrazione di cellulosa minore allo 0,4% sotto una pressione di 200 MPa, 80 volte, sono state ottenute nanofibre di cellulosa del diametro di 30 nm e che la cellulosa è passata da una fase I_α ad una I_β , mantenendo un indice di cristallinità superiore al 70% (Belgacem M. N., 2016).

2.1.3.3 Processo enzimatico

L'idrolisi enzimatica prevede una reazione multistep in presenza di un catalizzatore (Hamid S. B. A., 2014). I cristalli di cellulosa allo stato solido vengono inizialmente disordinati attraverso l'azione sinergica di endoglucanasi ed exoglucanasi/cellobioidrolase. Generalmente, gli endoglucanasi agiscono nel clivaggio di legami interni, come ad esempio le interazioni non covalenti, presenti nella struttura amorfa della cellulosa. Gli exoglucanasi/cellobioidrolasi attaccano il gruppo terminale del legame glicosidico dalla fine delle catene di cellulosa esposte, generate dagli endoglucanasi. Successivamente avviene l'idrolisi, dove il legame β -1,4 glicosidico della cellulosa viene distrutto dal cellobioso/betaglucosidico in nanocellulosa e prodotti glucosidici.

Nonostante il processo enzimatico per la produzione di nanocellulosa offra interessanti vantaggi quali un'elevata resa, un'elevata selettività, costi energetici bassi e condizioni di lavoro più salutari rispetto ai trattamenti chimici, risulta ancora una via poco utilizzata dovuta agli elevati costi legati all'enzima cellulasi e a questioni tecniche quali la bassa velocità di degradazione della cellulosa.

2.1.3.4 Post-trattamenti

Lo scopo principale dei post-trattamenti è quello di modificare fisicamente e chimicamente la fibra vegetale al fine di migliorarne le caratteristiche e la compatibilità con la matrice agendo direttamente sulle prestazioni del composito finale. Nei materiali compositi il principale fattore che garantisce la resistenza meccanica è una buona adesione tra fibra e matrice che permette un corretto trasferimento delle sollecitazioni all'interno del materiale. Se l'interfaccia è debole la rigidità e la resistenza si abbassano notevolmente mentre aumenta la resistenza alla frattura se la lesione cresce perpendicolarmente alla direzione delle fibre. Le fibre vegetali, a causa della presenza di gruppi idrossilici pendenti e altri gruppi polari, sono fortemente idrofile. Assorbono grandi quantità di acqua risultando incompatibili con la maggior parte di matrici polimeriche e rendendo l'adesione interfacciale molto debole.

I trattamenti superficiali inoltre, consentono di rimuovere il contenuto di costituenti amorfe come emicellulosa e lignina a favore dell'ottenimento di cellulosa con un alto grado di cristallinità. Studi scientifici dimostrano infatti che le proprietà meccaniche e la resistenza alla degradazione termica sono proporzionali al contenuto di cellulosa nelle fibre (Arrakhiz F. Z. et al., 2012).

La funzionalizzazione superficiale determina le proprietà dei nanocristalli in sospensione, il processo di fabbricazione del composito e le sue proprietà finali. Esistono tre possibili funzionalizzazioni della superficie dei nanocristalli, che verranno semplicemente citate e non approfondite: funzionalizzazione derivante dal processo di estrazione senza ulteriori trattamenti, adsorbimento di particelle alla superficie e l'adesione tramite legami covalenti di molecole (Martini A. et al., 2011).

2.1.4 Fibra di banana

La coltivazione della banana è stata una delle prime ad essersi diffuse nella storia dell'agricoltura. L'origine di questa pianta si estende dall'India alla Papua Nuova Guinea, includendo il sud-est asiatico. La banana viene coltivata principalmente nelle regioni tropicali e subtropicali del pianeta contribuendo a sostenere l'economia di diversi paesi. Secondo le statistiche della FAO risalenti al 2014 il Brasile si trova al quarto posto dopo India, Cina e Filippine nella produzione di banana con 6953747 tonnellate l'anno (FAO, 2017) (Tabella 2.3).

Tabella 2.3 Produzione mondiale di banana nel 2014

Posizione	Paese	Produzione (t)	Posizione	Paese	Produzione (t)
1	India	29724550	12	Viet Nam	1857641
2	China	12091800	13	Rwanda	1804650
3	Philippines	8884857	14	Colombia	1770899
4	Brazil	6953747	15	Cameroon	1719009
5	Indonesia	6862568	16	Kenya	1644634
6	Guatemala	6756254	17	Thailand	1398202
7	Ecuador	3552948	18	Burundi	1362837
8	Angola	3483432	19	Egypt	1283644
9	United Republic of Tanzania	3192030	20	Dominican Republic	1208824
10	Costa Rica	2194940	21	Papua New Guinea	1166029
11	Mexico	2150520	22	Sudan	909000

Da quanto riportato dal rapporto dell'Instituto Brasileiro de Geografia e Estatistica IBGE del 2015 relativo alla produzione agricola brasiliana, la produzione di banana si trova al primo posto nella frutticoltura con 6,8 milioni di tonnellate prodotte l'anno (IBGE, 2015). Lo stato di Bahia è il principale contribuente nella produzione di banana (15,6%) seguito dallo stato di San Paolo (14,6%), Minas Gerais (11,6%) e Santa Caterina (10,4%) (Tabella 2.4).

Tabella 2.4 Area coltivata, quantità prodotta, rendimento medio, valore della produzione, variazione della produzione in relazione all'anno precedente e partecipazione rispetto alla produzione totale nazionale, secondo le principali Unità della Federazione e i 20 municipi con la maggiore produzione di banana-2015

Principais Unidades da Federação e os 20 municípios com as maiores produções de banana	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Rendimento médio (kg/ha)	Valor da produção (1 000 R\$)	Variação da produção em relação ao ano anterior (%)	Participação no total da produção nacional (%)
Brasil	475 976	6 844 491	14 380	5 790 992	(-) 1,6	100,0
Bahia	71 220	1 068 341	15 001	883 758	(-) 1,9	15,6
São Paulo	48 695	998 038	20 496	778 793	(-) 5,5	14,6
Minas Gerais	45 598	795 900	17 455	834 799	11,9	11,6
Santa Catarina	29 564	710 183	24 022	318 545	1,2	10,4
Pará	46 079	595 527	12 924	595 128	1,2	8,7
Ceará	44 482	385 028	8 656	327 684	(-) 14,9	5,6
Demais Unidades da Federação	190 338	2 291 474	12 039	2 052 284	(-) 2,7	33,5
20 municípios com as maiores produções	80 464	1 764 240	21 926	1 351 997	1,2	25,8
Bom Jesus Da Lapa - BA	8 500	171 000	20 118	234 270	31,3	2,5
Corupá - SC	5 312	152 014	28 617	59 474	1,1	2,2
Luiz Alves - SC	4 100	127 100	31 000	69 905	0,0	1,9
Sete Barras - SP	4 200	126 000	30 000	88 200	26,0	1,8
Cajati - SP	4 500	126 000	28 000	107 100	0,0	1,8
Wenceslau Guimarães - BA	6 100	115 900	19 000	93 879	0,0	1,7
Jaíba - MG	5 206	112 120	21 537	116 100	24,6	1,6
Missão Velha - CE	2 815	89 760	31 886	78 928	607,6	1,3
Novo Repartimento - PA	6 500	84 500	13 000	95 485	0,0	1,2
Jacupiranga - SP	3 000	75 000	25 000	63 750	0,0	1,1
Guaratuba - PR	2 850	71 250	25 000	33 722	(-) 7,4	1,0
Barra Do Choça - BA	3 500	70 000	20 000	45 500	(-) 20,0	1,0
Eldorado - SP	3 900	68 000	17 436	47 600	(-) 0,6	1,0
Itariri - SP	3 325	66 500	20 000	49 875	(-) 11,7	1,0
Massaranduba - SC	2 082	60 986	29 292	14 457	14,0	0,9
Caroebe - RR	4 000	52 000	13 000	52 000	20,4	0,8
Jaraguá Do Sul - SC	2 100	51 100	24 333	16 847	0,0	0,7
Juquiá - SP	2 100	50 000	23 810	35 000	(-) 0,1	0,7
Registro - SP	3 240	48 000	14 815	26 400	(-) 22,6	0,7
Medicilândia - PA	3 134	47 010	15 000	23 505	(-) 17,3	0,7
Demais municípios	395 512	5 080 251	12 845	4 438 995	(-) 25,8	74,2

Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Produção Agrícola Municipal 2015.

La pianta di banana (Figura 2.19) è una pianta erbacea perenne alta tra i 2 e i 9 m (Nelson S.C., 2006) il cui tronco, pseudo-stelo, è costituito da una serie di strati concentrici: gli strati esterni si avvolgono attorno ad uno interno, cuore, a forma tubulare di 5-6 cm di diametro (Arcot J. et al., 2016). La composizione chimica dello strato interno è molto differente da quella dello strato esterno. La fibra alimentare totale dello strato esterno corrisponde al 67% mentre dello strato interno è pari al 48%. Di questa fibra alimentare lo strato esterno presenta il 5% di lignina, il 18,5% di emicellulosa e il 42% di cellulosa mentre lo strato interno presenta il 5% di lignina, il 12% di emicellulosa e il 27% di cellulosa (Arcot J. et al., 2016).



Figura 2.19 Rappresentazione della pianta di banana

Da una coltivazione di 1000 piante di banana si possono ottenere 20-25 tonnellate di pseudo-stelo (Monspart-Senyi J., 2012). Inoltre, lo pseudo-stelo di banana è considerato un rifiuto agricolo in quanto deve essere tagliato dopo aver prodotto il frutto in modo da lasciare crescere i nuovi pistoni. I residui derivanti dalla coltivazione della banana possono raggiungere l'80% della massa totale della pianta e sono approssimativamente pari a 220 tonnellate per ettaro l'anno (Abdullah M. I. et al., 2014), costituendo una fonte di inquinamento del terreno se lasciati in terra e dell'aria nel caso in cui vengano bruciati, come succede in diverse località, e quindi una potenziale fonte da cui ottenere la nanocellulosa.

Grazie al basso contenuto di lignina l'estrazione della cellulosa dallo pseudo-stelo di banana è relativamente semplice e meno laboriosa di altri materiali cellulosici. Inoltre lo pseudo-stelo di banana presenta un elevato indice di cristallinità, buona stabilità termica (Arcot J. et al., 2016) e buone proprietà meccaniche (Fu S. et al., 2010). I metodi di estrazione della cellulosa di banana più comunemente adottati sono di tipo meccanico, in particolare lo steam explosion, un trattamento ad alta pressione e temperatura, e di tipo chimico, tra cui il più diffuso è l'idrolisi acida (Arcot J. et al., 2016). In Tabella 2.5 vengono mostrati alcuni metodi trovati in letteratura per l'estrazione della cellulosa di banana, riportando la parte della pianta da cui è stata estratta la cellulosa e le dimensioni ottenute con i trattamenti.

Tabella 2.5 Principali metodi utilizzati per estrarre la cellulosa di banana

Fonte cellulosa	Dimensioni della nanocellulosa	Pre-trattamento	Trattamento	Post-trattamento	Riferimento bibliografico
Pseudo-stelo di banana	7-35 nm di diametro	Trattamento alcalino 5% KOH Bleaching 1% NaClO ₂ , 1 h, 70°C, pH 5	Ossidazione mediante TEMPO NaBr, NaClO	Omogeneizzazione e sonicazione	(Arcot J. et al., 2016)
Pseudo-stelo di banana	4-5 nm di diametro, 200-250 nm di lunghezza	Steam explosion 2% NaOH, 0,1379 MPa, 1 h Bleaching NaOH, acido acetico, ipoclorito di sodio	Idrolisi acida acido ossalico in autoclave a 0,1379 MPa	Sospensione in acqua e sonicazione	(Cherian B. M. et al., 2008)
Non specificato	2,75 µm	Trattamento alcalino 10% NaOH, 170°C, 3 h	Steam explosion	Trattamento con anidride maleica	(Aglevor F. A. et al., 2010)
Pseudo-stelo di banana	20 nm di diametro	Trattamento alcalino	Omogeneizzazione meccanica	–	(Delgado-Aguilar M. et al., 2017)
Buccia di banana	10÷25 nm di diametro, 335÷455 nm di lunghezza	Trattamento alcalino 20% NaOH, 0,1% antichinone, 170°C, 1,5 h Bleaching 1% NaClO ₂ , 70°C, 1 h x2 Trattamento alcalino 5% KOH, room temperature, 15 h	Idrolisi acida 1% H ₂ SO ₄ , 80°C, 1 h	Ultrasonificazione 30 min	(Deka S. C., 2016)
Buccia di banana	10,9 nm di diametro, 454,9 nm di lunghezza	Trattamento alcalino 5% KOH, room temperature, 14 h Bleaching 1% NaClO ₂ , 10% acido acetico, 70°C, 1 h, pH 5 + trattamento alcalino 5% KOH, room temperature, 14 h	Idrolisi acida 1% H ₂ SO ₄ , 80°C, 1 h	–	(Menegalli F. C., 2014)
Buccia di banana	7,6 nm di diametro, 2889,7 nm di lunghezza	Trattamento alcalino 5% KOH, room temperature, 14 h	Idrolisi enzimatica con xylanase	–	(Menegalli F. C., 2014)
Non specificato	20-25 nm	Trattamento alcalino 1 M NaOH, 80°C, 4 h Bleaching 5% NaClO ₂ , 30°C, 3 h	Idrolisi acida 64, 70 e 76% H ₂ SO ₄ , 45°C, 1 h	–	(Elanthikkal S., 2010)
Buccia di banana	10÷25 nm di diametro, 335-455 nm di lunghezza	Trattamento alcalino 5% w/v KOH, room temperature, 14 h Bleaching 1% w/v NaClO ₂ , 70°C, 1 h, pH 5.0 + trattamento	Idrolisi acida 1% v/v H ₂ SO ₄ , 80°C, 1 h	Omogeneizzazione ad alta pressione	(Andrade-Mahecha M. M. et al., 2017)

		alcalino 5% w/v KOH, room temperature, 14 h			
Pseudo-stelo di banana	Non specificato	Trattamento alcalino NaOH 5%, a temperatura ambiente, 2 h Bleaching 1:20 (m/v) (fibra:soluzione) di H ₂ O ₂ 24% (v/v) e NaOH 4% (m/m) nella proporzione di 1:1 (v/v) (perossido: idrossido).	Idrolisi acida 1:20 (m/v) acido solforico 60% (m/m), 45°C, 130 minuti	Ultrasonificazione 2 h	(Cordeiro E. M. S. et al., 2010)
Pseudo-stelo di banana	7.2 ± 1.9 nm di diametro, 135.0 ± 12.0 nm di lunghezza	Bleaching 10% (w/v) NaOH, 80°C, 5 min in una proporzione di 1:20 (g/mL), 60 mL al 30% (v/v) H ₂ O ₂ sono stati aggiunti alla miscela e mescolati per 30 min a 80°C. Lo stesso volume di perossido di idrogeno è stato aggiunto alla soluzione ottenendo ≈420 mL di un mezzo sbiancante, posto sotto agitazione per 30 min a 80°C	Idrolisi acida 64% (m/m) acido solforico, 45°C, 70 minuti	Ultrasonificazione 30 minuti	(Brigida A. I. S. et al., 2014)
Pseudo-stelo di banana	Non specificato	Estrazione soxhlet con etilacetato/etanolo (2:1,v/v) per 6 h a 125 ° C. Trattamento con una soluzione di clorato di sodio (6%,m/m, pH3.8–4.5) a 75 ° C per 2 h	Liquefazione e trattamento alcalino con una soluzione al 12% di idrossido di sodio a 90°C, in una proporzione di 25:1 fibre: soluzione per 3 h	–	(Li J. et al., 2015)

2.2 Gomma naturale

I materiali polimerici trovano largo impiego in diversi settori industriali come quello automobilistico, navale, aereo spaziale, farmaceutico, elettronico e civile. Tra i diversi tipi di polimero, la gomma naturale si distacca dagli altri per le sue eccezionali proprietà in termini di allungamento, flessibilità e resilienza. Inoltre, la gomma naturale è un materiale proveniente da una fonte rinnovabile. Le sue principali applicazioni sono componenti automobilistici, calzature, guanti, pneumatici, tessuti plastificati e rivestimenti.

La gomma naturale è stato il primo polimero ad alta massa molecolare ad essere scoperto. In natura si trova sotto forma di una sospensione acquosa, latex, che viene estratta dagli alberi della gomma. Nel suo stato originale la gomma naturale presenta bassa resistenza meccanica e termica, avendo quindi un impiego limitato. Le sue proprietà possono essere migliorate attraverso un processo chimico di reticolazione che consiste nella formazione di legami, crosslinking, tra le catene polimeriche.

Storicamente la produzione di gomma naturale ha sempre avuto un andamento crescente, ad eccezione del periodo della seconda guerra mondiale. Nel 1983 la produzione mondiale raggiungeva

i 4 milioni di tonnellate, arrivando nel 2012 a 11327 milioni di tonnellate. Il sudest Asiatico è l'area a cui viene attribuita la maggiore produzione di gomma naturale con 7390 milioni di tonnellate, coinvolgendo paesi come la Thailandia (31%), l'Indonesia (26,61%), l'India (8,11%), la Malesia (7,63%) e il Vietnam (7,60%). Nello stesso anno il Brasile ha prodotto 171,5 milioni di tonnellate, che contribuendo per l'1,51% della produzione mondiale. La produzione brasiliana di gomma naturale è insufficiente per soddisfare la domanda del mercato interno, motivo per cui il 60% della gomma naturale utilizzata viene importata.

2.2.1 Storia della gomma naturale

Gli indigeni del Sud America furono i primi a scoprire le peculiarità della gomma naturale e a farne uso; si fa riferimento ad un albero che scerneva uno strano latte (lattice) e veniva perciò chiamato dagli indigeni "cahuchu", letteralmente legno piangente, da cui deriva la parola caucciù. Le prime testimonianze relative all'esistenza di questo materiale sono dovute a Pietro Martire d'Anghiera, uno storico italiano che nel 1525 raccontò nei suoi resoconti sulle esplorazioni dell'America Latina, di aver visto gli indios giocare con una palla realizzata con una gomma o resina raccolta da un albero e posteriormente seccata col calore del fuoco (Wolf R., 1936) (Juve A. E., 1964).

La gomma fu presentata ufficialmente al mondo occidentale da Charles Marie de la Condamine, che realizzò il primo studio nel 1735. Il termine "gomma", in inglese rubber, fu attribuito nel 1770 dal chimico e naturalista inglese Priestley, il quale scoprì che la gomma, sfregata sulla carta, ne cancellava i segni di matita, rubber da to rub che significa appunto sfregare. Alla fine del secolo XVIII furono esportate 50 tonnellate di gomma naturale provenienti dal Brasile, dall'Amazzonia (Arruda S. T., 1993). Nel frattempo, due chimici francesi, Macquer e Herrisant, erano riusciti, utilizzando etere e trementina, a riportare allo stato fluido il lattice giunto in Europa. Era ora possibile impregnare gli abiti con una soluzione di gomma e renderli impermeabili. Nel 1803 fu fondata a Parigi la prima fabbrica di gomma. Vi si producevano elastici, con i quali venivano fabbricate bretelle e giarrettiere. Tutti questi prodotti avevano due inconvenienti: primo, già a temperature normali erano appiccicosi, e lo diventavano ancora di più quando faceva caldo; secondo, quando faceva freddo diventavano sempre più duri e rigidi. Il primo progresso nella lavorazione della gomma è dovuto a Thomas Hancock che nel 1820 inventò una macchina chiamata "masticatore" permettendo di mescolare e rammollire la gomma. Gli studi per trovare un metodo di raffinazione proseguirono, fino a quando Charles Goodyear scoprì per caso la vulcanizzazione e la brevettò nel 1844 (Wolf R., 1936) (Blow C. M., 1996). Con questo ulteriore passo, l'interesse per il commercio della gomma naturale aumentò esponenzialmente ed il Brasile divenne il principale produttore mondiale. Nel 1846 il Brasile esportò circa 10 milioni di tonnellate di gomma naturale in Europa e negli Stati Uniti (Loadman M. J. R., 1995). L'aumento della domanda sul mercato della gomma naturale non poteva essere colmato dalla sola produzione brasiliana. Gli inglesi considerarono quindi la possibilità di coltivare la gomma naturale in Asia, grazie al clima tropicale simile a quello dei paesi sud-americani; fu così che nel 1876 Henry Wiekhan portò in Asia 70 milioni di semi di albero della gomma di cui circa 2 milioni germinarono e nel 1912 i paesi del sudest asiatico (Indonesia, Thailandia e Malesia) divennero i principali produttori mondiali (Wolf R., 1936) (Arruda S. T., 1993) (Blow C. M., 1996).

Nel 1888, a Belfast, John Boyd Dunlop brevettò il pneumatico. Quest'invenzione giunse proprio al momento giusto per rispondere alle esigenze dell'industria automobilistica. Nel 1826 si era scoperto che la gomma è un idrocarburo e scaldandola si otteneva un 5% di un liquido volatile a cui venne

dato il nome di isoprene. Già a quel tempo ci si era resi conto della necessità di aggregare le molecole di isoprene per ricavarne gomma sintetica, anche se il processo di polimerizzazione era del tutto sconosciuto. Quando, a metà degli anni venti, i prezzi della gomma salirono nuovamente, fu ripresa la ricerca per la produzione di gomma sintetica. Questa volta venne utilizzato come materiale di partenza il polibutadiene, mentre come attivatore del processo di polimerizzazione venne utilizzato il sodio. Ne risultò la cosiddetta gomma Buna.

Nel 1920 fu sviluppata la copolimerizzazione, che portò allo sviluppo di due nuovi tipi di gomma. Si trattava di un copolimerizzato di butadiene e stirene (SBR) di un copolimerizzato di butadiene e nitrile acrilico (NBR). Quando nel 1941 i giapponesi occuparono tutto il Sud-Est asiatico, privando gli alleati del loro approvvigionamento di gomma, la produzione di gomma sintetica ricevette un nuovo impulso. In tempi brevissimi furono costruiti negli Stati Uniti e in Canada 51 stabilimenti di SBR.

L'industria della gomma naturale ebbe un ruolo decisivo nella civilizzazione moderna. La prima guerra mondiale fu l'inizio del grande sviluppo dell'industria della gomma sintetica. Il consumo mondiale della gomma ha raggiunto nel 2001 circa 17,5 milioni di tonnellate, delle quali solo il 40% è della gomma naturale mentre il restante è di quella sintetica. I maggiori consumatori di gomma naturale sono il nord America e l'Asia orientale, prevalentemente Cina e Giappone.

2.2.2 Lattice della gomma naturale

Il lattice è definito come una dispersione colloidale di sostanze non gommose e particelle di gomma in un mezzo acquoso con un aspetto lattiginoso. Le particelle di gomma, costituite da poli(cis-1,4-isopreno) possiedono una forma sferica e sono costituite da una membrana interna di fosfolipidi ed una più esterna di proteine conferendo una carica negativa superficiale. La stabilità delle particelle di solido della gomma è data dalla repulsione elettrostatica generata dalla loro carica negativa. Il diametro di queste particelle può variare dai 5 ai 3000 nm, con un valore predominante di 100 nm (Rao P. S., 1998) (Tanaka Y., 2001).

È possibile ricavare questa materia prima da diverse specie di alberi, tra cui la *Hévea Brasiliensis* (seringueira) che è la più commercialmente diffusa (Figura 2.20). La gomma proveniente da questa pianta presenta elevata massa molare e buone proprietà meccaniche, inoltre è possibile produrla in grande scala.

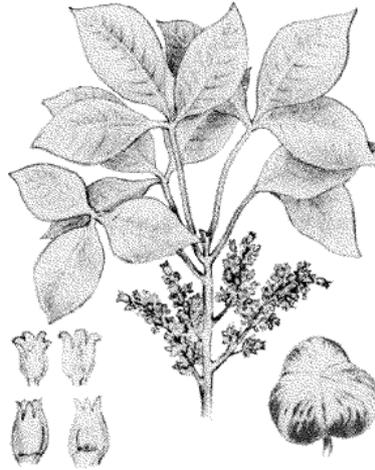


Figura 2.20 Foglia e seme dell'albero Hevea Brasiliensis (Ciesielski A., 1999)

Il lattice viene ottenuto attraverso un processo di “sanguinamento”. Questo processo consiste nell’ eseguire un taglio nel tronco della pianta della profondità di 1 mm e rimuovere una porzione della corteccia. Generalmente il taglio viene fatto da sinistra a destra con un angolo di 20-30° per circa una lunghezza pari a metà della circonferenza del tronco ed una profondità di un millimetro dal cambium. Nel punto più basso del taglio viene inserita una cannula di metallo dal quale il lattice scorre e viene raccolto in contenitori legati al tronco (Figura 2.21). Questo procedimento viene iniziato quando la pianta ha tra i 5 ed i 7 anni di età e prosegue fino a che non raggiunga i 20-25 anni. Da una pianta si possono estrarre in media 50-100 g di linfa al giorno, dipendentemente dalla durata del flusso del lattice dopo il sanguinamento (Rodgers B., 2004).



Figura 2.21 Sanguinamento dell'albero della gomma e raccolta del latex (Beukers A., 2001)

Il latex raccolto è costituito dal 30-35% di gomma, 60% da un siero acquoso e da 5-10% di altri costituenti quali acidi grassi, amminoacidi, proteine, amidi, steroli e sali. Sostanze non gommose quali lipidi, pigmenti carotenoidi, steroli, trigliceridi, glicolipidi e fosfolipidi possono affettare le proprietà finali della gomma e la sua vulcanizzazione (Rodgers B., 2004). Fattori quali il clima, il suolo, la frequenza di sanguinamento, l'età della pianta possono influire sulla composizione chimica del latex.

La gomma naturale viene commercializzata come gomma naturale non trattata o come latex centrifugato, a seconda della sua applicazione. Il latex può essere lasciato nei recipienti affinché coaguli spontaneamente o trattato chimicamente per evitarne la coagulazione e l'azione batterica. Il latex è lievemente alcalino, per cui quando viene esposto all'aria il suo pH si riduce a 5 andando in contro ad una coagulazione spontanea. I processi biochimici prevedono reazioni tra cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e proteine, e l'azione di enzimi e micro-organismi che reagiscono con composti non-gommosi diminuendo la stabilità della gomma. Nel caso del latex centrifugato, è opportuno aggiungere uno stabilizzante dopo la raccolta della gomma per evitarne la coagulazione prematura e conservarlo per un periodo di tempo più lungo. Generalmente viene utilizzata l'ammoniaca, ma possono anche essere utilizzati acido bórico-ammoniaca e idrossilammina-ammoniaca a seconda della gomma desiderata, in quantità pari allo 0,70% in massa in relazione al latex. L'ammoniaca è un battericida molto efficiente in concentrazioni superiori allo 0,35% in massa che inevitabilmente

principalmente catene con isomeria cis, come nel caso dell'*Hevea brasiliensis*. La catena di poliisoprene è costituita da milioni di unità cis-1,4-poli-isoprene, due unità trans-1,4-poli-isoprene e due gruppi terminali di catena α e ω (Figura 2.23).

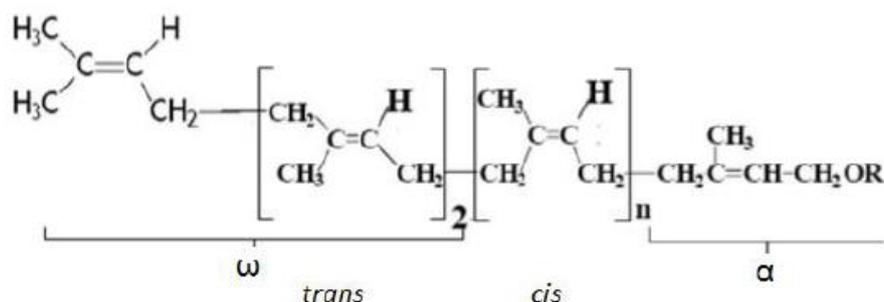


Figura 2.23 Struttura chimica del poli-isoprene (Tanaka Y., 2001)

La distribuzione della massa molare della gomma proveniente dall'*Hevea Brasiliensis* mostra un ampio intervallo variazionale da 100000 a 1000000 g/mol, presentando una distribuzione bimodale. La frazione di minor massa molare facilita il processamento della gomma naturale mentre la frazione di maggior massa molare conferisce migliori proprietà meccaniche. L'indice di polidispersità o il rapporto tra la massa molare media ponderale e la massa molare media numerica, M_w/M_n può arrivare fino a 9 nel caso di alcune varietà di gomma naturale (Rodgers B., 2004).

La gomma naturale non reticolata, se raffreddata a temperature prossime della temperatura di transizione vetrosa (intorno ai -80 -50°C) mostra un comportamento fragile con un notevole aumento della rigidità. Quando viene riscaldata rammollisce e si presenta appiccicosa. Per temperature superiori ai 200°C degrada.

Una delle proprietà più importanti della gomma naturale è la viscosità, funzione dello specifico tipo di gomma e del metodo di stabilizzazione. Peso molecolare, distribuzione dei pesi molecolari e presenza di altri componenti nella gomma influiscono sulla viscosità. La viscosità affetta a sua volta il mescolamento iniziale della gomma ed il suo successivo processamento. Il metodo comunemente utilizzato per valutare la viscosità è quello di Mooney misurando il momento torcente necessario a ruotare un disco incorporato nella gomma o un campione composito.

2.2.4 Formulazione della gomma

La gomma naturale non reticolata possiede poche applicazioni a livello industriale dovuto alle sue scarse proprietà meccaniche, bassa stabilità termica ed elevata sensibilità all'attacco di alcune sostanze. È possibile migliorarne le caratteristiche attraverso un processo di reticolazione chiamato vulcanizzazione e l'aggiunta di cariche rinforzanti. Alla gomma naturale vengono quindi addizionati numerosi componenti differenti per ottenere una formulazione che abbia effettivamente un valore commerciale e tecnologico. Gli ingredienti aggiunti vengono espressi in termini di phr (parts per hundred rubber), parti non gommose per cento parti di materia gommosa piuttosto che in percentuale rispetto al peso totale del composto (Ciesielski A., 1999). Nella Tabella 2.6 viene presentata una lista di sostanze generalmente utilizzate nella formulazione della gomma naturale con i relativi intervalli di quantità per ciascun componente.

Tabella 2.6 Componenti generalmente utilizzati nella formulazione della gomma con i relativi intervalli di quantità adottati (Ciesielski A., 1999)

Material	phr
Raw gum elastomer	100
Sulfur	from 0 to 4
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Accelerators	from 0.5 to 3
Antioxidant	from 1 to 3
Filler	from 0 to 150
Plasticizer	from 0 to 150
Miscellaneous	

Lo zolfo è tutt'oggi l'agente reticolante più utilizzato, relativamente economico, si può trovare sotto forma di polvere e può contenere anche dell'olio per ridurre la sua volatilizzazione durante il maneggiamento.

L'ossido di zinco e l'acido stearico, insieme allo zolfo e gli acceleranti di vulcanizzazione costituiscono gli agenti vulcanizzanti. L'ossido di zinco reagisce con l'acido stearico per formare lo stearato di zinco che permette, con l'acceleratore di vulcanizzazione, di rendere più rapido il processo di cura passando dall'ordine delle ore a quello dei minuti.

Gli acceleranti più efficaci sono di origine organica. Alcuni di loro, chiamati donatori di zolfo hanno permesso di ridurre il contenuto di zolfo nella formulazione della gomma, come nel caso del tetramethylthiuram disulfide (TMTD) e il dithiodimorpholine (DTDM). Altri, come i solfonammidi ritardano il processo di vulcanizzazione evitando una reticolazione prematura.

Gli antiossidanti (ammine aromatiche, fenoli) sono invece necessari per rallentare l'invecchiamento della gomma neutralizzando i radicali liberi. In questo modo preservano le proprietà della gomma per un tempo maggiore sia la sua conservazione che il suo impiego.

I fillers hanno lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche della gomma, aumentandone la resistenza, la durezza e la rigidezza. Le dimensioni e la morfologia delle cariche influiscono sull'effetto di rinforzo della gomma: particelle intorno ai 10 nm, come il nero di carbonio, inducono migliori risultati rispetto a particelle di 300 nm, come i carbonati di calcio. La chimica superficiale è di fondamentale importanza nell'accoppiamento con la matrice e può essere modificata con opportuni trattamenti. Tra le cariche più utilizzate ricordiamo il nero di carbonio e le silici, le argille e il carbonato di calcio (Ciesielski A., 1999).

I plasticizzanti sono sostanze che hanno la funzione di modificare la deformabilità dei polimeri. A basse concentrazioni il loro obiettivo è quello di favorire la dispersione dei filler, per contenuti maggiori hanno la funzione di ridurre la viscosità dei componenti non reticolati, ridurre la rigidità conseguita con la vulcanizzazione e migliorare la flessibilità a bassa temperatura. Coadiuvano il processo di estrusione e stampaggio riducendo la viscosità e l'attrito del polimero. I principali plasticizzanti utilizzati sono l'olio petrolifero, esteri di acidi grassi e alcoli.

Gli agenti di mescolamento hanno la funzione di favorire il processo di compounding: abbassano la viscosità, come nel caso delle resine fenoliche, migliorano la dispersione dei fillers, acidi grassi o sali metallici degli acidi grassi, abbassano l'aderenza ai rulli, polietilene a basso peso molecolare. Esistono anche cere microcristalline che hanno lo scopo di proteggere la superficie del prodotto vulcanizzato, in condizioni di utilizzo statiche dall'ozono.

Gli additivi possono essere forniti anche nella forma di masterbatches, miscele con diversi additivi in alta concentrazione del polimero base, permettendo condizioni di lavoro più salutari.

2.2.5 Vulcanizzazione della gomma naturale

Il processo di vulcanizzazione permette tramite la formazione di legami chimici covalenti di creare delle giunzioni tra le molecole in modo da impedirne lo scorrimento viscoso (Figura 2.24). Il polimero passa da un comportamento prevalentemente plastico ad uno elastico. La gomma reticolata può subire elevate deformazioni sotto bassi carichi applicati e recuperare brevemente la conformazione iniziale non appena lo sforzo viene rimosso grazie ad un aumento della forza retrattile (Eirich F. R., 2005). Secondo la teoria dell'elasticità della gomma la forza retrattile resistente ad una deformazione è proporzionale al numero di reticolazioni tra le catene polimeriche per unità di volume dell'elastomero. Una reticolazione può essere data da un gruppo di atomi di zolfo in una catena corta, un singolo atomo di zolfo, un legame carbonio-carbonio, un radicale organico polivalente, un cluster ionico o un metallo ionico polivalente.

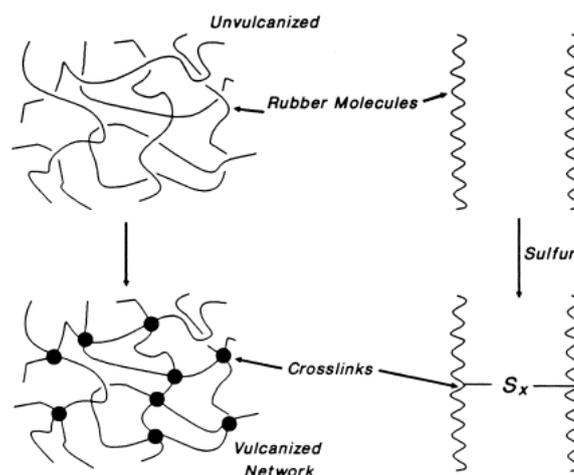


Figura 2.24 Reticolazione delle catene polimeriche (Eirich F. R., 2005)

La vulcanizzazione della gomma naturale inizia con la formazione di polisolfuri monomerici con struttura Ac-S_x-Ac dove Ac è un radicale organico derivato dall'acceleratore dati dall'interazione tra

lo zolfo e l'acceleratore. I polisolfuri monomerici interagiscono con la gomma per formare polisolfuri polimerici gomma-S_x-Ac. Durante questa reazione, nel caso del benzotiazolo come acceleratore si forma il 2-mercaptobenzotiazolo (MBT). Infine, i polisolfuri legati alla gomma reagiscono direttamente o attraverso un intermediario per dare le reticolazioni, gomma-S_x-gomma (Figura 2.25).

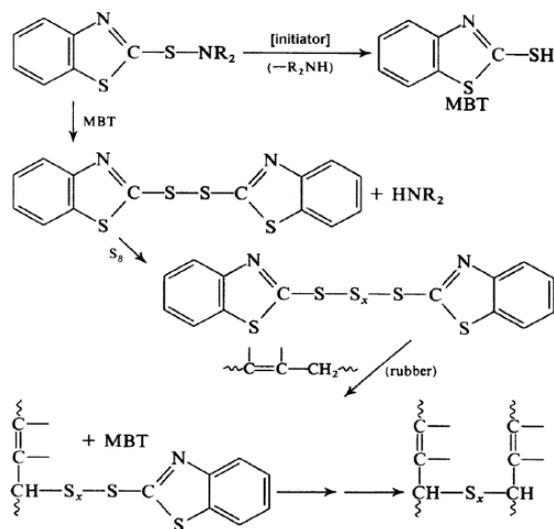


Figura 2.25 Rappresentazione schematica del processo di vulcanizzazione della gomma naturale tramite acceleratore MBT (Eirich F. R., 2005)

Fattori determinanti del processo di vulcanizzazione sono il tempo trascorso prima che avvenga la reticolazione, la velocità di reticolazione ed il numero di reticolazioni alla fine del processo. È opportuno che ci sia un tempo sufficiente, *scorch time*, prima che la reticolazione cominci per poter mescolare i vari componenti con facilità. Lo *scorch time* può essere modificato con l'impiego di ritardanti e con un'opportuna scelta del vulcanizzante e dell'accelerante e viene generalmente calcolato come il tempo ad una data temperatura necessario per l'inizio della reticolazione, corrispondente ad un immediato aumento della viscosità che viene misurata con il viscosimetro Mooney. La velocità e l'estensione di reticolazione dopo il tempo di scottatura vengono calcolati con degli appositi dispositivi chiamati metri di cura (Eirich F. R., 2005). Dall'analisi reometrica si ottiene quindi la curva caratteristica della vulcanizzazione (Figura 2.26).

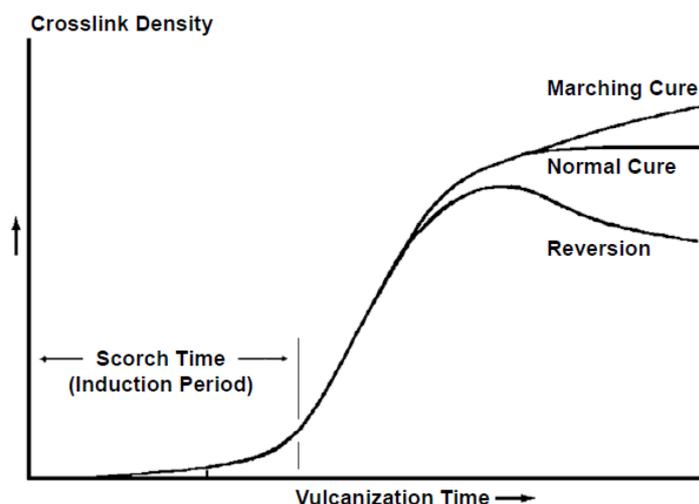


Figura 2.26 Curva reometrica della vulcanizzazione (Eirich F. R., 2005)

2.2.6 Proprietà della gomma vulcanizzata

In Figura 2.27 vengono mostrati i maggiori effetti che il processo di vulcanizzazione ha sulle proprietà meccaniche della gomma naturale. È possibile notare un aumento del modulo statico rispetto al modulo dinamico. Il modulo dinamico è dato dalla combinazione del comportamento elastico e viscoso del polimero mentre il modulo statico rappresenta la frazione elastica del comportamento reologico. L'isteresi viene ridotta all'aumentare della reticolazione. L'isteresi è il rapporto tra la componente viscosa e quella elastica della resistenza alla deformazione, rappresenta inoltre, l'energia di deformazione che non viene immagazzinata ma che viene trasformata in calore (Eirich F. R., 2005). La resistenza alla rottura aumenta con l'aumentare del numero di reticolazioni e l'isteresi. Dal momento che l'isteresi decresce al crescere del numero di reticolazioni, l'energia necessaria alla rottura sarà massima per un dato valore di densità di reticolazioni. È importante notare che le proprietà mostrate in Figura 2.27 non sono solo funzione della densità di reticolazione ma anche del tipo di reticolazione e del tipo e quantità di filler.

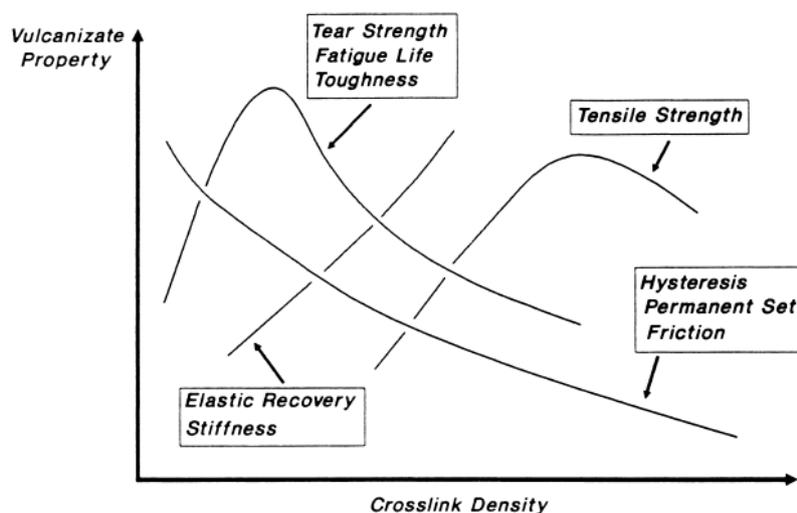


Figura 2.27 Proprietà della gomma vulcanizzata in funzione della densità di reticolazione (Eirich F. R., 2005)

In Tabella 2.7 vengono presentate le principali proprietà della gomma naturale, estratte dalla piattaforma CES EduPack 2015.

Tabella 2.7 Proprietà della gomma naturale (Ashby M., 2016)

Proprietà fisiche	
Densità (g/cm ³)	9,3÷9,7
Modulo di Young (MPa)	1,2÷2,1
Limite elastico (MPa)	21÷28
Resistenza a trazione (MPa)	10÷34
Allungamento (%)	500÷700
Durezza (Shore A)	30÷45
Durezza (Shore D)	6÷10
Resistenza a fatica per 10 ⁷ cicli (MPa)	8,4÷11,2
Tangente Delta	0,7÷0,13
Resistenza allo strappo (N/mm)	24,8÷44
Tenacità a frattura (MPa x m ^{0,5})	0,109÷0,192
Temperatura di transizione vitrea (°C)	-78÷-63
Temperatura massima di servizio (°C)	69÷107
Conduttività termica (W/m x °C)	0,13÷0,16
Capacità termica specifica (J/kg °C)	1,82e3÷1,99e3
Coefficiente d'espansione termica (μstrain/°C)	210÷230

2.2.7 Processamento della gomma

Il primo passo nel processamento della gomma è la miscelazione della gomma e dei vari additivi attraverso l'utilizzo di un mescolatore a rulli aperto, *two-roll open mill*, o chiuso, *internal mixer*.

2.3 Compositi rinforzati con nanocellulosa

Con il termine “composito” si intende un materiale ottenuto dalla combinazione di due o più materiali differenti per forma e composizione chimica, insolubili uno nell'altro e separati da un'interfaccia in

modo che il prodotto finale abbia proprietà diverse da quelle dei singoli costituenti. I compositi sono generalmente costituiti da una fase continua detta matrice, ed una discontinua detta rinforzo (anche se la sua funzione non è sempre quella di rinforzare). La fase rinforzante conferisce resistenza e rigidità mentre la fase matriciale aderendo alla fibra ha il compito di trasferire le sollecitazioni meccaniche provenienti dall'esterno. La matrice inoltre ha la funzione di mantenere insieme le fibre e proteggerle (Cutolo D., 1991).

Vengono definiti nanocompositi i materiali compositi contenenti dei fillers con almeno una delle dimensioni inferiore ai 100 nm. Al contrario dei compositi tradizionali, i nanocompositi richiedono un basso contenuto di carica rinforzante per ottenere buone proprietà meccaniche. Grazie all'elevata superficie specifica delle nanoparticelle si ha un alto grado di interazione fibra-matrice consentendo un efficace trasferimento dei carichi meccanici all'interno del composito e l'ottenimento di proprietà uniche. Inoltre, a livello nanometrico, i fillers presentano un minor numero di difetti e la loro applicazione nell'area dei compositi permette di superare alcuni limiti tecnologici tipici della scala micrometrica. Il principale ostacolo nel processamento delle cariche nanometriche è la loro dispersione omogenea all'interno della matrice, affettata dal metodo di realizzazione scelto. Un altro limite è la difficile previsione delle proprietà finali del composito, non potendo applicare alle nanoparticelle i modelli classici. Infine, un'altra tematica ampiamente discussa e controversa è l'impatto che le nanoparticelle hanno sulla salute umana, introdotta fondamentalmente dalle polemiche sorte nel caso dell'amianto. Nel caso della nanocellulosa non sono ancora stati ottenuti risultati definitivi, ma diversi studi negano la sua tossicità (Bras J., 2010).

I bionanocompositi rappresentano un gruppo emergente nel campo dei compositi nanostrutturati. Con il termine bionanocompositi vengono designati sia i materiali compositi rinforzati con nanoparticelle provenienti da fonte rinnovabile e matrice polimerica di origine fossile, sia i compositi costituiti da biopolimeri e fillers di origine sintetica o inorganica, sia i compositi costituiti da biopolimeri e carica proveniente da fonte rinnovabile.

2.3.1 Metodi di produzione di nanocompositi polimerici rinforzati con nanocellulosa

In Figura 2.28 vengono presentate schematicamente le principali tecniche per la produzione di compositi polimerici rinforzati con nanocellulosa. L'obiettivo più importante e difficile da raggiungere nella preparazione di nanocompositi rinforzati con cellulosa è la dispersione omogenea della carica rinforzante. La nanocellulosa infatti tende ad agglomerare vanificando il potenziale di rinforzo dato dalla scala nanometrica. Il fenomeno di aggregazione viene aumentato quando l'area superficiale specifica aumenta e la dimensione delle particelle diminuisce. È fondamentale quindi scegliere adeguatamente il processo ed i parametri di processo.

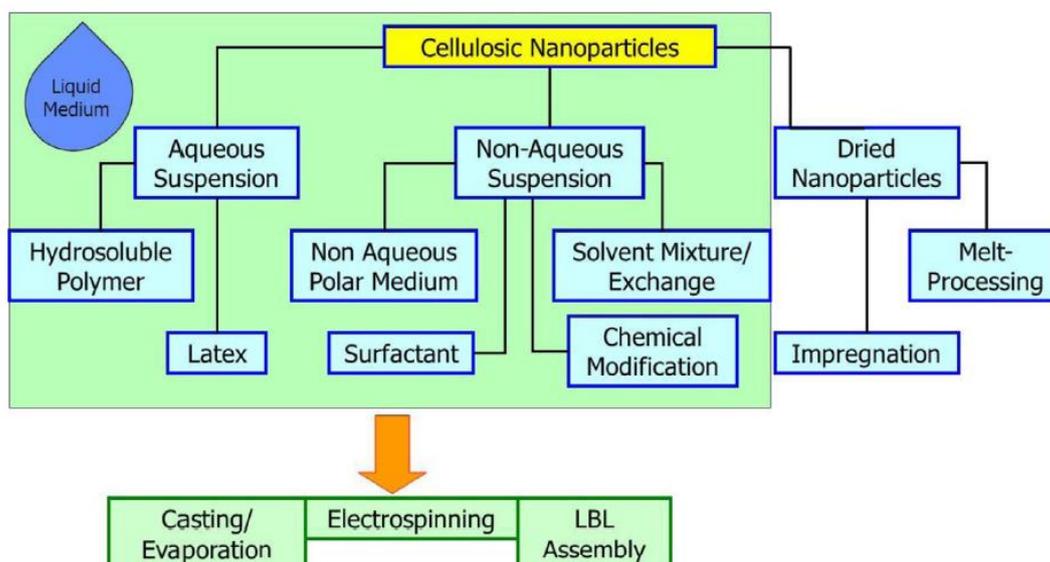


Figura 2.28 Principali metodi di processo di nanocompositi polimerici rinforzati con nanocellulosa (Dufresne A., 2013)

2.3.1.1 Solvent casting

Il solvent casting è il metodo più utilizzato per produrre nanocompositi di cellulosa. Tale processo consiste nel preparare una sospensione di polimero e nanoparticelle di cellulosa in un opportuno solvente il quale viene fatto evaporare per ottenere un film di nanocomposito. Nel caso dell'uso di polimeri solubili in acqua come matrici, le interazioni tra la nanocellulosa ed il polimero sono più forti grazie alla natura polare di entrambi i costituenti ed è possibile ottenere una migliore dispersione delle nanoparticelle (Aitomäki Y. et al., 2016). L'effetto rinforzante è dato quindi dalla percolazione del network di filler, tanto più efficace quanto più è lento il processo. Durante l'evaporazione del solvente infatti, i nanofillers hanno il tempo di auto-organizzarsi conferendo elevate proprietà meccaniche al composito (Ahmad I. et al., 2017). Nel caso di polimeri non solubili in acqua il problema della dispersione è risolvibile tramite l'aggiunta di agenti surfattanti alla sospensione, aventi una parte compatibile con la matrice polimerica e l'altra con la nanocellulosa. In Figura 2.29 vengono rappresentate schematicamente alcune strategie per la preparazione di nanocompositi tramite solvent casting.

I metodi di evaporazione e casting sono quelli più comunemente usati nella preparazione di nanocompositi elastomerici (Ahmad I. et al., 2017).

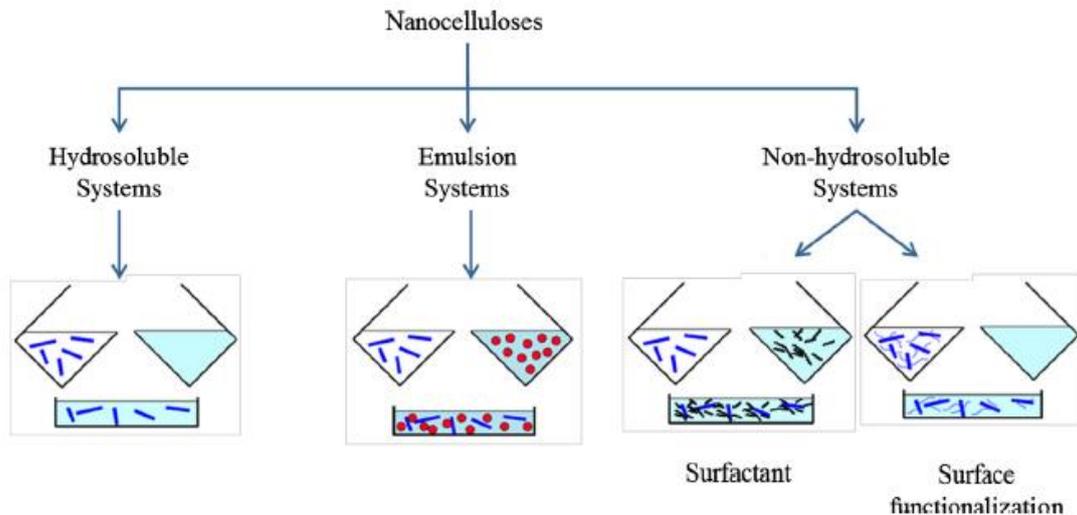


Figura 2.29 Schema generale delle strategie usate nella preparazione di nanocompositi di cellulosa per solvent casting (Aitomäki Y. et al., 2016)

2.3.1.2 Melt processing technology

Le tecniche di melt processing sono economiche, veloci, consentono di ottenere una resa elevata e permettono di adottare un approccio eco-sostenibile grazie all'inutilizzo di solventi. Consistono nel disperdere materiali nanocellulosici in una matrice polimerica fusa. Tra i metodi più utilizzati ricordiamo l'estrusione, l'injection molding (IM), il compression molding, il resin transfer molding (RTM) e la pultrusione. Fattori quali temperatura, pressione e velocità di processo affettano le proprietà finali del composito. In particolare, se la temperatura è eccessivamente alta, soprattutto nel caso delle matrici termoplastiche, si può incorrere in una degradazione delle fibre (Aruan Efendy M. G., 2016).

2.3.1.2.1 Estrusione

La tecnica di estrusione prevede la miscelazione della fase nanocellulosica e della matrice polimerica, generalmente in forma di perline o pellets, tramite l'uso di una o due viti che fondono e trasportano la miscela nella camera di estrusione fino a farla uscire da una fessura (Figura 2.30).

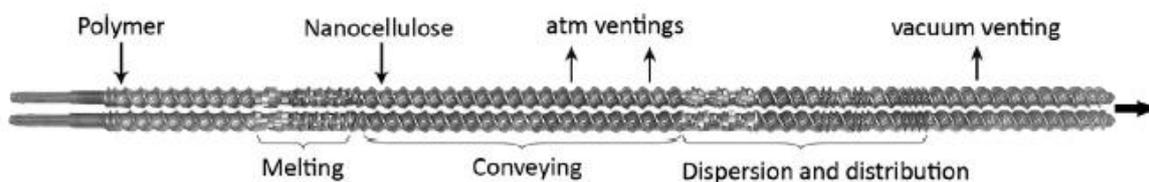


Figura 2.30 Configurazione dell'estrusione a due viti mostrando l'apertura per l'inserimento del polimero e della nanocellulosa e le sezioni destinate alla fusione, trasporto, dispersione e distribuzione e ventilazione (Aitomäki Y. et al., 2016)

Lo sforzo meccanico imposto dalla vite sulla miscela ne favorisce la dispersione. Un tempo di permanenza breve del polimero nella camera di estrusione e gli sforzi meccanici imposti dalla vite prevengono la formazione di agglomerati ed impongono una direzionalità delle particelle. Queste,

una volta solidificato il polimero, rimangono intrappolate irreversibilmente nella matrice in tale posizione. Un problema legato a questa tecnica è la rottura delle fibre a causa dell'azione meccanica. Di conseguenza è opportuno aggiungere una quantità di fibre superiore rispetto alle tecniche di casting per ottenere le stesse proprietà meccaniche. Per ottenere una dispersione efficace ed omogenea è possibile ricorrere a modificazioni chimiche delle fibre o a ricoprimenti fisici in grado di incentivare le interazioni polimero-filler ed impedire quelle filler-filler in modo da evitare l'agglomerazione. Tali agenti ricoprenti vengono aggiunti alla sospensione nanocellulosica, aderendo alle nanoparticelle in fase di asciugatura e proteggendole in caso di temperature elevate. Un altro aspetto da prendere in considerazione è infatti l'aumento di temperatura causato dall'attrito tra le pareti della camera di estrusione ed il polimero. Tale effetto può danneggiare notevolmente le fibre che sono termicamente sensibili, portando alla loro degradazione (Ahmad I. et al., 2017). Questo metodo è utilizzato anche per produrre precursori per l'injection molding (Aruan Efendy M. G., 2016).

2.3.1.2.2 Injection molding

È una tecnica adatta sia alle matrici termoplastiche che termoindurenti, ma è molto più usata per le matrici termoplastiche. Il polimero in forma di granuli viene inserito in un cilindro riscaldato dove viene fuso e da cui viene iniettato all'interno di uno stampo tramite l'ausilio di aria. Le fibre attraverso il flusso di taglio vengono allineate lungo le pareti dello stampo. L'allineamento è tanto più accentuato quanto più è elevato il contenuto di fibre nel polimero. Possono rimanere stress residui a causa di gradiente di pressione, riscaldamento non uniforme, allineamento delle catene polimeriche e differenza del coefficiente di espansione termica tra polimero e fibra. A causa della viscosità elevata, il contenuto di fibre è limitato al 40% (Aruan Efendy M. G., 2016).

2.3.1.2.3 Compression molding

Il compression molding è una tecnica generalmente usata con le matrici termoplastiche ma viene anche usata con le matrici termoindurenti. Le fibre, lunghe o corte, vengono depositate alternandole a dei fogli di matrice polimerica in uno stampo, ed impregnate dal polimero tramite l'applicazione di pressione e l'innalzamento di temperatura. In tale processo il controllo della viscosità è di fondamentale importanza per garantire il riempimento dei vuoti tra le fibre e la loro completa impregnazione (Aruan Efendy M. G., 2016).

2.3.1.2.4 Resin transfer molding

Il resin transfer molding, RTM; prevede l'impregnazione di una preforma fibrosa con una resina termoindurente iniettata nello stampo in cui è contenuta la preforma (Aruan Efendy M. G., 2016). La resina viene depositata a bassa pressione e lasciata reticolare. Una volta reticolato il manufatto viene deformato tramite abrasione o pressione secondo la forma desiderata. È una tecnica a basso costo che consente di gestire l'orientamento delle fibre.

Nel caso delle nanoparticelle sono state proposte diverse soluzioni. In Figura 2.31 a) viene ad esempio mostrata l'impregnazione delle nanofibre secche tramite immersione in un bagno di resina sottovuoto. In Figura 2.31 b) le fibre di nanocellulosa secche impilate in uno stampo vengono impregnate per infusione dalla resina sottovuoto (Aitomäki Y. et al., 2016). È possibile anche realizzare degli strati polimerici solidi contenenti le nanoparticelle che vengono poi impregnati e pressati sottovuoto (Ahmad I. et al., 2017).

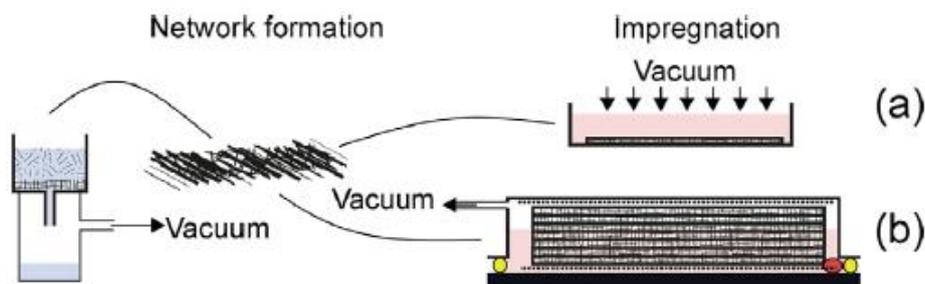


Figura 2.31 Rappresentazione schematica di due possibili approcci di RTM: a) impregnazione delle fibre di nanocellulosa secche tramite immersione in un bagno di resina sottovuoto; b) impregnazione di strati di fibre di nanocellulosa secche tramite infusione della resina nello stampo sottovuoto (Aitomäki Y. et al., 2016)

2.3.1.3 Fiber spinning

L'uso della cellulosa come rinforzante nel processo di fibers spinning ha acquisito un notevole successo negli ultimi anni. Esistono diverse varianti sia ad umido che a secco. La cellulosa viene inizialmente dissolta in un solvente appropriato, successivamente viene applicato un voltaggio elevato su una goccia di soluzione per formare un getto che viene fatto passare in aria. Il solvente della soluzione evapora, formando un filamento che viene raccolto su un target caricato elettricamente. Questo metodo permette di ottenere fibre con diametro di varie decine di nanometri e compositi polimerici in forma di filamento contenenti la carica nanocellulosica (Belgacem M. N., 2016) (Aitomäki Y. et al., 2016).

2.3.1.4 Nanocompositi porosi

I metodi convenzionali di estrusione, compression molding o injection molding sono stati utilizzati per la produzione di compositi porosi rinforzati con la nanocellulosa, tramite l'aggiunta di agenti porogeni come diossido di carbonio e azoto. È stata proposta anche l'acqua come agente porogeno, dati i suoi vantaggi in termini di costo, reperibilità e non tossicità. La scarsa dispersione della nanocellulosa nel polimero è stata la principale causa di insuccesso di queste tecniche, ottenendo dei compositi con strutture porose molto disomogenee e a bassa densità.

Una possibile alternativa è quella di creare i pori dopo il processo di estrusione, compression molding o injection molding. Una volta realizzato il nanocomposito, questo viene inserito in una camera ad alta pressione riempita con del gas come il diossido di carbonio. Dopo che il composito è stato saturato dal gas la depressurizzazione permette la nucleazione e la crescita di pori all'interno del composito. Nonostante l'efficacia, questo metodo richiede tempi molto lunghi ed è attualmente utilizzato solo in laboratorio (Aitomäki Y. et al., 2016).

2.3.1.4.1 Schiume poliuretaniche

La tecnica di freeze drying ha avuto buoni riscontri nella produzione di nanocompositi porosi, nonostante alcuni svantaggi quale i tempi dilatati e il limite nell'utilizzo di pochi solventi adatti per dissolvere il polimero. Sempre più interesse hanno acquisito le schiume poliuretaniche prodotte con questo metodo e rinforzate dalla nanocellulosa. I nanocristalli deidratati o liofilizzati vengono previamente dispersi in un solvente organico e successivamente aggiunti ad un poliolo con sonicazione. Vengono in seguito introdotti il catalizzatore, il surfattante, l'agente porogeno e

l'isocianato sotto agitazione vigorosa e la schiuma polimerica viene ottenuta in pochi secondi. La nanocellulosa conferisce buone proprietà meccaniche e buona stabilità termica (Aitomäki Y. et al., 2016).

2.3.1.4.2 Aereogels

La nanocellulosa è stata anche utilizzata per la produzione di aereogels compositi. Gli aereogels sono materiali nanostrutturati ultraporosi, con caratteristiche eccezionali: una porosità pari al 99%, un'area superficiale tra 100 e 1000 m²/g, densità comprese tra 0,004 e 0,005 g/cm³ e bassa conduttività termica. La morfologia e le proprietà meccaniche possono essere modificate modificando la velocità di raffreddamento e il tipo di agente reticolato usato (Aitomäki Y. et al., 2016).

2.3.2 Compositi in gomma naturale rinforzati con nanocellulosa

L'aggiunta di fillers o nanofillers come agenti rinforzanti nella gomma naturale è molto frequente. L'introduzione di cariche rigide nelle matrici elastomeriche permette di migliorarne la rigidità mantenendo le caratteristiche tipiche di flessibilità ed elasticità. La gomma naturale si presenta come una dispersione stabile di particelle polimeriche in un mezzo acquoso. Il vantaggio quindi di usare il latex di gomma naturale come matrice in cui introdurre la nanocellulosa è dato dalla facilità con cui queste particelle si disperdono al suo interno essendo anche queste previamente sospese in un mezzo acquoso. Le tecniche generalmente utilizzate per la produzione di compositi elastomerici rinforzati con nanocellulosa includono il solvent casting e l'evaporazione (Ahmad I. et al., 2017).

2.3.3 Applicazioni

Grazie alle sue interessanti proprietà in scala nanometrica, al suo basso costo di produzione e alla sua biodegradabilità, la nanocellulosa ha riscosso un grande successo in varie applicazioni di diversi settori industriali.

Le eccellenti proprietà barriera e la biocompatibilità della nanocellulosa vengono sfruttate per la realizzazione di film polimerici per il packaging di cibo, frutti e vegetali (Mondal S., 2017).

In campo biomedico, la nanocellulosa, opportunamente estratta e trattata, ha trovato impiego nel tissue engineering come fase rinforzante nella produzione di idrogeli. Questi, vengono sfruttati per la realizzazione di scaffolds con elevate proprietà meccaniche, stabilità strutturale, eccellente compatibilità ed un'architettura porosa in grado di supportare la crescita delle cellule (Mondal S., 2017). Possibili applicazioni sono la ricostruzione della cartilagine, dispositivi per il drug delivery, sensori, lenti a contatto, pelle artificiale e protesi cardiovascolari. Sono stati proposti anche bioinchiostri a base di nanocellulosa per lo stampaggio 2D e 3D di protesi umane come ad esempio un orecchio (Figura 2.32 a) o un menisco. Grazie al suo elevato contenuto di acqua (95%), elevata purezza e stabilità meccanica, la nanocellulosa è stata utilizzata per la produzione di maschere e creme idratanti (Kaith B. S., 2011) (Figura 2.32 b)).

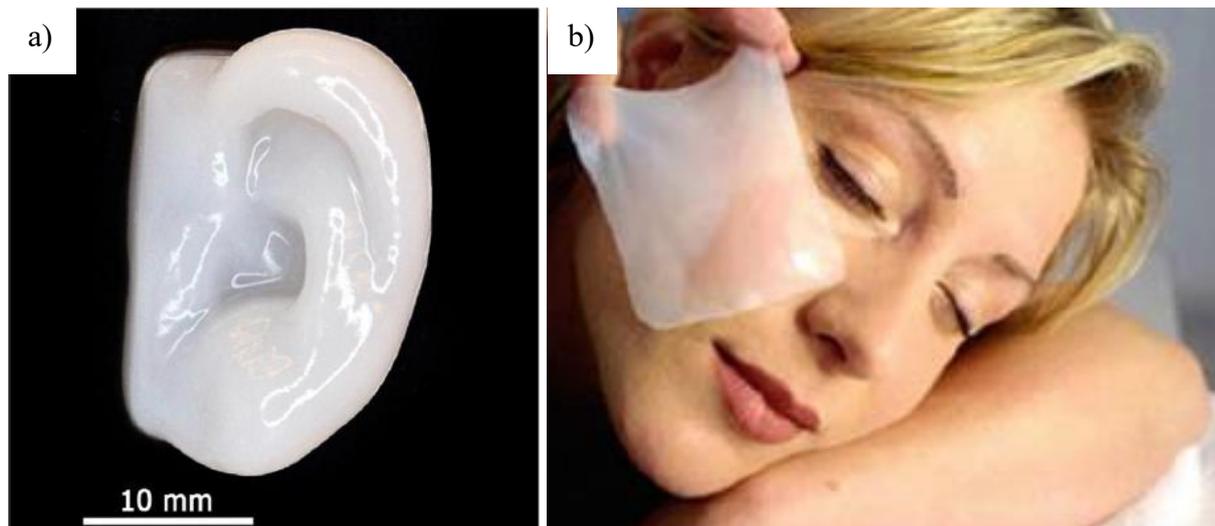


Figura 2.32 Esempi di applicazioni in campo biomedico di compositi rinforzati con nanocellulosa: a) orecchio umano realizzato tramite stampaggio 3D con un idrogel di alginato e fibre di nanocellulosa (Belgacem M. N., 2016); b) maschera cosmetica idratante a base di nanocellulosa (Kaith B. S., 2011)

Nel settore elettronico la nanocellulosa ha numerose potenzialità nella realizzazione di nanofilm per la produzione di elettrodi, display e supporti per diodi ad elevata resistenza e flessibilità (Belgacem M. N., 2016). In Figura 2.33 vengono mostrate le immagini di due diodi depositati su un supporto polimerico rinforzato da nanocellulosa. Aereogel rinforzati dalla nanocellulosa, con elevata area superficiale e carica superficiale possono essere usati nell'assemblaggio layer by layer su polimeri conduttivi, nanotubi di carbonio, diossido di titanio, ossido di zinco, per accumulatori di energia ed altre applicazioni.

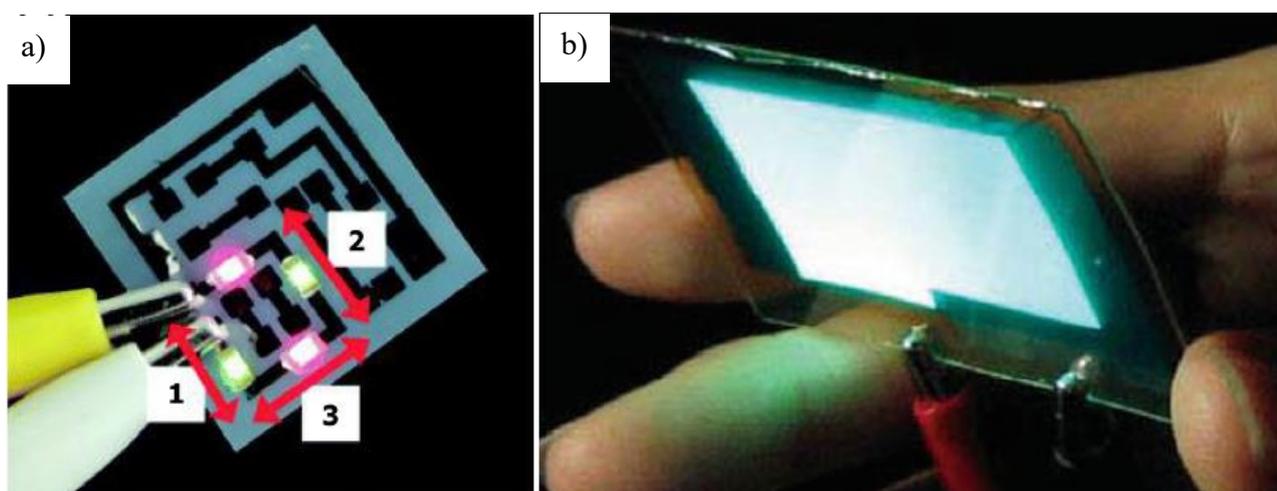


Figura 2.33 Esempi di light-emitting diode (LED) depositati su un supporto polimerico rinforzato con nanocellulosa a) (Belgacem M. N., 2016); b) (Kaith B. S., 2011)

3 MATERIALI E METODI

3.1 Materiali

3.1.1 Fibre di banana

Le fibre utilizzate in questo lavoro provengono da una pianta di banana specie *Musa acuminata* 'Dwarf Cavendish' dello stabilimento Tamoios Tecnologia localizzato nel comune di Itairi nello stato di San Paolo in Brasile (Anon., 2008). L'azienda, nata nel 2008, si occupa di sviluppare e commercializzare prodotti eco-sostenibili principalmente nell'ambito del packaging e dell'imballaggio realizzati con materiali a base di fibra di banana. In Figura 3.1 viene mostrata la prima fase per l'ottenimento delle fibre di banana, ovvero il reperimento e la preparazione della fonte.

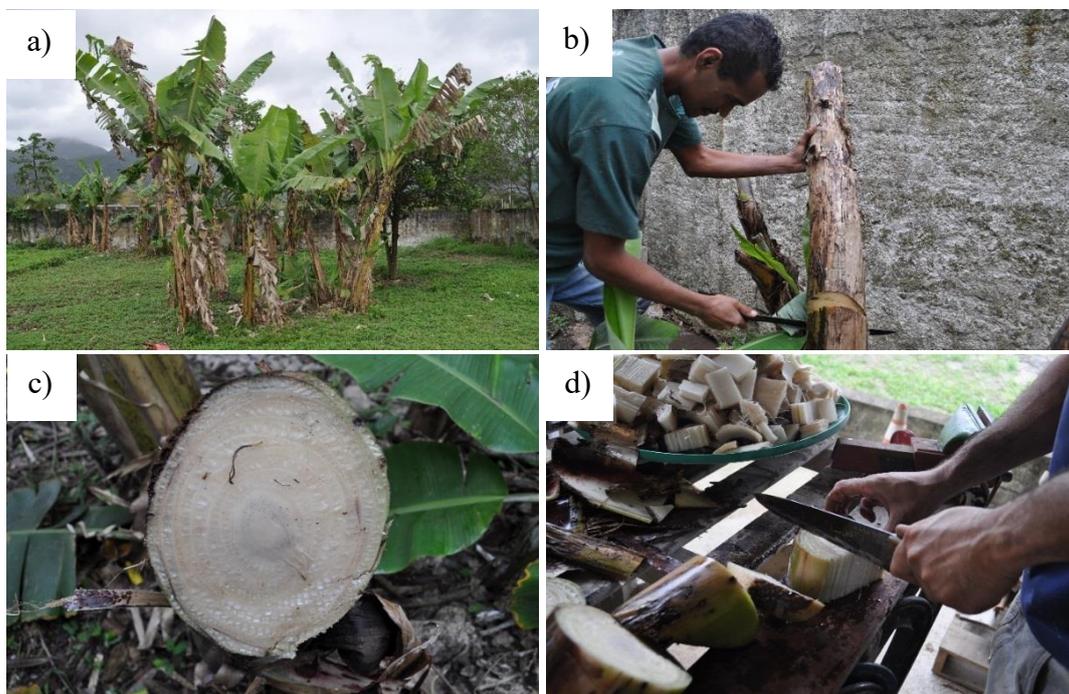


Figura 3.1 Reperimento e taglio dello pseudo-stelo della pianta di banana a) pianta di banana; b) taglio dello pseudo-stelo; c) sezione trasversale dello pseudo-stelo; d) taglio dello pseudo-stelo in pezzetti

Lo pseudo-stelo di banana è stato tagliato e ridotto in pezzi di circa 3-4 cm di lunghezza e 2 di larghezza. I pezzetti così ottenuti sono stati distesi in maniera sparpagliata su un telo di plastica e lasciati asciugare all'aria aperta per dieci giorni ad una temperatura media di 25°C fino ad essere completamente secchi (Figura 3.2). Una volta secca, la fibra di banana è stata macinata in un mulino a coltelli utilizzando una lamina con pori delle dimensioni di circa 3 mm ed è stata conservata in frigorifero prima di essere trattata.



Figura 3.2 Essiccamento all'aria aperta delle fibre naturali: a) fibre distese sul telo all'aria aperta; b) fibre essiccate dopo dieci giorni

3.1.2 Latex di gomma naturale

Per la preparazione dei compositi è stato utilizzato un lattice centrifugato con contenuto gommoso pari al 60%, con alto tenore di ammoniaca proveniente dall'azienda BDF Comércio de Produtos Agrícolas Ltda. La scheda tecnica del lattice, inviata dall'azienda viene mostrata in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Scheda tecnica del lattice acquistato nell'azienda BDF

Caratteristiche	Valori
Solidi totali	61%
Gomma secca (DRC)	60%
Differenza tra i solidi totali e la gomma secca	1,00%
NH ₃	0,60%
pH	10,03
Viscosità	31 seg.
Stabilità meccanica	515
Acidi grassi volatili (VFA)	0,0136%

3.2 Metodi

3.2.1 Ottenimento della nanocellulosa

3.2.1.1 Trattamento alcalino

Le fibre di banana, secche e macinate sono state sottoposte ad un trattamento alcalino condotto, in accordo con i dati raccolti nella letteratura (Adinugraha M. P., 2005) (Pradhan M. K., 2017) (Cordeiro

E. M. S. et al., 2010), utilizzando una proporzione di 1:20 (m/m) fibre/soluzione, collocando 100 g di fibre in 2 L di acqua deionizzata e due diverse percentuali di NaOH, 4% e 8%, rispettivamente 80 g e 160 g. In entrambi i casi la reazione è stata condotta a 80°C sotto agitazione meccanica per quattro ore (Figura 3.3) ed è stata spenta filtrando le fibre con un panno e sciacquando diverse volte con acqua deionizzata fino ad ottenere un pH neutro della soluzione filtrata (Figura 3.3, Figura 3.4). Le fibre, filtrate e ridotte ad una massa pastosa ed omogenea sono state lasciate seccare in stufa a 50°C per alcuni giorni.

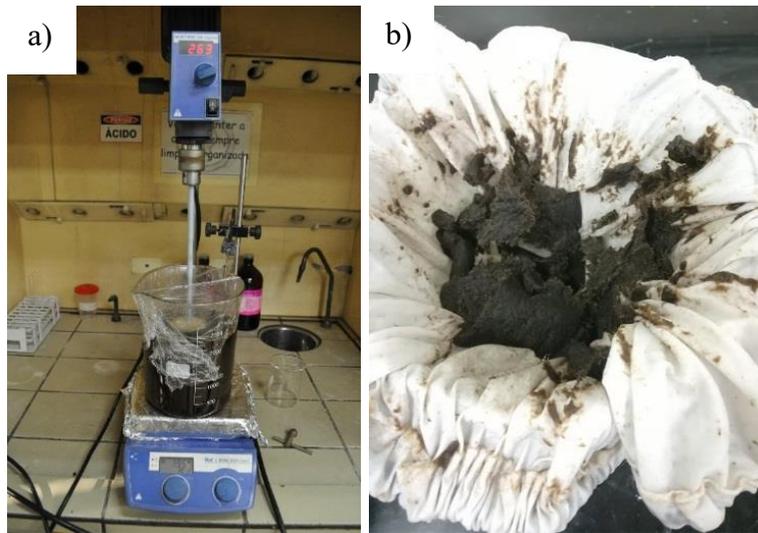


Figura 3.3 *Trattamento alcalino: a) agitazione meccanica delle fibre in soluzione; b) filtraggio delle fibre con un panno e acqua deionizzata*



Figura 3.4 *Soluzione ottenuta sciacquando le fibre con acqua distillata dopo diversi passaggi a pH decrescente*

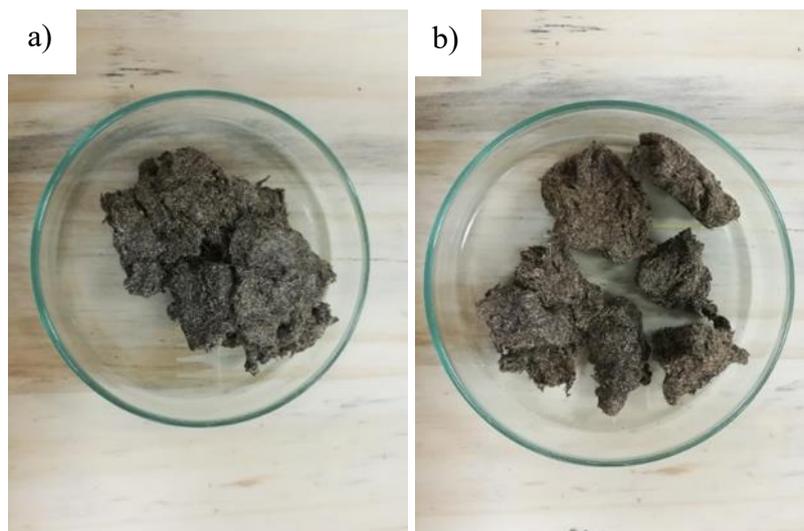


Figura 3.5 Fibre secche pre-trattate: a) con il 4% di NaOH; b) con l'8% di NaOH

Una volta secche le fibre sono state macinate in un mulino a coltelli usando una lamina con una dimensione dei pori di 0,87 mm e conservate in frigorifero prima di proseguire con il trattamento di bleaching.

3.2.1.2 Bleaching

Il trattamento di bleaching o sbiancamento, è stato realizzato basandosi sulla norma TAPPI T 19-54 wd utilizzata anche da (Castellan A. et al., 2005). 30 g di fibre sono stati aggiunti a 2 L di acqua deionizzata, insieme a 25 g di clorato di sodio NaClO_2 e 10 ml di acido acetico CH_3OOH , e lasciate per 1 ora a 70°C sotto agitazione meccanica. Dopo un'ora sono state aggiunte le stesse quantità di clorito di sodio e di acido acetico alla soluzione che è stata mantenuta nelle stesse condizioni di temperatura e agitazione meccanica per un'ulteriore ora. Al termine della seconda ora sono state aggiunte nuovamente le stesse quantità di clorito di sodio e di acido acetico alla soluzione che è stata lasciata nelle stesse condizioni di temperatura e agitazione meccanica per altre tre ore. In Figura 3.6 è possibile osservare la variazione di colore della soluzione nelle varie fasi del trattamento, dopo una, due e cinque ore.

Infine, la reazione è stata spenta sciacquando le fibre con acqua distillata e filtrandole attraverso un panno fino ad ottenere un pH della soluzione filtrata neutro (Figura 3.7). Le fibre, ridotte ad una pasta bianca ed omogenea sono state lasciate seccare in stufa a 50°C per almeno 12 ore e nuovamente macinate in un mulino a coltelli con una lamina avente dimensione dei pori di 0,87 mm.

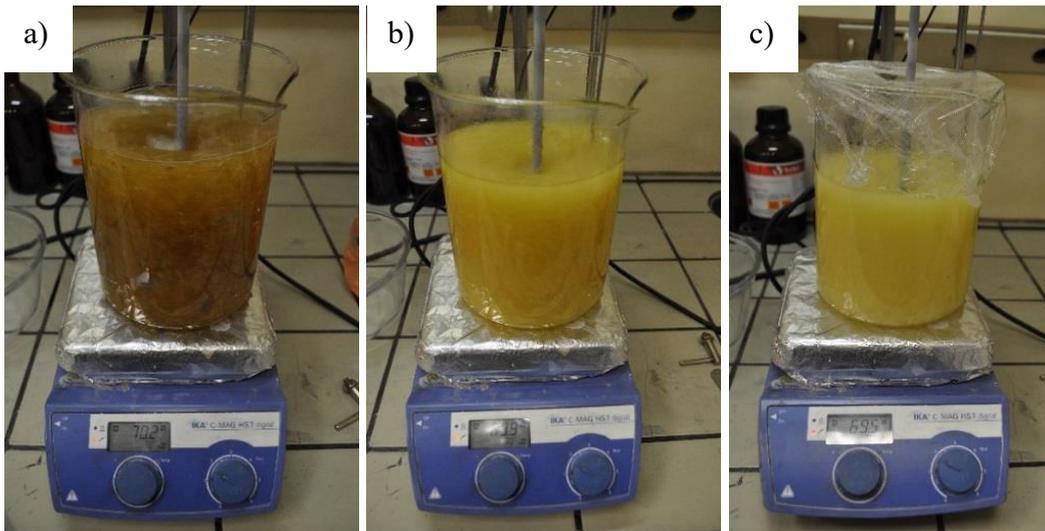


Figura 3.6 Trattamento di bleaching: a) dopo un'ora; b) dopo due ore; c) dopo cinque ore

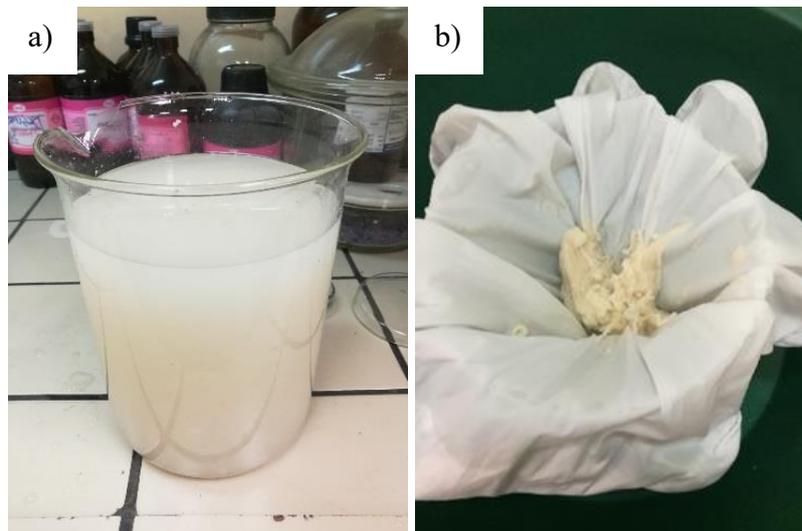


Figura 3.7 Filtraggio delle fibre: a) fibre in acqua distillata; b) fibre filtrate con il panno

3.2.1.3 Ball milling

La tecnica usata per ottenere la nanocellulosa è il ball milling. Inizialmente si era pensato di adottare un metodo chimico per questa fase, in particolare il processo di idrolisi acida con acido solforico, già ampiamente studiato e utilizzato per l'estrazione della cellulosa di banana. Dati i tempi dilatati e l'uso di acido in alte concentrazioni che questo metodo richiede, si è abbandonata questa prima soluzione optando per un processo per via meccanica generalmente più rapido e "pulito" facendo ricadere la scelta sul ball milling.

Il processo è stato condotto per via umida, la presenza di un solvente, riduce infatti la potenza dei legami idrogeno tra le catene cellulosiche, rigonfiando la cellulosa e permettendone la defibrillazione (Tsuzuki T., 2015) (Baah D. et al., 2016).

L'attrezzatura utilizzata nel processo è costituita da un mulino ad alta energia, modello Mixer/Mill 8000DTM (SPEX Sample Prep), un contenitore di Teflon® del volume di 70 ml e sfere di ZrO₂ aventi diametro medio di 1,80 mm mostrati in Figura 3.8.



Figura 3.8 Sfere di zirconia e contenitore in Teflon® utilizzate nel ball milling

Sono state fatte diverse campionature variando i parametri di tempo e il tipo di solvente per entrambi i campioni ottenuti dal trattamento di bleaching, con 4% e 8% di NaOH. Sono state mantenute costanti la proporzione fibre:soluzione e la quantità di fibre e soluzione per ogni macinazione. Analizzando i risultati ottenuti da (Tsuzuki T., 2015) e da (Brown R. J. et al., 2016) e modificando alcuni parametri, è stato scelto di adottare una proporzione di 1:50 di fibre:soluzione, processando 0,35 g di fibra di cellulosa per 17,5 g di sferette di ZrO₂ e una proporzione di 1:100 di fibre rispetto alla soluzione. I solventi utilizzati sono stati acqua deionizzata ed una soluzione all'80% di etanolo facendo riferimento al lavoro di (Baah D. et al., 2016). I tempi di macinatura scelti sono stati di 30 minuti, un'ora e due ore, ottenendo quindi 12 dispersioni differenti che sono poi state analizzate con un microscopio elettronico a scansione ed un microscopio a forza atomica.

3.2.1.4 Caratterizzazione della cellulosa

3.2.1.4.1 Distribuzione granulometrica

È stata fatta un'analisi granulometrica delle fibre naturali, pre-trattate e sbiancate. Le fibre secche e macinate in un mulino a coltelli con una lamina del diametro di 0,87 mm sono state inizialmente macinate nel mulino ad alta energia modello Mixer/Mill 8000DTM (SPEX Sample Prep) per dieci minuti, riempiendo fino circa a metà del volume un contenitore in Teflon® di 70 ml con 7 sferette di ZrO₂ di 1,80 mm e con le fibre preventivamente seccate e macinate. Le fibre così ottenute sono state fatte passare attraverso setacci di diverse granulometrie disposti in pila iniziando da quello di pori maggiori, spazzolando con un pennello ogni setaccio e passando a quello successivo solo dopo aver notato che la quantità di fibre nel setaccio rimaneva invariata. In particolare, riferendosi a (Amico S. C. et al., 2005) sono state scelti setacci delle seguenti dimensioni: mesh 20 (850 µm), mesh 30 (600 µm), mesh 50 (300 µm), mesh 60 (250 µm), mesh 80 (180 µm) disposti come mostrato in Figura 3.9.

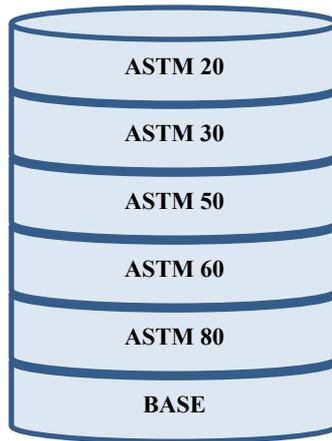


Figura 3.9 Schema della disposizione dei setacci utilizzati per la classificazione per dimensione delle particelle di cellulosa

3.2.1.4.2 SEM

Le fibre naturali non trattate, trattate con pre-trattamento alcalino e dopo bleaching sono state analizzate al microscopio elettronico a scansione (SEM) con un cannone ad effetto di campo, della marca FEI, modello Inspect F50 del laboratorio di microscopia elettronica del dipartimento di ingegneria metallurgica e dei materiali della Escola Politecnica dell'Universidade de Sao Paulo. Le immagini sono state realizzate con un aumento progressivo da 500 a 1500 volte ed un voltaggio di accelerazione di 12 KV. I campioni sono stati ricoperti da un sottile strato di oro attraverso uno sputtering.

3.2.1.4.3 XRD

L'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) delle fibre naturali (non trattate), trattate con trattamento alcalino e dopo il bleaching è stata realizzata attraverso un diffrattometro, modello Miniflex dell'azienda Rigaku, utilizzando la radiazione $K\alpha$ del Cu, con lunghezza d'onda di 1,544 Å. L'angolo di scansione usato 2θ è compreso tra i 5° e i 40°, con passo di 0,02°/min e tempo di conteggio di 2,5 s. I campioni sono stati preparati macinandoli per dieci minuti in un mulino ad alta energia modello Mixer/Mill 8000DTM (SPEX Sample Prep). Un contenitore del volume di 70 ml in Teflon® è stato riempito fino a circa metà del suo volume con le fibre secche e inizialmente macinate in un mulino a coltelli e 7 sferette di ZrO_2 del diametro medio di 1,80 mm.

L'indice di cristallinità è stato calcolato seguendo il metodo empirico proposto da Segal (Segal L. et al., 1959) usando l'equazione (1):

$$\text{Indice di cristallinità (\%)} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (1)$$

dove I_{200} è l'intensità del picco a $2\theta = 22^\circ$ corrispondente al piano (200) e rappresentante la porzione cristallina della cellulosa mentre I_{am} è il valore di intensità minimo tra il picco (200) e il picco (110) corrispondente circa a $2\theta = 18^\circ$ e rappresentante la regione amorfa.

3.2.1.4.4 FTIR

Le fibre naturali non trattate, trattate con pre-trattamento alcalino e dopo bleaching sono state analizzate attraverso la spettroscopia vibrazionale di assorbimento nell'infrarosso con la trasformata di Fourier (FTIR). L'attrezzatura utilizzata è della marca Thermo Scientific, modello Nicolet iS10, con una risoluzione di 4 cm^{-1} . I campioni in forma di polvere, sono stati analizzati per ATR in modalità di trasmittanza e sono stati preparati macinandoli per dieci minuti in un mulino ad alta energia modello Mixer/Mill 8000DTM (SPEX Sample Prep). Un contenitore del volume di 70 ml in Teflon® è stato riempito fino a circa metà del suo volume con le fibre secche e inizialmente macinate in un mulino a coltelli, e 7 sfere di ZrO_2 del diametro medio di 1,80 mm.

3.2.1.4.5 AFM

Le fibre naturali pre-trattate con il 4% di NaOH, dopo bleaching e macinate in un mulino ad alta energia sono state analizzate in un microscopio a forza atomica, AFM, modello NanoIR2-s della marca Anasys Instrument, nel laboratorio di nanotecnologie di Campinas, nello stato di San Paolo, in Brasile. L'analisi è stata condotta con il modo ad intermittenza, tapping mode, attraverso una punta di silicio con una frequenza di risonanza di circa 300 KHz ed una costante di molla di 42 N/m. Le sospensioni ottenute dalla macinatura ad alta energia sono state diluite, ed una goccia di ciascun campione è stata depositata su un porta campione metallico.

3.2.2 Preparazione dei compositi di gomma naturale con fibra di cellulosa trattata

I compositi sono stati preparati a partire dal lattice di gomma naturale centrifugato e dalla polvere di fibre secche ottenuta dopo sbiancamento, macinazione in un mulino a coltelli con pori della dimensione di 0,87 mm e setacciamento. Ritenendo il particolato molto grande e disomogeneo sono state incorporate solo le fibre passate negli ultimi due setacci dello schema proposto in Figura 3.9, quindi con dimensione inferiore ai 250 μm . Il processo è stato diviso in sette tappe: incorporazione della carica nel lattice, coagulazione, lavaggio, essiccamento, masticazione in un mulino aperto, analisi reologica e pressatura. Complessivamente sono stati realizzati 6 campioni, la cui composizione è descritta nella Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Descrizione dei campioni preparati

Nome del campione	Descrizione
NR	Gomma naturale
NR 5 phr N	Gomma naturale con 5 phr di fibre naturali non trattate
NR 10 phr N	Gomma naturale con 10 phr di fibre naturali non trattate
NR 5 phr 4%	Gomma naturale con 5 phr di fibre pre-trattate con trattamento alcalino al 4% di NaOH e sbiancate
NR 10 phr 4%	Gomma naturale con 10 phr di fibre pre-trattate con trattamento alcalino al 4% di NaOH e sbiancate

NR 10 phr 8%	Gomma naturale con 10 phr di fibre pre-trattate con trattamento alcalino al 8% di NaOH e sbiancate
--------------	--

3.2.2.1 Incorporazione della carica

Inizialmente le fibre secche, 4 g e 8 g per i campioni contenenti rispettivamente 5 phr e 10 phr di carica, sono state lasciate in 266,66 ml di acqua deionizzata sotto agitazione magnetica per 30 minuti. In seguito, sono stati aggiunti 133,33 g di latex alla dispersione di acqua e fibre ed il composto così ottenuto è stato lasciato in un bagno ad ultrasuoni per 30 minuti e successivamente sotto agitazione magnetica per 3 ore (Figura 3.10).

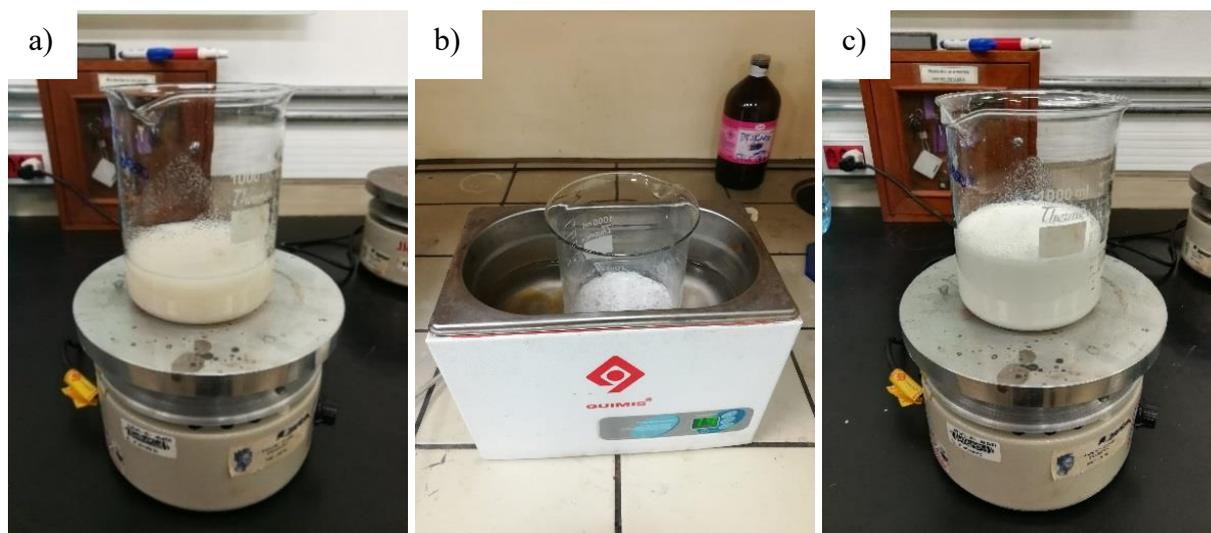


Figura 3.10 Incorporazione della carica nel latex: a) agitazione magnetica delle fibre in acqua deionizzata; b) ultrasonificazione delle fibre e del latex ; c) agitazione magnetica delle fibre e del latex

3.2.2.2 Coagulazione

Per coagulare la gomma caricata, è stata preparata una soluzione 3 molare di acqua deionizzata ed acido acetico seguendo una proporzione di 7:8, latex: soluzione. Una parte della soluzione coagulante è stata versata in un contenitore largo e piano in cui è stato versato il composto in modo da formare uno strato sottile sul quale è stata poi versata la soluzione restante (Figura 3.11). Una volta coagulata, la gomma è stata tagliata in pezzetti irregolari di 2 cm di lunghezza circa.

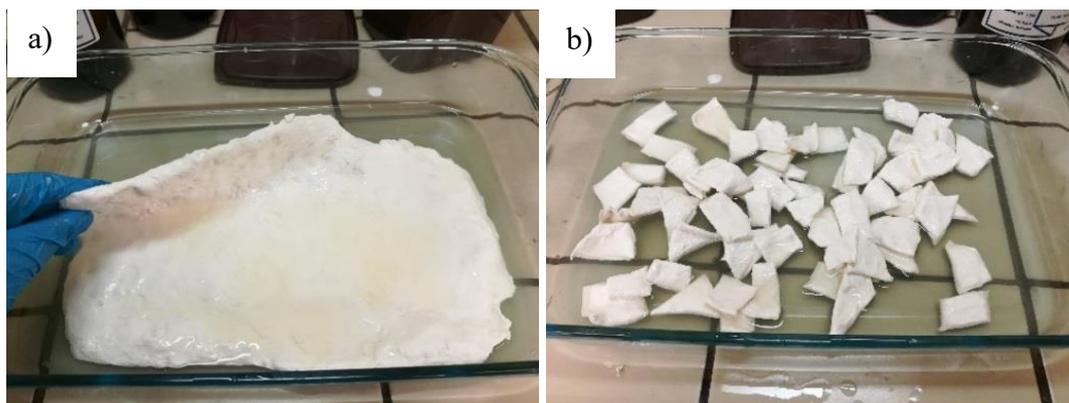


Figura 3.11 Coagulazione del latex caricato con le fibre di cellulosa: a) ottenimento di una foglia di gomma coagulata; b) taglio in pezzetti della foglia di gomma

3.2.2.3 Lavaggio

Al fine di estrarre l'acido acetico usato nella coagulazione i pezzetti di gomma sono stati immersi in circa mezzo litro di acqua deionizzata per 4 giorni, sostituendo l'acqua due volte al giorno fino ad ottenere un pH neutro.

3.2.2.4 Essiccamento

I pezzetti di gomma sono stati fatti seccare in stufa a 45°C per circa 48 ore. Una volta asciutta, la gomma caricata è stata fatta passare nel mulino a rotori in modo da rimuovere ulteriormente l'acqua rimasta nei campioni, sfruttando lo sforzo di taglio generato dai cilindri per compressione. L'apertura dei cilindri inizialmente impostata ad 1,5 mm ad inizio del processo è stata ridotta a 0,5 mm nelle passate finali, ricavando una foglia che è stata ulteriormente lasciata in stufa a 45°C, per circa 24 ore prima di essere processata. Il processo è stato condotto senza controllo di temperatura e per una durata media di circa 2 ore.

3.2.2.5 Masticazione in un mulino a cilindri aperto

Il processo di masticazione della gomma naturale caricata e dei suoi additivi è stato realizzato con un mulino aperto della marca Mecanoplast, modello C400 I, con rotazione 25 x 34 rpm e frizione 1:1,4, del laboratorio di polimeri del dipartimento di ingegneria metallurgica e dei materiali della scuola Politecnica dell'Università di San Paolo in Brasile.

La formulazione usata è stata scelta confrontando i risultati dei test meccanici di tre formulazioni differenti, proposte in Tabella 3.3. In particolare, è stato scelto di adottare la seconda formulazione, presentando migliori prestazioni meccaniche.

Tabella 3.3 Formulazioni testate

COMPONENTI	FORMULAZIONE 1 (phr)	FORMULAZIONE 2 (phr)	FORMULAZIONE 3 (phr)
NR	100	100	100
Antiossidante	1,5	1,5	1,5

ZnO	5	5	5
Acido Estearico	2	2	2
CBS	1,5	1,15	0,60
zolfo	2	2	2
Totale	112	111,65	111,1

La gomma coagulata ed asciugata è stata lavorata nel mulino a rotori lasciando inizialmente formare un film sul cilindro di maggiore velocità per 5 minuti e introducendo successivamente i vari componenti nelle quantità presentate in Tabella 3.4 e nel seguente ordine: antiossidante, ossido di zinco, acido stearico, CBS e zolfo. Ogni componente è stato masticato per 5 minuti prima di aggiungere il componente successivo, osservando un'omogeneizzazione progressiva della gomma ed una migliore lavorabilità. Infine, è stata ricavata una placca spessa circa un cm che è stata lasciata riposare per un giorno.

Tabella 3.4 Formulazione della gomma

COMPONENTE	QUANTITA' (g)
Latex	80
Filler	8 e 4
Antiossidante	1,2
ZnO	4
Acido stearico	1,6
CBS	0,92
Zolfo	1,6
Totale	97,32 e 93,32

3.2.2.6 Analisi reologica

Dalla placca ottenuta dalla masticazione è stato ricavato un campione di circa 10 g che è stato sottoposto ad una prova reologica per stabilire i tempi di vulcanizzazione. La macchina utilizzata per questo test consiste in un reometro con cavità mobile della marca Teametro, con arco di $\pm 1^\circ$, impostato secondo la norma ASTM D2084. La curva del momento torcente in funzione del tempo è stata ricavata per 10 minuti ed il tempo di vulcanizzazione è stato calcolato aggiungendo un minuto al tempo necessario ad ottenere il 90% del momento torcente massimo (t_{90}).

3.2.2.7 Pressatura

I campioni sono stati vulcanizzati in una pressa idraulica con uno stampo standard. La pressatura è stata condotta a 160°C con una pressione di 15 MPa. Il tempo di pressatura, stabilito dalla prova reologica è stato per tutti i campioni inferiore a 10 minuti. I campioni ottenuti, in forma di placchette quadrate spesse circa mezzo centimetro sono state ritagliate con degli stampi standard a forma di osso di cane in modo da ricavare 4 corpi di prova da sottoporre alle prove meccaniche.

3.2.2.8 Caratterizzazione del latex e dei compositi rinforzati con la cellulosa

3.2.2.8.1 Viscosità Mooney

La viscosità Mooney (V_R) è stata calcolata attraverso la macchina della marca Alpha Technologies, modello Mooney 2000, basandosi sulla norma ASTM D1646/ 2007. In questa prova un disco metallico avvolto da un campione in gomma naturale coagulata senza additivi, viene fatto girare lentamente per 4 minuti ad una temperatura costante di $100 \pm 5^\circ\text{C}$ in una camera chiusa. La viscosità Mooney è data dalla resistenza che la gomma offre in contrapposizione alla rotazione, misurata rispetto ad una scala convenzionata. Il campione è stato preparato dopo circa 20 minuti di masticazione in un mulino a cilindri aperto, ottenendo un corpo di prova di circa 50 mm di diametro e 6 mm di spessore con un foro centrale di 8 mm.

3.2.2.8.2 Caratteristiche di vulcanizzazione

Dalla prova reologica sono state ottenute le curve caratteristiche di vulcanizzazione da cui si possono ricavare parametri quali il tempo di vulcanizzazione (t_{90}) ed i valori di momento torcente massimo e minimo.

3.2.2.8.3 Prova di trazione

Le prove di trazione sono state realizzate sia per i campioni in gomma naturale non caricata che per i compositi. Per realizzare la prova si è fatto riferimento alla norma ASTM D412-15a. La macchina utilizzata è della marca Alpha Technologies, modello Tensometer T200, con cella di carico di 1 kN e velocità di spostamento degli afferraggi di 500 mm/min. Per ciascun campione sono state fatte 5 prove. I valori presentati nel testo sono una media dei risultati ottenuti.

3.2.2.8.4 Durezza shore A

È stata misurata la durezza dei campioni in gomma naturale non trattata e dei compositi rinforzati con cellulosa con un durometro di tipo Shore A della marca Maqtest, basandosi sulla norma ASTM D2240-05. Il test è stato eseguito applicando un peso di 1 kg, per un tempo di penetrazione pari ad 1 secondo. Per ciascun campione sono state fatte 5 prove. I valori presentati nel testo sono una media dei risultati ottenuti.

3.2.2.8.5 SEM

I compositi rinforzati con 5 e 10 phr di fibre cellulosiche ottenute dai pre-trattamenti al 4% e 8% di NaOH e dopo bleaching sono stati analizzati al microscopio a scansione elettronica con un ingrandimento progressivo da 200 a 2000 volte ed un voltaggio di accelerazione di 5 kV. I campioni analizzati sono stati preparati in due maniere differenti: per frattura criogenica e attraverso l'uso di un ultramicrotomo. Nel primo caso, ciascun campione è stato immerso nell'azoto liquido per quattro ore, prima della criofrattura, e poi ricoperto superficialmente da uno strato di oro per migliorarne la conduttività elettrica. Nel secondo caso i campioni sono stati preparati attraverso il processo di

trimmer riducendo l'area ad una forma trapezoidale con lati minori di 2 mm. Sulla superficie sono stati poi fatti dei tagli in condizioni criogeniche utilizzando un microtomo modello EM FC6 della marca Leica, con una lama di diamante. L'obiettivo è stato quello di creare superfici molto lisce da osservare al microscopio elettronico a scansione.

3.2.3 Preparazione del nanocomposito

Il procedimento per la preparazione del nanocomposito è analogo alla preparazione del composito con le fibre sbiancate, con la differenza che la nanocellulosa è stata introdotta nel latex sotto forma di sospensione lattiginosa in acqua distillata. In Figura 3.12 viene rappresentato schematicamente il processo adottato per la preparazione del nanocomposito con valori differenti della soluzione coagulante e della temperatura di vulcanizzazione. Sono stati preparati due campioni caricati con la sospensione cellulosa, descritti nella Tabella 3.5.

Tabella 3.5 Descrizione dei campioni realizzati a partire da una sospensione nanocellulosica

Nome del campione	Descrizione
NR 2,5 phr 4% NC	Gomma naturale con 2,5 phr di nanocellulosa, ottenuta dal pre-trattamento alcalino al 4% di NaOH, sbiancata e macinata nel mulino ad alta energia per 30 minuti
NR 5 phr 4% NC	Gomma naturale con 5 phr di nanocellulosa, ottenuta dal pre-trattamento alcalino al 4% di NaOH, sbiancata e macinata nel mulino ad alta energia per 30 minuti

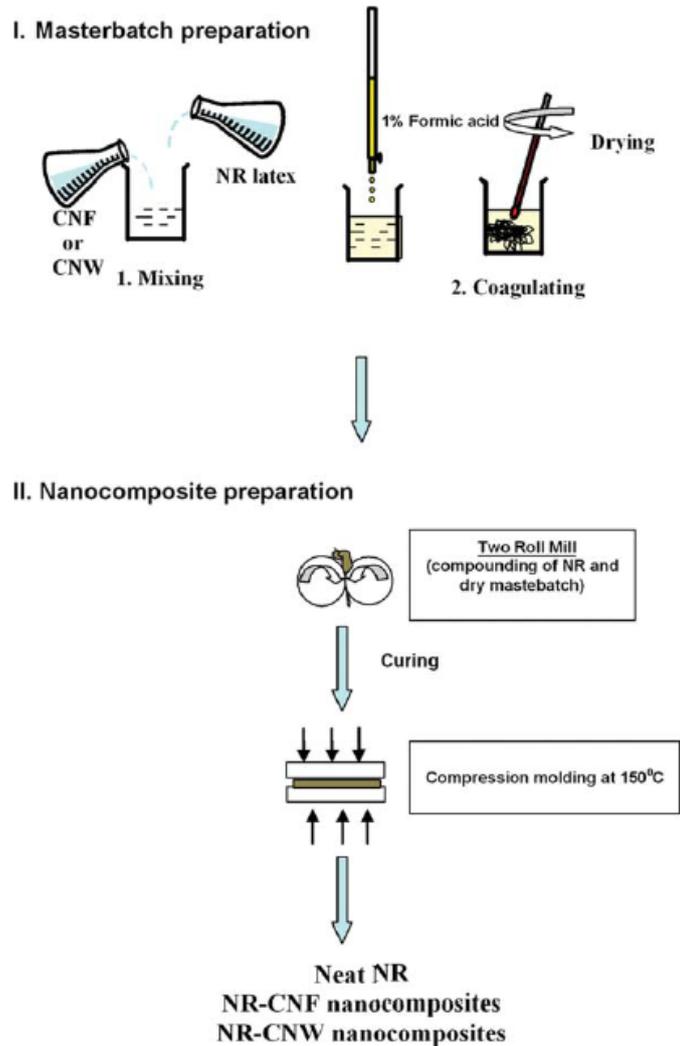


Figura 3.12 Rappresentazione schematica della preparazione di un nanocomposito (Aji P. M. et al., 2011)

3.2.3.1 Incorporazione della carica

8 g di fibre ottenute da pre-trattamento alcalino al 4% di NaOH, sbiancate e macinate nella soluzione all'80% di etanolo per 30 minuti in mulino ad alta energia, sono state disperse in una soluzione con 133,33 g di latex di gomma naturale, in una proporzione di 1:1. Il composto così ottenuto è stato sottoposto ad agitazione magnetica per 30 minuti e ultrasuonificazione per 40 minuti in un bagno contenente il ghiaccio per mantenere bassa la temperatura. Tale procedimento è stato adottato al fine di migliorare la dispersione delle fibre nella matrice elastomerica.

3.2.3.2 Coagulazione

Per coagulare la gomma caricata, è stata preparata una soluzione 3 molare di acqua deionizzata ed acido acetico seguendo una proporzione di 7:8, latex: soluzione. Una parte della soluzione coagulante è stata versata in un contenitore largo e piano in cui è stato versato il composto in modo da formare uno strato sottile sul quale è stata poi versata la soluzione restante. Una volta coagulata, la gomma è stata tagliata in pezzetti irregolari di 2 cm di lunghezza circa.

3.2.3.3 Lavaggio

Al fine di estrarre l'acido acetico usato nella coagulazione i pezzetti di gomma sono stati immersi in circa mezzo litro di acqua deionizzata per una settimana, sostituendo l'acqua due volte al giorno fino ad ottenere un pH neutro.

3.2.3.4 Essiccamento

I pezzetti di gomma sono stati fatti seccare in stufa a 45°C per circa 48 ore. Una volta asciutta, la gomma caricata è stata fatta passare nel mulino a rotori in modo da rimuovere ulteriormente l'acqua rimasta nei campioni, sfruttando lo sforzo di taglio generato dai cilindri per compressione. L'apertura dei cilindri inizialmente impostata ad 1,5 mm ad inizio del processo è stata ridotta a 0,5 mm nelle passate finali, ricavando una foglia che è stata ulteriormente lasciata in stufa a 45°C, per circa 24 ore prima di essere processata. Il processo è stato condotto senza controllo di temperatura e per una durata media di circa 2 ore.

3.2.3.5 Masticazione in un mulino a cilindri aperto

Il processo di masticazione della gomma naturale caricata e dei suoi additivi è stato realizzato con un mulino aperto della marca Mecanoplast, modello C400 I, con rotazione 25 x 34 rpm e frizione 1:1,4, del laboratorio di polimeri del dipartimento di ingegneria metallurgica e dei materiali della scuola Politecnica dell'Università di San Paolo in Brasile.

La formulazione adottata è la medesima utilizzata per la preparazione del composito, presentata in Tabella 3.4, con lo stesso ordine di incorporazione e modalità di processo descritte nel paragrafo 3.2.2.5. È stata ricavata una placca spessa circa un cm che è stata lasciata riposare per un giorno.

3.2.3.6 Prova reologica

Dalla placca ottenuta dalla masticazione è stato ricavato un campione di circa 10 g che è stato sottoposto ad una prova reologica per stabilire i tempi di vulcanizzazione, con la stessa macchina e condizioni di prova descritte nel paragrafo 3.2.3.6.

3.2.3.7 Pressatura

I campioni sono stati vulcanizzati in una pressa idraulica con uno stampo standard, nelle stesse condizioni descritte nel paragrafo 3.2.3.7. I campioni ottenuti, in forma di placchette quadrate spesse circa mezzo centimetro sono state ritagliate con degli stampi standard a forma di osso di cane in modo da ricavare 4 corpi di prova da sottoporre alle prove meccaniche.

4 ANALISI DEI RISULTATI

4.1 Analisi della cellulosa

4.1.1 Distribuzione granulometrica

Setacciando circa 10 g di ogni campione di fibre è stata ricavata la Tabella 4.1 da cui sono state ottenute le curve di distribuzione granulometrica mostrate nella Figura 4.1. Nella tabella vengono mostrate per ciascun campione le percentuali in peso delle particelle inferiori alla dimensione corrispondente ad un certo codice del setaccio.

Tabella 4.1 Distribuzione granulometrica delle fibre in peso %

Setaccio	Dimensione (µm)	Fibra naturale (%)	Fibra pre-trattata 4% (%)	Fibra pre-trattata 8% (%)	Fibra bleached 4% (%)	Fibra bleached 8% (%)
ASTM 80	180	31,91	24,87	33,15	27,06	25,63
ASTM 60	250	10,59	21,40	18,74	15,98	25,26
ASTM 50	300	4,28	6,33	6,01	2,84	9,94
ASTM 30	600	32,70	46,95	40,00	52,65	39,00
ASTM 20	850	14,01	0,30	1,82	0,78	0,19

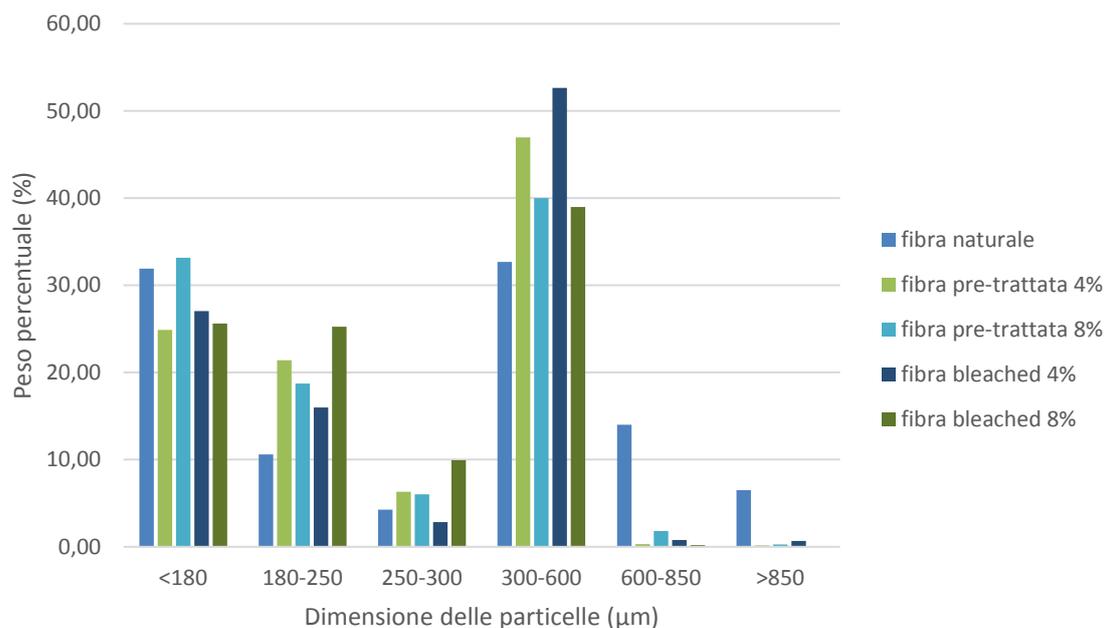


Figura 4.1 Distribuzione granulometrica delle fibre dopo setacciamento

I risultati ottenuti mostrano che il materiale particolato è costituito principalmente da particelle con una dimensione inferiore ai 600 μm e superiore ai 300 μm. È possibile osservare come con il trattamento alcalino e di bleaching si riduca progressivamente la dimensione delle particelle. Nel caso delle fibre sbiancate con soluzione basica all'8% non si ha nessuna particella con dimensione superiore ai 600 μm e nel caso delle fibre trattate con il 4 % di NaOH la percentuale è molto bassa.

4.1.2 SEM

Le immagini mostrate in Figura 4.2 mostra una micrografia ottenuta al SEM delle fibre di banana naturali non trattate, seccate e macinate in un mulino a coltelli con una lamina avente dimensione dei pori di circa 3 mm. Le immagini di Figura 4.3 e 4.4 presentano invece le fibre di banana pre-trattate con un trattamento alcalino rispettivamente al 4% (m/m) di NaOH e all'8% (m/m) di NaOH, seccate e macinate in un mulino a coltelli con lamina avente pori di circa 0,87 mm. È possibile osservare da una prima analisi come passando dalle fibre naturali a quelle trattate con il 4% di NaOH e quelle trattate con l'8% di NaOH, la superficie delle fibre appaia più liscia ed omogenea con una minore presenza di microaggregati. L'apparente morbidezza della superficie è dovuta alla presenza di componenti cementanti quali lignina, cere, pectina e olio. Queste sostanze mantengono le fibrille unite, preservando l'integrità della fibra e conferendo compattezza (Brown R. J. et al., 2016). Dopo il pre-trattamento non sono quindi presenti segni che indichino defibrillazione o esfoliazione della fibra. La differenza tra le fibre trattate con il 4% di NaOH e l'8% di NaOH non è percettibile da queste prime immagini.

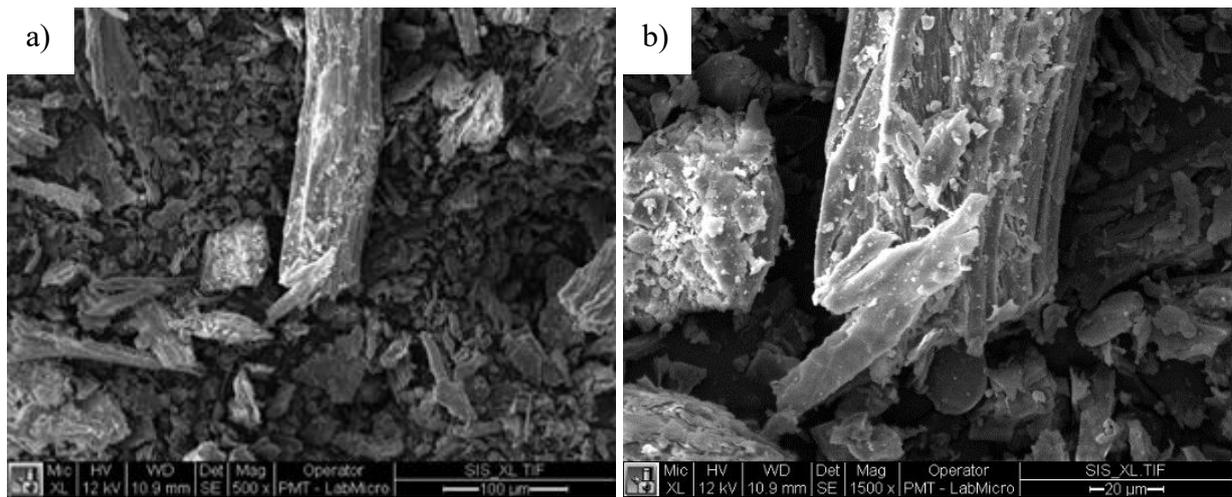


Figura 4.2 Immagini al SEM delle fibre di banana naturali non trattate a: a) 500 x e b) 1500 x

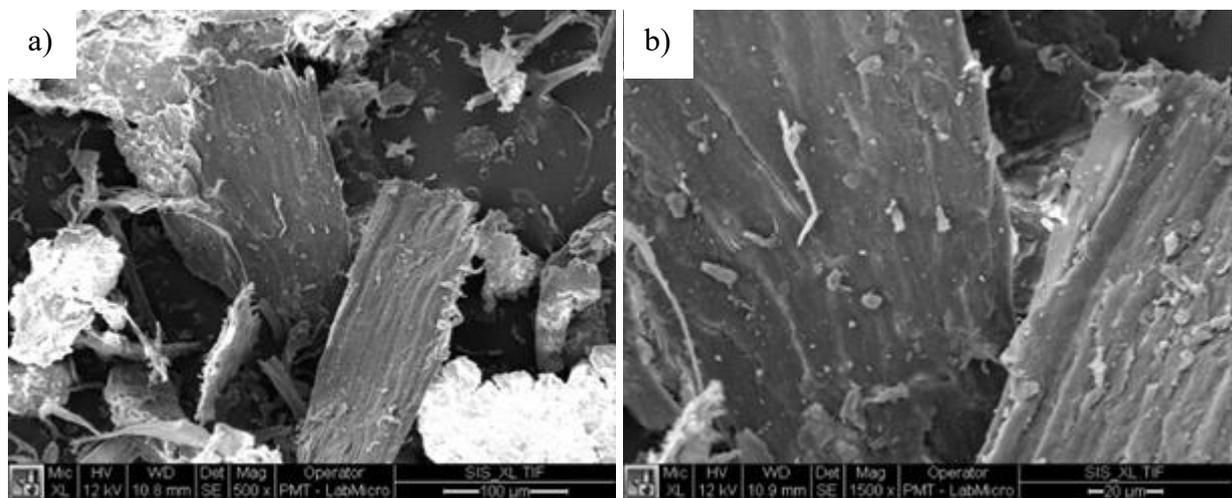


Figura 4.3 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH a: a) 500 x e b) 1500 x

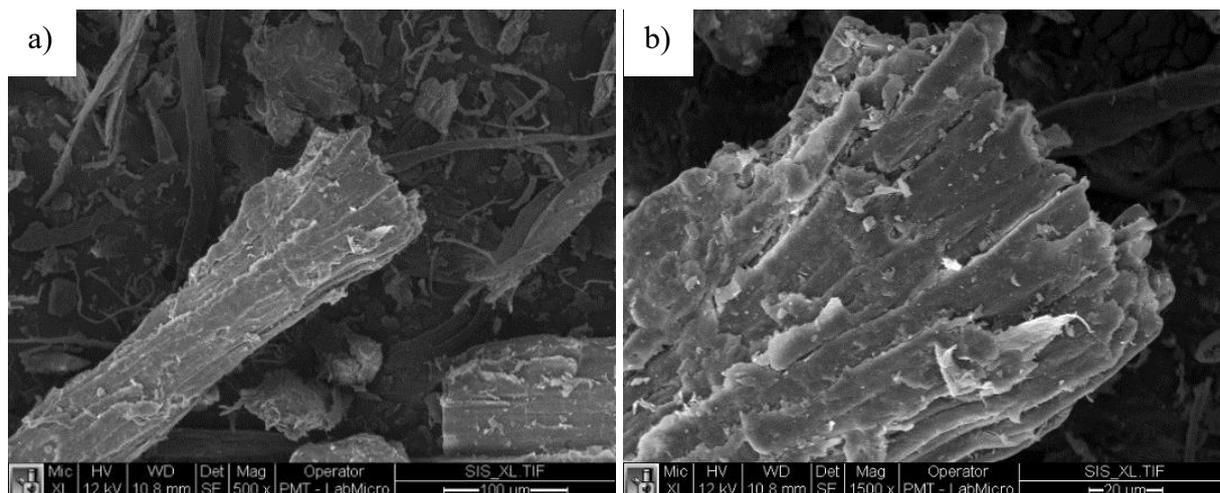


Figura 4.4 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching a: a) 500 x e b) 1500 x

In Figura 4.5 e 4.6 vengono mostrate le immagini al SEM delle fibre dopo il bleaching ed il pre-trattamento alcalino, rispettivamente condotto con il 4% e l'8% di NaOH. Si può subito notare come la struttura fibrillare è decisamente meno compatta rispetto alle fibre osservate dopo il pre-trattamento. Si può osservare in alcune aree delle immagini la presenza di microfibre che si sono separate totalmente o parzialmente dalla fibra principale ed una minore presenza di microaggregati indice di una maggiore efficacia dell'attacco chimico sulla superficie delle fibre e quindi un'ulteriore rimozione del materiale amorfo circondante la fibra avvenuta durante il bleaching (Aji P. M. et al., 2015). Nuovamente non è possibile constatare una differenza significativa tra i risultati ottenuti con i campioni pre-trattati con il 4% e l'8% di NaOH.

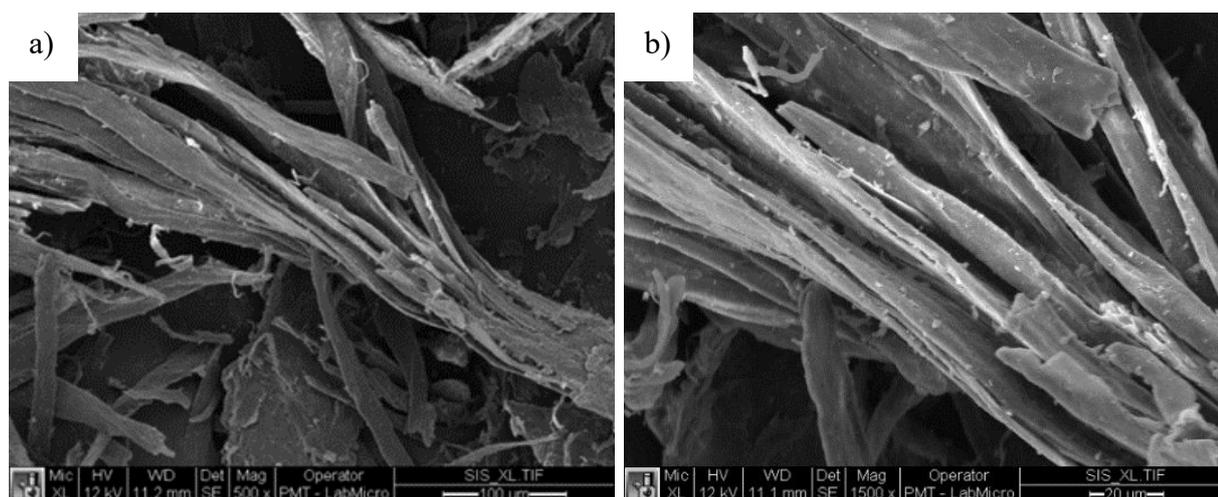


Figura 4.5 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching a: a) 500 x e b) 1500 x

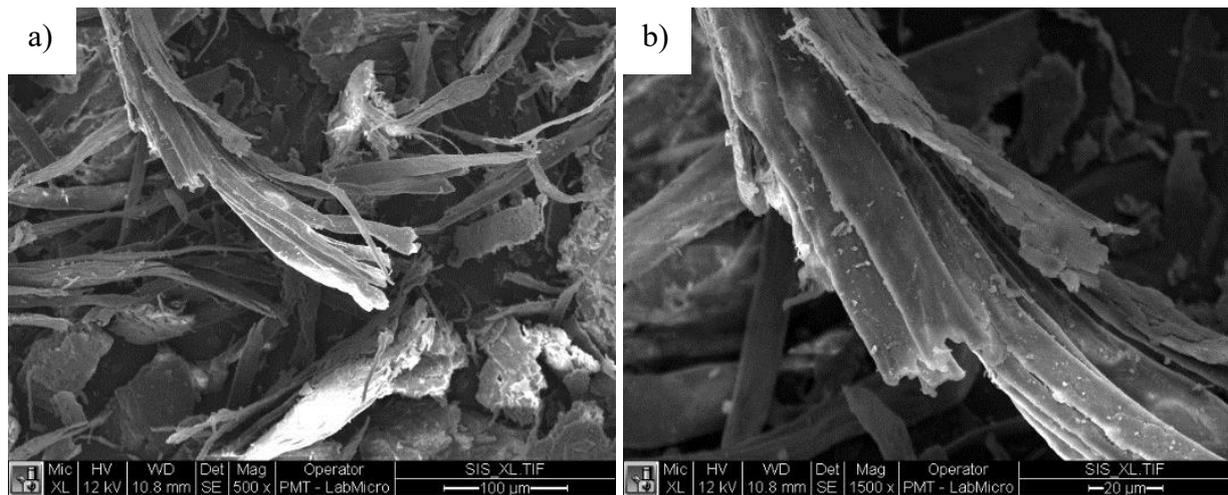


Figura 4.6 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching a: a) 500 x e b) 1500 x

Sono state analizzate al SEM anche le fibre di cellulosa pre-trattate con il 4 e l'8% di NaOH, e sottoposte al bleaching ottenute dopo un'ora di macinazione ad alta energia nel mulino a sfere. Sono state ottenute due serie di campioni: una macinata in soluzione acquosa l'altra in una soluzione all'80% (m/m) di etanolo. Nelle immagini della Figura 4.7 e 4.8 vengono mostrate le fibre macinate in acqua e in una soluzione all'80% m/m di etanolo pre-trattate con il 4% di NaOH. Confrontando l'ingradimento a 500 x delle stesse fibre dopo il bleaching e dopo la macinazione, è evidente come la struttura della cellulosa sia stata totalmente distrutta: si osserva una riduzione della lunghezza e del diametro delle fibre. Tale stravolgimento trova spiegazione nella presenza di domini amorfi e cristallini nella struttura della cellulosa. Durante il processo di ball milling, le regioni cristalline resistono bene agli stress meccanici generati dall'agitazione delle microsfele nel contenitore in cui si trovano le fibre, grazie alla presenza di forti legami idrogeno tra le catene e le forze di Van der Waals; al contrario le regioni amorphe sono sensibili alle forze meccaniche e vengono degradate inducendo la defibrillazione e delaminazione delle fibre (Baah D. et al., 2016). Il meccanismo di defibrillazione consiste nella distruzione dei legami idrogeno mediante sforzi meccanici e viene accompagnato da un clivaggio lungo l'asse longitudinale della fibra dovuto alle forze di impatto. La struttura fibrillare riscontrata dopo i trattamenti chimici viene quindi ridotta dopo il trattamento meccanico di ball milling ad una matassa aggrovigliata di materia dove è però ancora possibile distinguere qualche struttura fibrosa micrometrica.

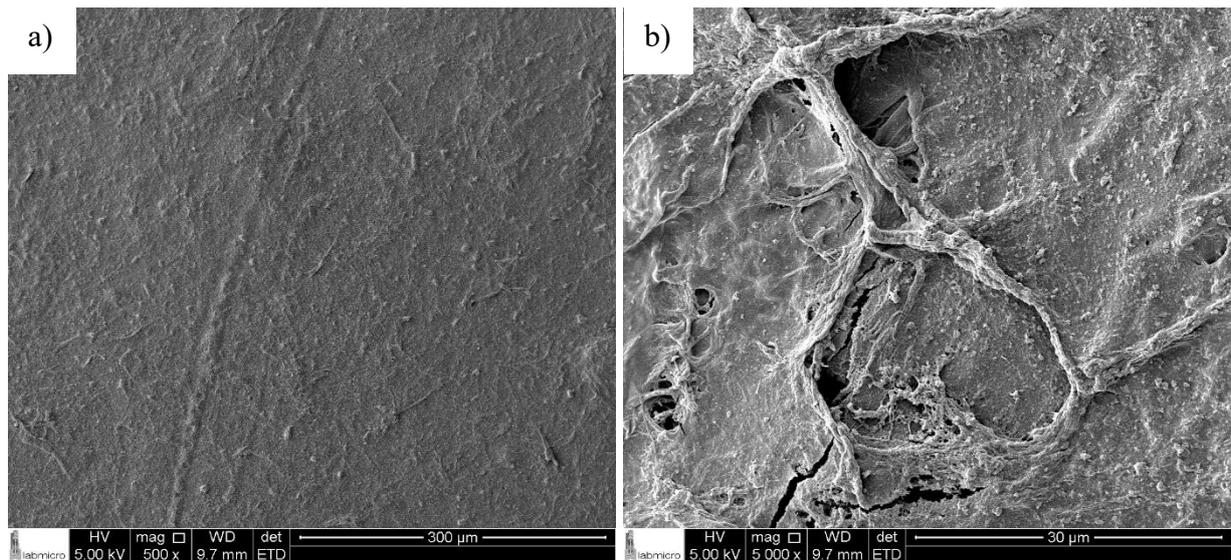


Figura 4.7 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa a: a) 500 x e b) 5000 x

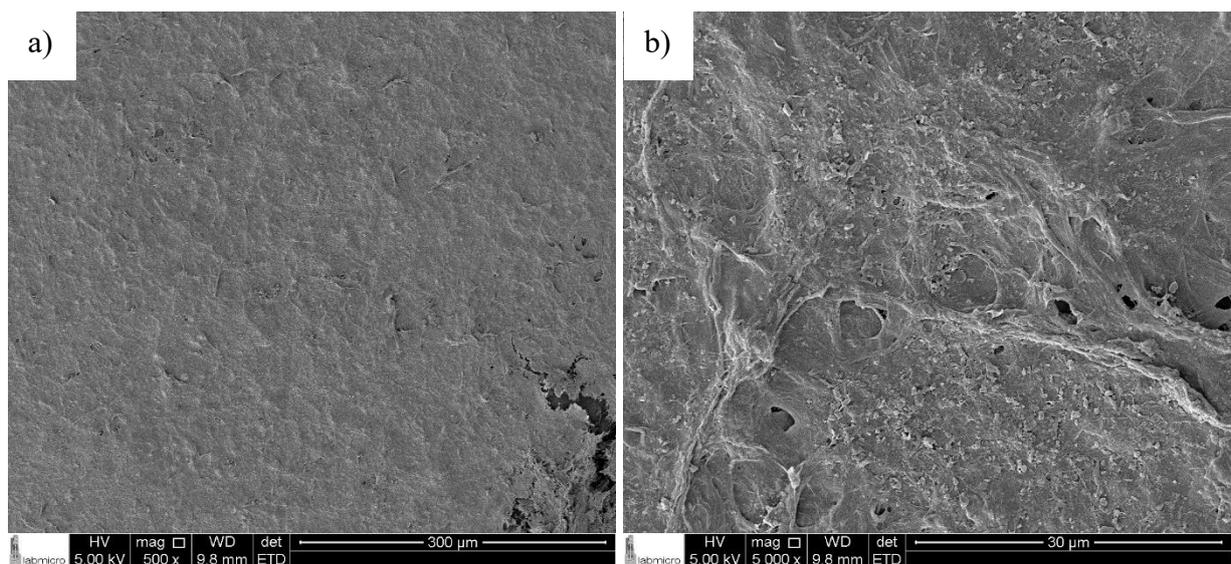


Figura 4.8 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa all'80% di etanolo a: a) 500 x e b) 5000 x

Confrontando le immagini di Figura 4.7 e 4.8 è possibile notare come le stesse fibre, macinate per lo stesso tempo, presentino una morfologia più omogenea nel caso della macinazione in soluzione con etanolo. Per quanto riguarda le fibre pre-trattate con il 4% di NaOH e quelle pre-trattate con l'8% di NaOH non è nuovamente possibile riscontrare una differenza rilevante, come dimostrato dalle immagini al SEM della Figura 4.9 e della Figura 4.10 confrontandole con quelle della Figura 4.7 e 4.8. È possibile dedurre quindi che nelle condizioni adottate il pre-trattamento non sia stato particolarmente incisivo nel processo di estrazione della cellulosa.

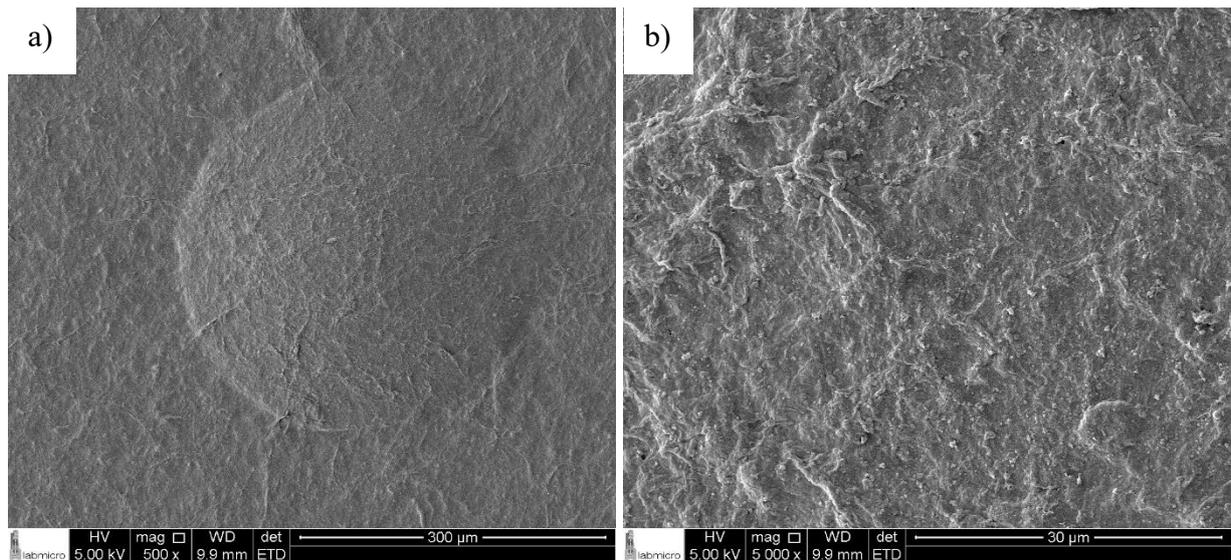


Figura 4.9 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa a: a) 500 x e b) 5000 x

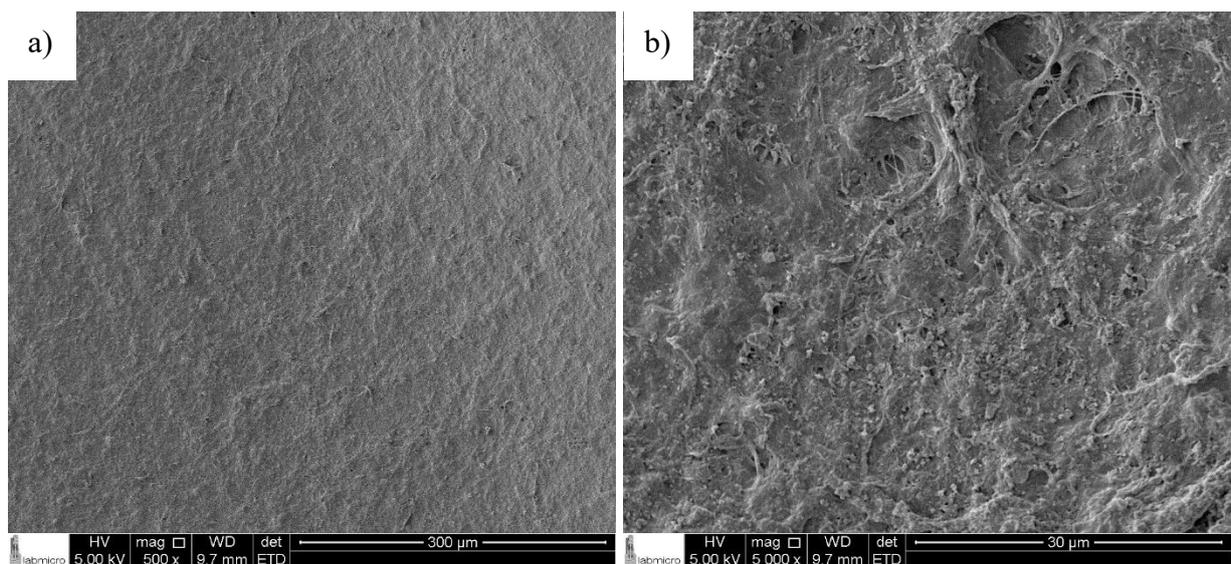


Figura 4.10 Immagini al SEM delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 8% di NaOH e bleaching, macinate per un'ora in soluzione acquosa all'80% di etanolo a: a) 500 x e b) 5000 x

È interessante notare come nelle immagini mostrate in Figura 4.11 a 20000 x, già dopo mezz'ora di macinazione la struttura fibrosa micrometrica sia stata distrutta e si ottiene una massa aggrovigliata di fibrille con dimensione nanometrica. Nel caso delle fibre macinate nella soluzione contenente etanolo si può notare un maggiore corrugamento superficiale, indice di una maggiore dissoluzione della materia amorfa costituente le fibre ed una maggiore defibrillazione, dovuto ad un trattamento più aggressivo. La forte tendenza all'agglomerazione dovuta alla presenza di legami idrogeno fa sì che sia difficile osservare nanofibrille individuali ed isolate nelle immagini al SEM (Baah D. et al., 2016).

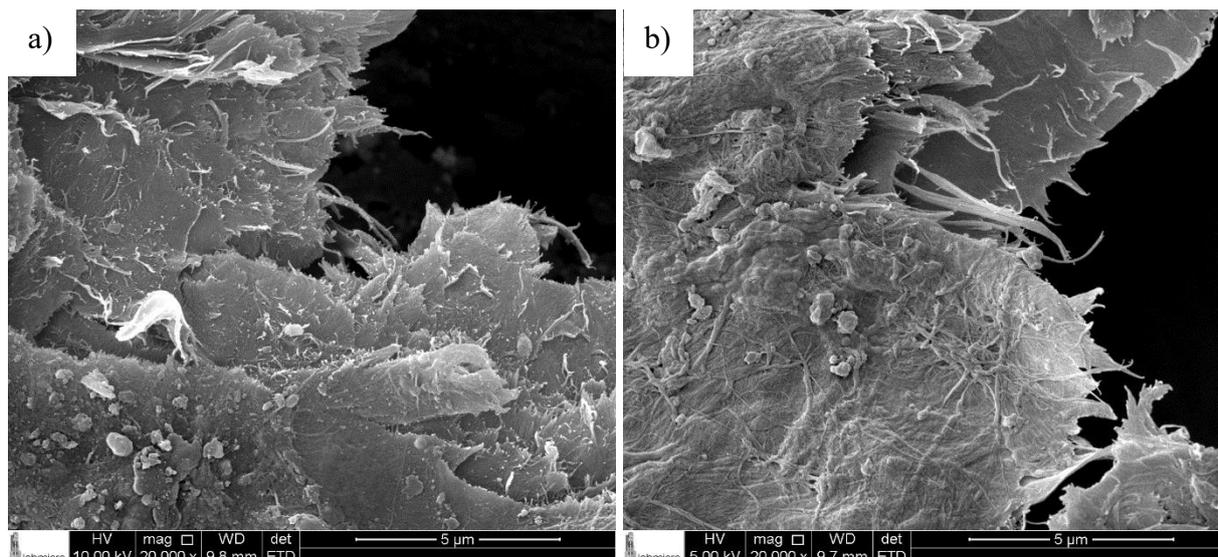


Figura 4.11 Immagini al SEM a 20000x, delle fibre di banana dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione al 4% di NaOH e bleaching, macinate per mezz'ora in a) soluzione acquosa e b) soluzione acquosa all'80% di etanolo

4.1.3 Diffrazione ai raggi X

I grafici presentati in Figura 4.12 e 4.13 mostrano le curve ottenute attraverso diffrazione dei raggi X delle fibre naturali non trattate, trattate con un pre-trattamento alcalino e trattate con un pre-trattamento alcalino seguito dal bleaching. È possibile osservare come in tutti i campioni analizzati siano presenti tre picchi per valori di 2θ pari a circa 15° , 22° e 35° caratteristici della cellulosa I. I picchi di maggiore intensità intorno di $2\theta = 22^\circ$ si riferiscono al piano (002). I picchi relativi a $2\theta \sim 15^\circ$ sono relativi ai piani (1 $\bar{1}$ 0) e (110). Il picco di minor intensità in corrispondenza di $2\theta = 35^\circ$ si riferisce al piano (040) o (023) che sono caratteristici della cellulosa I $_{\beta}$ (Benini K. C. C. de C. et al., 2016). In accordo con i dati della letteratura (Benini K. C. C. de C. et al., 2016), la presenza di un secondo picco per valori vicini a $2\theta \sim 15$ indica un maggior contenuto di cellulosa, aspetto maggiormente apprezzabile nelle fibre trattate dopo pre-trattamento e bleaching.

Confrontando i risultati trovati in letteratura (Bhowmick A. K., 2013) l'aumento dell'intensità del picco con una piccola variazione da $2\theta = 21,9^\circ$ relativo alla fibra naturale non trattata a $22,3^\circ$ relativo alle fibre dopo pre-trattamento alcalino e bleaching, indica un aumento della cristallinità oltre ad evidenziare la trasformazione della cellulosa dalla forma I $_{\alpha}$ alla forma I $_{\beta}$, conseguita dopo il pre-trattamento ed il bleaching. Tra le fibre trattate con il 4% di idrossido di sodio e l'8% dopo bleaching non è riscontrabile una differenza rilevante in termini di intensità dei picchi.

Le fibre naturali non trattate mostrano un indice di cristallinità pari al 50%, le fibre trattate con una soluzione al 4% di NaOH dopo bleaching presentano un indice di cristallinità del 61% mentre quelle trattate con una soluzione al 8% di NaOH dopo bleaching raggiungono un indice di cristallinità pari al 68%. La maggior percentuale di cristallinità ottenuta dopo i trattamenti indica quindi un'efficiente rimozione del materiale non celluloso dalle fibre. I risultati ottenuti sono comparabili a quelli trovati in letteratura (Li J. et al., 2015) (Cherian B. M. et al., 2008).

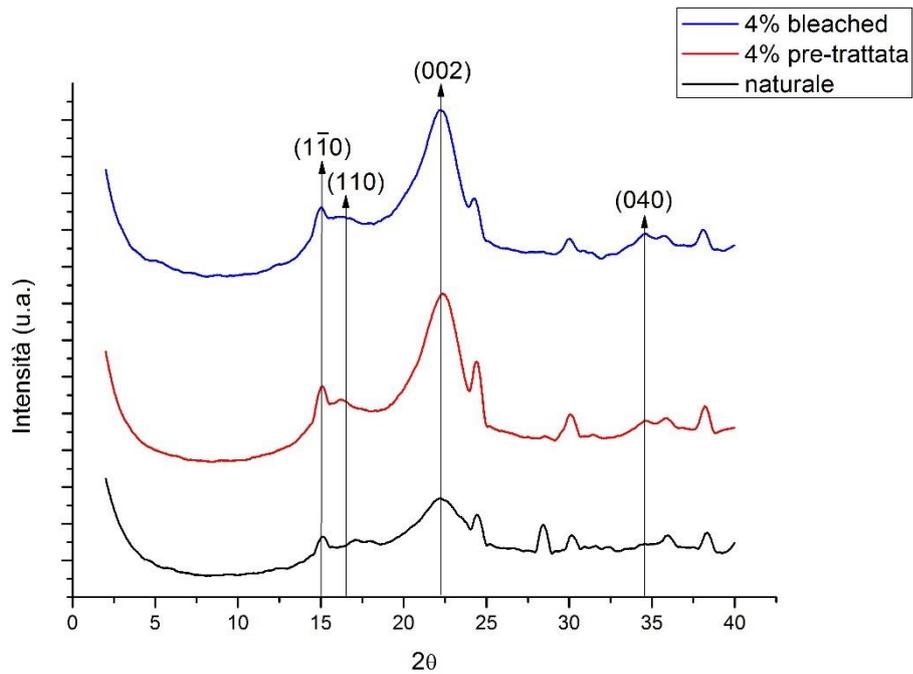


Figura 4.12 Curve ottenute attraverso l'analisi XRD delle fibre: naturali (non trattate), dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 4% (m/m), dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 4% (m/m) e bleaching

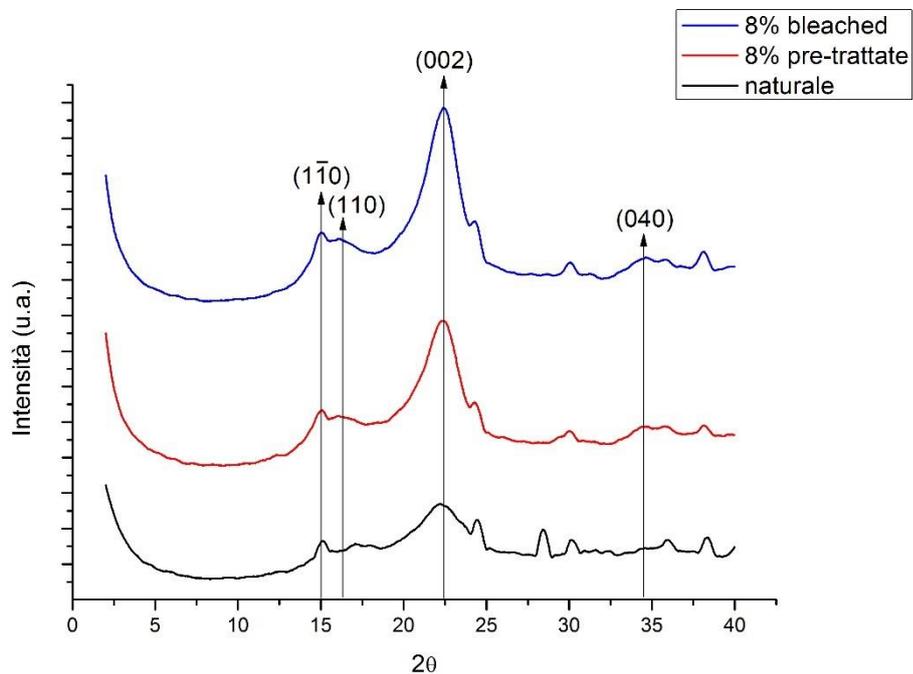


Figura 4.13 Curve ottenute attraverso l'analisi XRD delle fibre: (a) naturali (non trattate), (b) dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 8% (m/m), (c) dopo il pre-trattamento alcalino con una soluzione di NaOH al 8% (m/m) e bleaching

4.1.4 AFM

La Figure 4.14 e 4.15 mostrano delle immagini topografiche ottenute con il microscopio a forza atomica delle fibre pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per due ore in un mulino ad alta energia rispettivamente in acqua e in una soluzione acquosa all'80% (m/m) di etanolo. In entrambe è possibile osservare una massa filamentosa in cui sono presenti strutture fibrose più spesse. Con il programma Gwyddion si è calcolato il diametro di alcuni elementi filamentosi separati dalla matassa aggrovigliata. Come riportato dai dati presentati nella Tabelle 4.2 e 4.3, in entrambi i campioni sono stati ricavate fibre con valori di diametro dell'ordine di grandezza del nanometro. La dispersione dei dati era stata preventivata, la tecnica di ball milling infatti non permette di ottenere una dimensione omogenea delle particelle defibrillate.

Le immagini non permettono di constatare una differenza significativa tra le fibre macinate in soluzione acquosa e quelle macinate in soluzione acquosa all'80% di etanolo. Si osserva apparentemente, una minore agglomerazione delle fibre trattate con etanolo.

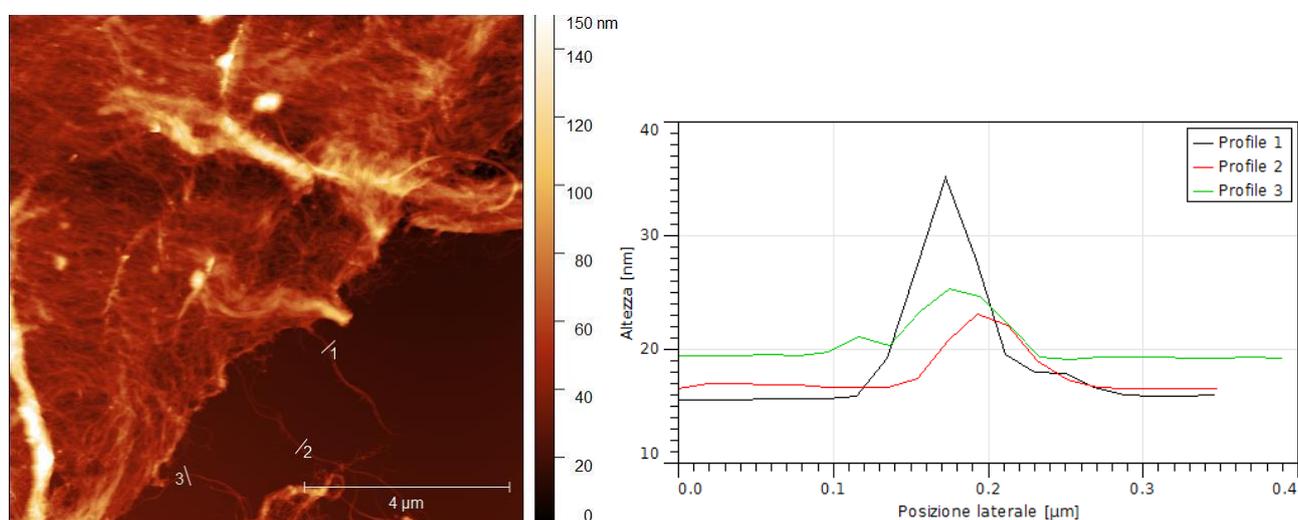


Figura 4.14 Immagine AFM delle fibre di banana pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di acqua

Tabella 4.2 Diametri delle fibre calcolati dalle immagini AFM dei campioni pre-trattati con il 4% di NaOH e dopo bleaching macinati per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di acqua

	Δy (nm)
Curva 1	19,33
Curva 2	6,22
Curva 3	6,94

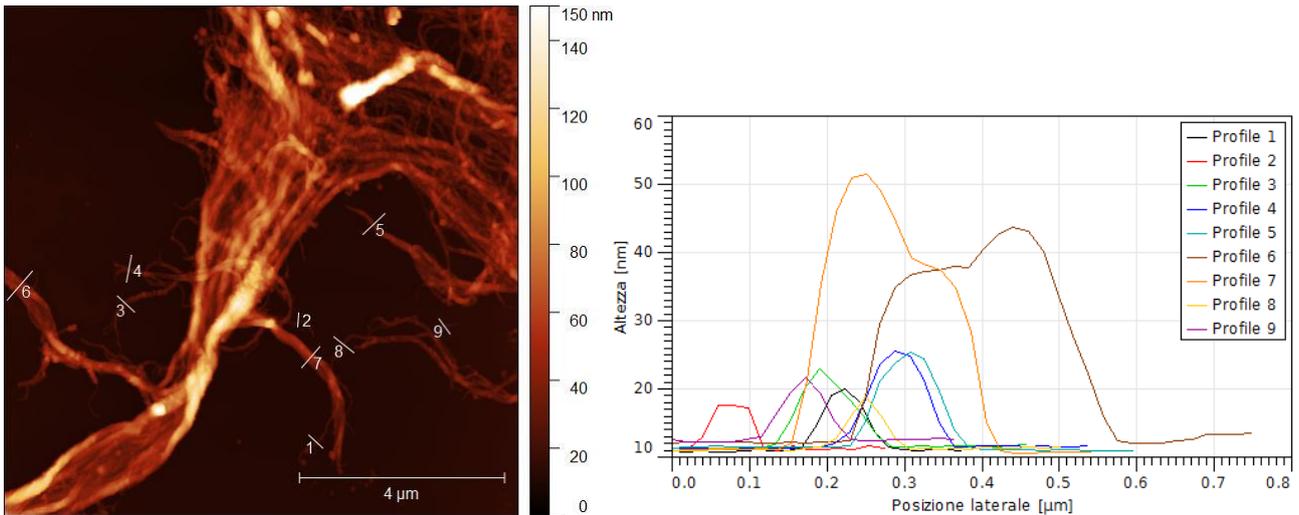


Figura 4.15 Immagine AFM delle fibre di banana pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo

Tabella 4.3 Diametri delle fibre calcolati dalle immagini AFM dei campioni pre-trattati con il 4% di NaOH e dopo bleaching macinati per 2 ore in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo

	Δy (nm)
Curva 1	8,52
Curva 2	6,67
Curva 3	11,89
Curva 4	13,85
Curva 5	13,85
Curva 6	31,96
Curva 7	39,74
Curva 8	7,96
Curva 9	8,74

In Figura 4.16 viene mostrata un'immagine delle fibre macinate dopo 30 minuti. È interessante osservare come già dopo mezz'ora di macinatura nel mulino ad alta energia si ottengono fibrille nanometriche separate dalla struttura fibrillare. A causa della forte aggregazione delle fibre nella soluzione non è stato possibile calcolare la lunghezza delle fibre che dalle immagini risulta elevata.

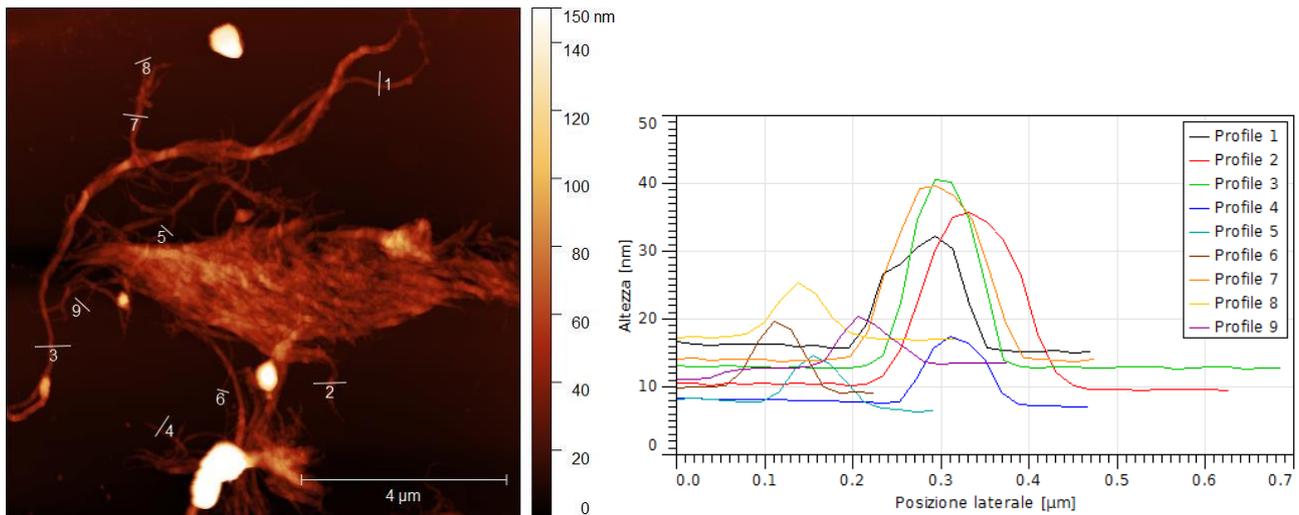


Figura 4.16 Immagine AFM delle fibre di banana pre-trattate con il 4% di NaOH e dopo bleaching, macinate per 30 minuti in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo

Tabella 4.4 Diametri delle fibre calcolati dalle immagini AFM dei campioni pre-trattati con il 4% di NaOH e dopo bleaching macinati per 30 minuti in un mulino ad alta energia in presenza di una soluzione acquosa all'80% di etanolo

	Δy (nm)
Curva 1	16,07
Curva 2	25,19
Curva 3	27,38
Curva 4	9,51
Curva 5	6,68
Curva 6	9,38
Curva 7	25,19
Curva 8	7,84
Curva 9	6,94

4.2 Analisi del latex e dei compositi rinforzati con la cellulosa

4.2.1 Viscosità Mooney

La viscosità Mooney è un parametro di fondamentale importanza nell'industria della gomma, è correlata direttamente alla massa molare media della gomma e la sua distribuzione: quanto minore è

la massa molare della gomma minore sarà la sua viscosità. Una viscosità elevata implica tempi di processamento più lunghi, richiedendo una pre-masticazione o la necessità di incorporare additivi che rendano la gomma più lavorabile. Dall'altro lato, gomme molto flessibili con bassa viscosità Mooney praticamente non richiedono una masticazione ma allo stesso tempo non possono essere sottoposte a certe condizioni di processamento. La viscosità Mooney può anche essere relazionata a proprietà non intrinseche del materiale come il tempo di stoccaggio, le condizioni di umidità e temperatura con cui viene conservata la gomma e la quantità di materia che viene lavorata nei cilindri nella preparazione del campione. Masticando una maggior quantità di materiale è possibile ottenere un valore di V_R più alto, dovuto ad una minore plastificazione della gomma a causa del minor sforzo di taglio a cui è sottoposta rispetto ad inserire una minore quantità dei materiali.

La viscosità Mooney ottenuta per il seguente lavoro (1+4) a 100°C è di 95,9.

4.2.2 Caratteristiche di vulcanizzazione

Dalla prova reologica sono state ottenute le curve mostrate in Figura 4.17. Dalle curve sono stati ricavati i valori caratteristici del processo di vulcanizzazione presentati nella Tabella 4.5. t_{s1} è lo scorch time, ovvero il tempo per aumentare il valore di M_L , è un indice del grado di sicurezza del processo, quanto più è alto questo valore, minore è la probabilità che si abbia vulcanizzazione durante la masticazione. t_{90} è il tempo necessario affinché avvenga il 90% della vulcanizzazione della formulazione. M_L è il momento torcente minimo, M_H è il momento torcente massimo, ΔM è la differenza tra il momento torcente massimo e minimo e rappresenta una stima della densità di reticolazione e dell'interazione tra carica e matrice. Il CRI è il *Cure Rate Index*, indice di velocità di cura, ovvero la tasso di vulcanizzazione, espressa come $CRI = 100 / (t_{90} - t_{s1})$.

È possibile notare un aumento del momento torcente massimo tra la gomma naturale non caricata e quella caricata con le fibre, tanto più evidente quanto è maggiore la quantità di fibre addizionate. In accordo con (Cao L. et al., 2017) (Chen L. et al., 2015) i legami idrogeno che si formano tra la gomma e la carica rinforzante limitano il movimento delle catene elastomeriche. Il brusco decadimento del momento torcente è da attribuirsi ad un errore dello strumento, è presumibile infatti che il momento torcente in realtà sia più alto, ma a causa della rigidità della gomma caricata, superato un certo valore il campione scivola via dal porta campione e la macchina registra un decadimento del momento torcente. Tale ipotesi è stata verificata fisicamente in laboratorio ed è riscontrabile anche confrontando la curva della gomma naturale con le altre curve: essendo la gomma naturale più flessibile, rimane ancorata al porta campione e raggiunto il momento torcente massimo presenta un assestamento.

Il momento torcente minimo, non presenta invece una differenza rilevante, così come lo scorch time indicando quindi che l'aggiunta della carica non altera la processabilità del composito. Se il tempo di scottatura fosse molto basso infatti, si avrebbe un rapido aumento della viscosità della gomma che ostacolerebbe l'ottenimento di una determinata forma. La tasso di vulcanizzazione CRI aumenta con l'aumento di filler, dovuto ad un aumento della viscosità della gomma.

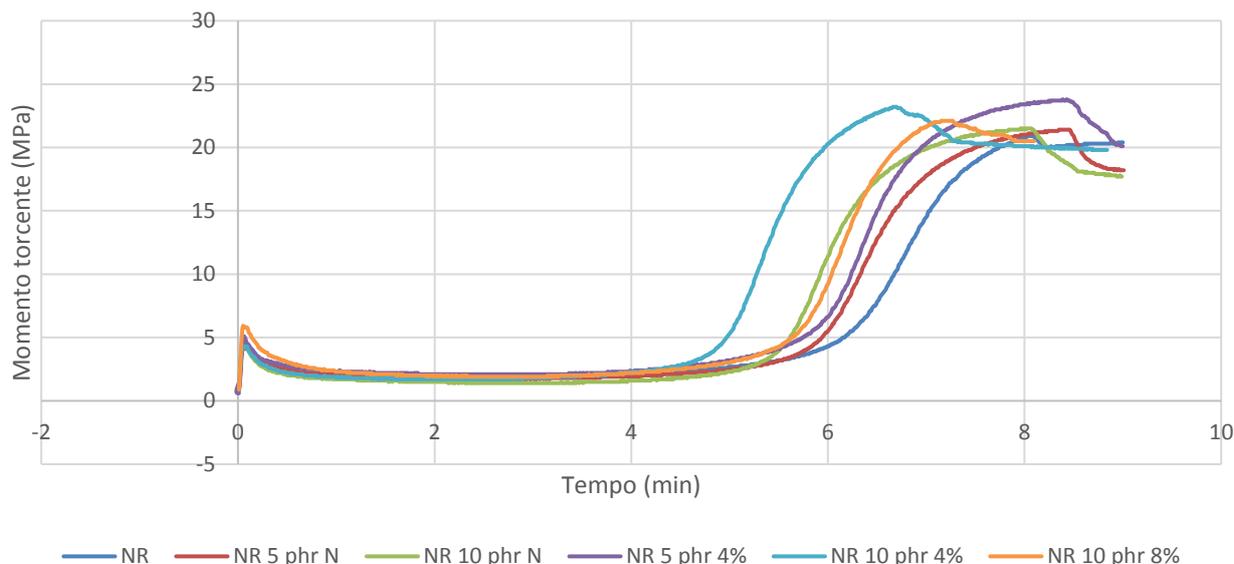


Figura 4.17 Curve di vulcanizzazione

Tabella 4.5 Caratteristiche di vulcanizzazione dei campioni preparati

Campioni	t_{s1} (min)	t_{90} (min)	M_L (lbf.in)	M_H (lbf.in)	ΔM (lbf.in)	CRI (min^{-1})
NR	5,49	7,62	1,9	20,9	19	46,95
NR 5 phr N.	5,69	7,35	1,7	21,4	19,7	60,24
NR 10 phr N.	5,4	6,88	1,4	21,5	20,1	67,57
NR 5 phr 4%	5,47	7,27	2,1	23,8	21,7	55,56
NR 10 phr 4%	4,79	6,13	1,7	23,2	21,5	74,63
NR 10 phr 8%	5,37	6,73	1,9	22,1	20,2	73,53

4.2.3 Prova di trazione

Dalla prova di trazione sono state ottenute le curve sforzo-deformazione mostrate in Figura 4.18. Analizzando le curve di trazione sono stati ricavati i valori di resistenza a rottura che è la massima tensione sopportata da un materiale prima della rottura, l'allungamento a rottura, cioè la massima deformazione del materiale prima della rottura ed i moduli elastici per un allungamento pari al 100%, 200% e 300%, mostrati nella Tabella 4.6.

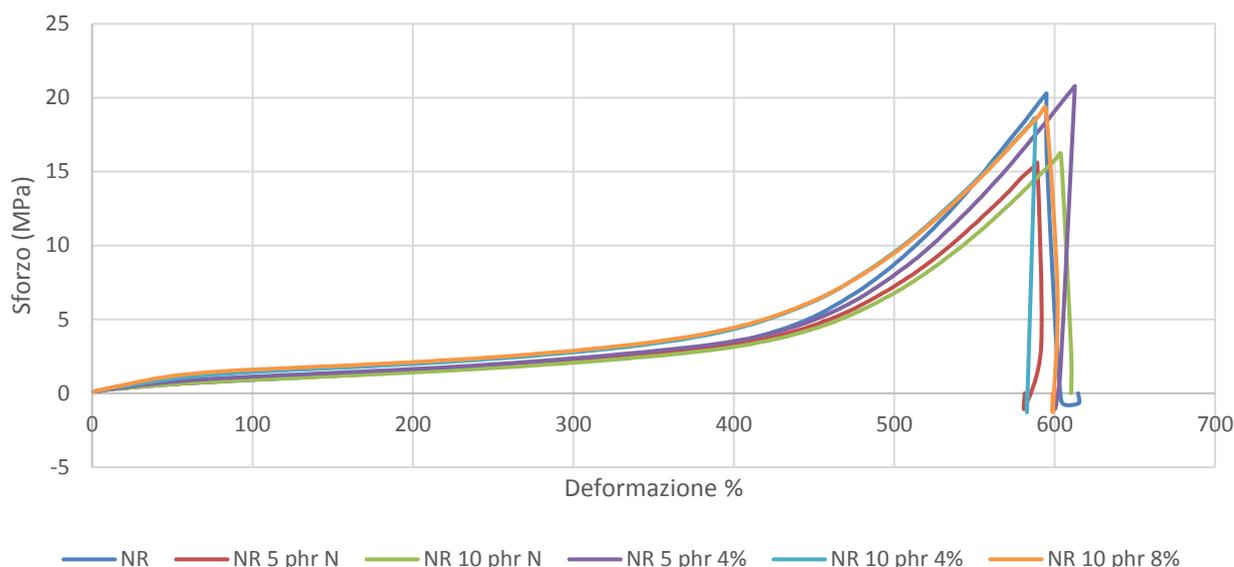


Figura 4.18 Curve sforzo-deformazione ottenute dalla prova di trazione

Tabella 4.6 Proprietà meccaniche ottenute dalla prova di trazione

Campione	Sforzo di rottura (Mpa)	Deformazione di rottura (Mpa)	Modulo 100% (Mpa)	Modulo 200% (Mpa)	Modulo 300% (Mpa)
NR	21,51	597,70	0,91	1,49	2,29
NR 5 phr N	16,28	592,72	0,93	1,48	2,20
NR 10 phr N	17,03	606,92	0,93	1,44	2,11
NR 5 phr 4%	20,80	596,86	1,18	1,70	2,49
NR 10 phr 4%	20,14	593,48	1,46	2,02	2,83
NR 10 phr 8%	19,82	587,94	1,61	2,13	2,95

Osservando le curve sforzo-deformazione, non è possibile dedurre una differenza rilevante tra i campioni caricati rispetto alla gomma naturale. I profili delle curve sono molto simili con valori di sforzo a rottura poco distanti tra loro. Una possibile spiegazione è da attribuire ad una dispersione non omogenea della carica nella matrice. Durante il processo di incorporazione delle fibre nel latex,

infatti, queste tendevano ad agglomerare e solo con la masticazione nel mulino aperto a cilindri è stato possibile ottenere una dispersione più efficace nella gomma. Inoltre, è opportuno tenere in considerazione che le fibre dopo lo sbiancamento sono state introdotte nel latex senza effettuare alcun trattamento compatibilizzante, per favorire l'accoppiamento con la matrice polimerica.

Confrontando i valori di sforzo a rottura, deformazione a rottura e modulo raccolti nella Tabella 4.6 è possibile constatare che non si ha una perdita delle proprietà meccaniche rispetto alla gomma naturale vulcanizzata e non caricata. Come già dimostrato dalle curve di sforzo-deformazione, non si ha un miglioramento drastico delle proprietà rispetto alla gomma non caricata. In letteratura sono stati trovati valori di resistenza a trazione relativamente scarsi analoghi e la causa è stata attribuita alla morfologia della carica, inefficiente nel trasmettere uniformemente i carichi meccanici alla matrice (Chen L. et al., 2015). In ogni caso, i risultati migliori sono riscontrabili nei campioni caricati con 10 phr di fibre. Si osserva un aumento del modulo elastico per un allungamento del 300% pari a 2,83 e 2,95 nel caso dei campioni caricati con 10 phr di fibre trattate con il 4% e l'8% di NaOH rispettivamente, rispetto a 2,29 della gomma naturale non rinforzata. Aumentando la quantità di cellulosa nella gomma naturale, aumenta la rigidità del composito a cui corrisponde una diminuzione dell'allungamento a rottura, dovuto all'interazione tra la matrice e la carica rinforzante che ostacola il movimento delle catene polimeriche (Ramesh K. et al., 2015).

4.2.4 Prova di durezza Shore A

Dalla prova di durezza sono stati ottenuti i valori presentati in Tabella 4.7. In accordo con la norma ASTM D2240 è possibile convertire i valori di durezza Shore A in forza seguendo l'equazione:

$$F(N) = 0,55 + 0,075 * HA$$

Dove HA è la durezza Shore A.

Tabella 4.7 Proprietà meccaniche ricavate dalle prove di trazione e durezza

Campione	Shore A	Forza (N)
NR	37,33	3,35
NR 5 phr N	37,50	3,36
NR 10 phr N	38,50	3,44
NR 5 phr 4%	39,83	3,54
NR 10 phr 4%	45,50	3,96
NR 10 phr 8%	46,83	4,06

Contrariamente ai risultati ottenuti dalla prova di trazione, per quanto riguarda i valori di durezza si può osservare un aumento netto della durezza nei campioni caricati con le fibre rispetto alla gomma naturale non caricata. Per i campioni contenenti 10 phr di fibre la differenza è di quasi 10 punti.

4.2.5 SEM

In Figura 4.19 vengono mostrate le immagini ottenute al SEM per frattura criogenica del campione NR 5 phr 4% a 500 e 2000 x. Nel primo ingrandimento è possibile notare come il rinforzo sia eterogeneo dal punto di vista dimensionale ma appare omogeneamente distribuito. Nell'immagine 4.19 b) si osserva come tra la fibra e la matrice ci sia un'intercapedine, indice di poca compatibilità tra matrice e rinforzo. In realtà, come mostrato anche nelle immagini successive, la fibra risulta ben immersa nella matrice ed adesa ad essa. In Figura 4.20 e 4.21 vengono mostrate le immagini ottenute al SEM per frattura criogenica del campione NR 10 phr 4% e NR 10 phr 8% , rispettivamente, a 500 e 2000 x. Rispetto alle prime immagini la superficie appare più corrugata, dovuto alla presenza di una maggiore quantità di fibre nella gomma. La matrice sembra inglobare efficacemente la cellulosa.

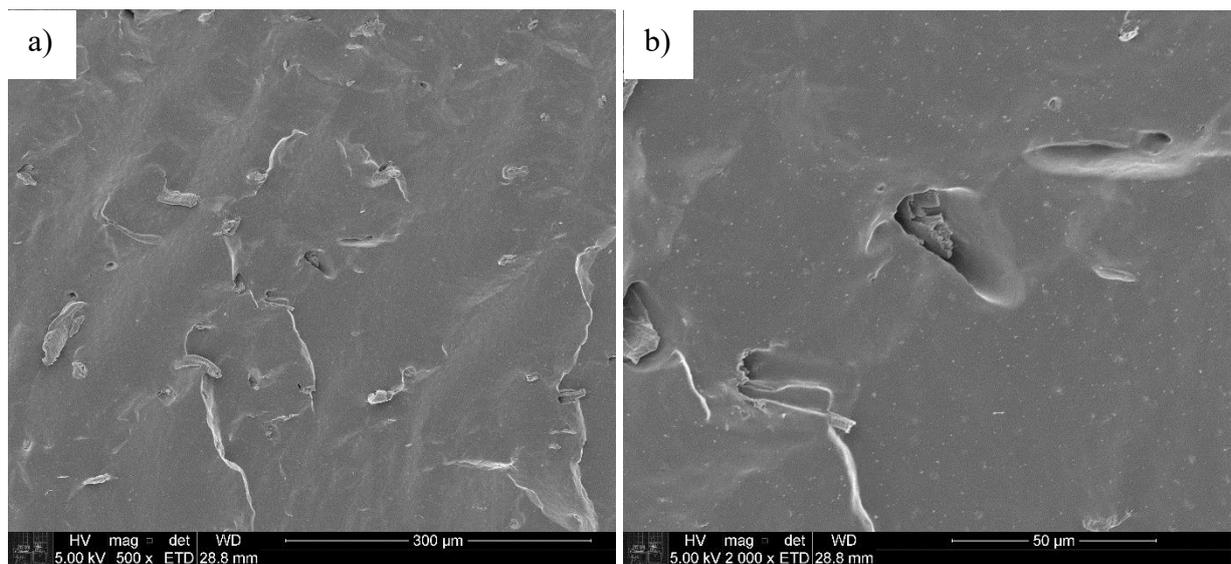


Figura 4.19 Immagine al SEM ottenuta per frattura criogenica del campione NR 5 phr 4% a a) 500 x e b) 2000x

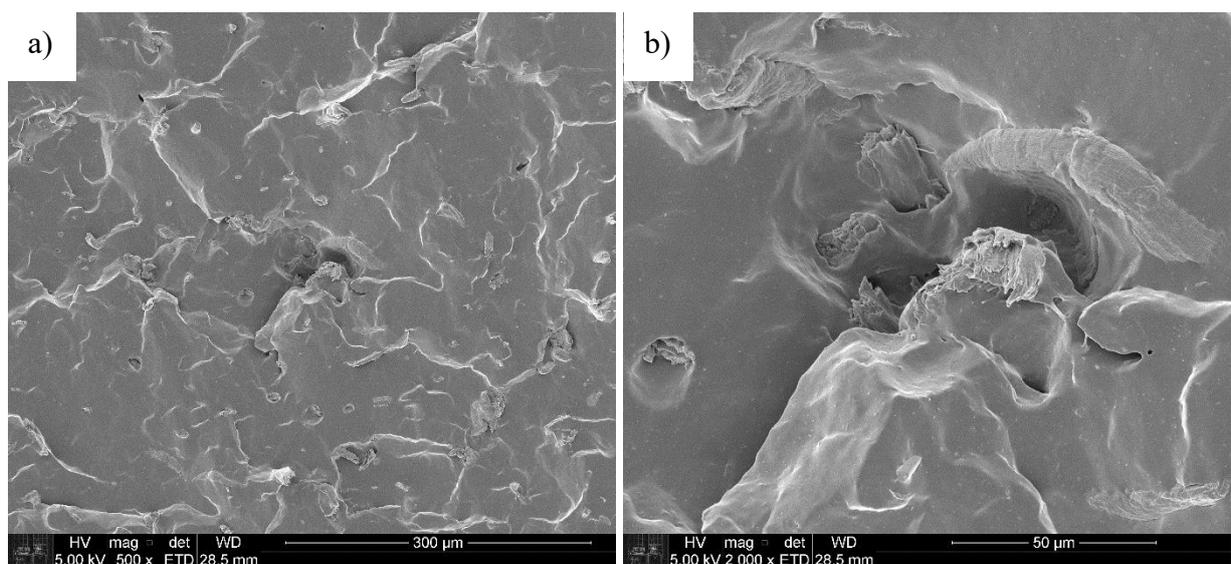


Figura 4.20 Immagine al SEM ottenuta per frattura criogenica del campione NR 10 phr 4% a a) 500 x e b) 2000x

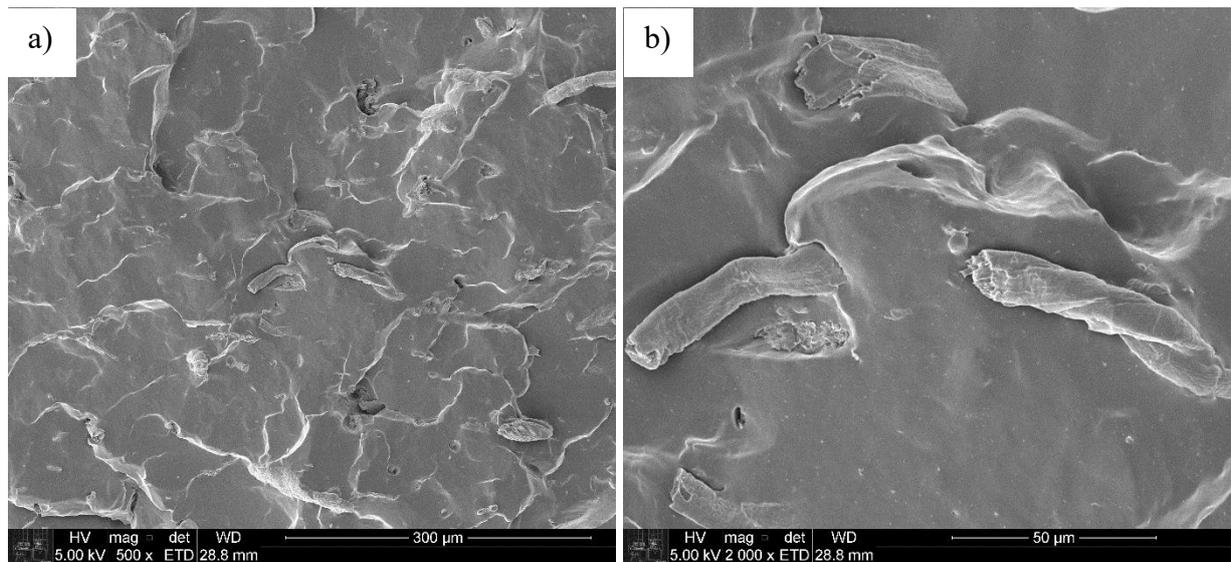
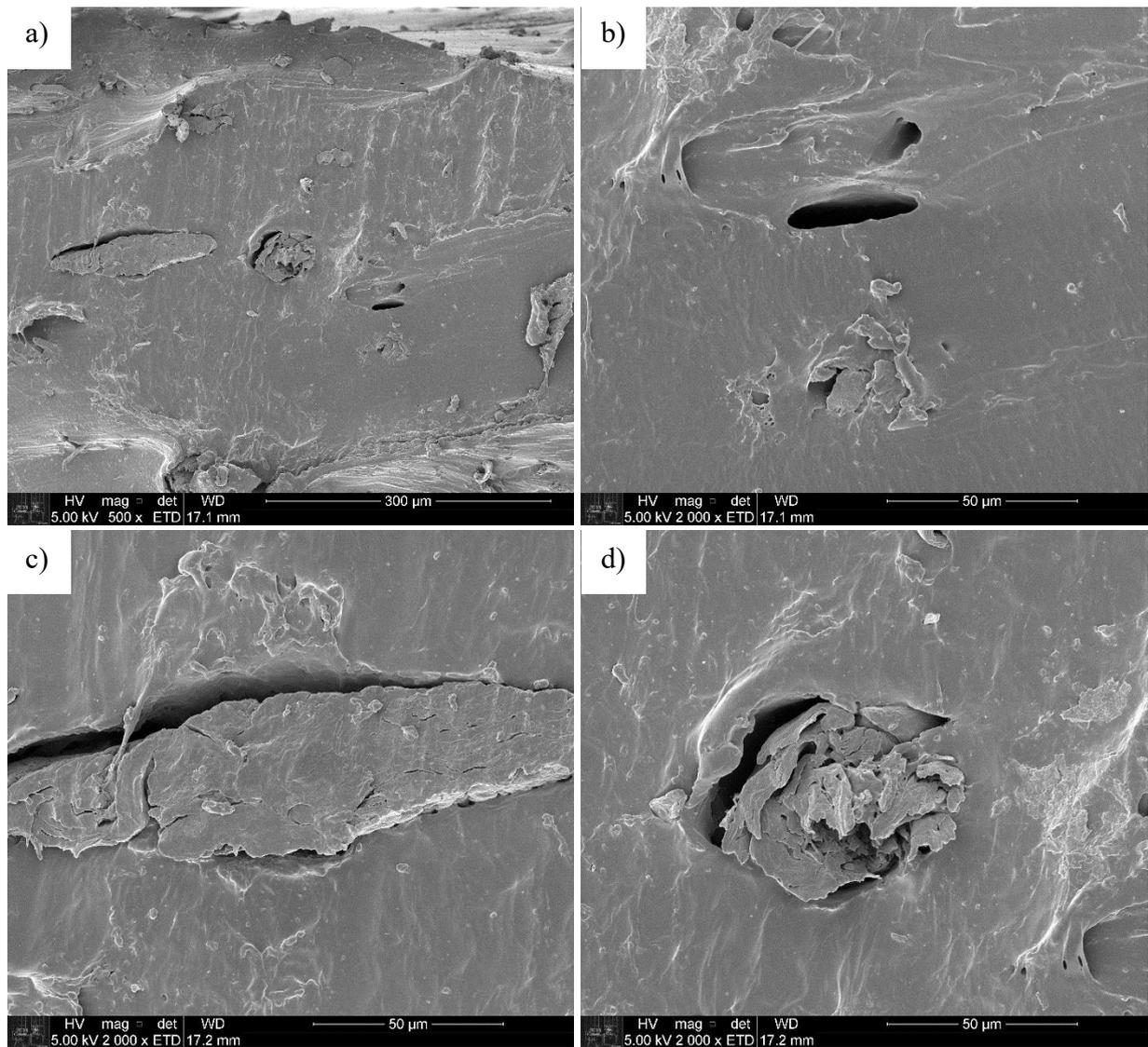


Figura 4.21 Immagine al SEM ottenuta per frattura criogenica del campione NR 10 phr 8% a) 500 x e b) 2000x

In Figura 4.22 vengono mostrate le immagini al SEM dei campioni NR 5 phr 4% preparati con l'ultramicrotomo. Le immagini di b), c) e d), a 2000 x mostrano tre diverse interazioni tra fibra e matrice. In particolare, in Figura 4.22 a) è possibile notare due vuoti uno orientato trasversalmente rispetto alla superficie di frattura e l'altro parallelamente, con una morfologia rispettivamente piatta ed allungata il primo e tubulare il secondo. La stessa morfologia si ritrova nei dettagli di Figura 4.22 c) e d) che mostrano due fibre sezionate all'interno della matrice elastomerica. In entrambe si può notare un'intercapedine tra la fibra e la matrice, più accentuata sul lato sinistro, dovuta probabilmente alla direzione di frattura. Da queste immagini si può osservare come la carica rinforzante presenti dimensioni e morfologia molto eterogenee e non sia perfettamente accoppiata alla matrice.



*Figura 4.22 Immagine al SEM ottenuta per preparazione con l'ultramicrotomo del campione NR 5 phr 4%
a: a) 500 x; b) 2000 x; c) 2000 x; d)2000 x*

5 CONCLUSIONI

Dalle immagini realizzate al SEM delle fibre dopo le varie fasi del trattamento è possibile osservare un'omogeneizzazione del materiale ligneocellulosico dopo il pre-trattamento alcalino ed un'apertura della struttura fibrosa dopo il trattamento di bleaching. La parziale defibrillazione ottenuta è indice di una dissoluzione delle componenti amorfe costituenti la fibra non del tutto efficiente durante il pre-trattamento ed il bleaching. Un aspetto da tenere in considerazione, però, è che le fibre non sono state lavate prima di essere processate, presentando molti microaggregati ed impurezze che compaiono nelle immagini e che possono aver influito sulla resa dei trattamenti. Confrontando la morfologia delle fibre che hanno subito un pre-trattamento con una concentrazione di NaOH del 4% con quelle pre-trattate con l'8% di NaOH non è possibile apprezzare una differenza significativa. Questo risultato viene confermato anche dalle curve di diffrazione ai raggi X ottenute per i due campioni, che mostrano profili molto simili.

Nella preparazione dei compositi sono state riscontrate difficoltà nella dispersione delle fibre nel lattice a causa della loro tendenza ad agglomerare. La mancanza di un tensioattivo nella soluzione e di un trattamento compatibilizzante delle fibre possono aver inciso sul loro ammassamento, riflettendosi in risultati meccanici scarsi nelle prove di trazione. Le curve sforzo-deformazione della gomma caricata, infatti, presentano un comportamento comparabile a quello della gomma naturale. Dai valori di resistenza e modulo a diverse percentuali di allungamento non si osserva un decadimento delle proprietà meccaniche della gomma di partenza ma non si può constatare che le fibre abbiano apportato un miglioramento evidente. Un discorso analogo è applicabile alle curve di vulcanizzazione ottenute dalla prova reologica. Le curve dei campioni caricati presentano un profilo molto simile a quello della gomma naturale con valori di momento torcente massimo di poco superiori. Se da un lato non si ha un miglioramento delle prestazioni dall'altro non viene però alterata la lavorabilità della gomma. Un maggior successo è stato ottenuto invece nella prova di durezza. In particolari, nel caso dei campioni caricati con 10 phr di fibre (sia derivanti dal pre-trattamento al 4% di NaOH che dal pre-trattamento al 8% di NaOH), la durezza è aumentata di quasi 10 punti rispetto alla gomma naturale non caricata. Complessivamente si può concludere dall'analisi di questa prima parte di risultati, che con i trattamenti scelti e nelle modalità di processamento adottate si può ottenere una gomma più dura senza alterarne le caratteristiche di flessibilità, resilienza e lavorabilità.

Per quanto riguarda l'ottenimento della nanocellulosa invece, dai risultati ottenuti dalle analisi al microscopio elettronico a scansione e al microscopio a forza atomica è possibile affermare che attraverso la tecnica di ball milling, dopo pre-trattamento alcalino e trattamento di sbiancamento in soluzione acida, si possono ottenere nanofibrille di cellulosa. Il limite di questa tecnica è stato dimostrato dalle stesse immagini, che mostrano una massa fibrosa con filamenti molto eterogenei dal punto di vista dimensionale. Un maggior approfondimento sulle condizioni di processo ed ulteriori prove variando i parametri di macinazione aiuterebbero ad avere un quadro più completo dell'effettive potenzialità di questa tecnica, che rimane comunque efficace ma a bassissima resa per una maggiore produzione di campioni.

LISTA DEI SIMBOLI

NR	Natural Rubber
XRD	X Ray Diffraction
AFM	Atomic Force Microscope
SEM	Scanning Electron Microscope
FTIR	Fourier Transform Infrared
I_c	Indice di cristallinità
M_H	Momento torcente massimo
M_L	Momento torcente minimo
Phr	Per hundred rubber
t_{50}	Tempo di vulcanizzazione al 50%
t_{90}	Tempo di vulcanizzazione al 90%
t_s	Tempo di scottatura
CRI	Cure Rate Index
V_R	Viscosità Mooney

6 Bibliografia

- Abdillahi H. et al., 2010. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose*, Volume 17, pp. 289-298.
- Abdullah M. I. et al., 2014. Banana by-products: an under-utilized renewable food biomass with great potential. *J food science technology*, 51(12), pp. 3527-3545.
- Abudula A. et al., 2016. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 60, pp. 617-622.
- Adekomaya O. et al., 2016. A review on the sustainability of natural fiber in matrix reinforcement-A practical perspective. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 35(1), pp. 3-7.
- Adinugraha M. P., Djagal W., Haryadi M., 2005. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers*, Issue 62, pp. 164-169.
- Agblevor F. A. et al., 2010. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, Volume 81, pp. 811-819.
- Ahmad F. et al., 2015. A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. Volume 300, pp. 10-24.
- Ahmad I. et al., 2017. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*, Volume 132, pp. 368-393.
- Ahola S. et al., 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), pp. 1934-1941.
- Aitomäki Y. et al., 2016. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites: Part A*, Volume 83, pp. 2-18.
- Aji P. M., 2015. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose*, Volume 22, pp. 1075-1090.
- Aji P. M. et al., 2011. Cellulose nanofibres and cellulose nanowhiskers based natural rubber composites: diffusion, sorption, and permeation of aromatic organic solvents. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(2)
- Alvarez V. A. et al., 2013. Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts. *Fibers and Polymers*, 14(7), pp. 1118-1127.
- Amico S. C. et al., 2005. Studies on natural fibers of Brazil and green composites. *Metals Materials and Processes*, 17(3-4), pp. 183-194.

Amiralian N. et al., 2015. Isolation of cellulose nanofibrils from *Triodia pungens* via different mechanical methods. *Cellulose*, Volume 22, pp. 2483-2498.

Andrade-Mahecha M. M. et al., 2017. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. *Journal of colloid and interface science*, Volume 505, pp. 154-167.

2008. *Tamoios* *Tecnologia*. [Online]
Available at: <http://tamoiostecnologia.com.br/>
[Consultato il giorno 12 novembre 2017].

Ansari M. N. M. et al., 2015. A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science*, p. 15 pages.

Araujo J. R. et al., 2010. Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. *Composites science*.

Arcot J. et al., 2016. Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, Volume 23, pp 3023-3037

Arrakhiz F. Z. et al., 2012. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with alfa fiber under different chemical treatment. *Materials & Design*, Volume 35, pp. 318-322.

Arruda S. T., Martin N. B., 1993. A Produção Brasileira de Borracha Natural: Situação Atual e Perspectivas. *Informações Econômicas*, 23(9), pp. 9-55.

Aruan Efendy M. G., Le T. M., Pickering K. L., 2016. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites: Part A*, Volume 83, pp. 98-112.

Ashby M., 2016. *CES EduPack*, s.l.: London Granta Design.

Ayush R., Pradhan M. K., 2017. Hybrid cellulose bionanocomposites from banana and jute fibre: a review of preparation, properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, Volume 4, pp. 3942-3951.

Aziz N. A. A et al., 2011. Chemical and functional properties of the native banana (*Musa acuminata* x *balbisiana* Colla cv. Awak) pseudo-stem and pseudo-stem tender core flours. *Food chemistry*, Issue 128, pp. 748-753.

Baah D. et al., 2016. A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. *Journal of applied polymer science*, 133(9)

Belgacem M. N., Bras. J., Nechyporchuk O., 2016. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Industrial crops and products*, Volume 93, pp. 2-25.

Belgacem N. et al., 2016. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products* , Volume 93, p. 26–38.

Benini K. C. C. C. et al., 2015. Vegetal Fibers in polymeric composites: a review. *Polimeros*, 22(1), pp. 9-22.

Benini K. C. C. de C. et al., 2016. Characterization of a new lignocellulosic fiber from Brazil: *Imperata brasiliensis* (Brazilian Satintail) as an alternative source for nanocellulose extraction. *Journal of natural fibers*, 14(1), pp. 112-125.

Beukers A., Brouwer W. D., van Rijswijk K., 2001. *Application of natural fibre composites in the development of rural societies*, Delft.

Bhowmick A. K., Chaudhary V., Kasyapi N., 2013. Bionanowhiskers from jute: preparation and characterization. *Carbohydrate polymers*, Issue 92, pp. 1116-1123.

Blow C. M., 1996. *Rubber Technology and Manufacture. 2*, Londra: Butterworth Scientific.

Bras J., Dufresne A., Siquiera G., 2010. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, Volume 2, pp. 728-765.

Brigida A. I. S. et al., 2014. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. *Carbohydrate Polymers*, Volume 112, pp. 165-172.

Brown R. J. et al., 2016. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 7, p. 9 pagine.

Cao L. et al., 2017. High-performance natural rubber nanocomposites with marine biomass (tunicate cellulose). *Cellulose*, Volume 24, pp. 2849-2860.

Carrino L., D. M., 2011. *Realizzazione e caratterizzazione di laminati in composto polimerico termoplastico rinforzato con fibre naturali*: ENEA, Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile.

Castellan A., 2005. Thermoset Phenolic Matrices Reinforced with Unmodified and Surface-Grafted Furfuryl Alcohol Sugar Cane Bagasse and Curaua Fibers: Properties of Fibers and Composites. *Biomacromolecules*, 6(5), pp. 2485-2496.

Castro C. et al., 2016. Influence of the maturation time on the physico-chemical properties of nanocellulose and associated constituents isolated from pseudostems of banana plant c.v. Valery. *Industrial Crops and Products*, Volume 83, pp. 551-560.

Chen L. et al., 2015. Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: an overview. *Composites Part B*, Volume 76, pp. 180-191.

Chen X. et al., 2017. Ball Milling for Biomass Fractionation and Pretreatment with Aqueous Hydroxide Solutions. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, Volume 5, pp. 7733-7742.

- Cherian B. M. et al., 2008. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14), pp. 5617-5627.
- Ciesielski A., 1999. *An introduction to rubber technology*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited.
- Cordeiro E. M. S. et al., 2010. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. V CONNEPI.
- Cruz J. et al., 2009. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, Volume 76, pp. 51-59.
- Cutolo D., Marchetti M., 1991. *Tecnologie dei materiali compositi*. Milano: editoriale ESA.
- Deka S. C., Khawas P., 2016. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydrate Polymers*, Volume 137, pp. 608-616.
- Delgado-Aguilar M. et al., 2017. The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products. *Industrial Crops and Products*, Volume 99, p. 27–33.
- Dufresne, A., 2012. *Nanocellulose from nature to high performance tailored materials*. Berlin/Boston: De Gruyter.
- Dufresne A., 2013. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials today*, 16(6), pp. 220-227.
- Eirich F. R., Erman B., Mark J. E., 2005. *Science and technology of rubber*. terza edizione. Academic press: Elsevier.
- Elanthikkal S., Guthrie J. T., Varghese S., 2010. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, Volume 80, pp. 852-859.
- FAO, 2017. <http://www.fao.org/brasil/pt/>. [Online] [Consultato il giorno 7 dicembre 2017].
- Fu S. et al., 2010. Analysis of the chemical composition and morphological structure of banana pseudo-stem. *Bioresources*, 5(2), pp. 576-585.
- Fuhrmann S., S. R. S. A. W. L., 2016. Influence of reaction parameters on the depolymerization of H₂SO₄-impregnated cellulose in planetary mills. *Powder technology*, Volume 288, pp. 123-131.
- Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S. K., 2015. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibers and their application perspectives. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 77, pp. 1-25.

Hamid S. B. A., Lee H. V., Zain S. K., 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, p. 20.

IBGE, 2015. <https://www.ibge.gov.br/>. [Online].

Ishikawa A., Okano T., Sugiyama J., 1997. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IV. *Polymer*, 38(2), pp. 463-468.

J., M.-S., 2012. Fruit processing waste management. In: S. J. B. J. C. M. Sinha N.K., a cura di *Handbook of fruits and fruit processing*. New York: Wiley, pp. 315-331.

Juve A. E., 1964. On testing rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(2), pp. 24-34.

Kaith B. S., Kalia S., Kaur. I., 2011. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites*. s.l.:Springer.

Li J. et al., 2015. Characterization of cellulose from banana pseudo-stem by heterogeneous liquefaction. *Carbohydrate Polymers*, Volume 132, pp. 513-519.

Martini A. et al., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, Volume 40, pp. 3941-3994.

Menegalli F. C., Pelissari F. M., Tibolla H., 2014. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. *LWT-Food Science and technology*, Volume 59, pp. 1311-1318.

Mondal S., 2017. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydrate Polymers*, Volume 163, pp. 301-316.

Nelson S.C., Ploetz R. C, Kepler K. A., 2006. *Musa species (banana and plantain)*

Pradhan M. K., R. A., 2017. Hybrid cellulose bionanocomposites from banana and jute fibre: a review of preparation, properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, Issue 4, pp. 3942-3951.

Loadman M. J. R., 1995. *The exploitation of Natural Rubber*

Ramesh K. et al., 2015. Fabrication and characterization of natural rubber/*Imperata cylindrica* cellulose fiber biocomposites. *Asia Pacific Journal of chemical engineering*, Volume 10, pp. 716-723.

Rao P. S., Saraswathyamma C., Sethuraj M., 1998. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*). *Agricultural and forest meteorology*, 90(3), pp. 235-245.

Rodgers B., 2004. *Rubber compounding chemistry and applications*. New York: Marcel Dekker .

Segal L. et al., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, Volume 29, pp. 786-794.

Shatkin J. et al., 2014. Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products-part 1: applications. 13(5), pp. 9-16.

Tanaka Y., 2001. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(3), pp. 355-375.

Tsuzuki T., Wang X., Zhang L., 2017. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. *Cellulose*.

webofscience, 2018. *web of science*. [Consultato il giorno 26 06 2018].

Wolf R., 1936. *Rubber: story of glory and greed*. New York: Covici friede publishers.

RINGRAZIAMENTI

Ai miei genitori per avermi sempre appoggiato e stimolato nel percorso accademico e soprattutto per avermi permesso di svolgere questo progetto di tesi in Brasile con la certezza che sarebbe stata una grandissima esperienza, come si è rivelata.

A mia sorella che nonostante i contrasti ha sempre stimato il mio impegno e la mia tenacia.

A Roberto per il supporto costante durante tutta la carriera universitaria e per la comprensione e la pazienza di quest'ultimo anno e mezzo passato distanti.

A tutti gli amici italiani, brasiliani, francesi e tedeschi conosciuti in quest'ultimo anno e di vecchia data che mi hanno supportato da vicino e da lontano, confortandomi nei momenti più difficili e spronandomi ad andare avanti.

A Pamela e Pedro per la collaborazione nel progetto e per avermi insegnato che si può lavorare anche col sorriso e in maniera rilassata.