



# PROGETTO NANOFUN: CONTESTO E OBIETTIVI

***Il progetto “NANOFUN - Membrane a base di nanocellulosa per la purificazione dell’acqua con efficienza potenziata dalla funzionalizzazione chimica” è finalizzato allo sviluppo di un prototipo di dispositivo filtrante basato su membrane assorbenti ecocompatibili e biodegradabili, costituite da nanocellulosa funzionalizzata per la rimozione di inquinanti organici ed inorganici da acque contaminate.***

## Introduzione

L’Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile ha fissato come sesto obiettivo “garantire a tutti acqua potabile e servizi igienico-sanitari” [1], beni di prima necessità, la cui carenza è statisticamente legata a circa 1,4 milioni di morti l’anno. I dati raccolti nel 2024 dal Fondo delle Nazioni Unite per l’Infanzia (UNICEF), dall’Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) e dall’Organizzazione delle Nazioni Unite per l’Alimentazione e l’Agricoltura (FAO) hanno evidenziato che, a causa dell’inquinamento, “circa un quarto della popolazione mondiale non ha avuto

accesso all’acqua potabile” e che la “carenza assoluta di acqua ha afflitto il 50% dell’umanità per almeno un mese”.

La scarsità d’acqua colpisce maggiormente alcune aree del pianeta, aventi ricariche idriche scarse e/o sprovviste di sistemi adeguati al corretto smaltimento dei rifiuti generati dalle attività antropiche. Questi rifiuti compromettono gli ecosistemi acquatici, sia di acque dolci che salate, danneggiando l’ambiente e la salute umana, particolarmente per quanto riguarda l’incidenza di alcune malattie, come alcune tipologie di carcinomi [2]. La contaminazione delle acque dolci, in particolare, rappresenta una minaccia significativa per la disponibilità di acqua potabile, poiché l’inquinamento delle fonti idriche può rendere l’acqua non sicura per il consumo umano. Un esempio drammatico di questa situazione è rappresentato dalle acque del fiume Sterkspruit, nella regione KwaZulu-Natal in Sud Africa, inquinate e colorate di rosso a causa degli effluenti dei macelli e delle tintorie presenti in tale zona (Fig. 1) [3].

In Italia, i Siti di Interesse Nazionale (SIN, art. 252 del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.), individuati ai fini di bonifica ambientale sono 59 (dati ISPRA). In Toscana, uno dei Siti di Interesse Nazionale che riguarda la contaminazione delle acque potabili è il SIN di Massa e Carrara. Questo sito è stato identificato per la presenza di contaminanti nelle acque sotterranee, che possono influenzare negativamente la qualità dell’acqua potabile, generate dalle attività industriali in quell’area legate alla produzione di sostanze organiche (in particolare fitofarmaci).



Fig. 1 - Foto di una ripresa del fiume Sterkspruit, nella regione KwaZulu-Natal in Sud Africa, riprodotta da [3]



Fig. 2 - Mappa dei siti altamente inquinati in Italia, secondo il rapporto ISPRA Ambiente 2024 (riproduzione a cura degli autori)

Parallelamente, anche la contaminazione delle acque marine rappresenta un pericolo significativo per gli ecosistemi e la salute umana. In Italia, il bacino del Mar Piccolo di Taranto è un SIN di rilevante interesse per le problematiche ambientali. Le sue acque presentano un'estesa contaminazione da molti metalli, tra cui mercurio, zinco, rame e piombo risultano abbastanza ricorrenti, e da composti organici, inclusi alcuni contaminanti organici persistenti (POP, Persistent Organic Pollutants) come policlorobifenili (PCB, Polychlorobiphenyls) e idrocarburi policiclici aromatici (PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) [4]. È dunque necessario un approccio di gestione in-

tegrata per minimizzare le perdite d'acqua e bonificare i siti altamente inquinati, poiché la decontaminazione contribuirebbe significativamente al contrasto dello stress idrico. A seconda del tipo di inquinante e dell'uso dell'acqua oggetto della decontaminazione, esistono svariati metodi di purificazione classificabili in chimici, fisici e biologici. Molti di essi, tuttavia, come le diffuse tecniche basate su assorbimento ed adsorbimento, utilizzano agenti di rimozione molto costosi o fonti di inquinamento secondario (per esempio il carbone, le zeoliti o il gel di silice), che non sono facilmente implementabili su larga scala né eco-sostenibili. In particolare, i costi da sostenere per le operazioni di

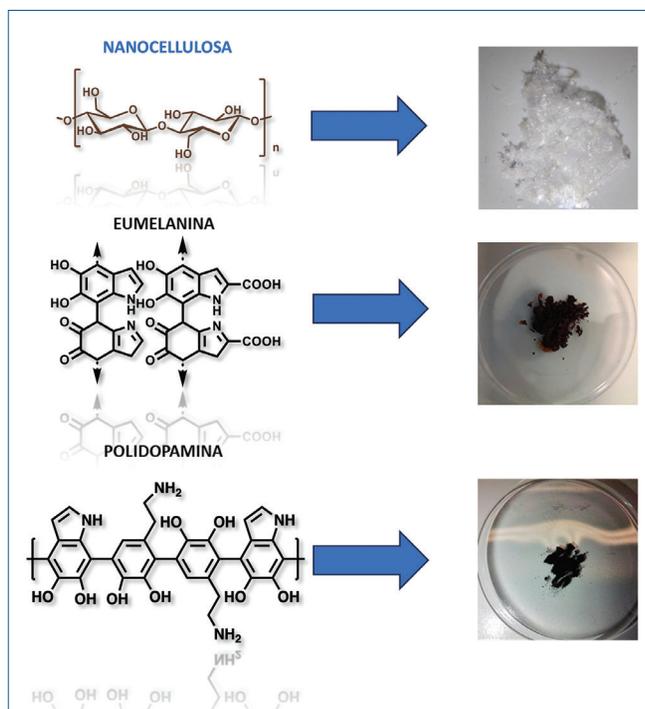


Fig. 3 - Materiali che nel progetto NANOFUN sono usati per preparare membrane adsorbenti

bonifica potrebbero diventare troppo onerosi per essere sostenuti con i fondi attualmente a disposizione, tra cui il Fondo per la bonifica e messa in sicurezza dei Siti di Interesse Nazionale.

Esiste un grande interesse verso l'impiego di materiali adsorbenti poco costosi e aventi un ridotto impatto ambientale, come quelli ottenibili da materiale rinnovabile. Un esempio è rappresentato dalle fibre di noci di cocco, ricavate dal mesocarpo della noce e anche note come coir, le quali oltre ad aver dimostrato spiccate capacità assorbenti verso svariate sostanze sono risultate attrattive per la bonifica delle acque marine grazie alla loro resistenza alle alte concentrazioni saline [5].

In questo contesto nasce il progetto "NANOFUN - Membrane a base di nanocellulosa per la purificazione dell'acqua con efficienza potenziata dalla funzionalizzazione chimica" [6], cofinanziato dal Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale (MAECI) e dalla National Research Foundation (NRF) della Repubblica Sudafricana. Il progetto bilaterale vede coinvolti l'Università di Pisa, con il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, guidato dalla prof.ssa Alessandra Operamolla, e il Council of Scientific and Industrial Research (CSIR) di Pretoria, guidato dalla dott.ssa

Maya Jacob John. Il progetto, sfruttando le competenze del gruppo di ricerca della prof.ssa Operamolla (NanoLeaves Lab) su estrazione e funzionalizzazione chimica di nanocellulose e dello CSIR sulla caratterizzazione di materiali biodegradabili, mira allo sviluppo di soluzioni alternative alle tradizionali tecniche di adsorbimento/assorbimento di inquinanti dalle fasi acquose, basate su un approccio circolare. Le ricerche del gruppo NanoLeaves negli ultimi anni si sono focalizzate su preparazione e derivatizzazione di nanocellulose, la cui capacità di rimuovere inquinanti dall'acqua è ben documentata in letteratura [7]. Tali materiali soddisfano, inoltre, i requisiti di un buon candidato adsorbente/assorbente in quanto sono meccanicamente resistenti ma biodegradabili, derivano da fonti ampiamente disponibili a basso costo, hanno area superficiale elevata e possono essere modificati superficialmente per aumentare la selettività e l'efficienza di rimozione dei contaminanti. Le nanocellulose sono classificabili in base alla dimensione e alla forma; in particolare, possono essere distinte le nanofibre (Cellulose nanofibers o CNF, rapporto dimensionale fino a 1000) ed i nanocristalli (cellulose nanocrystals o CNC, caratterizzati da rapporto dimensionale fino a 50). Il gruppo NanoLeaves ha sviluppato un metodo di sintesi mecano-enzimatica dei CNC, che, richiedendo condizioni più blande, evita la produzione di scarti pericolosi e risulta maggiormente allineato con il 12 principi della Chimica Verde rispetto alla tradizionale idrolisi acida eseguita con acidi minerali concentrati. Tale metodo usa la endoglucanasi di *Aspergillus niger* ed è attualmente in fase di studio la sua applicazione a biomasse arricchite in cellulosa, tra cui polpa di legno e bagassa, e quindi sia a biomasse legnose che a biomasse di scarto [8].

Il progetto NANOFUN ha come obiettivo la purificazione di acque provenienti da siti di Interesse Nazionale per l'Italia, utilizzate come campioni reali per la ricerca scientifica sviluppata dai partner di progetto. In particolare, l'applicazione a campioni reali è prevista durante il terzo anno del progetto, attualmente in corso. Le funzionalizzazioni chimiche proposte hanno perciò la finalità di rimuovere gli inquinanti presenti nelle acque di riferimento in maggior concentrazione. Per questo motivo, è stato scelto di funzionalizzare la cellulosa, che contiene già abbondanti gruppi alcolici alifatici, con



materiale ispirato alle melanine. Le melanine sono un gruppo di polimeri ed oligomeri organici, la cui struttura non è stata ad oggi completamente elucidata a causa delle difficoltà relative alla loro separazione dalla matrice naturale che le contiene, come il guscio dei molluschi, alcuni funghi e la cuticola degli insetti. Molte melanine non umane derivano dall'acido shikimico, il metabolita secondario precursore di molti composti naturali contenenti anelli aromatici, che includono anche gli amminoacidi L-fenilalanina e L-tirosina. Anche i polimeri sintetici ispirati alla melanina contengono perciò gruppi funzionali come carbonili, catecoli, ammine, carbossili ed anelli eterociclici. Tali gruppi consentono la chelazione, interazioni di  $\pi$ -stacking e di trasferimento di carica, ed hanno dimostrato grandi potenzialità per la rimozione di ioni metallici, pigmenti, farmaci e tossine microbiche da acque contaminate [9].

Tra i materiali melanino-simili scelti per il progetto NANOFUN c'è la polidopamina (PDA), un polimero sintetico facilmente sintetizzabile in laboratorio per ossidazione in ambiente alcalino a partire dalla dopamina idrocloruro. La PDA, presentando gruppi funzionali amminici e catecolici, è nota anche per la sua adesività su superfici bagnate e per le sue proprietà antifouling. Il problema delle incrostazioni è, infatti, uno dei principali fattori usuranti delle membrane adsorbenti e filtranti, che spesso ne impedisce l'utilizzo ripetuto [10].

Nell'ambito delle attività del progetto NANOFUN, sono state effettuate modifiche topochimiche della nanocellulosa con polidopamina di sintesi per modularne il potere adsorbente/assorbente e la resistenza alle aggressioni batteriche. I materiali ottenuti sono stati sottoposti a test di assorbimento, per valutare l'efficienza di rimozione di inquinanti organici e di cationi di metalli pesanti da soluzioni acquose ed ottimizzare i parametri sperimentali (pH delle fasi acquose, il carico del materiale adsorbente rispetto al volume d'acqua, temperatura etc.). I materiali funzionalizzati hanno rivelato interessanti proprietà di rimozione di alcuni POP e cationi di metalli pesanti con elevata efficienza. In particolare, i test di rimozione di molecole con un core aromatico sono risultati promettenti. I gruppi di ricerca coinvolti sono attualmente impegnati nella razionalizzazione dei fenomeni osservati. Inoltre, test di biodegradabilità marina e nel suolo e prove meccaniche sono in corso presso il part-

ner sudafricano per stimare le conseguenze della dispersione accidentale nell'ambiente dei materiali compositi ottenuti. Infine, prove di riciclabilità dei materiali, possibili dopo rigenerazione per lavaggio con acqua acida (pH 1,0), sono in corso di valutazione.

### Ringraziamenti

Il progetto NANOFUN è cofinanziato dal Ministero degli Affari Esteri e della Cooperazione Internazionale (MAECI), nell'ambito del Programma Esecutivo Italia-Sudafrica 2023-2025, identificativo PGR01179, CUP I53C22003350001 e dalla National Research Foundation (NRF) del Sud Africa, Grant Number 150552.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] United Nations, A/RES/70/1.
- [2] K. Hakeem, R. Bhat, H. Qadri, *Bioremediation and Biotechnology*, Springer Nature, 2020, 1.
- [3] C.E. Fennemore, D. Gallagher, D. Naicker, *Hammsdale Wastewater Treatment Works*, WISA Publication, 2008.
- [4] F. Cotecchia, C. Vitone *et al.*, *Scientific Reports*, 2021, **11**, 4017.
- [5] P.S. Nandan, S.V. Moorchilot *et al.*, *Next Sustainability*, 2024, **4**, 100045.
- [6] <https://nanoleaves.dcci.unipi.it/projects/nanofun.html>
- [7] R. Das, T. Lindström *et al.*, *Chemical Reviews*, 2022, **122**, 8936.
- [8] L. Spagnuolo, D. Beneventi *et al.*, *ChemistrySelect*, 2024, e202401511.
- [9] A.N. Tran-Ly, J. Ribera *et al.*, *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, **23**, e00146.
- [10] H. Lee, S.M. Dellatore *et al.*, *Science*, 2007, **318**, 426.

### The NANOFUN Project: Context and Objectives

The "NANOFUN - Nanocellulose-based membranes for water purification with efficiency enhanced by chemical functionalization" project aims to develop a prototype filtering device based on eco-friendly and biodegradable absorbent membranes, made of functionalized nanocellulose for the removal of organic and inorganic pollutants from contaminated water.