



MATERIALI E PRODOTTI CHIMICI DA RISORSE RINNOVABILI: TECNOLOGIE ABILITANTI PER L'ECONOMIA CIRCOLARE

Si descrivono il contesto, le sfide e gli obiettivi che sottendono allo sviluppo di nuove tecnologie chimiche per la conversione della lignocellulosa in prodotti chimici, con una prospettiva sul tipo di materia prima, i possibili prodotti, le difficoltà da affrontare e alcuni esempi.

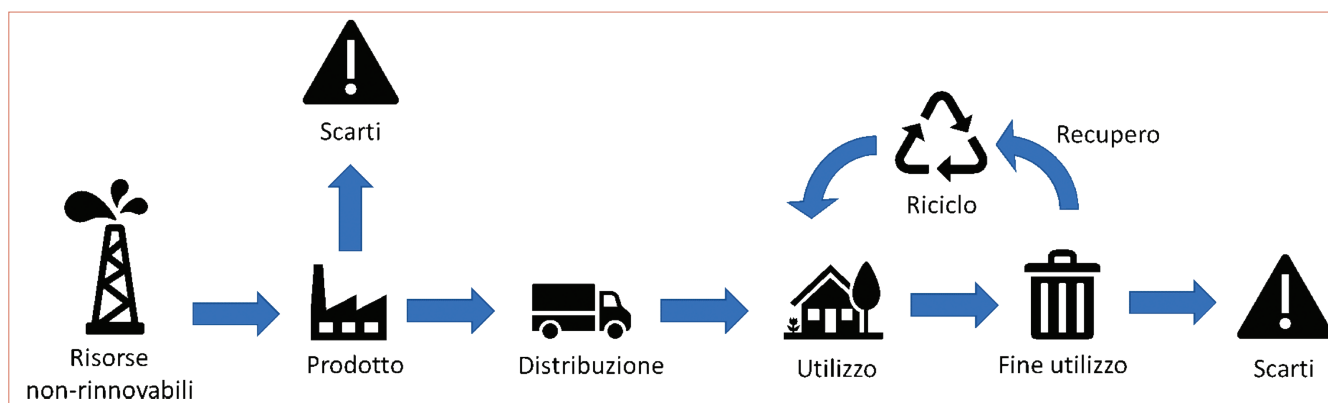


Fig. 1 - Economia lineare

La chimica negli ultimi due secoli è diventata lo strumento per trasformare le risorse in prodotti seguendo il modello dell'*economia lineare* (Fig. 1), basata sull'utilizzo di risorse non-rinnovabili - minerali, metalli, carbonio fossile - per creare energia, beni e prodotti che sono alla base della nostra economia. Solo recentemente si è concretizzata una consapevolezza della necessità di prescindere da questo sistema di sfruttamento delle risorse e si è cominciato a pensare secondo criteri economici di circolarità. L'economia circolare è un sistema chiuso, all'equilibrio, sostenibile (Fig. 2). La condizione affinché

possa avvenire la transizione verso un'economia circolare è lo sviluppo di nuovi processi e prodotti (chimici) basati sull'uso di risorse rinnovabili. In un mondo perfettamente circolare, attraverso la chimica dalle risorse rinnovabili (biomasse a base di carbonio-ossigeno-idrogeno) si possono ottenere intermedi, sostanze, oggetti, macchinari, combustibili, alimenti, che, al termine del proprio ciclo di vita, tornano nell'ambiente come materiale biodegradabile o nell'aria come CO₂. I processi naturali chiudono il ciclo di rinnovo rigenerando la biomassa di partenza. L'economia circolare preserva quindi le risorse.

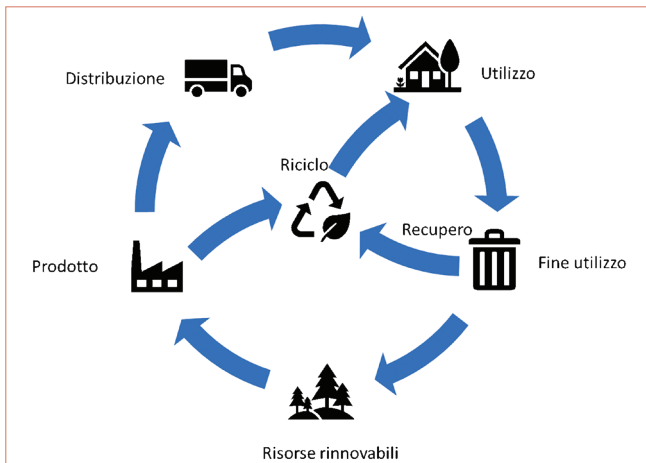
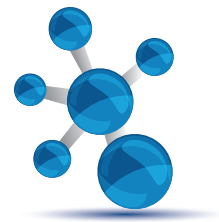


Fig. 2 - Economia circolare

Naturalmente, le risorse non-rinnovabili come i minerali, i metalli ed il carbonio fossile continueranno ad essere necessarie per il benessere della specie umana anche in un contesto di economia circolare. Per minimizzare il loro impatto sull'ambiente, l'obiettivo deve però essere riduzione, recupero, riutilizzo, riciclo quante più volte possibile, seguito, a fine vita, da uno smaltimento che minimizzi l'inquinamento.

La *green chemistry* fornisce le tecnologie per lo sviluppo di prodotti e processi più puliti, ma 11 dei 12 principi si applicano al modello di economia lineare [1]. Solo il 7° principio fa esplicito riferimento all'impiego di risorse rinnovabili e quindi all'economia circolare. La circolarità nella produzione chimica è infatti legata all'origine delle risorse impiegate:

- 1) se le materie prime sono non-rinnovabili come minerali e metalli, si può tendere alla circolarità attraverso le 4R;
- 2) se invece sono non-rinnovabili originate dal carbonio fossile - come per esempio le plastiche, che a fine vita diventano CO₂ o inquinamento - la circolarità è di fatto impossibile. Si potrebbero al massimo riconvertire gli scarti in materie prime-seconde (per es. idrocarburi) attraverso processi di downgrade per ottenere combustibili, finendo comunque per generare un surplus di CO₂;
- 3) se si utilizzano risorse rinnovabili come la biomassa la circolarità è insita nel sistema perché si riducono le emissioni di gas serra e si riequilibra l'ecosistema.

Tipi di biomassa e origine

Nella comunità scientifica che ha fatto propri i principi della *green chemistry* si è sviluppata la consapevolezza che la sostenibilità di un prodotto o di un processo non possa prescindere dall'utilizzo di materie prime rinnovabili originate dalla biomassa - vegetale o animale - al posto delle materie prime di origine petrolchimica.

La biomassa di gran lunga più abbondante sul pianeta Terra è vegetale; si stima che annualmente si producano globalmente 10x10¹⁰ (100 miliardi) t/anno di carbonio organico per metà terrestre e per metà marino [2]. Di questa, la maggior parte è biomassa lignocellulosica, la cui composizione varia a seconda della specie, ma che contiene principalmente i tre bio-polimeri cellulosa (35-60%), emicellulosa (15-30%) e lignina (15-30%) insieme a quantità minori di lipidi, sostanze leggere e ceneri [3]. Insieme alla biomassa "vergine", l'altra grande fonte di biomassa sono gli scarti derivati dalle attività agricole [4].

Come riportato in Tab. 1 [5], la biomassa ha origine profondamente diversificata (forestale, agricola, acquatica, scarti); in più possiede una grande diversità in termini di composizione chimica, sia in funzione dell'origine, sia come diversità delle componenti delle stesse piante. A differenza degli idrocarburi di origine fossile, che sono omogenei come composizione chimica (C, H) e struttura, i vegetali contengono miscele di carboidrati, aromatici, trigliceridi, terpeni, acidi organici, proteine, alcoli e polialcoli, esteri, ecc.

| Tipi di biomassa | Sottogruppi ed esempi |
|-------------------------|--|
| Forestale | Alberi, legno, rami, foglie, cippato, pellet, segatura, ecc. |
| Erbacea e agricola | Coltivazioni erbacee (canna, bambù, carciofo, brassicacee, cereali, frumento, mais, riso, orzo, legumi, soia, colza, girasole, ecc.) |
| Residui | (frutta, gusci, bucce, cortecchia, torsoli, semi, fusti, bagassa, mangimi, tutulo, ecc.) |
| Acquatica | Macroalghe e microalghe |
| Scarti animali | Ossa, scarti avicoli, letami, farine animali |
| Scarti agro-industriali | Rifiuti urbani, legname da demolizione, fanghi, residui cartari, carta e cartone, impiallicciati e compensati, imballi, scarti di conceria, ecc. |

Tab. 1 - Tipi di biomassa in funzione dell'origine e della diversità

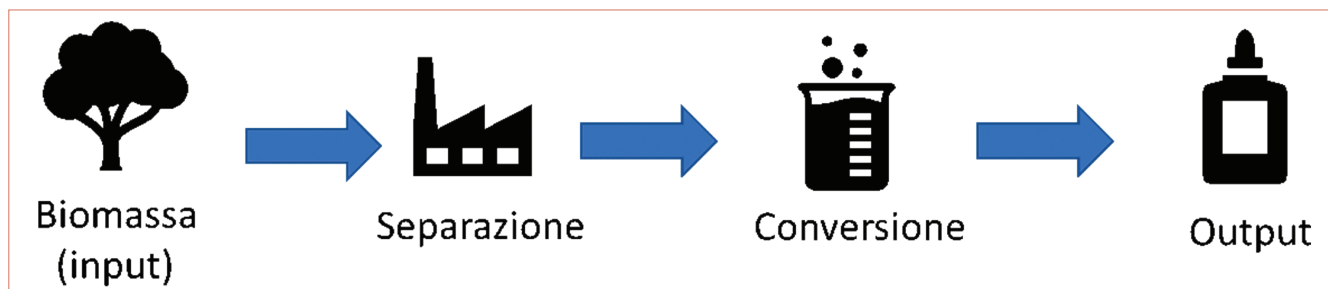


Fig. 3 - Stadi della bioraffineria

Bioraffineria

La bioraffineria si pone come obiettivo la sostituzione di materiali di origine fossile con risorse rinnovabili per lo sviluppo di prodotti e materiali analoghi a quelli della raffineria petrolchimica tradizionale, ma richiede lo sviluppo di tecnologie ad ampio spettro in grado di trasformare la biomassa prima in famiglie di composti chimici e poi in molecole più semplici (*platform chemicals*) attraverso una serie di stadi (Fig. 3) [6].

Il primo step seleziona, raccoglie e conferisce la biomassa alla bioraffineria. Il secondo consiste nel pretrattamento e nella separazione delle diverse componenti, per ottenere tre flussi principali: i carboidrati (amido, cellulosa, emicellulosa, monosaccaridi), la lignina e gli idrocarburi. Il terzo step è la conversione degli intermedi ottenuti dalla separazione in prodotti chimici (ed eventualmente combustibili).

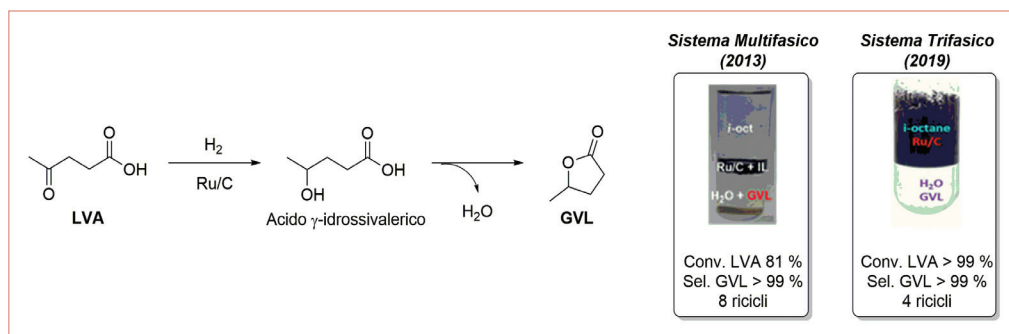
Sfide e obiettivi

L'enorme potenzialità delle biomasse vegetali per lo sviluppo di processi di bioraffineria che siano al contempo ambientalmente ed economicamente sostenibili si associa ad altrettanto formidabili sfide chimiche e tecnologiche. Per poterle affrontare razionalmente dobbiamo selezionare processi prodotti e materiali più promettenti e focalizzare le ricerche in questa direzione. Il Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Ca' Foscari è da anni impegnato nella ricerca e nella didattica -

quest'ultima attraverso due corsi di studio di laurea triennale e magistrale in "Chimica e tecnologie sostenibili" - nello sviluppo di processi sostenibili per la valorizzazione di *platform chemicals* di origine rinnovabile [7]. Illustreremo di seguito alcuni esempi recenti di valorizzazione di biopolimeri e *platform chemicals* derivati da biomassa lignocellulosica.

Idrogenazione dell'acido levulinico

L'acido levulinico (LVA), è un importante *platform chemical* di origine rinnovabile, ottenibile dall'idrolisi acida di polisaccaridi [8]. LVA ha un enorme potenziale sintetico sia come intermedio per la sintesi di composti eterociclici di interesse farmaceutico e/o come co-monomero per la preparazione di materiali di origine rinnovabile. Uno dei derivati del LVA caratterizzato da un'ampia e versatile gamma di applicazioni è il γ -valerolattone (GVL), un estere ciclico a 5 atomi di carbonio che possiede una bassa tossicità e un'elevata biodegradabilità. L'applicazione principale del GVL è come solvente polare aprotico di origine completamente rinnovabile: ne è stato riportato l'utilizzo in sintesi organica, elettrosintesi, come additivo per carburanti di ori-



Schema 1 - Sintesi del GVL a partire da LVA in sistemi multifasici con catalizzatore metallico eterogeneo (Ru/C)

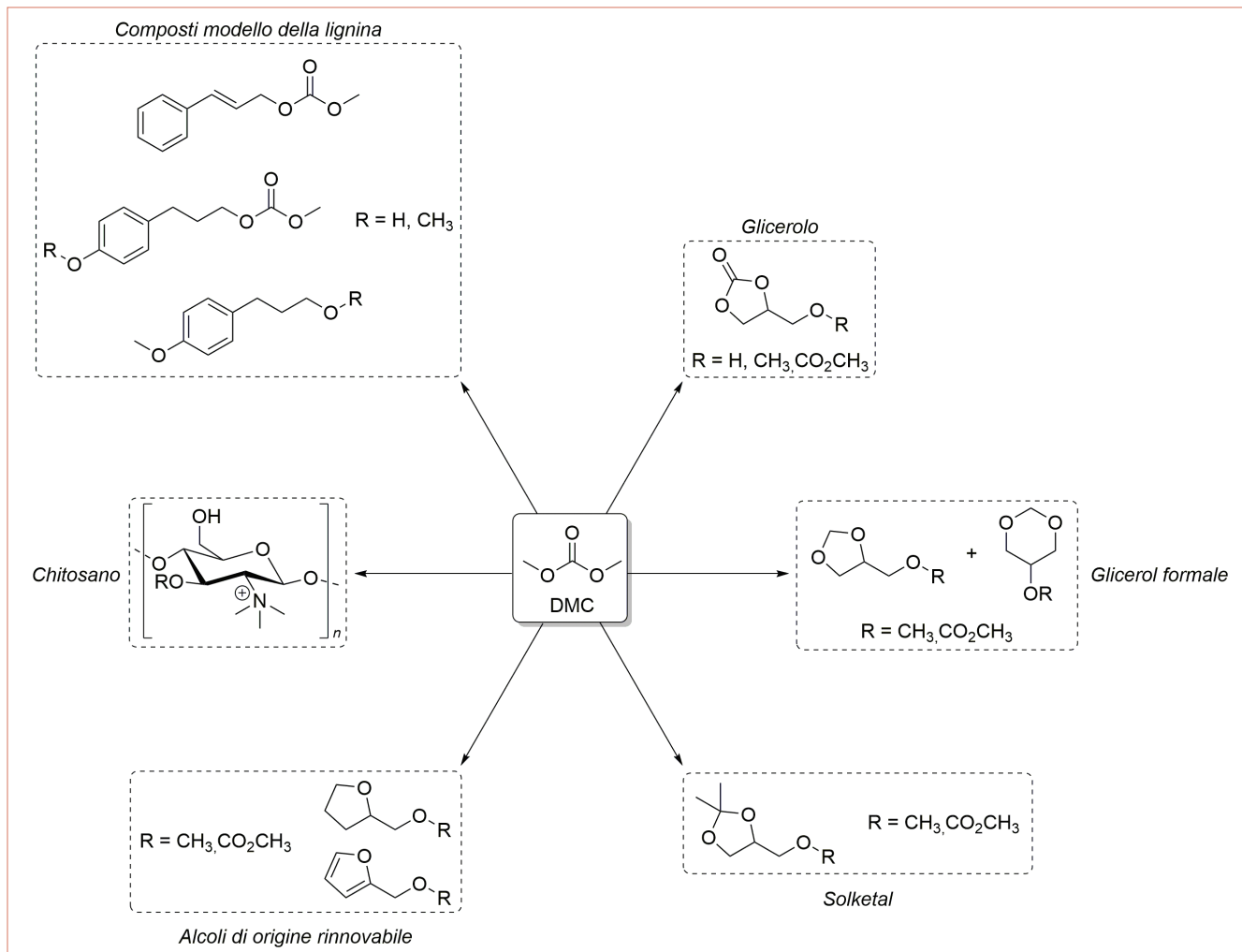
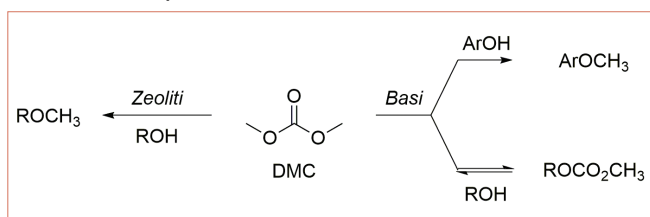


Fig. 4 - Reattività del DMC con composti di origine rinnovabile

gine rinnovabile e co-solvente per la preparazione di membrane solfonate al posto dell'*N*-metilpirrolidone. Come riportato nello Schema 1, il GVL si ottiene a partire da LVA mediante un processo sequenziale costituito da un'iniziale riduzione con formazione dell'intermedio acido γ -idrossivalerico, seguita da una disidratazione a dare il prodotto di interesse in presenza di catalizzatori a base di ru-

tenio. Dal punto di vista della sostenibilità, questo processo presenta una grossa limitazione di carattere pratico, ovvero il recupero del catalizzatore metallico dalla matrice acquosa. A questo proposito abbiamo sviluppato sistemi multifasici, costituiti da acqua, solvente organico e liquido ionico (IL), per "confinare" il catalizzatore eterogeneo a base di Ru nella fase IL (Schema 1). Questo approccio ha reso possibile sia la formazione quantitativa di GVL, sia il recupero quantitativo del catalizzatore, che è stato riciclato per otto volte [9]. Più recentemente, abbiamo studiato la reazione di idrogenazione del LVA a GVL in un sistema bifasico acqua/*iso*-ottano (Schema 1) dove il catalizzatore eterogeneo (Ru/C) veniva confinato selettivamente nella fase organica in presenza di soluzioni acquose a pH acidi [10].



Schema 2 - Reattività del dimetilcarbonato (DMC)

Valorizzazione di composti di origine rinnovabile con dialchilcarbonati

I carbonati organici, a partire dall'omologo più semplice, il dimetil carbonato (DMC), sono composti chimici sicuri, impiegati sia come reagenti che solventi a basso impatto ambientale [7, 11], la cui reattività può essere modulata come riportato nello Schema 2: a basse temperature ($T < 90^\circ\text{C}$) in catalisi basica, si osservano esclusivamente reazioni di transesterificazione con formazione del prodotto di carbossimetilazione. A temperature più alte ($T > 150^\circ\text{C}$) e/o in presenza di catalizzatori debolmente basici o di faujasiti scambiate con cationi metallici si osserva invece la formazione irreversibile del corrispondente prodotto di metilazione.

Abbiamo quindi sviluppato una serie di reazioni di valorizzazione/funzionalizzazione di *platform chemicals* derivati dalle biomasse con DMC, come riassunto graficamente in Fig. 4. Variando opportunamente le condizioni di reazione (T , catalizzatore, condizioni *batch* o *continuous flow*), diversi alcoli di origine rinnovabile (ad es. glicerolo, derivati commerciali del glicerolo come solketal e glicerolo formale, alcool furfurilico, alcool tetraidrofurfurilico, composti modello della lignina) sono stati trasformati selettivamente nei corrispondenti eteri metilici e/o derivati carbossimetilati [12-15]. Il DMC è stato anche impiegato per la funzionalizzazione diretta di biopolimeri: in particolare, è stato possibile trasformare selettivamente in un solo passaggio sintetico il chitosano in *N,N,N*-trimetilchitosano (TMC) [16].

Lignina

Grazie ad un immenso sforzo di ricerca collettiva, ad oggi sono stati sviluppati numerosi processi sostenibili ed efficienti per la valorizzazione delle frazioni

cellulosiche ed emicellulosiche delle biomasse [17]. Purtroppo, però, un approccio olistico allo sfruttamento della biomassa vegetale in processi di bioraffineria non è ancora completo [18]. Senza dubbio l'ostacolo principale alla valorizzazione di materiali lignocellulosici in un'ottica di economia circolare è rappresentato dalla lignina. Presente in quantità significative come residuo di produzione di carta e moderni processi di saccharificazione, al momento viene essenzialmente utilizzata come fonte di calore per sostenere necessità impiantistiche ed applicazioni a basso valore aggiunto. Lo sviluppo di processi di valorizzazione della lignina è pertanto un obiettivo imprescindibile e allo stesso tempo altamente ambizioso e stimolante. La lignina è il più abbondante biopolimero aromatico presente in natura e come tale presenta in principio enormi potenzialità sia per lo sviluppo di commodities e chemicals sia come diretta valorizzazione in materiali innovativi. Nonostante negli ultimi anni la comunità scientifica abbia profuso uno sforzo enorme nella sua valorizzazione, i risultati, in termini di sviluppo

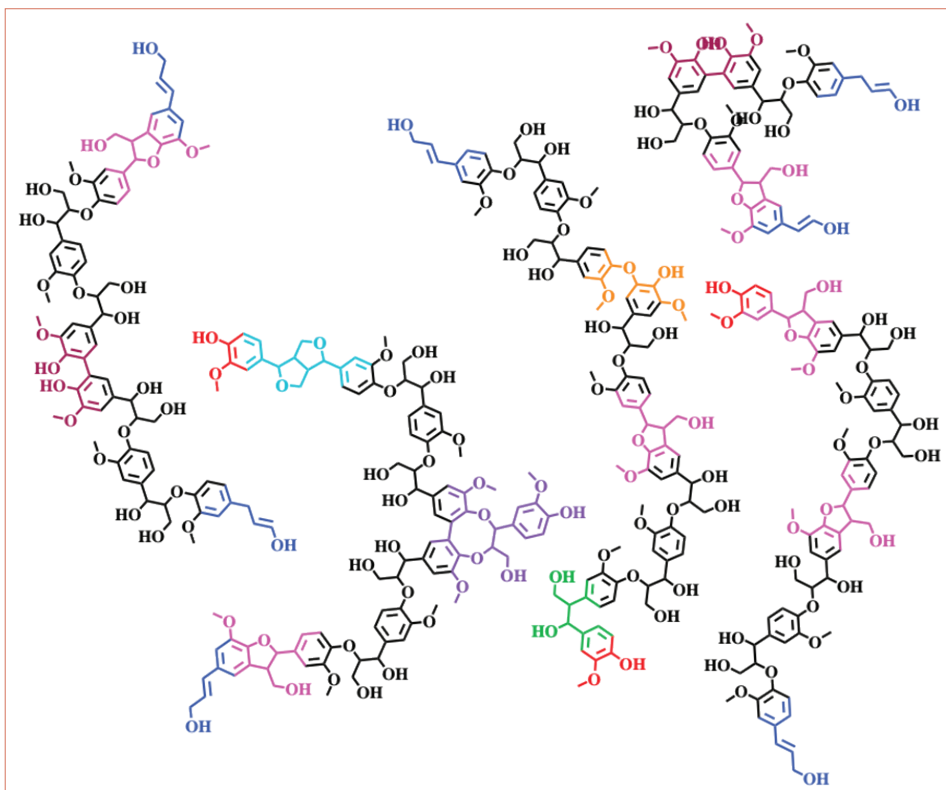


Fig. 5 - Struttura della milled wood lignin. Sono evidenziati in colori differenti i diversi motivi strutturali presenti

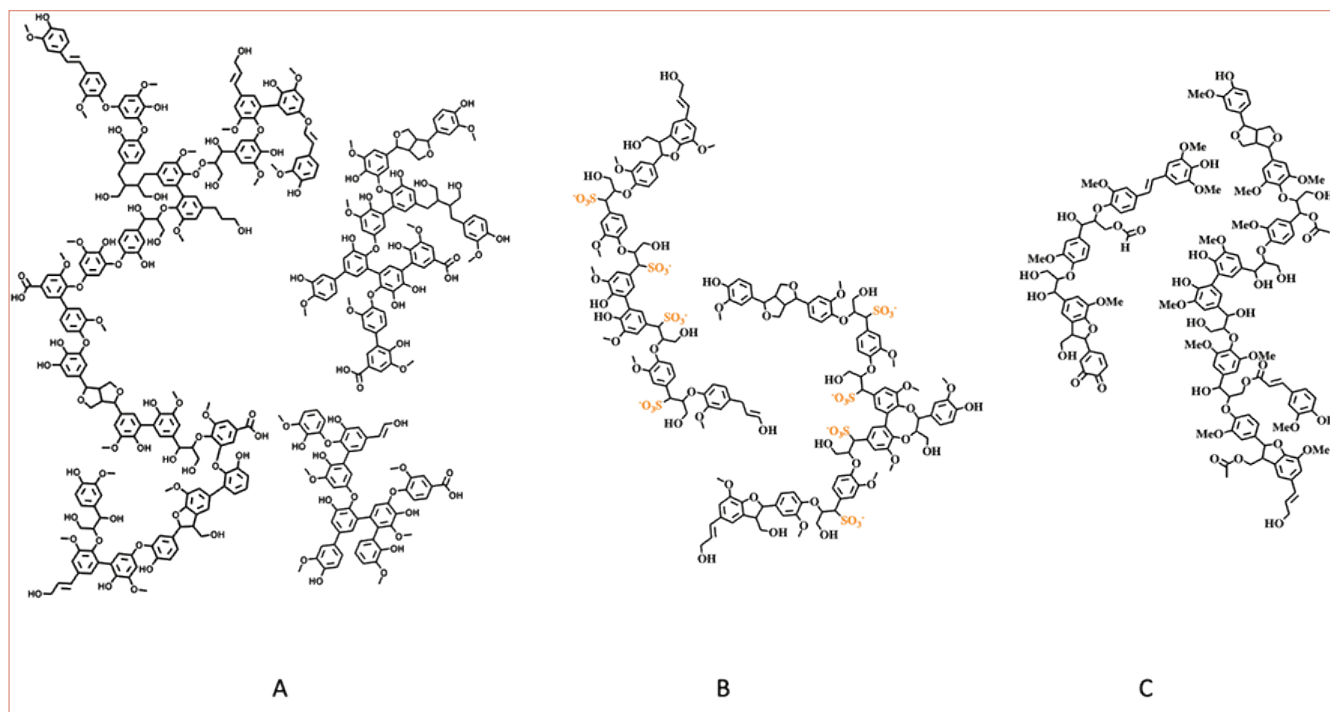


Fig. 6 - Struttura delle principali lignine tecniche. A: Lignina kraft. B: Lignosulfonato. C: Lignina Organosolv

industriali sono tristemente mediocri [18].

Le difficoltà associate alla valorizzazione della lignina sono di duplice natura. La lignina presenta un elevato grado di variabilità derivante dall'origine botanica e dallo stato di maturazione al tempo di raccolta. Questo fa sì che l'abbondanza di diverse unità fondamentali costituenti lo scheletro della lignina sia ampiamente variabile (Fig. 5).

Quando si consideri anche che la lignina non contiene una struttura primaria definita e che i legami intermonomerici - caso unico in tutti i biopolimeri - non sono costanti ma distribuiti in maniera casuale, appare chiaro che essa è un materiale altamente eterogeneo e polifunzionale la cui chimica può essere controllata con estrema difficoltà. Le lignine sono per definizione materiali di scarto provenienti da processi ottimizzati principalmente per l'ottenimento di cellulosa, come ad esempio nell'industria della carta o in processi di bioraffineria per la produzione del bioetanolo. Tali processi ne modificano profondamente la struttura chimica rendendole materiali completamente differenti dai biopolimeri nativi (Fig. 6). Come risultato finale le varie lignine tecniche eventualmente presenti sul mercato presentano elevatissima variabilità, diversità e so-

prattutto una scarsissima riproducibilità. Ciò rende estremamente arduo sviluppare processi industriali di valorizzazione. È necessario quindi essere acutamente consapevoli che non esiste la lignina ma esistono moltissime lignine estremamente diverse tra loro.

Un secondo problema connesso con lo sviluppo di processi di valorizzazione di residui ricchi in lignina consiste nella scarsa conoscenza della struttura dovuta alla sua precipua variabilità. In particolare, ancora oggi studi strutturali su lignine e sviluppo di tecniche analitiche dedicate costituiscono un'area di ricerca estremamente attiva [19, 20]. Solo nel 2011 ad esempio è stato stabilito che la *milled wood lignin* (la lignina isolata con metodiche blande e più simile alla lignina nativa) non è un polimero ma bensì un oligomero e, contrariamente a quanto ritenuto fino ad allora, non è significativamente ramificata [21]. Nel 2017 è stato pubblicato uno studio strutturale sulla lignina kraft che mostra come questa sia formata da due componenti intrinsecamente differenti originate rispettivamente dalla lignina nativa e da prodotti di ripolimerizzazione di frammenti rilasciati in soluzione durante il processo di *pulping* [22]. Diviene evidente quindi come il

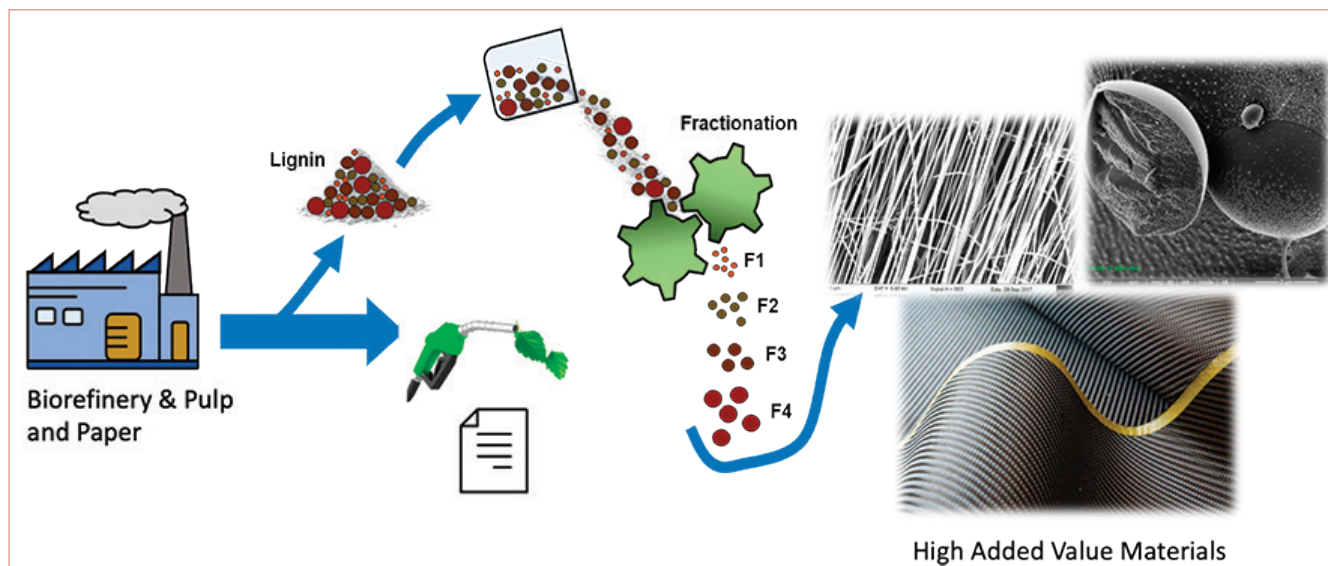


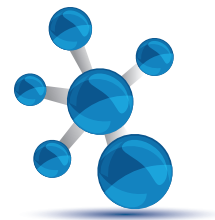
Fig. 7 - Dal frazionamento della lignina a materiali ad elevato valore aggiunto

design e la realizzazione di processi di valorizzazione della lignina possano essere sviluppati nel momento in cui le lignine possano essere frazionate in componenti omogenee in termini di distribuzione di pesi molecolari e struttura. Numerosi studi sono stati focalizzati su processi di frazionamento di lignine basati su precipitazioni frazionate o dissoluzioni sequenziali mediante utilizzo di solventi a differente polarità o soluzioni acquose a diverso pH o mediante filtrazione su membrana [23-26]. Il frazionamento di lignine apre la strada a tutta una serie di potenziali applicazioni che prima erano precluse: ad esempio nel settore di polimeri e resine la disponibilità di frazioni monodisperse permette l'ottenimento di materiali ad alte prestazioni; è ora possibile introdurre frazioni maggiormente compatibili per la sintesi di materiali compositi. Una profonda conoscenza strutturale e, in particolare, della multifunzionalità di frazioni ligniniche permette di intervenire modificando selettivamente caratteristiche di solubilità, idrofobicità, adesione alle superfici, attività antiossidante e di schermo UV, attività antimicrobica e antinfiammatoria per tutta una serie di prodotti e materiali innovativi [27, 28], che siano non solo performanti rispetto ai corrispondenti materiali convenzionali ma anche fundamentalmente biodegradabili e a basso impatto ambientale. Senza dubbio l'ideazione di materiali innovativi a partire da residui di biomasse è responsabilità della

ricerca di base. In questa prospettiva i maggiori traguardi raggiunti nel settore negli ultimi anni possono essere identificati nella realizzazione di materiali micro e nanostrutturati con enormi potenziali nel settore dei materiali strutturali e in microelettronica, cosmetico, nutraceutico e farmaceutico. Nanoparticelle di lignina possono essere utilizzate come vettori per il rilascio controllato di principi attivi nel settore dell'agricoltura e in nanocompositi [29-31]. È stato dimostrato che nanocapsule di lignina possono rilasciare in modo controllato e sinergico principi attivi per trattamenti farmacologici, cosmetici e per la formulazione di cibi funzionali. Nanofibre di lignina preparate mediante elettrospinning, termostabilizzazione e carbonizzazione sono ideali per la produzione di nanofibre al carbonio per impieghi in compositi strutturali e materiali per elettronica (Fig. 7) [32].

Considerazioni finali

Gli esempi qui riassunti rappresentano una piccola finestra sulle potenzialità e le sfide sottese all'utilizzo della biomassa come materia prima chimica. Va sottolineato che lo sviluppo della bioraffineria sconta ancora ad oggi la mancanza di tecnologie versatili per ottenere in maniera efficiente e selettiva prodotti chimici e materiali dalle fonti rinnovabili di carbonio quali la biomassa. Affinché la bioraffineria prenda piede è quindi necessario lo sviluppo



di tecnologie chimiche ed ingegneristiche ad “ampio spettro”, in grado cioè di prendere diversi tipi di biomassa e generare grandi famiglie di materiali e *chemicals* a più alto valore aggiunto, attraverso l’identificazione delle strutture più facilmente ottenibili da un determinato processo di conversione. Viceversa, è poco efficiente cercare di sviluppare un processo che generi forzatamente una sostanza predefinita. Questo *modus operandi*, basato sullo sviluppo delle tecnologie più efficienti per ottenere famiglie di prodotti, è analogo a quello adottato dall’industria petrolchimica, il cui successo si è basato proprio sull’identificazione delle migliori tecnologie per quel tipo di materia prima [8].

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Keijer, V. Bakker, J.C. Sloopweg, *Nat. Chem.*, 2019, **11**, 190.
- [2] C.B. Field, *Science*, 1998, **281**, 237.
- [3] C.L. Williams, R.M. Emerson, J.S. Tumuluru, in *Biomass Vol. Estim. Valorization Energy*, J.S. Tumuluru (Ed.), InTech, 2017.
- [4] U.N.E. Programme, 2009.
- [5] S.V. Vassilev, D. Baxter *et al.*, *Fuel*, 2010, **89**, 913.
- [6] J.J. Bozell, *Clean Soil Air Water*, 2008, **36**, 641.
- [7] G. Fiorani, A. Perosa, M. Selva, *Green Chem.*, 2018, **20**, 288.
- [8] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, **12**, 539.
- [9] M. Selva, M. Gottardo, A. Perosa, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, **1**, 180.
- [10] A. Bellè, T. Tabanelli *et al.*, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 3343.
- [11] M. Selva, A. Perosa *et al.*, *Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 6471.
- [12] J.N.G. Stanley, M. Selva *et al.*, *Green Chem.*, 2013, **15**, 3195.
- [13] S. Guidi, R. Calmanti *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6144.
- [14] L. Cattelan, A. Perosa *et al.*, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1571.
- [15] L. Cattelan, G. Fiorani *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 9488.
- [16] E.B. Hemming, A.F. Masters *et al.*, *Molecules*, 2019, **24**, 3986.
- [17] Biorefineries: An Introduction, M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (Eds.), De Gruyter, Berlin, München, Boston, 2015.
- [18] D.S. Argyropoulos, C. Crestini, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5089.
- [19] X. Meng, C. Crestini *et al.*, *Nat. Protoc.*, 2019, **14**, 2627.
- [20] M. Sette, R. Wechselberger, C. Crestini, *Chem. - Eur. J.*, 2011, **17**, 9529.
- [21] C. Crestini, F. Melone *et al.*, *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 3928.
- [22] C. Crestini, H. Lange *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4104.
- [23] C. Cui, R. Sun, D.S. Argyropoulos, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 959.
- [24] A. Duval, F. Vilaplana *et al.*, *Holzforschung*, 2016, **70**, 11.
- [25] O. Sevastyanova, M. Helander *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 40799.
- [26] H. Lange, P. Schiffels *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5136.
- [27] A.D.M. Brooker, M. Vaccaro *et al.*, *Consumer goods products comprising lignin oligomer*, 2016, EP 3108938 A1.
- [28] A.D.M. Brooker, M. Vaccaro *et al.*, *Goods Product Comprising Carboxylated Lignin Oligomer*, 2016, EP3108871 A1.
- [29] E.D. Bartzoka, H. Lange *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5194.
- [30] M. Tortora, F. Cavalieri *et al.*, *Biomacromolecules*, 2014, **15**, 1634.
- [31] M.H. Sipponen, H. Lange *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 9342.
- [32] M. Kumar, M. Hietala, K. Oksman, *Front. Mater.*, 2019, **6**, 62.

From Lignocellulose to Renewable Chemicals and Materials: Enabling Technologies for the Circular Economy

This article illustrates the context, significance, challenges and objectives underlying the development and implementation of new chemical technologies for the conversion of lignocellulose (non-food or waste) into chemicals and materials; it also provides an outlook on the sources, potential products and main issues to be addressed.