



DAI RESIDUI AI BIOMATERIALI

La valorizzazione degli scarti come materie prime seconde per la produzione di nuovi materiali è parte della complessa architettura necessaria per la costruzione di un efficace modello di economia circolare. Mettere chimica, biochimica e tecnologie sostenibili al servizio di questa strategia, permette di trovare soluzioni innovative per migliorare l'impatto di filiere produttive e di consumo.

La bioeconomia rappresenta un paradigma economico rivoluzionario ed è il risultato di una complessa interazione di fattori che ne regolano crescita e sviluppo [1]. Da un lato i problemi ambientali, la diminuzione di materie prime fossili e le restrizioni legislative impongono la necessità di un cambiamento; dall'altro gli avanzamenti tecnologici, così come i nuovi andamenti di mercato e le richieste dei consumatori, stimolano la ricerca verso soluzioni innovative e sostenibili.

L'uso di residui e scarti di filiera per la preparazione di materiali e prodotti per l'industria può diventare un importante tassello in uno scenario così complesso. Esiste una vasta gamma di residui di lavorazioni agro-industriali che mettono a disposizione potenziali materie prime seconde da trasformare per via chimica, biochimica o meccanica, consentendo così l'ottimizzazione delle singole filiere e facilitando sistemi virtuosi di simbiosi industriale.

L'Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "G. Natta" (SCITEC) è uno degli 88 istituti di ricerca del CNR ed afferisce al Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecnologie dei Materiali con attività multidisciplinari nei settori delle Scienze della Vita, della Chimica Verde, della Chimica per l'Energia e della Chimica Applicata ai Beni Culturali. Le competenze sviluppate nell'ambito delle trasformazioni a livello molecolare e macromolecolare, così come l'esperienza nel settore dei materiali e della caratterizzazione, hanno favorito la cooperazione di un nutrito gruppo di ricercatori intorno ai temi della valorizzazione degli scarti, al fine di mettere la propria esperienza a sistema all'interno di un gruppo di lavoro mirato alla Chimica Sostenibile [2, 3]. Di seguito intendiamo descrivere solo alcune delle soluzioni che i ricercatori di SCITEC studiano nell'ambito

della valorizzazione di scarti e residui di filiera per l'ottenimento di prodotti, intermedi o materiali.

Materiali lignocellulosici derivanti da diverse biomasse sono stati utilizzati sia tal quali che come matrici di partenza per la produzione di molecole piattaforma. Nel primo caso residui di diversa origine sono stati sfruttati come rinforzanti o *filler* di materiali polimerici attraverso processi di *melt-blending* e *compression molding* a dare biocompositi. È il caso dell'uso di lignina o di fibre di lana come *filler* di polimeri tradizionali [4, 5], o ancora di fibre di canapa e lignina per compositi con biopolimeri [6-8].

Le competenze maturate nell'uso del processo or-



Fig. 1 - I residui di filiera come materie prime seconde

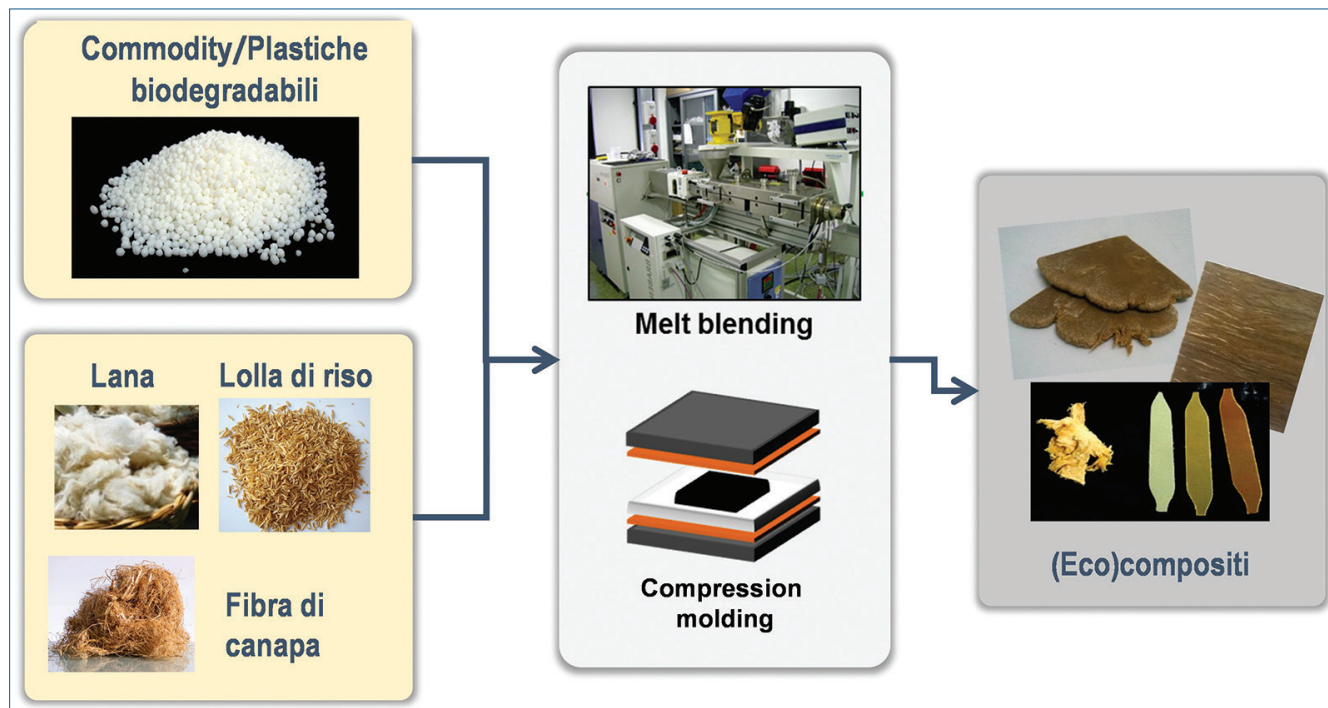


Fig. 2 - Compositi con biomasse di scarto

ganosolv hanno invece consentito di ottimizzare le procedure di decostruzione di *biomasse lignocellulosiche* di origine diversa partendo dall'esperienza maturata con il canapulo residuo di stigliatura della canapa [9]. Le consolidate conoscenze nelle biotrasformazioni hanno permesso di valorizzare le frazioni cellulosica ed emicellulosica provenienti dal processo *organosolv*, seguito da una idrolisi enzimatica ottimizzata per massimizzare la resa in zuccheri fermentabili. La fermentazione non sterile mediante *Bacillus coagulans* degli zuccheri C5 e C6 ottenuti consente di ottenere acido lattico in alta resa (0,90 e 0,84 g/g) ed elevato eccesso enantiomerico (>99%) [10]. La valorizzazione dei *carboidrati* viene studiata anche attraverso processi chimici catalitici promossi da sistemi supportati a base di metalli non nobili, quali ad esempio il rame. Un esempio in questo senso riguarda la valorizzazione del lattosio, disaccaride costituito da glucosio e galattosio ottenuto per cristallizzazione dal permeato del siero di latte. Quest'ultimo è uno dei più abbondanti residui delle filiere alimentari ed ha un potere inquinante tale da renderlo difficile da conferire nei sistemi municipali e nella rete idrica. Esso ha, infatti, un COD (Chemical Oxygen Demand) di 60-80 g L⁻¹ ed un BOD (Biochemical Oxygen Demand) di 30-50 g L⁻¹, vale

a dire due ordini di grandezza superiore ad un tipico effluente di scarico. Un processo in unico stadio di idrolisi e idrogenazione promosso da un sistema di Cu/SiO₂ consente di ottenere dal lattosio una miscela dei due zuccheri ridotti corrispondenti, sorbitolo e galattitolo [11]. Un processo analogo è stato messo a punto anche per la trasformazione del maltosio, disaccaride costituito da due unità di glucosio e ottenibile per fermentazione dell'amido proveniente da scarti alimentari o di filiera cerealicola. La produzione di zuccheri ridotti è una strada di grande interesse a livello industriale sia nel campo alimentare, che in quello dei polimeri. Il caso del sorbitolo in questo senso è emblematico, essendo il precursore dell'isosorbide, utilizzato come monomero per diversi materiali già presenti sul mercato. Grande attenzione viene rivolta all'uso di *oli e grassi* come materie prime di partenza. Essi possono essere sia di origine animale, come nel caso degli scarti di macelleria o dell'industria ittica, che di origine vegetale. In quest'ultimo caso le possibilità sono numerose e variano dall'olio derivante dal processo di raffinazione per l'ottenimento del prodotto alimentare, a quello presente in semi o matrici di scarto di filiere agro-industriali (olio di vinacciolo, olio di pula di riso, olio di semi di pomodoro, grassi animali...), oli

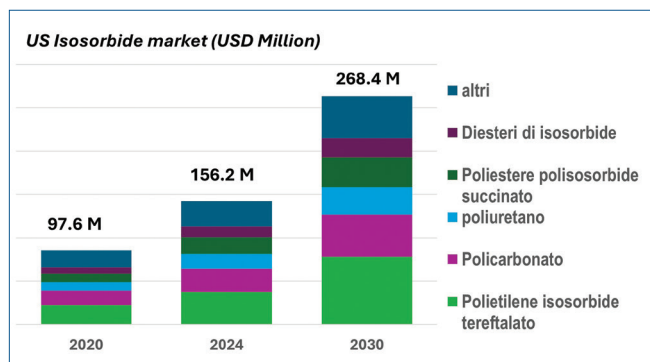


Fig. 3 - Mercato USA di isosorbide (adattato da www.grandviewresearch.com)

non alimentari (olio di ricino) e oli post-consumo (oli o grassi di frittura). Dal punto di vista chimico rappresentano una risorsa multiforme grazie al complesso scheletro carbonioso e alle funzionalità presenti sulle catene degli acidi grassi. Nell'ambito della ricerca svolta presso SCITEC sono stati sviluppati prodotti di interesse per l'industria dei lubrificanti, dei tensioattivi e dei materiali termoindurenti e termoplastici. Nel settore dei lubrificanti la scelta di un catalizzatore solido con caratteristiche specifiche di acidità di Lewis e resistenza all'acqua, consente di ottenere con rese superiori ai sistemi omogeni utilizzati tradizionalmente triesteri di acidi grassi di largo utilizzo sia nel campo cosmetico che nel campo idraulico [12]. I processi di esterificazione promossi da catalizzatori solidi acidi sono alla base anche della preparazione di antiossidanti lipofilizzati [13] e di surfattanti completamente *biobased* preparati da carboidrati e acidi grassi. Anche le strategie biochimiche consentono di valorizzare le matrici lipidiche, come nel caso dell'idratazione degli acidi grassi insaturi, reazione di grande rilevanza per la preparazione di composti di interesse industriale. Gli acidi grassi recanti un gruppo ossidrilico vengono, infatti, largamente usati come materiali di partenza per biopolimeri, lubrificanti, emulsificanti e ingredienti cosmetici e per l'industria delle fragranze [14]. Ancorché presenti in natura, pochi di questi composti sono disponibili in quantità tali da renderli appetibili per usi industriali; la loro preparazione a partire dagli acidi grassi insaturi molto più accessibili è pertanto un importante *step* nella valorizzazione di oli e grassi.

In seno all'Istituto è stata messa a punto una procedura per la sintesi stereoselettiva dell'acido (R)-10-idrossistearico in scala multigrammo a partire

da acido oleico utilizzando una idratasi ricombinante coadiuvata da un cofattore generato *in situ* [15].

L'ottimizzazione dei processi di fermentazione è alla base anche della valorizzazione delle trebbie di birra, sottoprodotto della produzione di questa bevanda che è attualmente la più consumata tra quelle alcoliche, con una produzione nel 2022 in Europa di 34 miliardi di litri e conseguente produzione di circa 6,8 milioni di tonnellate di trebbie. Gli studi condotti presso SCITEC hanno portato alla valorizzazione di questi scarti per la produzione microbica di acidi grassi ramificati e acidi grassi polinsaturi, che rappresentano due classi di composti lipidici ad alto valore aggiunto [16].

Nel campo dei materiali è stata preparata una serie di resine a partire da oli vegetali di diversa composizione in termini di insaturazione. I trigliceridi di partenza, trasformati nei loro derivati acrilici, in miscela con diluenti reattivi terpenici utilizzati come comonomeri oppure tal quali, consentono di ottenere materiali termoindurenti altamente reticolati e con ottime proprietà meccaniche e termiche [17]. Le resine ottenute hanno un contenuto di carbonio di origine *bio* superiore all'80% e non prevedono l'uso dei diluenti fossili organici, quali stirene e divinilbenzene normalmente utilizzati, evitando così sostanze organiche tossiche e volatili. Questo protocollo si è

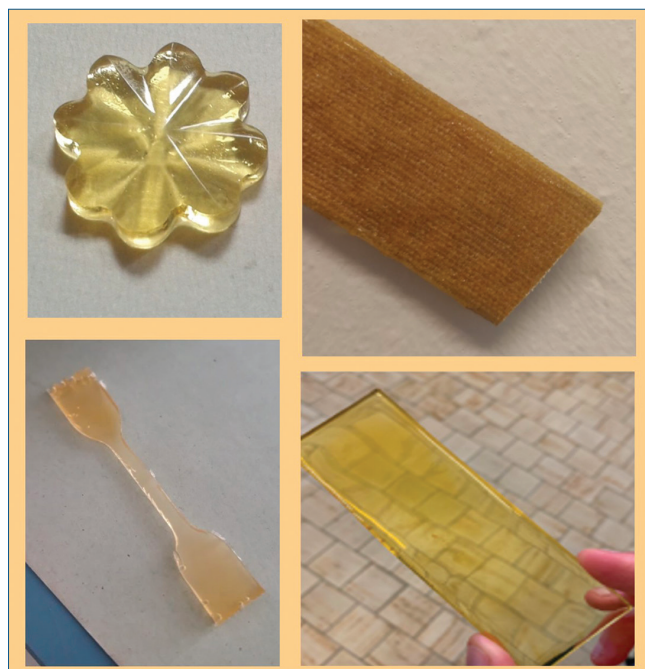


Fig. 4 - Resine termoindurenti da oli vegetali



dimostrato affidabile anche partendo da oli di frittura [18] e nella preparazione di compositi con fibre vegetali quali quelle di canapa.

Nell'ambito dei materiali termoplastici, sono state sviluppate competenze nella preparazione di poliesteri a partire da α,ω -dieni ottenuti da acido oleico e dioli. La procedura studiata consente di ottenere materiali polietilene *like* ad elevato peso molecolare. Interessanti poliesteri sono stati ricavati anche a partire da altri monomeri di origine naturale quali i terpeni, e, in particolare, il limonene ossido, che, per reazione con anidride ftalica, fornisce materiali con elevata temperatura di transizione vetrosa e pesi molecolari fino a 15.000 g/mol.

Anche l'uso di scarti industriali può diventare una risorsa nel campo dei materiali. Lo zolfo proveniente dai processi di desolforazione del greggio viene prodotto in quantità intorno a 70 milioni di tonnellate annue e, sebbene una buona parte venga impiegata per la produzione di acido solforico, pneumatici e fertilizzanti, larghi volumi restano eccedentari e privi di impieghi remunerativi [19, 20]. Una strategia per l'impiego dello zolfo sottoprodotto dalle raffinerie è il suo utilizzo nella preparazione di polimeri attraverso il processo di vulcanizzazione inversa. I polimeri ad elevato contenuto di zolfo (superiore al 50%) possiedono, infatti, interessanti proprietà ottiche, elettriche ed antibatteriche e vedono applicazioni nel settore delle batterie, dei dispositivi ottici e della cattura di metalli. All'interno di SCITEC l'esperienza in questa direzione ha portato alla preparazione di una gamma di materiali che presentano proprietà fisiche e meccaniche diverse a seconda del diene utilizzato come comonomero. In particolare, l'uso di un acceleratore a base di zinco consente di preparare poli(S-dipentene) con contenuto di zolfo superiore al 50% utilizzando nella fase di post-polimerizzazione come *crosslinkers* dieni *biobased* quali olio di aglio, diallil disolfuro e mircene. I materiali ottenuti hanno una ottima persistenza di forma e sono in grado di rimuovere ioni ferro da soluzioni acquose [21].

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.S. Wagh, S. Sowjanya *et al.*, *Process Safety & Environ. Protection*, 2024, 183, 708.
- [2] <https://www.scitec.cnr.it/ricerca-it/chimica-verde>
- [3] E. Overturf, N. Ravasio *et al.*, *Bioresource*

- Technol. Reports*, 2020, **11**, 100427.
- [4] M. Canetti, F. Bertini, *Comp. Sci. Technol.*, 2007, **67**, 3151.
- [5] L. Conzatti, F. Giunco *et al.*, *Comp: Part A*, 2014, **61**, 51.
- [6] L. Conzatti, E. Brunengo *et al.*, *Polymer*, 2018, **146**, 396.
- [7] E. Brunengo, L. Conzatti *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2019, **54**(23),14367.
- [8] F. Bertini, M. Canetti *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, 971979.
- [9] S. Gandolfi, G. Ottolina *et al.*, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1991.
- [10] S. Gandolfi, L. Pistone *et al.*, *Bioresource Technol.*, 2015, **191**, 59.
- [11] F. Zaccheria, M. Mariani *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 1904.
- [12] F. Zaccheria, M. Mariani *et al.*, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2016, **181**, 581.
- [13] V. Pappalardo, N. Ravasio *et al.*, *Antioxidants*, 2023, **12**, 218.
- [14] W. Lu, J.E. Ness *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15451.
- [15] S. Serra, D. De Simeis *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11**(9), 1051.
- [16] S. Serra, P. D'Arrigo *et al.*, *Fermentation*, 2023, **9**, 1008.
- [17] F. Bertini, A. Vignali *et al.*, *Polymers*, 2022, **14**, 4185.
- [18] B. Palucci, A. Vignali *et al.*, *Macromol. Symp.* 2024, in stampa.
- [19] M.J.H. Worthington, R.L. Kucera, J.M. Chalker, *Green Chem.*, 2017, **19**, 2748.
- [20] S. Silvano, C. Francesca Carrozza *et al.*, *Macromolecules* 2020, **53** (20), 8837.
- [21] S. Silvano, I. Tritto *et al.*, *Polymer Chem*, 2022, **13**, 2782.

From Residues to Biomaterials

The upcycling of residues as secondary raw sources to produce new materials is part of the complex architecture necessary to build an efficient circular economic model. To put chemistry, biochemistry, and sustainable technologies to the service of this strategy, allows one to find innovative solutions to improve both productive and consumers chains.