



Ferruccio Trifirò

ABBASSARE IL COSTO DI UNA CHIMICA DA BIOMASSE. CONSIGLI DALL'ASIA E DALL'OCEANIA

Sono riportati alcuni lavori sull'utilizzo di biomasse come materie prime per la chimica presentati al recente congresso sulla chimica verde tenutosi a Melbourne. In Paesi come la Cina ed il Giappone, contrari ad un immediato controllo dei gas serra, è molta attiva, invece, la ricerca per rendere competitivi rispetto alle materie prime fossili i prodotti ottenuti dalle biomasse, come molecole piattaforma, biocombustibili e bioplastiche.

S'è tenuto a Melbourne nei primi giorni di dicembre scorso il Convegno di Green Chemistry dell'Asia e dell'Oceania [1], proprio negli stessi giorni in cui si è tenuta la Conferenza sui cambiamenti climatici organizzata dalle Nazioni Unite a Durban. Al convegno di chimica verde e sostenibile erano presenti numerosi ricercatori cinesi, giapponesi e indiani, proprio di alcuni di quei Paesi che si sono opposti a proporre una legislazione mondiale che imponga subito la riduzione delle emissioni di gas serra. Al convegno erano programmate le conferenze plenarie del giapponese Akira Suzuki, premio Nobel per la chimica del 2010, che, con le sintesi che hanno preso il suo nome, ha messo a punto diverse reazioni a basso impatto ambientale di formazione di legami carbonio-carbonio, e dell'americano Paul Anastas, riconosciuto come "il padre della Green Chemistry" e consigliere scientifico dell'EPA degli Stati Uniti d'America.

In questa nota saranno riportati solo alcuni lavori sull'utilizzo di biomasse come materie prime, quelli in cui era specificato che la ricerca aveva come obiettivo di creare una chimica con minori emissioni di gas serra per frenare i cambiamenti climatici, prepararsi in anticipo alla fine dei combustibili fossili, dove la strategia specifica era l'utilizzo di biomasse che non sono adatte per l'alimentazione umana ed animale e cercare di abbassare il costo di produzione dei diversi

prodotti chimici per renderli competitivi a quelli da combustibili fossili. Quindi, anche in quei Paesi che non hanno voluto immediate imposizioni sulle emissioni di gas serra, la ricerca nel trovare processi chimici a bassa emissione di CO₂ è molto viva e significativa. I cambiamenti climatici sono per tutti una realtà, anche per il principio di precauzione, e quindi l'esigenza di sostituire prodotti chimici basati sul petrolio con alternativi basati su biomasse è motivata dal punto di vista sociale e ambientale. Oramai questa è una strategia di ricerca seguita in tutto il mondo, ma l'applicazione industriale è accettata solo se i costi di produzione sono comparabili o minori a quelli a partire dai combustibili fossili.

Occorre rendersi conto che l'attuale crisi economica non permette di cambiare immediatamente l'attuale struttura economica, e che quindi il processo di cambiamento avverrà a stadi con tecnologie ponte: questa è la strategia seguita dai Paesi che non vogliono distruggere completamente la loro economia, ma questi Paesi hanno anche la piena fiducia che gli sforzi di ricerca riusciranno a fare diventare i prodotti chimici da biomasse competitivi con quelli che utilizziamo attualmente da materie prime fossili.

Mentre per l'energia elettrica nel futuro ci sono diverse alternative, per la chimica del carbonio, quando i combustibili fossili finiranno, non ci sono che le biomasse.



Akira Suzuki



Paul Anastas

Molecole piattaforma a più basso costo

Le molecole piattaforma, punto di partenza per prodotti della chimica di base, della chimica fine e di carburanti sono ottenute per trasformazioni biotecnologiche e/o chimiche di biomasse diverse, essenzialmente carboidrati ed oli [2]. Molta ricerca è ancora necessaria per abbassare il costo di produzione di queste molecole e della loro trasformazione in prodotti uguali a quelli ottenuti dai combustibili fossili o prodotti diversi, ma con nuove e migliori proprietà. È ben noto che il 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) si può produrre in alte rese a partire da fruttosio in soluzione acquosa, ma non da glucosio, che forma in acqua derivati stabili, e da cellulosa che invece è poco solubile e all'impossibilità di utilizzare solventi organici per motivi ambientali.

M. Watanabe *et al.* (Tohoku University, Sendai, Giappone) [1, 3] hanno studiato la trasformazione di zuccheri semplici o polimerici in presenza di liquidi ionici come solventi operando in condizioni blande. In particolare, risultati interessanti sono stati ottenuti nella trasformazione a 5-HMF della cellulosa, materia prima recalcitrante ed eterogenea, realizzando la sintesi in due stadi. Nel primo stadio è stato utilizzato come liquido ionico 1-etil-3-metilimidazolo e come catalizzatore resine cationiche che presentavano una forte acidità, raggiungendo una conversione totale della cellulosa ed una resa in glucosio del 80%, però con l'accortezza di aggiungere l'acqua a stadi in piccole quantità. Nel secondo stadio, dopo l'eliminazione della resina acida, è stato aggiunto CrCl_3 che funziona da catalizzatore per l'isomerizzazione a fruttosio e la sua deidratazione a 5-HMF con rese del 73%.

R. Otomo *et al.* (Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama, Giappone) [1, 4] hanno studiato la deidratazione dello xilosio a furfurale con catalizzatori eterogenei, tecnologia alternativa a minor impatto ambientale di quella convenzionale che utilizza acidi minerali, come acido solforico. Gli autori hanno studiato nel corso degli anni diversi catalizzatori eterogenei ed ultimamente anche zeoliti beta che hanno dato i migliori risultati. Le proprietà ottimali di questa zeolite nella sin-

tesi del furfurale sono dovute alla contemporanea presenza di centri acidi di Brønsted e di centri acidi di Lewis, questi ultimi generati per trattamento della zeolite con vapore ad alta temperatura (Fig. 1).

I.T. Horvath *et al.* (City University, Kowloon, Hong Kong) [1, 5] hanno messo a punto un processo per la produzione di γ -valerolattone (GVL), una nuova molecola piattaforma che può essere utilizzata come combustibile, intermedio per chimica fine, additivo alimentare e solvente verde. La sintesi a partire da fruttosio è stata realizzata in tre stadi: la trasformazione dello zucchero per deidratazione a 5-idrossimetilfurfurale, la deidratazione di quest'ultimo ad acido levulinico e acido formico e la idrogenazione con complessi del Ru dell'acido levulinico a GVL, dopo separazione dell'acido formico, riciclando infine una parte del GVL al primo stadio per utilizzarlo come solvente verde. Q. Guo *et al.* (University of Science and Technology, Hefei, Cina) [1, 6] hanno migliorato il processo sviluppato da Horvath di produzione di GVL da cellulosa, utilizzando come idrogenante direttamente l'acido formico formato nella reazione di deidratazione del 5-HMF, evitando così lo stadio costoso della sua separazione e di addizione di idrogeno esterno. Il catalizzatore studiato è sempre a base di Ru, che viene utilizzato in presenza di una base come piridina o trietilammina per aumentare le rese in GVL che sono state del 96%.

Gassificazione di biomasse

La gassificazione di biomasse a gas di sintesi offre la possibilità di ottenere diversi prodotti come paraffine, via reazione reazione Fischer-Tropsch, o olefine via metanolo. T. Tatsumi *et al.* (Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama, Giappone) [1, 7] hanno ottimizzato la sintesi di zeoliti per utilizzarle come catalizzatori per l'ottenimento di propilene in elevate selettività a partire da metanolo, in alternativa allo steam-cracking di frazioni di petrolio che producono, invece, maggiori rese in etilene. Gli autori hanno raggiunto le più elevate selettività e rese in propilene con catalizzatori a base di galiozeoliti con struttura chabazitica ed hanno dimostrato che il meccanismo di formazione del propilene è attraverso la reazione fra gruppi metossi e legati alla zeolite ed etilene (Fig. 2).

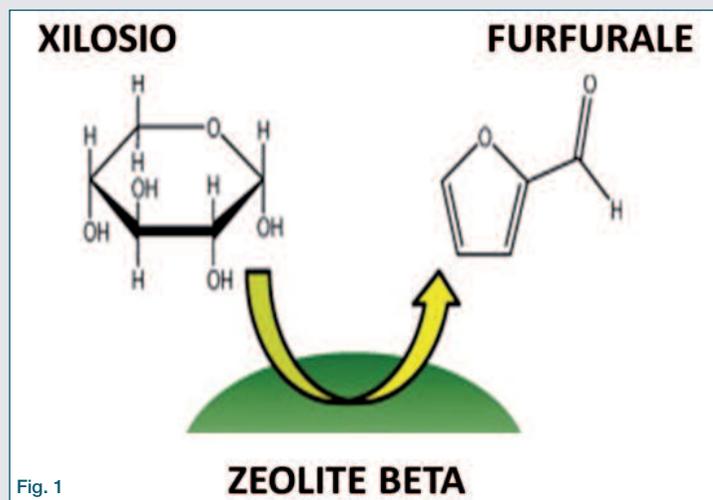
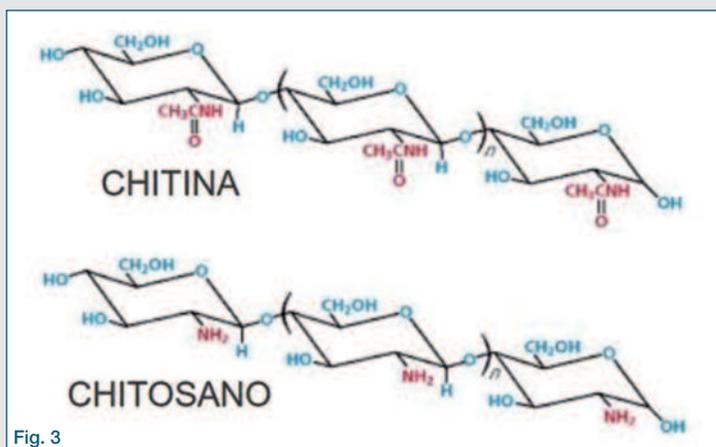
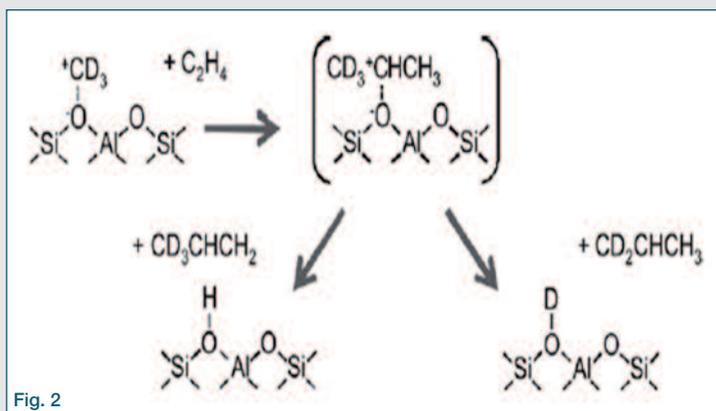


Fig. 1

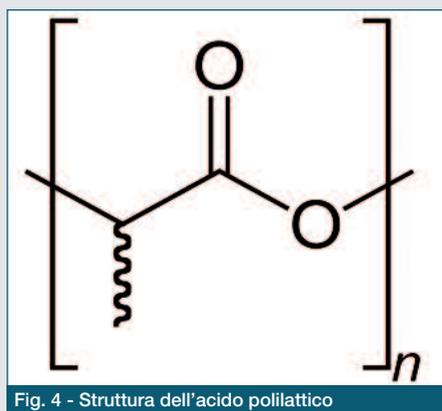


Produzione di polimeri con alte prestazioni

Biopolimeri a base di chitosano (Fig. 3), derivato dalla cellulosa, hanno l'inconveniente di presentare bassa resistenza meccanica e questo ne limita il loro utilizzo. L. Yan *et al.* (University of Science and Technology, Hefei, Cina) [1, 8] hanno studiato miscele di chitosano ed ossido di grafene, derivato della grafite, in soluzione acquosa di acido acetico come solvente per preparare film polimerici. Questi polimeri compositi hanno maggiore resistenza meccanica, stabilità termica e resistenza all'acqua rispetto al puro chitosano, soprattutto allo stato bagnato. Una miscela 5/1 di chitosano/grafene ha una resistenza alla trazione superiore di 1,7 rispetto al puro chitosano allo stato secco e 3 allo stato bagnato. Questi nuovi compositi possono essere utilizzati come biomateriali e come materiali per imballaggi. H. Uyama *et al.* (School of Engineering Osaka University, Giappone) [1, 9] hanno studiato polimeri di acido polilattico ramificati utilizzando olio di ricino come iniziatore. Gli autori hanno sviluppato un processo di condensazione dell'acido lattico per fermentazione (Fig. 4).

Nuovi processi per la produzione di biocombustibili

I biocombustibili attuali sono il biodiesel ottenuto dalla transesterificazione con metanolo degli oli e dei grassi o dalla loro idrogenazione e la produzione di bioetanolo ottenuto per fermentazione di sostanze zuccherine e della cellulosa. Z. Xiu *et al.* (University of Tech-



nology Dalian, Cina) [1, 10] hanno proposto un processo per la coproduzione di biodiesel e 1,3-propandiolo, integrando lo stadio di transesterificazione con la lipasi con quello di trasformazione della glicerina. La glicerina prodotta nella transesterificazione passa attraverso un reattore a membrana dove viene convertita direttamente dall'enzima *K. pneumoniae lebsiella*. Il processo ha il vantaggio di evitare l'inibizione della lipasi da parte della glicerina, riducendo i costi di produzione e aumentando la produttività in biodiesel e 1,3-propandiolo. Inoltre essendo l'1,3-propandiolo difficile da separare dal brodo di fermentazione gli autori hanno messo a punto un sistema acquoso a due fasi costituito da etanolo (43%) e una soluzione saturata di ammonio solfato per estrarre 1,3-propandiolo con un recupero del 93%. M. Aizawa *et al.* (Business & Product Development Headquarters, Hitachi Zosen Corporation, Osaka, Japan) [1, 11] hanno sviluppato un sistema a membrane a base di zeoliti per la deidratazione dell'etanolo e la purificazione dei solventi (Fig. 5). Le membrane sono a base di zeoliti del tipo NaA e NaY con dimensione di 16 mm di spessore e lunghezza 1150 mm. La membrana è costituita da un supporto di allumina ricoperta da un film di zeolite. Queste membrane sono state utilizzate per la separazione di miscela acqua ed etanolo in un primo impianto commerciale di bioetanolo da 50.000 l/d andato in marcia nel 2009 in Giappone, raggiungendo una concentrazione finale di bioetanolo del 99,90-99,96 vol.%. L'ottimizzazione di un processo di produzione di bioetanolo da cellulosa derivante da rifiuti di carta è stato realizzato da A. Geng *et al.* (School of Life Sciences and Chemical Technology, Ngee Ann Polytechnic, Singapore) [1, 12] studiando sia il pretrattamento della carta che l'idrolisi enzimatica e la fermentazione finale a etanolo.



Il pretrattamento è stato realizzato con tensioattivi ionici, quello che ha dato più alte rese in zuccheri è risultato il dodecilbenzene solfonato.

L'idrolisi è stata realizzata con enzimi di cellulasi commerciali utilizzati in presenza di un tensioattivo non ionico a base di polisorbato (Tween 80) e la fermentazione è stata realizzata con una coppia di due enzimi *Saccharomyces cerevisiae* e *Pichia stipitis*.

Tecniche di estrazione più efficienti

I polifenoli ottenuti per estrazione da piante sono composti molto utili nel settore farmaceutico, ma c'è il problema che le tecniche convenzionali di estrazione sono poco efficienti. Per esempio la curcumina che appartiene alla famiglia dei polifenoli è disponibile solo in piccole quantità per le difficoltà di estrazione con i solventi convenzionali come acetone o etanolo o con microonde anche se si opera a 60 °C e con un elevato rapporto solvente biomassa solida.

Queste tecniche di estrazione hanno non solo bassa efficienza, ma elevati costi energetici e ambientali a seguito della formazione di elevate quantità di rifiuti derivati dai solventi utilizzati. Ranganathan *et al.* (Monash University, Clayton, VIC, Australia) [1, 13] hanno utilizzato come solventi di estrazione dei liquidi ionici a base di CO₂ e dialchilammina (dialchilcarbammati) in un rapporto 1/2 che hanno il vantaggio di essere distillati a 45 °C o a più bassa temperatura operando sotto vuoto e dove alla fine del processo si riforma CO₂ e dialchilammina. Un esempio è l'estrazione della curcumina a temperatura ambiente con *N,N*-diachilammonio *N',N'*-dialchilcarbammato come solvente. Questo solvente ambientalmente più accettabile permette un'estrazione con più alta efficienza e a minore costi (Fig. 6).

Miglioramento dei prodotti della pirolisi

La pirolisi è il trattamento termico di qualsiasi tipo di biomassa operando a temperatura fra 350 e 600 °C in assenza di ossigeno ed a bassi tempi di contatto per ottenere un liquido (il bio-olio), un solido carbonioso ed un gas combustibile. Il bio-olio è il componente principale ed ha l'inconveniente di non poter essere conservato a lungo, di essere instabile, corrosivo e contenere elevate quantità di ossigenati ed acqua. È, quindi, necessario sottoporlo a trattamenti chimici migliorativi, in gran parte successivi alla pirolisi.

Gli attuali trattamenti di miglioramento del bio-olio sono difficili per problemi legati alla sua instabilità e alla disattivazione dei catalizzatori utilizzati a valle. Due contributi hanno riportato la messa a punto di tecnologie di preparazione del bio-olio prima di trattamenti successivi di miglioramento. Y. Zhang *et al.* (University of Science and Technology of China, Hefei, Cina) [1, 14] hanno proposto di separare il bio-olio appena ottenuto dalla pirolisi in diverse frazioni e sottoporlo successivamente a reazioni migliorative. È stato proposto infatti di distillare il bio-olio separandolo in tre frazioni: la prima che distilla sotto 120 °C, la seconda che distilla sotto vuoto sempre a 120 °C e la terza che è il residuo di distillazione. La prima frazione contiene circa l'8% di acido acetico e il 75% di acqua, la seconda frazione consiste di composti fenolici, circa 25% di acqua ed il residuo consiste di prodotti di pirolisi della lignina. La seconda frazione, che contiene fenoli e suoi derivati come 2-metossifenolo e altri, è stata idrogenata con catalizzatori a base di Ru supportato su materiale microporoso a base di silice e convertita ad alcoli C3-C10 utilizzabili come additivi per carburanti o combustibili ad alto potere calorifico. C.-Z. Li *et al.* (Curtin University of Technology Perth, Australia) [1, 15] hanno proposto, invece, di stabilizzare i prodotti ossigenati presenti nell'olio ottenuto per pirolisi di biomasse facendoli reagire con metanolo in presenza di catalizzatori acidi. Gli autori hanno prodotto il bio-olio da sostanze lignocellulosiche portandole a dimensioni di 100-600 μm e pirolizzandole in reattore a letto fluido a bassi tempi di contatto e con temperatura vicino ai 500 °C. Successivamente hanno esterificato gli acidi ed acetilato le aldeidi con metanolo per rendere l'olio più volatile e più stabile, evitando di formare sostanze carboniose nei trattamenti successivi.

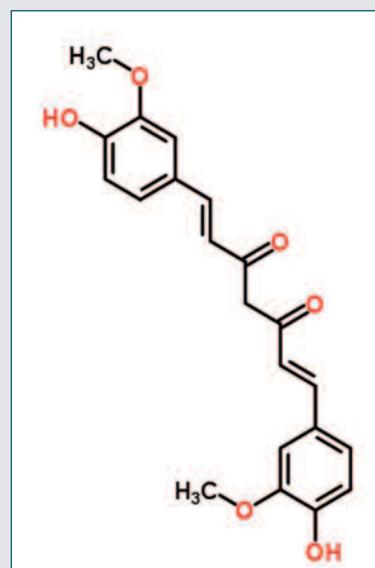


Fig. 6 - Struttura della curcumina

Bibliografia

- [1] www.greenoz2011.org/
 [2] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2011, **93**(4), 70.
 [3] X. Qi *et al.*, *Cellulose*, 2011, **18**, 1327.
 [4] T. Suzuki *et al.*, *Appl. Catal.*, 2011, **408**(1-2) 117.
 [5] I.T. Horvath *et al.*, *Green Chem.*, 2008, **10**, 238.
 [6] D. Li *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6529.
 [7] H. Yamazaki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1853.
 [8] D. Han *et al.*, *Carbohydr. Polymers*, 2011, **83**, 653.
 [9] T. Tsujimoto *et al.*, *Polymer Journal*, 2011, **43**, 425.
 [10] L.H. Sun *et al.*, *J. Microbial. Biotech.*, 2010, **26**, 1401.
 [11] www.hitachizosen.co.jp/english/other/2007-issues/hitz-technical-review-no2-vol68/361.html
 [12] F. Xin, *et al.*, *Applied Biochem. and Biotechnology*, 2010, **162**(4), 1052.
 [13] S.A. Chowdhury *et al.*, *Green Chemistry*, 2010, **12**, 1023.
 [14] Y. Zhang *et al.*, Patent CN 101892070, 24 Nov. 2010.
 [15] X. Li *et al.*, *Fuel*, 2011, **90**(7), 2530.