

SINTESI DA LIGNINA DI MATERIALI INNOVATIVI BIODEGRADABILI

Marco Orlandi, Luca Zoia

Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra

Università di Milano-Bicocca

marco.orlandi@unimib.it

Gli impianti di seconda generazione per la produzione di bioetanolo utilizzano i materiali lignocellulosici, biomassa non destinata all'alimentazione umana e/o animale. Questi materiali sono composti principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina: dopo idrolisi, gli zuccheri provenienti dai polisaccaridi possono essere convertiti per fermentazione in etanolo, mentre i residui del processo sono composti essenzialmente da lignina. Considerando il crescente interesse in questo tipo di impianti, ingenti quantità di lignina saranno disponibili in futuro. Attualmente la lignina è un sottoprodotto scarsamente utilizzato. Evidenti ragioni economiche e ambientali impongono di valorizzare questo prodotto. Per poter procedere alla sua valorizzazione sono però necessarie alcune modifiche chimiche che ne consentano l'utilizzo in diversi settori, quali i biocompositi o i materiali termoplastici.

Bio-degradable Innovative Materials: Synthesis from Lignin

Lignocellulosic materials, biomass not destined for human and/or animal consumption, are the base of the second generation bioethanol production plants. These materials are composed primarily by cellulose, hemicellulose and lignin. After hydrolysis, the sugars from the polysaccharides can be converted into ethanol by fermentation, and the residues of the process are composed mainly of lignin. Considering the growing interest in this type of plants, large amounts of lignin will be available in the future. Currently, the lignin is a by-little used. Obvious economic and environmental reasons require to enhance this product. In order to achieve this result it is necessary to chemical modify the lignin structure.

Nell'ambito della riduzione dell'impatto delle attività antropiche sull'ambiente, è fondamentale poter disporre di una risorsa conveniente e rinnovabile per l'approvvigionamento dell'industria chimica e la produzione di energia. La diminuzione delle riserve mondiali di materiale fossile, la loro non rinnovabilità e il concomitante incremento dei problemi ambientali connessi alla loro estesa utilizzazione hanno recentemente spinto la comunità scientifica allo sviluppo del concetto di *biorefinery*. Per *biorefinery* s'intende un approccio o un processo integrato per la conversione di biomassa in carburanti, energia, calore e prodotti chimici ad alto valore aggiunto. Il concetto di *biorefinery* è analogo al tradizionale processo di raffinazione del petrolio. In ogni caso, secondo il concetto di "sviluppo sostenibile", lo studio di alternative ai carburanti e ai prodotti a base di petrolio è altamente auspicabile. Tra le possibile alternative alla petrolchimica, i materiali lignocellulosici sono considerati un'ottima sorgente di biomassa rinnovabile. Questi materiali sono essenzialmente composti da cellulosa, emicellulosa, lignina, estrattivi e ceneri e rappresentano un'abbondante risorsa "carbon-neutral", quindi a impatto nullo in relazione al bilancio atmosferico del carbonio¹. Pur essendo ancora lontani da una soluzione definitiva, l'uso delle risorse lignocellulosiche si è imposto come un plausibile sostituto del petrolio per la produzione di "fuels" (bioetanolo) e "chemicals"^{2,3}. Nelle piattaforme di *biorefinery*, avviene la depolimerizzazione della cellulosa a glucosio (dopo opportuno pre-trattamento per la riduzione della recalcitranza all'idrolisi della cellulosa), dal quale per fermentazione si ottiene l'etanolo⁴. Il sotto-prodotto principale del processo di bioraffinazione è la lignina. Le lignine sono dei polifenoli idrofili caratterizzati da una complessa rete formata dall'accoppiamento ossidativo di tre principali unità fenilpropanoidiche (guaiaciliche, siringiliche e *para*-idrossi cumariliche) legate tra loro da una serie di differenti legami intermonomerici. La mancanza di sequenze ripetitive, di specifici legami intermonomerici e di specifiche sub-unità rende la caratterizzazione strutturale e la valorizzazione delle lignine una sfida importante per i chimici, visto che attualmente solo il

40% in massa della lignina viene utilizzato per il sostentamento energetico dell'impianto di bioraffinazione. Negli ultimi anni sono stati effettuati molteplici studi per valorizzare il restante 60% della lignina ottenuta dal processo di bioraffinazione e nella Fig. 1 sono riportati i possibili utilizzi in campo industriale della lignina.

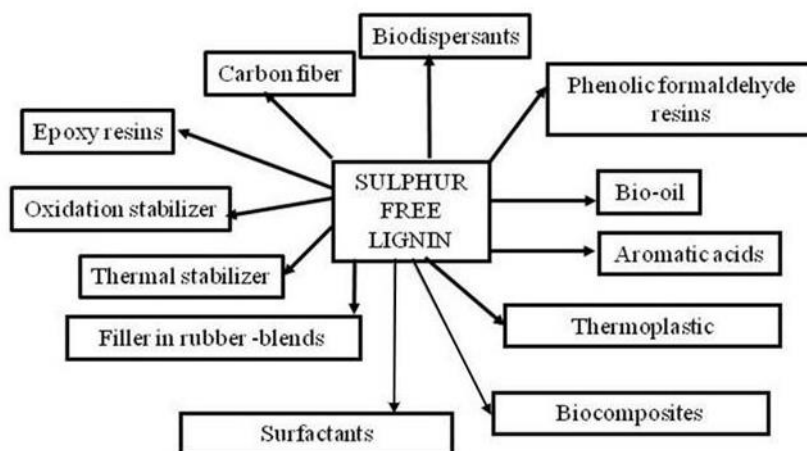


Fig. 1 - Possibili applicazioni della lignina da processi di biorefinery in campo industriale

La competitività economica e ambientale dei processi di *biorefinery* può quindi essere strettamente legata alla valorizzazione della lignina. Nell'ambito di questa linea di ricerca verranno riportate alcune recenti modificazioni strutturali della lignina che possono essere di interesse industriale per l'ottenimento di prodotti ad alto valore aggiunto.

Modificazione chimica della lignina

La lignina è un complesso polimero composto da unità fenilpropanoidiche connesse da differenti legami C-C e C-O. Una struttura esemplificativa della lignina è riportata in Fig. 2. Le unità fenilpropanoidiche che sono alla base della struttura della lignina dipendono dal tipo di pianta: conifere (guaiaciliche), latifoglie (siringiliche e guaiaciliche) o piante annuali (tutte e tre le unità).

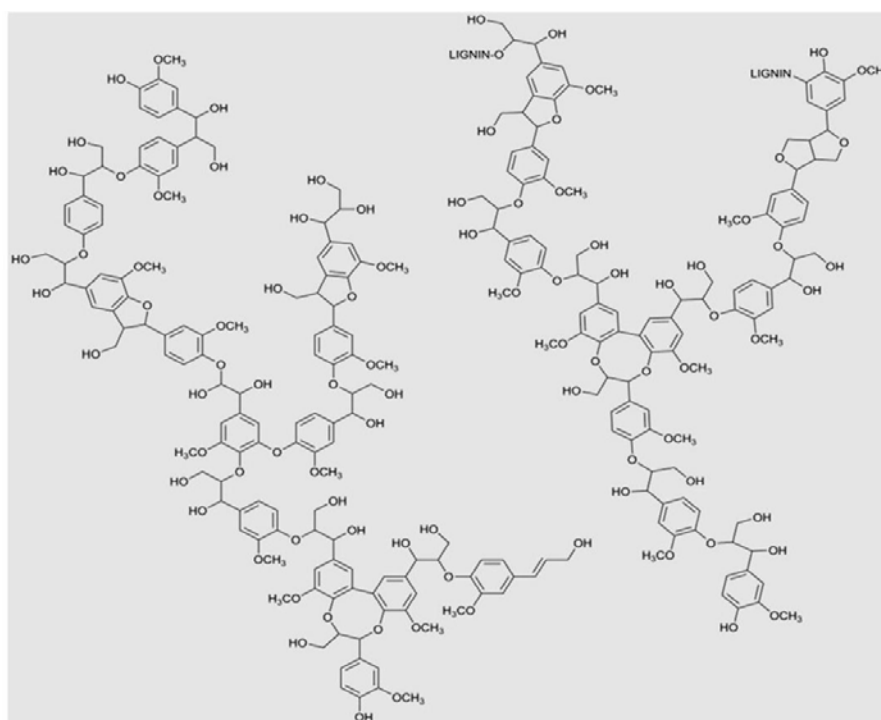


Fig. 2 - Rappresentazione schematica di lignina da conifere

Di conseguenza anche i legami intermonomerici ed i gruppi funzionali sono variabili a seconda dell'origine della lignina. Oltre alla variabilità strutturale legata alle differenti origini botaniche, importanti variazioni chimiche possono essere introdotte durante il processo di *biorefinery*.

Una prima possibilità, in termini di valorizzazione della lignina, è il suo utilizzo come filler in blend polimerici⁵. Per raggiungere questo obiettivo è necessario modificare chimicamente la struttura in modo da incrementarne l'idrofobicità, e quindi la compatibilità con la matrice polimerica. Le strategie di modificazione sono basate sulla reattività dei gruppi ossidrilici (alcol e fenoli) naturalmente presenti nel biopolimero. Questo risultato può essere ottenuto tramite esterificazione con cloruri acilici (a differente struttura e lunghezza della catena carboniosa) in condizioni omogenee, utilizzando i liquidi ionici come solvente, come riportato nella Fig. 3.

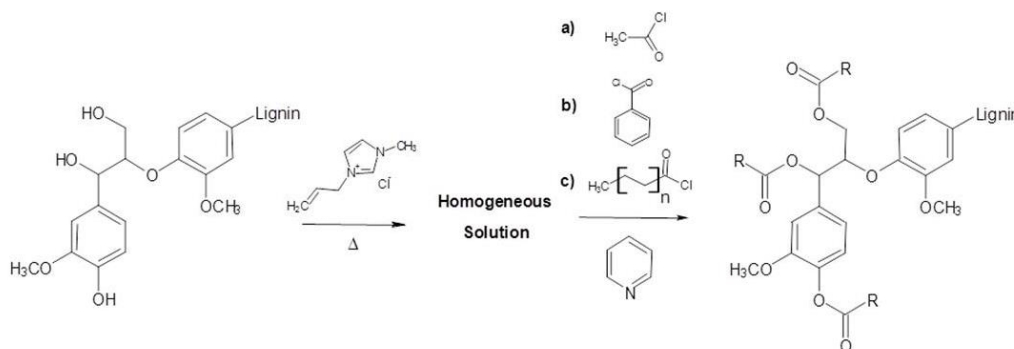


Fig. 3 - Esterificazione della lignina dopo dissoluzione in liquidi ionici

Un'alternativa a questa reazione per la preparazione di lignina idrofobizzata si basa sulla reazione di acetilazione in anidride acetica in presenza di quantità catalitiche di metil imidazolo (Fig. 4).

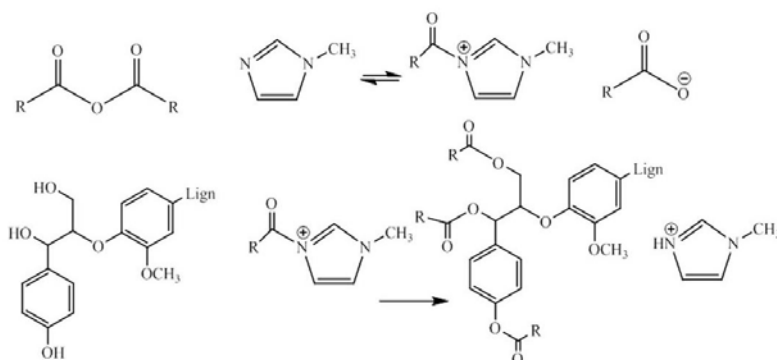
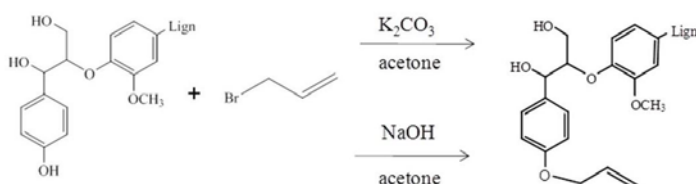


Fig. 4 - Esterificazione della lignina in presenza di metil imidazolo

In tutti e due i casi la resa di reazione si avvicina al 100%.

Analisi termo-gravimetriche di miscele polimeriche (lignine acetilate e poli-idrossibutirrato) hanno evidenziato un incremento della stabilità termica del PHB in funzione della quantità di lignina aggiunta⁵.

Un'altra modifica chimica indagata, che permette di ottenere un discreto incremento di idrofobicità (in termini di solubilità in solventi organici e quindi di maggiore lavorabilità) oltre all'introduzione di un gruppo reattivo suscettibile di ulteriori modifiche chimiche, è la reazione di allilazione. Per ottenere questo risultato sono state valutate due possibili alternative: una più tradizionale, basata sull'utilizzo di allil-



bromuro in acetone in presenza di carbonato di potassio, e l'altra, in cui un eccesso di allilbromuro viene disciolto in soda acquosa in presenza di una piccola percentuale di acetone (Fig. 5).

Fig. 5 - Allilazione della lignina in diverse condizioni di reazione

Le due metodologie permettono l'introduzione di gruppi allilici sui fenoli (80% contro 100%, resa di conversione), sugli acidi carbossilici (100% contro 0%) e in maniera limitata sugli alcoli alifatici.

La lignina così funzionalizzata è stata studiata come filler per elastomeri⁶, ottenendo dei risultati interessanti da un punto di vista industriale. Inoltre, la presenza del gruppo allilico può essere sfruttata per ulteriori modifiche chimiche, attualmente in fase di studio (Fig. 6):

- i) epossidazione tramite acido metacloroperossibenzoico;
- ii) riarrangiamento aromatico di Claisen;
- iii) idrossilazione catalizzata da platino.

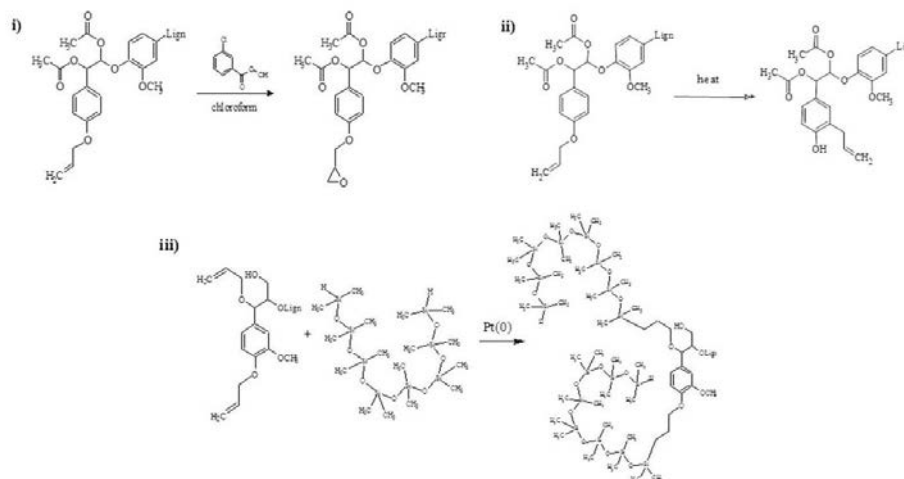


Fig. 6 - Reazioni di epossidazione, riarrangiamento di Claisen e idrossilazione sulla lignina allilata e acetilata

L'epossidazione della lignina porta a una grande espansione dei suoi utilizzi, specialmente per quanto riguarda la sua possibile applicazione nel campo delle resine epossidiche (ad esempio in sostituzione del bisfenolo A). Inoltre il gruppo epossidico, essendo altamente reattivo, moltiplica in maniera esponenziale le possibilità di funzionalizzazione: questo approccio è fondamentale per l'introduzione di modifiche specifiche tagliate sull'utilizzatore finale.

Per quanto riguarda il riarrangiamento di Claisen, valgono tutte le considerazioni fatte finora, rese più interessanti dal fatto che la modifica permette di liberare i gruppi fenolici che conferiscono proprietà antiossidanti e di resistenza termica al prodotto finale.

Un'ultima variazione investigata, è stata la idrossilazione catalizzata da platino dei doppi legami della lignina allilata in presenza di silicani diidruro terminali. L'interesse per questa reazione risiede nel fatto che i prodotti ottenuti hanno proprietà differenti a seconda del rapporto stechiometrico tra idruro e allile nella miscela di reazione. In presenza di un eccesso di idruro si forma una struttura dendritica nella quale la lignina è il *core* poliallilico, da cui si estendono varie catene silconiche. Nel caso di rapporto stechiometrico con eccesso di allili si forma un composto polimerico a bassa densità di *cross-link*, mentre se il rapporto stechiometrico è prossimo a 1:1 si crea una struttura ad alto grado di *cross-link* con proprietà elastomeriche.

Bibliografia

¹ A. Salanti *et al.*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**, 10048.

² J.H. Clark, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2007, **82**, 603.

³ Y.H.P. Zhang, *et al.*, *Biotechnol. Bioeng.*, 2007, **97**(2), 214.

⁴ S. Kim, B.E. Dale, *Biomass Bioenergy*, 2004, **26**, 361.

⁵ F. Bertini *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 1979.

⁶ T. Hanel, L. Castellani, M. Orlandi, P. Frigerio, L. Zoia, Pneumatico per ruote di veicoli, MI2012A002167 del 18/12/12, *pending patent*.