



ECONOMIA SOSTENIBILE E RISORSE RINNOVABILI 100 ANNI FA

MARCO ORLANDI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELL'AMBIENTE E DELLA TERRA
UNIVERSITÀ DI MILANO-BIOCCA
MARCO.ORLANDI@UNIMIB.IT

L'obiettivo dello sviluppo sostenibile, che include il concetto di green chemistry, è relativamente recente, ma alcune importanti tematiche relative a questi argomenti, erano presenti nella letteratura scientifica a partire da molti anni prima. Un articolo del 1919 pubblicato sul Giornale di Chimica Industriale riporta alcuni interessanti spunti che, a distanza di 100 anni, sono ancora attualissimi e meritano una rilettura critica.

1919 - X. I

GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE

17

L'industria della cellulosa

I procedimenti di fabbricazione delle cellulose greggie ed imbianchite consistono, come è noto, in trattamenti idrolitici ed ossidanti dei materiali fibrosi vegetali. L'isolamento della cellulosa è basato sulla resistenza che essa offre, in determinate condizioni, all'azione degli agenti idrolitici ed ossidanti, a differenza delle altre sostanze, non cellulosiche, contenute nei tessuti vegetali, facilmente attaccabili e trasformabili in composti solubili.

Le cellulose estratte dai diversi materiali fibrosi hanno però un differente grado di resistenza all'azione dei suddetti agenti, e differenziano pure nella loro costituzione chimica e nelle reazioni che presentano. Delle diverse varietà di cellulose, sono impiegate nell'industria della carta quelle fibrose, appartenenti ai primi due gruppi della nota classificazione di Cross e Bevan. Uno di questi gruppi comprende le cellulose tipo cotone, di massima resistenza all'azione degli agenti idrolitici ed ossidanti, non contenenti gruppi CO attivi, producenti quantità trascurabili, da 0,1 a 0,4 %, di furfurolo all'idrolisi con acido cloridrico diluito, e con un contenuto di 50 % di ossigeno e 44,4 % di carbonio nella molecola; l'altro gruppo comprende le cellulose tipo legno e tipo paglia, meno resistenti all'azione degli agenti idrolitici ed ossidanti, di cui: quelle tipo legno contengono pochi gruppi CO attivi, con acido cloridrico diluito producono dal 3 al 6 % di furfurolo ed il contenuto in ossigeno e carbonio nella molecola è rispettivamente 51 % e 44-43,5 %; quelle tipo paglia contengono maggiori quantità di gruppi CO attivi, il rendimento in furfurolo raggiunge il 12-15 %, e la molecola contiene 53 % di ossigeno e 41,5-42,5 % di carbonio.

Le cellulose non fibrose, facilmente idrolizzabili, non hanno alcun interesse per l'industria cartaria.

In relazione alle suaccennate proprietà chimiche, strettamente attinenti alla più o meno difficile alterabilità delle cellulose all'azione degli agenti atmosferici, sta l'impiego di una cellulosa del 1° o del 2° gruppo secondo la durata di conservazione della carta da produrre; mentre la scelta di una delle cellulose appartenenti ad uno stesso gruppo è insita nelle proprietà fisiche e nei caratteri morfologici delle fibre, che impartiscono quei dati richiesti dai singoli tipi di carta e dall'uso al quale sono destinati.

Le cellulose di legno, paglia, sparto, per citare quelle più comuni, pur avendo, rispetto alla conservabilità della carta, minor pregio di quelle di cotone, lino e canapa, hanno cionondimeno una grandissima importanza per la fabbricazione della carta, trovando esse, particolarmente quelle di legno, conveniente impiego in tutte le carte, ad eccezione di quei tipi che devono essere conservati per lunghissimo tempo.

L'industria della cellulosa è complementare a quella della carta, e si riferisce, per lo più, alla preparazione delle paste chimiche greggie ed imbianchite, dal legno e dalle graminacee, quali la paglia e lo sparto. Il cotone, il lino, la canapa, pervengono alle cartiere sotto forma di cenci, cordami o cascami delle industrie tessili, la cui trasformazione in pasta avviene generalmente nelle cartiere stesse.

Il graduale e notevole sviluppo avvertitosi in questa industria, relativamente giovane, è dovuto alle numerose ricerche rivolte a fronteggiare l'impellente necessità di trovare nuove fonti di materie prime atte a sostituire i cenci, non più sufficienti all'ognor crescente consumo di carta; esso venne facilitato inoltre dai perfezionamenti introdotti man mano nella fabbricazione, applicando metodi ed apparecchi già adottati in alcune lavorazioni della grande industria chimica.

I procedimenti alla soda caustica ed al solfato, e quello al bisolfito, che fra tutti quelli studiati trovarono vasta applicazione industriale, e sono tuttora gli unici generalmente pra-

Negli ultimi trent'anni il tema dello sviluppo sostenibile, cioè di uno sviluppo che "soddisfa i bisogni correnti senza mettere a repentaglio i bisogni delle generazioni future" secondo la definizione data dal rapporto Brundtland [1] nel 1987, è diventato sempre più importante, fino a essere uno degli argomenti dominanti a livello mondiale, a tal punto che dopo la conferenza dell'ONU del 1992 si è reso il nuovo paradigma dello sviluppo. Ormai il concetto di sviluppo sostenibile ha acquisito una valenza multisettoriale e trasversale nelle sue diverse declinazioni di sostenibilità economica, sociale e ambientale.

In quest'ottica, anche la comunità chimica dapprima si è adeguata e poi è diventata essa stessa uno dei motori di questo nuovo concetto di sviluppo, introducendo, applicando ed estendendo il concetto di *green chemistry*, declinato per la prima volta da Anastas nel 1998 (Fig. 1). Per Anastas la *green chemistry* è l'invenzione, la progettazione e l'applicazione di prodotti e processi chimici in grado di ridurre o eliminare l'impiego di sostanze pericolose, nocive all'ambiente ed alla salute umana [2]. Nell'ambito della *green chemistry* ormai è dato per scontato l'utilizzo di materie prime che provengano da fonti rinnovabili per ottenere o sostituire dei prodotti o materiali di largo consumo che vengono attualmente prodotti da derivati dell'industria petrolchimica. Sulla base di queste premesse, è stata effettuata una valutazione delle risorse rinnova-

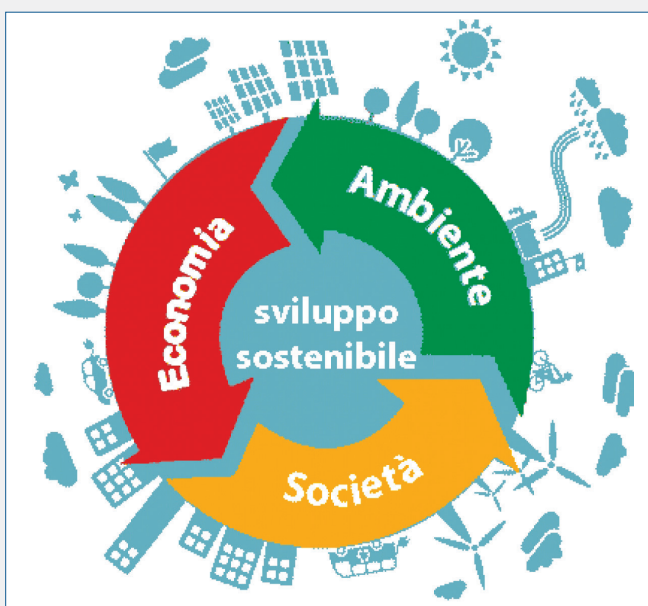


Fig. 1 - I cardini dello sviluppo sostenibile

bili disponibili su scala mondiale, da cui si evince che il biopolimero maggiormente presente in natura risulta essere la cellulosa, seguita dall'emicellulosa e dalla lignina [3] (Fig. 2).

Inoltre, da un punto di vista dello sviluppo sostenibile economico e ambientale, ormai è assodato che l'utilizzo e la trasformazione delle materie prime debba avvenire vicino al posto dove vengono prodotte, in modo da ridurre costi e impatto ambientale. Questi concetti ormai sono da considerarsi assimilati dalla comunità scientifica chimica, ma ovviamente, con tutte le approssimazioni del caso, è abbastanza sorprendente osservare come alcuni di questi aspetti, che sono stati codificati meno di una trentina di anni fa e che sono ancora oggi argomento di discussione e di ricerca, erano presenti nella discussione che coinvolgeva la comunità scientifica chimica italiana già 100 anni fa.

Nel 1919 il chimico Camillo Levi pubblicò sul *Giornale di Chimica Industriale* [4] un articolo sull'industria della cellulosa in Italia, che, letto cento anni dopo, risulta avere degli spunti molto interessanti, sia per quanto riguarda la chimica dei materiali lignocellulosici,

sia per quanto riguarda l'applicazione delle conoscenze chimiche nell'ambito di uno sviluppo sostenibile da un punto di vista economico e sociale. Gli aspetti ambientali nel 1919 non erano ovviamente considerati.

Il problema a cui i chimici dell'epoca dovevano fare fronte era la sostituzione nell'industria della carta, delle materie prime che venivano utilizzate allora e che erano essenzialmente cenci "non più sufficienti all'ognor crescente consumo di carta". Per risolvere questo problema impellente, nel 1919 Levi affronta il problema con un rigore scientifico ed una logica che a distanza di cento anni risulta ancora impeccabile. L'alternativa che venne proposta all'epoca prevedeva l'utilizzo della cellulosa ricavabile dalle piante. Le biomasse lignocellulosiche a cui si riferiva Levi sono le stesse che rappresentano, ad oggi, la principale risorsa rinnovabile per lo sviluppo delle bioraffinerie: l'alternativa, grazie alla ricerca di prodotti ad alto valore aggiunto, rispetto alle convenzionali raffinerie ad oli minerali. Le biomasse vegetali lignocellulosiche hanno una struttura molto complessa e sono per l'80-90% costituite da cellulosa, emicellulose e lignina; proteine, amido, pigmenti, minerali ed altri componenti rappresentano la restante percentuale. Queste biomasse rappresentano oltre il 50% della biomassa mondiale e la loro produzione annua è stimata ben oltre i 100 miliardi di tonnellate. La caratterizzazione chimico-morfologica della struttura delle diverse biomasse lignocellulosiche ha rappresentato, nel corso degli anni, il principale ostacolo al loro estensivo utilizzo in campo industriale. Attualmente la struttura delle biomasse lignocellulosiche nelle

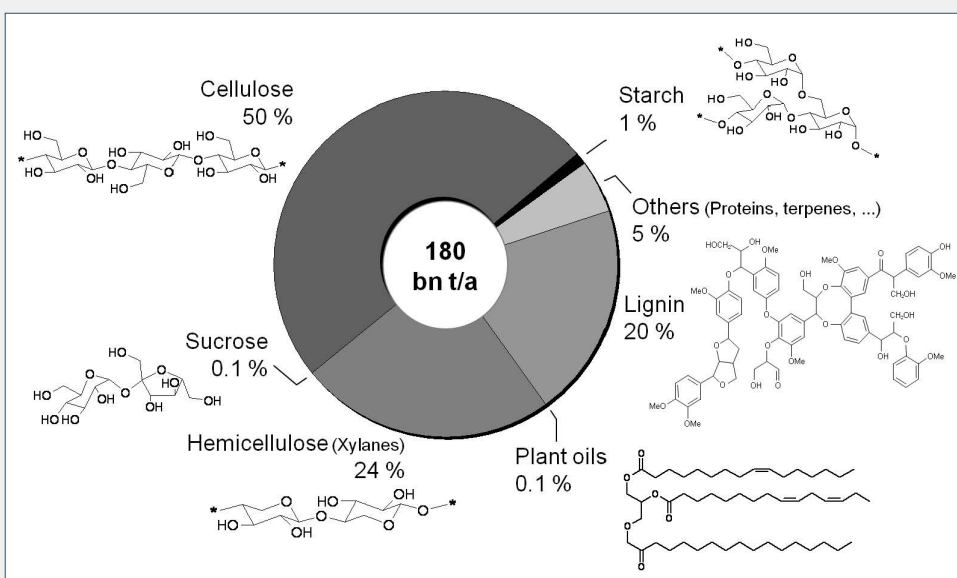


Fig. 2 - Biomasse presenti nel pianeta, fonte: <http://www.edition-open-access.de/proceedings/2/toc.html>

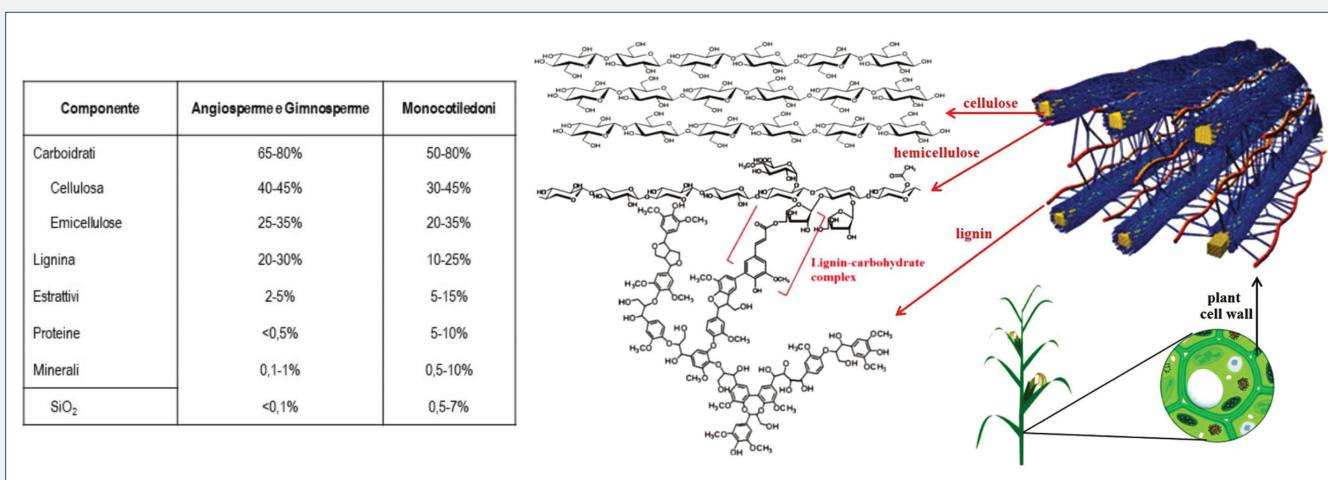


Fig. 3 - Composizione chimica nelle angiosperme e gimnosperme e nelle piante annuali

conifere, nelle latifoglie e nelle piante annuali è nota ed è riassunta nella Fig. 3.

Nell'articolo di Levi il problema della caratterizzazione chimica delle biomasse lignocellulosiche viene preso in considerazione come il problema primario e viene affrontato in modo brillante, considerando le tecniche analitiche disponibili nel 1919, sia per quanto riguarda la cellulosa, sia per quanto riguarda la lignina. Particolarmente interessante è lo studio sulla struttura chimica della lignina che, per ottenere le fibre di cellulosa pura, doveva essere rimossa. Levi definisce la lignina come "un composto non ancora precisamente definito, ma che secondo le più recenti ricerche del Klason sarebbe un composto di condensazione degli alcoli coniferilico e ossiconiferilico. La lignina sarebbe dunque un composto avente tutte le proprietà dei fenoli". Se si valuta questa definizione della lignina, basata solo su osservazioni sperimentali, con le

ultime definizioni della lignina ottenute nel corso degli anni grazie all'utilizzo delle più moderne tecniche analitiche (a partire dalla risonanza magnetica nucleare) si può dire che l'interpretazione dei dati sperimentali era stata corretta, con una notevole capacità di ricavare considerazioni generali da esperimenti particolari. Si richiamano a titolo di esempio alcune definizioni di lignina riportate nel corso degli anni, a partire dalla prima che risale al 1813: *Lignin is a fibrous, tasteless material, insoluble in water and alcohol but soluble in weak alkaline solutions, and which can be precipitated from solution using acid* [5]. Nel 1984 la lignina venne definitivamente identificata come un polimero e Feldman diede la seguente definizione (che peraltro non era ancora esaustiva): *Lignin is a complex and irregular polymer network, composed of randomly crosslinked phenylpropanoid units* [6]. Negli anni Duemila, le strutture delle differenti lignine vennero

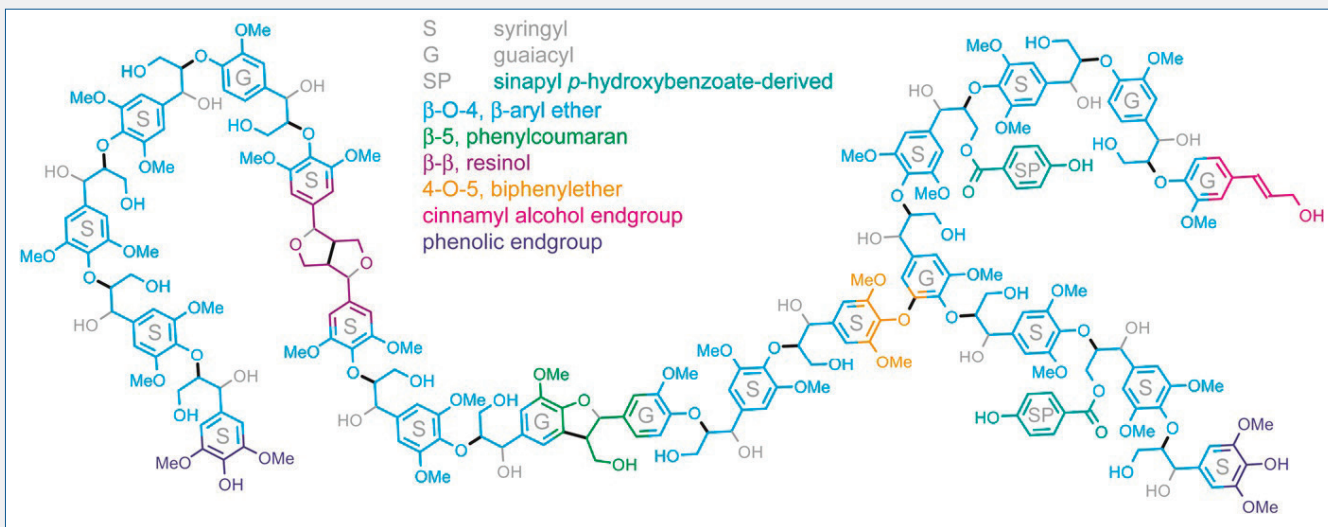


Fig. 4 - Struttura della lignina [7]

finalmente elucidate e si riportano di seguito due tra le principali definizioni: *Lignin is a phenyl-propanoid (C9) polyphenol mainly linked by arylglycerol ether bonds between the monomeric phenolic p-coumaryl (H) coniferyl (G) and sinapyl alcohol (S) units [7]; Lignin is the generic term for a large group of aromatic polymers resulting from the oxidative combinatorial coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids [8]*. Si può quindi osservare come la definizione data da Levi, seppure ovviamente lacunosa, non contraddicesse i risultati ottenuti dopo ottant'anni di studi (Fig. 4).

Grazie a queste conoscenze rudimentali sulla struttura della lignina, la proposta di utilizzare il gas di cloro in particolari condizioni che evitassero la formazione di acido cloridrico (un prodotto degradante della cellulosa) risultava essere particolarmente efficace. Del resto, il metodo di *bleaching* delle paste lignocellulosiche con cloro o con i suoi derivati è stato utilizzato fino agli anni Ottanta, quando è stato abbandonato per i suoi innegabili problemi ambientali, tuttavia la valutazione economico/scientifica fatta da Levi nel 1919 rispetto ad altri metodi risulta essere ancora valida. Levi inoltre osservò che il vantaggio di utilizzare il cloro rispetto ad altri metodi di delignificazione sarebbe stato indiscutibile qualora le cartiere fossero sorte in prossimità delle fabbriche che producevano la soda per via elettrolitica. Infatti il cloro, che si otteneva come sottoprodotto "ingombrante" di questa industria, si sarebbe potuto trasformare in un utile reagente per l'industria cartaria, contribuendo a sviluppare anche l'industria elettrolitica. La proposta del Levi era quindi di integrare la nascente industria cartaria italiana con l'industria elettrolitica degli alcali, il cui sviluppo era limitato dall'eccessiva produzione di gas cloro.

La parte più interessante dell'articolo riguarda un'analisi molto rigorosa sui motivi per cui la cellulosa estratta dai rifiuti dell'industria agroalimentare non poteva competere con la cellulosa ottenuta da conifere e latifoglie per produrre fogli di carta di buona qualità. Partendo da basi scientifiche l'autore osservava come, in Italia, l'industria della cellulosa fosse completamente mancante e per questi motivi l'Italia fosse un'importatrice netta e come il problema fosse ritenuto così importante per uno sviluppo economico della Nazione, da attivare una commissione parlamentare. In particolare, l'autore citava tra i motivi principali del mancato sviluppo la deficienza di legno per carta, specie le conifere, la scarsità ed il costo dei mezzi di trasporto dalle foreste alle fabbriche. Si proponeva quindi una sistemazione nazionale e rapida delle risorse forestali, con una particolare attenzione alle foreste del Trentino,

appena aggiunto al Regno d'Italia, ed uno sviluppo degli impianti produttivi vicino alle fabbriche, praticamente introducendo il concetto di economia circolare. L'aspetto ancora più lungimirante dell'articolo è contenuto in una frase che riporto testualmente. L'autore, dopo aver valutato sulla base di una seria analisi dei dati che, difficilmente, anche attuando un'accorta politica forestale che comprendesse le neo acquisite terre del Trentino, si sarebbe ottenuta una quantità di legno sufficiente a soddisfare le esigenze di cellulosa necessarie all'industria nazionale, affermava: "Ne è da escludersi che le continue ricerche sui materiali fibrosi abbiano a sortir buon esito col trovare un vegetale che sotto tutti i rapporti possa competere con il legno di abete". La soluzione al problema - ma questo si sarebbe capito solo sessant'anni dopo - non sarebbe stata la scoperta di un nuovo vegetale, ma il riciclo della carta e dei cartoni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.H. Brundtland *et al.*, Our Common Future Report of the World Commission on Environment and Development, 1987.
- [2] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford Science Publications, Oxford, 1998.
- [3] <http://www.edition-open-access.de/proceedings/2/toc.html>
- [4] C. Levi, *Giornale di Chimica Industriale*, 1919, **1**, 17.
- [5] M.A.P. de Candolle *Theorie Elementaire de la Botanique ou Exposition des Principes de la Classification Naturelle et de l'Art de Decrire et d'Etudier les Vegetaux* Deterville, Paris, 1813.
- [6] D. Feldman, Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions, D. Fengel *et al.* (Eds.), Wiley, Berlin and New York, 1984, 613.
- [7] J. Ralph *et al.*, *Phytochemistry Reviews*, 2004, **3**(1-2), 29.
- [8] W. Boerjan, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2005, **2**, 159.

Sustainable Economy and Renewable Resources 100 Years Ago

The goal of sustainable development, including the green chemistry concept, is relatively recent, but some issues related these topics were present in the scientific literature starting many years ago. An article from 1919 published in *the Giornale di Chimica Industriale* reports some interesting ideas that after 100 years are still very current and deserve a critical re-reading.