



Nicoletta Ravasio, Rinaldo Psaro, Federica Zaccheria
Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR
n.ravasio@istm.cnr.it

VERSO LA BIORAFFINERIA: GLI ESTERI GRASSI

Lo sviluppo del concetto di bioraffineria giocherà un ruolo fondamentale nel raggiungimento di un modello di sviluppo sostenibile. Perché essa risulti sostenibile anche dal punto di vista economico è però necessario che i prodotti siano numerosi e a diverso valore aggiunto. Vengono illustrati alcuni tipi di esteri di acidi grassi che possono essere adatti a diversificare la frazione lipidica di una biomassa.

Il Task 42 della International Energy Agency definisce la bioraffineria come la trasformazione sostenibile di biomassa in uno spettro di prodotti commerciabili ed energia. Diversi tipi di bioraffineria stanno emergendo in varie parti del mondo in una varietà di forme e dimensioni. Il loro sviluppo dipende dalla richiesta di alcuni prodotti, dalla disponibilità di biomassa, dalle infrastrutture esistenti, dall'accettazione da parte del pubblico e dalle politiche di supporto alla transizione verso un'economia più sostenibile. Il rispetto dei tre pilastri della sostenibilità infatti è cruciale per lo sviluppo del concetto di bioraffineria: dal punto di vista *sociale* vanno tutelati i livelli di occupazione, la salute pubblica e l'utilizzo del suolo; dal punto di vista *ambientale* bisogna limitare l'utilizzo della risorsa acqua e delle risorse non rinnovabili, evitare l'acidificazione dei terreni e l'emissione di gas clima alteranti; infine dal punto di vista *economico* l'insieme delle trasformazioni deve essere remunerativo.

La biomassa può essere primaria, cioè biomassa direttamente raccolta da una zona forestale o da una coltivazione agricola, o secondaria, ovvero costituita da residui di altri processi come la segatura o il black liquor generati dall'industria del legno e della carta, i residui delle trasformazioni agroalimentari, la lignina residua della bioraffineria lignocellulosica, o terziaria, costituita da materia già utilizzata, oli e grassi usati, rifiuti municipali, acque reflue.

Dato il gran numero di biomasse, prodotti, tecnologie di trasformazione e contesti geografici, le bioraffinerie possono avere diverse configurazioni e non sarebbe realistico pensare che tutte possano essere sostenibili dal punto di vista sociale, ambientale ed economico. Quello che però è emerso dal progetto europeo BIOPOL [1] che ha esaminato otto bioraffinerie esistenti in Europa è che nuove efficienti bioraffinerie possono aiutare a conservare ed a creare nuovi posti di lavoro, rivi-

talizzando così l'industria e promuovendo lo sviluppo regionale soprattutto nell'area della ricerca e sviluppo. Inoltre, l'insediamento di queste bioraffinerie è stato facilitato dal riutilizzo di impianti già esistenti, dall'uso di materie prime seconde, dalla produzione di almeno un prodotto per il quale già esisteva un mercato consolidato e dall'esistenza di politiche di supporto alle energie rinnovabili.

È lecito però domandarsi cosa succederà quando gli incentivi per i biocarburanti saranno eliminati: diventerà essenziale che l'industria dei biofuel sia in grado di auto sostenersi dal punto di vista finanziario e per raggiungere questo obiettivo i due aspetti principali sono la scelta della biomassa di partenza e la diversificazione dei prodotti.

Persino nel caso delle alghe, secondo uno studio dell'Università di Wageningen [2], è improbabile che la sola produzione di biodiesel ne renda remunerativa la coltivazione. Le aspettative nei confronti di questo tipo di biomassa sono enormi per la sua potenziale elevatissima produttività per ettaro, superiore a qualsiasi altra coltivazione terrestre, e la non competitività per l'uso di terreni coltivabili. Per soddisfare tali

aspettative la produzione di alghe deve essere condotta su larga scala e con costi minimi. Attualmente il costo di prodotti da alghe è di due ordini di grandezza superiore a quello di altri oli per la produzione di diesel. Il primo problema è se le alghe possano essere prodotte ad un costo adeguato alla produzione di biocarburante, secondo gli autori inferiore a 0,5 \$/kg. Questo può essere fatto solo riducendo alcuni costi specifici, per esempio il consumo di energia (utilizzata per pompare l'acqua e la miscela di aria e CO₂ nel sistema) ed il costo dei nutrienti e della CO₂, utilizzando invece dei residui, come già sperimentato da Seambiotic in Israele [3], che utilizza scarti delle centrali elettriche: l'acqua di mare già utilizzata per raffreddare le turbine e le emissioni gassose della centrale.

Il secondo punto è se, anche riducendo il prezzo di produzione della biomassa, sia economicamente sostenibile produrre solo biodiesel dalle microalghe. Assumendo che esse siano prodotte a 0,40 \$/kg e che contengano il 40% di lipidi e che il valore del biodiesel sia di 0,50

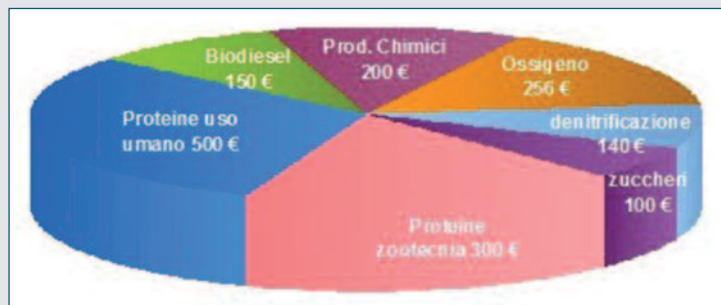
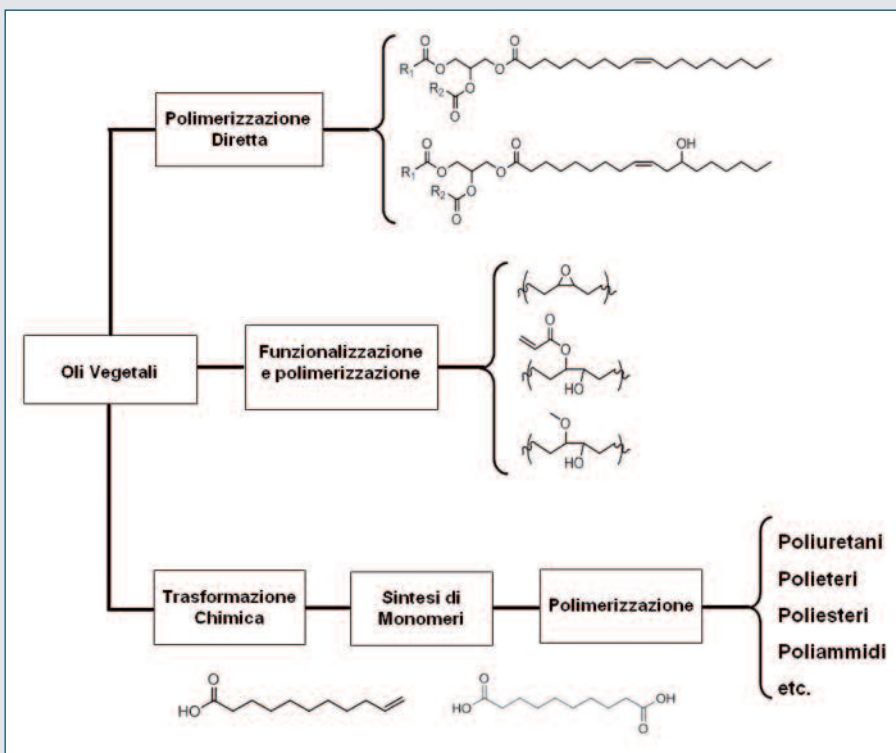


Fig. 1 - Diversificazione dei prodotti nella bioraffineria da microalghe come proposta da rif. 2



Schema 1 - Strategie generali per la sintesi di polimeri da oli vegetali

\$ al chilo la risposta è evidentemente no.

È quindi necessario diversificare i prodotti della "raffineria" anche in questo caso. La biomassa algale è formata dal 40% di lipidi, dal 50% di proteine e dal 10% di carboidrati. Se si utilizza la il 75% della frazione lipidica per la produzione di biodiesel (0,5 \$/kg) ed il 25% come feedstock per l'industria chimica o per l'industria alimentare (2 \$/kg) essa aumenta significativamente il suo valore. La parte proteica può essere frazionata in una parte idrosolubile più pregiata, che ha un valore superiore essendo destinata ad uso umano (20% a 5 \$/kg), ed una parte insolubile di valore inferiore, in quanto destinata alla zootecnia (80% a 0,75 \$/kg). La parte zuccherina, non cellulosica in questo caso, contiene fruttani e glucani che possono essere utilizzati come building blocks (1 \$/kg). Accoppiando la coltivazione delle alghe con la denitrificazione di acque reflue si avrebbe poi un risparmio di 140 \$/tonn di alghe sul trattamento di queste ultime. Infine le alghe producono una gas ricco di ossigeno (1.600 kg per tonnellata di alghe) che può essere usato in itticultura. Combinando tutte queste frazioni come illustrato in Fig. 1 si raggiunge un valore totale della biomassa di 1,65 \$/kg, ben superiore al costo di produzione della stessa, del quale la metà proviene dalla frazione proteica.

Valorizzazione della frazione lipidica di una biomassa

Oltre che alla produzione di biodiesel gli oli vegetali ed i grassi animali possono essere destinati alla produzione di moltissimi altri prodotti industriali. Le due categorie principali, dal punto di vista chimico, sono quella dei polimeri e quella degli esteri.

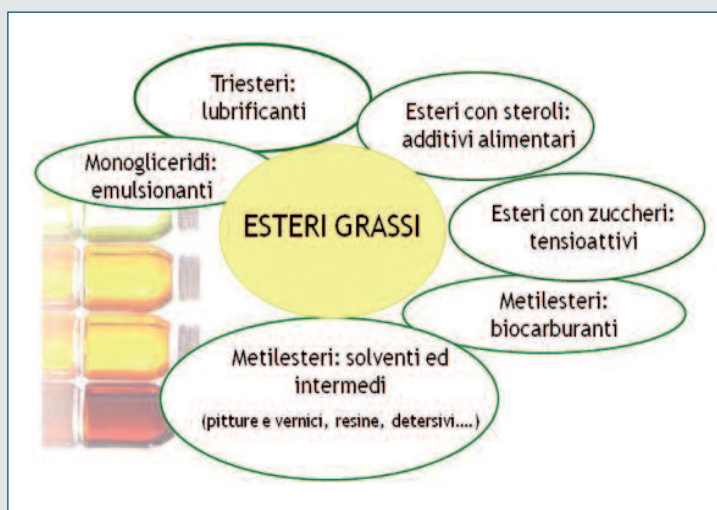


Fig. 2 - Diversi tipi di esteri da acidi grassi

In generale ci sono tre metodi per la preparazione di polimeri da oli vegetali (Schema 1). La prima è la polimerizzazione diretta attraverso i doppi legami o altri gruppi funzionali presenti nella catena dell'acido grasso. La seconda strada consiste nella modificazione chimica dei doppi legami introducendo gruppi funzionali che meglio si prestino alla polimerizzazione e la terza consiste nella trasformazione degli oli vegetali in molecole piattaforma che possano essere usate per produrre monomeri [4]. Tra le metodologie di polimerizzazione la ADMET (Acyclic Diene Metathesis) è tra le più esplorate negli ultimi anni [5, 7]. I polimeri che si possono ottenere da oli vegetali sono biodegradabili e l'uso di acidi grassi come building blocks introduce flessibilità, basse temperature di fusione e idrofobicità. Inoltre sono biocompatibili e questo li rende particolarmente adatti all'uso in implantologia e nel drug delivery. Per quanto riguarda la famiglia degli esteri essi hanno un amplissimo campo di applicazione.

Uno dei più importanti è quello dei lubrificanti.

La produzione annuale mondiale di lubrificanti ed altri fluidi funzionali, quali i fluidi idraulici, gli oli per trasformatori, i fluidi scambiatori di calore e gli oli per metallurgia, è di circa 38 milioni di tonnellate e si prevede che la domanda raggiungerà le 40,5 Mtonn nel 2012 [8] a fronte di una produzione totale di prodotti chimici stimata in 400 Mtonn. Si comprende come la produzione e lo smaltimento di un così grande volume di materiali rappresenti un enorme fardello dal punto di vista ambientale.

In molte applicazioni l'uso di oli vegetali può sopperire alla necessità di lubrificanti e fluidi idraulici biodegradabili. Gli oli naturali hanno buone proprietà lubrificanti, quali un elevato indice di viscosità ed un elevato flash point, ma soffrono di scarsa fluidità a bassa temperatura e bassissima stabilità termica e ossidativa. La stabilità termica dipende dalla presenza di atomi di idrogeno in beta al gruppo estere che rende l'olio (trigliceride) soggetto a reazioni di eliminazione e conseguente degradazione della molecola.

Per questo motivo quando il lubrificante deve sopportare elevate temperature e pressioni si preferiscono utilizzare i cosiddetti esteri impedi-

ti, ovvero esteri di acidi grassi con alcoli che non hanno idrogeni in posizione beta, quali il trimetilolpropano, il neopentilglicole e il pentairitolo [9]. Attualmente per questo tipo di sintesi si utilizzano catalizzatori acidi omogenei come l'acido solforico, para toluensolfonico o cloridrico, che causano problemi di corrosione dei reattori, richiedono uno stadio di neutralizzazione che genera reflui contenenti sali inorganici e soprattutto non possono essere riutilizzati.

Gli esteri tra acidi grassi e zuccheri sono invece tensioattivi biodegradabili e biocompatibili molto importanti che possono essere preparati per transesterificazione del metilestere con lo zucchero su catalizzatore basico o per esterificazione dell'acido libero con lo zucchero su catalizzatore acido. Gli esteri grassi del sorbitolo, per esempio, sono ampiamente usati come emulsionanti e stabilizzanti nell'industria cosmetica e alimentare. Anche i monoesteri del glicerolo sono molto usati come emulsionanti.

Gli esteri di acidi grassi insaturi con fitosteroli o stanoli (a loro volta prodotti di origine vegetale) possono essere utilizzati in parziale o totale sostituzione dei grassi saturi o trans-insaturi utilizzati per conferire la consistenza richiesta in prodotti alimentari come margarine, maionesi, formaggi spalmabili, burro e grassi per pasticceria. Poiché la cristallinità e le proprietà fisiche di questi esteri sono molto simili a quelle degli acidi grassi indesiderati, la sostituzione di questi ultimi con i fitosterolesteri contribuisce favorevolmente a sapore, struttura e altre proprietà organolettiche dei cibi citati. Solo la porzione acida di questi esteri viene adsorbita dall'organismo mentre quella alcolica no, riducendo così le calorie introdotte. Inoltre questi esteri riducono l'assorbimento dal tratto digestivo sia del colesterolo proveniente dalla dieta che di quello biliare abbassando così il livello di colesterolo, particolarmente l'LDL, nel sangue [10].

I metilesteri poi, oltre ad essere impiegati nella formulazione di biodiesel, possono essere utilizzati in numerosi processi, per esempio come diluenti reattivi in processi di rivestimento di superfici metalliche [11]. Diversi tipi di esteri sono riportati in Fig. 2.

Esterificazione su catalizzatore solido acido

Tutti questi esteri, come già ricordato vengono sintetizzati per esterificazione diretta in presenza di catalizzatore acido omogeneo o per transesterificazione del metilestere su catalizzatore basico o a base di Sn. Numerosi studi sono stati rivolti alla ricerca di catalizzatori solidi acidi per la reazione di esterificazione. Diverse zeoliti, H-Y, H-Beta e HZSM-5 modificate, sono state utilizzate: l'idrofobicità del reticolo gioca un ruolo importante poiché si forma acqua durante la reazione, ma quale zeolite sia più adatta dipende dalla polarità e dalla miscibilità dell'acido e dell'alcool. Materiali ordinati mesoporosi del tipo MCM non sono sufficientemente acidi, ma la loro modificazione con gruppi solfonici ha prodotto materiali stabili e attivi così come eteropoliacidi e resine perfluorosolfoniche come il Nafion [12]. Ogni coppia acido-alcool ha però le sue peculiarità. Per esempio l'esterificazione diretta dell'acido oleico con sorbitolo su zeolite beta non è sufficiente a produrre tensioattivi non ionici con le proprietà richieste, poiché gli esteri che si for-

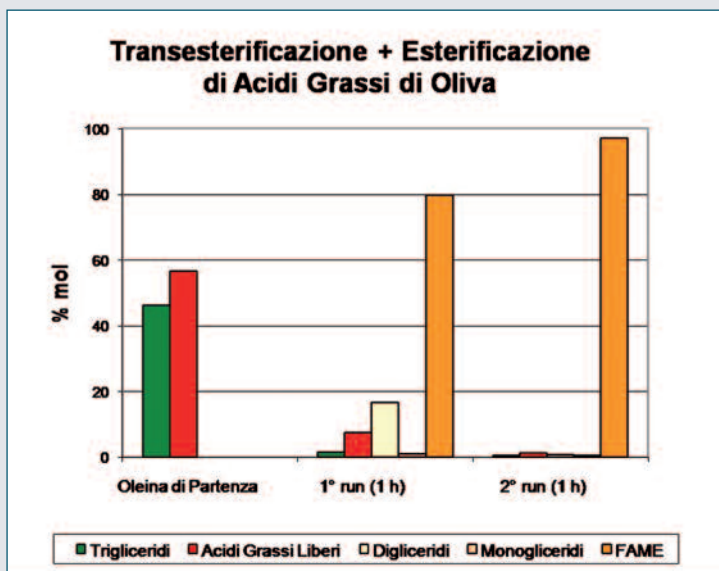


Fig. 3 - Trasformazione di oleina acida in metilesteri su catalizzatore $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ a 180°C

mano vengono in parte disidratati dal catalizzatore acido con conseguente diminuzione del numero di idrossile [13] e peggioramento delle caratteristiche del prodotto.

Nel nostro gruppo sono stati recentemente utilizzati solidi acidi amorfi, quali ossidi misti silice-zirconia e silice-allumina, per l'esterificazione di piccole quantità di acidi grassi liberi presenti in oli vegetali [14]. Questo trattamento consente di abbassare sotto la soglia dello 0,5% la quantità di acidi liberi nell'olio che può essere così avviato alla transesterificazione tradizionale con catalizzatore omogeneo basico per produrre

biodiesel. Più interessante è però l'attività di tali catalizzatori, particolarmente una silice-zirconia, nell'esterificazione di oli contenenti elevate percentuali di acidi grassi liberi, quali sono gli oli residui della raffinazione degli oli alimentari, le cosiddette oleine.

Un campione di oleine provenienti dalla raffinazione dell'olio di oliva, per esempio, che presentava un'acidità iniziale pari al 54%, dopo un'ora di trattamento con metanolo in presenza di silice zirconia a 180°C presentava solo il 7% di acidità (conv. = 87%), dimostrando quindi un'elevata resistenza all'acqua formata durante la reazione. Ancor più sorprendentemente il catalizzatore è in grado di promuovere contemporaneamente anche la transesterificazione dei trigliceridi che passano dal 46 al 2% (conv. = 96%). Un secondo passaggio sul catalizzatore porta la resa in metilesteri al 97% con abbattimento anche dei mono- e digliceridi (Fig. 3). Risultati analoghi sono stati ottenuti anche con distillati acidi di palma (PFAD) e con tall oil, un sottoprodotto dell'industria della carta.

Così a partire da materie prime seconde di questo tipo si possono ottenere facilmente metilesteri da utilizzare come tali o come intermedi per ulteriori trasformazioni. Attualmente stiamo verificando l'ipotesi di poter utilizzare questo metodo per esterificare e transesterificare direttamente con altri tipi di alcool.

Concludendo, le tecnologie ed i prodotti delle bioraffinerie non sono maturi, creando così enormi opportunità per la ricerca e lo sviluppo. La sintesi di esteri differenti, e a diverso valore aggiunto, oltre al biodiesel, può contribuire a rendere remunerativa la trasformazione chimica di oli vegetali. L'utilizzo di materie prime seconde, come le oleine, e di processi catalitici eterogenei contribuisce ulteriormente alla sostenibilità di queste trasformazioni.

Bibliografia

- [1] M. Wellisch *et al.*, *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2010, **4**, 275.
- [2] R.H. Wijffels *et al.*, *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2010, **4**, 287.
- [3] www.seambiotic.com/uploads/Seambiotic Ltd. - Algae Pilot Plant white paper.pdf
- [4] J.C. Ronda *et al.*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2011, **113**, 46.
- [5] M.A.R. Meier *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1788.
- [6] H. Mutlu *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1404.
- [7] O. Turunc, M.A.R. Meier, *Green Chemistry*, 2011, **13**, 314.
- [8] www.freedoniagroup.com/FocusDetails.aspx?DocumentId=457127.
- [9] J. Van Rensselaar, *International News on Fats and Oils*, 2010, **21**, 174.
- [10] I. Wester, US patent 6,162,483 (2000) to Raisio Benecol Ltd, Fi.
- [11] K. Johansson, M. Johansson, *Progr. Org. Coat.*, 2008, **63**, 155.
- [12] H.E. Hoydonckx *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2004, **27**, 83.
- [13] A. Corma *et al.*, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 85.
- [14] F. Zaccheria *et al.*, *ChemSusChem* 2009, **2**, 535.

ABSTRACT

Towards Biorefineries: Fatty Acid Esters

Biorefineries have a critical role to play in our future due to their potential in social, environmental and economic sustainability development. The economic viability of the biofuel industry depends on the ability of the industry to derive value from the biofuel it produces as well as by the by-products that are generated during the process. Different kind of fatty acid esters with different added value are reported as possible by-products of the biodiesel industry. The transformation of secondary raw materials over heterogeneous acid catalysts adds to the overall sustainability of the productive chain.