

# Fonti rinnovabili? Ma sono già una realtà...

di Nicoletta Ravasio

*Vengono illustrati alcuni aspetti della chimica industriale degli oli vegetali che ne promuovono l'uso come materie prime. Inoltre si descrivono alcuni nuovi prodotti utilizzabili nel campo della detergenza, dei lubrificanti e dei solventi, compatibili con l'ambiente ed economicamente competitivi. Si commenta anche il ruolo che la catalisi può avere nello sviluppo di nuovi oleochemicals.*



La pubblicazione di due numeri de "La Chimica e l'Industria" dedicati all'utilizzo di fonti rinnovabili (marzo e aprile 2002) è stata quanto mai opportuna, visto l'interesse che il tema suscita in questo momento, soprattutto nei paesi industrializzati.

Tuttavia mi pare che il messaggio trasmesso soprattutto attraverso i due editoriali del numero di marzo sia quello di un sostanziale scetticismo, se non addirittura di sdegnosa condiscendenza, nei confronti di quelle che sembrano essere considerate "false soluzioni".

Vorrei quindi commentare brevemente alcuni aspetti della chimica industriale degli oli vegetali ed illustrare la potenzialità di alcuni prodotti completamente trascurati nei due numeri della rivista e che invece sembrano avere un futuro oltremodo promettente.

## Gli oli vegetali

L'utilizzo di oli vegetali come materie prime per l'industria chimica, ovvero per la produzione di oleochemicals, è oggetto di interesse sempre crescente per tre motivi. Il primo, e credo più importante, è la *stabilità dei prezzi*: la disponi-

bilità della materia prima a costo moderato sul lungo periodo è un prerequisito essenziale per l'industria chimica. Benché oli e grassi siano trattati come commodities e di conseguenza soggetti a fluttuazioni di prezzo giornaliere, l'aumento medio annuale dal 1960 ad oggi è stato inferiore al livello medio di inflazione e di gran lunga inferiore all'aumento del prezzo dei prodotti petroliferi. I drammatici aumenti durante le crisi petrolifere degli anni Settanta e Ottanta (Figura) sono stati causati dal fatto che all'epoca gli speculatori, non potendo ricorrere alla new economy, investivano in materie prime. Queste interdipendenze non esistono più: l'aumento di prezzo del greggio alla fine del '99, con un picco a 29 US\$ al barile nel novembre, non ha avuto alcun effetto sulle quotazioni dell'olio di cocco e di palma.

Il secondo è l'*aumento dell'offerta*: la produzione mondiale di oli vegetali è aumentata da 15 milioni di tonnellate (Mt) nel 1960 a 60 Mt nel '90 ed ha superato i 100 Mt nel 2000. Quello prodotto in maggior quantità è l'olio di soia, ma si prevede che venga presto superato da quello di palma. In Europa i provvedimenti volti a ridurre la sovrapproduzione di cibo, mantenendo però i terreni coltivati, ovvero la politica del set-aside, favorisce proprio la produzione di oli ad uso industriale.

Il terzo motivo è la *compatibilità ambientale*: gli oleochemicals sono altamente biodegradabili e mostrano una bassissima ecotossicità. Questo determina il fatto che la legislazione favorisca in alcuni casi questi prodotti e che il consumatore preferisca sempre di più rivolgersi ad essi, anche se leggermente più costosi. Non entrerà nel dibattito riguardante il biodiesel, certamente oggetto di grossolane "mistificazioni". Citerò soltanto un recente articolo del *New York Times* secondo il quale, poiché la situazione mediorientale suscita crescenti perplessità sull'affidabilità dell'approvvigionamento estero di petrolio, il biodiesel sta guadagnando sempre più terreno negli Usa. Il servizio postale americano, per esempio, ha utilizzato 2,5 milioni di litri di miscela biodiesel nel 2001, contro gli 1,5 del 2000 e i 0,3 del 1999.

Tra l'altro si parla raramente del possibile utilizzo di oli di scarto (principalmente oli di frittura) per la produzione di biodiesel, ma la sola città di New York potrebbe produrre 200 milioni di litri di combustibile dai grassi di scarto, una quantità 4 volte superiore al consumo annuo di diesel del sistema cittadino di trasporto pubblico [1].

Mi interessa invece dare qualche informazione ai lettori su prodotti totalmente trascurati nei due numeri della rivista, già commerciali, quali i metilesteri solfo-

N. Ravasio, Cnr-Istm, c/o Dip. di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica - Università di Milano. nravasio@csmtbo.cnr.it

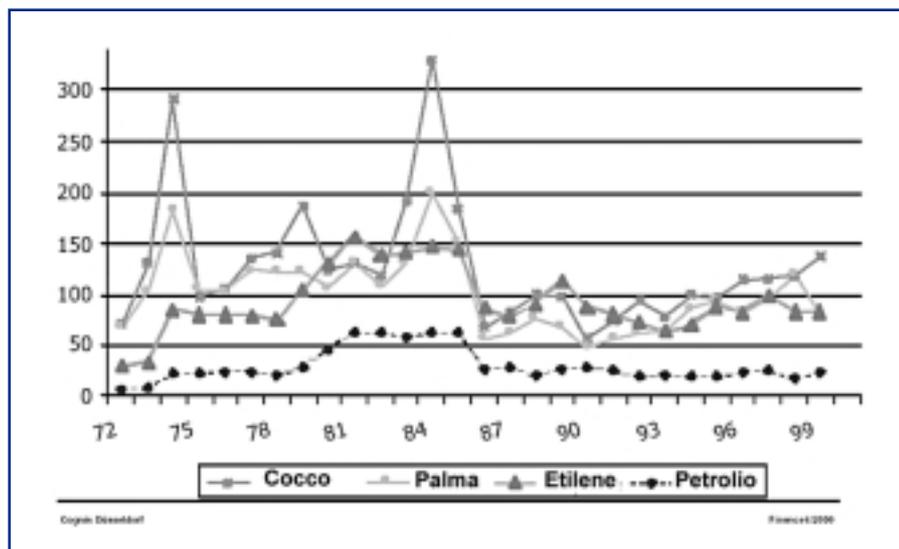
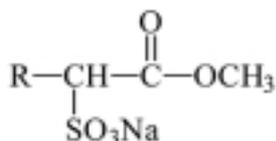


Figura - Andamento dei prezzi di alcune materie prime in DM/100 kg (Rotterdam)

nati (MES), i lubrificanti biodegradabili e i solventi a base di olio di soia.

#### Metilesteri solfonati

Nell'ottobre 2001 è stato aperto in Texas un nuovo stabilimento della Hui-sh Detergents Inc. per la produzione di 82.000 tonnellate/anno di metilesteri di acidi grassi  $\alpha$ -solfonati:



tensioattivi anionici derivanti da materie prime vegetali la cui produzione annua negli Usa era attestata finora tra le 450 e le 900 tonnellate. Secondo Dan Hui-sh, presidente della compagnia, questo investimento da 95 milioni di US\$ rappresenta una sfida nei confronti dei solfonati di alchilbenzene (LAS) derivati da petrolio, attualmente il cavallo di battaglia per l'industria dei detersivi (ca. 300 Mt) sia dal punto di vista ambientale sia da quello economico [2].

In particolare questa scelta appare molto vantaggiosa in questo momento dal punto di vista economico poiché è stata stimata una differenza di almeno 200 dollari tra il prezzo dei MES e dei LAS (Tabella 1).

Le principali materie prime per i MES sono l'olio di cocco, di palma, di soia e il sego animale. I MES a base di olio di cocco e di semi di palma (principalmente C12 e C14) sono usati nei detersivi per piatti, mentre l'olio di palma e il sego (C16 e C18) producono MES usati in detersivi li-

quidi e in polvere per biancheria.

Questi detersivi presentano alcuni vantaggi significativi, tra i quali il fatto che mantengono l'attività enzimatica molto più dei LAS, hanno buona tolleranza per il calcio, che ne favorisce l'attività detergente in acque dure rispetto ad altri tensioattivi anionici. Inoltre sembra che i MES C14-C16 abbiano potere detergente simile ai LAS a concentrazione minore, il che consentirebbe di ridurre il contenuto di tensioattivo nelle formulazioni, riducendone così l'impatto ambientale.

I test mostrano che la velocità di biodegradazione dei MES è simile a quella dei saponi (AS) e superiore a quella dei LAS. I MES derivati dall'acido laurico, ma probabilmente di tutti gli acidi grassi, non sono aggressivi nei confronti della pelle, non sono sensibilizzanti della pelle umana e non costituiscono un agente irritante primario. Sono biodegradabili, non tossici oralmente per l'uomo e praticamente non tossici per gli organismi acquatici.

Nonostante questi vantaggi la commercializzazione dei MES, noti fin dagli anni Cinquanta, è stata limitata da problemi di produzione e formulazione, tra i quali il colore scuro e la possibile formazione di sottoprodotti durante lo stadio di sbiancamento e la loro instabilità idrolitica e termica. La soluzione di questi problemi ha reso possibile l'installazione del grande impianto texano.

Sempre nel campo dei tensioattivi naturali sono anche interessanti quelli derivati da fermentazione microbica, come i soforolipidi, glicolipidi formati dal disaccaride soforosio e da un acido o estere

grasso, prodotti attraverso la fermentazione dell'amido *Candida bombicola* e già commerciali (per esempio Soliance et Pomacle, Francia). Essi esibiscono una forte attività anti lipasi che ne suggerisce l'uso per prodotti personali, saponi liquidi antiacne e formulazioni deodoranti.

I ramnolipidi sono glicolipidi formati da ramnosio e acido  $\beta$ -idrossidecanoico, prodotti commercialmente dalla fermentazione del batterio *Pseudomonas aeruginosa* in presenza di olio di soia o di mais. Questi materiali hanno notevole attività detergente e fungicida per cui possono essere usati in casi di inquinamento per il recupero di oli, per la pulizia di container di petrolio, per la pulizia di terreni e per il trattamento di acque reflue, nelle quali sono in grado di rimuovere idrocarburi e residui di metalli pesanti.

Concludendo, l'uso di tensioattivi derivati da fonti rinnovabili presenta numerosi vantaggi, molti dei quali ecologici. Anche se la biodegradabilità di tensioattivi simili provenienti da petrolio o da sorgenti naturali può essere confrontabile, l'effetto ecologico complessivo in termini di inquinamento, utilizzo di energia ed emissione di  $\text{CO}_2$  favorisce quelli derivati da fonti naturali. Inoltre, un numero sempre maggiore di consumatori incomincia a pensare che il costo del prodotto non sia l'unico fattore nella scelta dello stesso: l'utilizzo crescente di tensioattivi più costosi come i polialchilglicosidici a le glucammidi è un indice del fatto che sempre più formulatori guardano oltre il mero prezzo del tensioattivo.

#### Lubrificanti idraulici biodegradabili

Un settore in cui si avverte particolarmente la preoccupazione dell'impatto sull'ambiente, sia in Europa sia nel Nord America, sia da parte dei marketers sia dei produttori, dei legislatori e, non ultimi dei consumatori, è quello dei lubrificanti. Questa preoccupazione nasce da alcune statistiche che mostrano come si perdano le tracce di una grande porzione di lubrificanti usati, che rimangono dispersi nell'ambiente come una potenziale minaccia.

Per esempio, degli 1,15 milioni di tonnellate di lubrificanti usati in Germania ogni anno, circa il 53% viene recuperato come olio usato, il resto, circa 540 mila tonnellate, vengono disperse nell'am-

**Tabella 1 - Confronto tra i costi di produzione dei metilesterisolfonati (MES) e dei solfonati di alchilbenzene (LAS)\***

Materie prime	MES	LAS
Zolfo	12	11
Alchilbenzenelineare	-	809
Metilesteri	374	-
Inorganici	68	57
Totale m.p.	454	877
Utilities	40	21
Costi di esercizio	31	30
Totale	525	928

\* Fonte: Chemithon Enterprises Inc., Seattle, ottobre 2001

**Tabella 2 - Prezzi di alcuni solventi industriali**

Solvente	Prezzo (\$/kg)
Metil soiato	0,60-0,90
Solventi acquosi	2,2
Solventi semi-acquosi	6,60
N-metil-pirrolidone	3-4
d-limonene	<0,80
Cloruro di metilene	0,60
Tricloroetilene	1,30
Percloroetilene	0,70
Metiletilchetone	0,92

biente a causa del loro utilizzo in sistemi "total loss" o per altre specifiche ragioni [3]. Si pensi per esempio ai grassi usati per la lubrificazione dei binari ferroviari, ai motori a due tempi come quelli usati nelle barche a motore, nelle motociclette, nelle motoslitte, nelle motoseghe, e negli attrezzi da giardino.

I primi oli biodegradabili sono stati proprio prodotti per motori fuoribordo, introdotti per ridurre l'effetto tossico degli oli minerali sulla fauna ittica nei laghi tedeschi. Se poi si pensa che un litro di lubrificante derivante da olio minerale può inquinare un milione di litri d'acqua, che diventa non potabile, e che la bonifica di un metro cubo di terreno costa circa 470 mila euro, si comprende come l'impatto ambientale di questi oli sia significativo.

Anche se soltanto in Austria esiste, dal 1° maggio 1992, una legge che proibisce l'uso di lubrificanti a base di olio minerale, e solo per le motoseghe, tutti i paesi industrializzati dispongono ormai

di legislazioni a protezione del suolo e delle acque che incoraggiano fortemente l'uso di nuove generazioni di prodotti. La maggior parte dei lubrificanti è formata da una miscela di oli minerali, con l'aggiunta di esteri sintetici quando si richiedano particolari prestazioni. Tecnicamente gli esteri sintetici hanno proprietà superiori a quelle degli oli minerali, a parte la stabilità idrolitica, alcuni mostrano anche buona biodegradabilità e bassa ecotossicità, ma essi sono tipicamente più costosi.

Gli oli vegetali hanno molti dei vantaggi degli esteri sintetici, ma a costo inferiore. Essi possiedono alti indici di viscosità (>200), buon potere lubrificante e resistenza estrema alla pressione, bassa volatilità e buona compatibilità con gli additivi. Inoltre mostrano bassa ecotossicità e potenzialmente completa biodegradabilità. Il fatto che non abbiano ancora trovato larga applicazione in questo settore può essere attribuito a due fattori: scarse proprietà a freddo e bassa stabilità ossidativa (per gli oli a basso numero di atomi di carbonio, <12, anche insufficiente stabilità idrolitica).

Una soluzione è rappresentata dallo sviluppo di nuovi additivi [4] che consentono anche all'olio di colza standard di soddisfare le caratteristiche richieste per certe applicazioni a bassa temperatura e soprattutto additivi che sono totalmente compatibili con oli ad alto contenuto di acido oleico (girasole e colza, alto oleico).

Oli di questo tipo sono stati già commercializzati, per esempio da Lubrizol (serie 7600) e possono essere usati tra -30 °C e 130 °C. Una via per aumentare la stabilità ossidativa è quella catalitica, cui sarà dedicato un paragrafo a parte.

Una categoria particolare è rappresentata dagli oli usati in situazioni in cui è probabile il contatto diretto con cibo o con acqua potabile. A questo scopo sono stati studiati prodotti derivati da oli "food Grade" (Lubrizol serie 7654).

### Solventi

Un altro utilizzo interessante degli oli vegetali è quello come solventi industriali [5].

Dal 1994 l'uso di 1,1,1-tricloroetano (TCA) e CFC-113 è stato limitato o eliminato. Altri solventi a rischio sono il tricloroetilene, percloroetilene, cloruro di metilene, metiletilchetone, toluene e xilene. Per sostituirli sono stati introdotti nuovi sistemi detergenti acquosi e semi-

acquosi e solventi alternativi quali il d-limonene (da fonte rinnovabile) e l'N-metilpirrolidone. Alcuni di questi potrebbero però essere sostituiti a breve termine, essendo svantaggiosi dal punto di vista economico o ambientale.

L'olio di soia sotto forma di metilestere, o metilsoiato, si è invece dimostrato efficace solvente (valore KB=58) e sicuro. Ha infatti un basso contenuto in organici volatili (Voc), bassissima velocità di evaporazione delle emissioni ed elevati flash-point e punto di ebollizione, che fanno sì che sia più sicuro da immagazzinare e maneggiare della maggior parte dei solventi commerciali. È anche non tossico e facilmente biodegradabile: il 95% biodegrada nel terreno in meno di 28 giorni.

Alcuni svantaggi fisici possono essere la lenta evaporazione e l'insolubilità in acqua, che possono essere migliorate dalla formulazione con tensioattivi e co-solventi.

Costituisce quindi una valida alternativa a clorurati e derivati di petroli in alcune applicazioni: pulitura di parti metalliche dopo la lavorazione, nella quale compete con tutti i clorurati; la rimozione di vernici, adesivi, rivestimenti e inchiostri che implica rimozione di materiali polimerici, nella quale compete con cloruro di metilene, metanolo, metiletilchetone, acetone, toluene e xilene; come carrier in diluenti nel campo di rivestimenti ed adesivi.

Il metilsoiato è competitivo anche dal punto di vista economico (Tabella 2).

Il metilsoiato può essere inoltre usato per pulire e recuperare petrolio da coste e corsi d'acqua, per pulire le stive di navi transoceaniche che portano carbone o minerali di ferro o zolfo in un senso e derrate alimentari al ritorno.

Esistono inoltre in commercio prodotti di uso domestico per rimuovere vernici, uretani, pitture da mobili e pavimenti, per sverniciare scafi di imbarcazioni, per la pulizia dell'automobile e della persona, questi ultimi particolarmente adatti per lavoratori che si debbano lavare le mani molto spesso (Franmar Chemicals).

### Il ruolo della catalisi

L'uso di fonti rinnovabili ed in particolare di oli vegetali a scopo industriale apre inoltre stimolanti prospettive per chi lavora in catalisi. Alcune sono già state illustrate negli articoli di marzo e aprile, ma meritano qualche ulteriore commento.

**Tabella 3 - Influenza del numero, posizione e geometria dei doppi legami sul punto di fusione degli acidi grassi**

Acido grasso	Numero doppi legami	mp (°C)
9,12,15 C 18:3	3	-13
9,12 C 18:2	2	-7
9 C 18:1	1	+16
C 18:0	0	+30
Posizione	mp cis (°C)	mp trans (°C)
6(7)	28	53
9(10)	16	45
12(13)	27	52
15(16)	40	58

#### Idrogenazione

Si è già detto che l'uso di oli vegetali come lubrificanti è limitato a causa delle scarse proprietà a freddo e della bassa stabilità ossidativa: infatti questi oli devono rimanere fluidi anche a basse temperature ed essere stabili in atmosfera di ossigeno per evitare la polimerizzazione [3].

La stabilità all'ossigeno dipende dal numero di insaturazioni presenti nella molecola di trigliceride. I principali acidi grassi presenti nell'olio di colza, che è il più adatto per proprietà fisiche e costo, almeno in Europa, sono l'acido linolenico (9,12,15-octadecatrienoico, C18:3), il linoleico (9,12-octadecadienoico, C18:2) e oleico (cis 9-octadecenoico, C18:1). La loro velocità di assorbimento di ossigeno è rispettivamente 800:100:1, quindi una parziale idrogenazione porterebbe ad un notevole incremento della stabilità ossidativa.

D'altra parte, per conservare la fluidità dell'olio è necessario non aumentare il punto di fusione, che dipende dal contenuto in componente saturo C18:0 (acido stearico) e dalla quantità di isomeri trans e posizionali, la cui formazione è inevitabile in un processo di idrogenazione; l'influenza del numero, posizione e geometria dei doppi legami sul punto di fusione è mostrata in Tabella 3.

Sarebbe quindi molto vantaggioso disporre di un catalizzatore in grado di ridurre il più possibile il numero di doppi legami nell'olio, senza però aumentare il contenuto in componente saturo e limitando il più possibile l'isomerizzazione cis/trans e posizionale.

È anche noto che la presenza di polinsaturi e l'elevata viscosità degli oli usati nel biodiesel causano depositi di carbone, adesioni nel circuito di iniezione ed otturazione degli orifizi [6].

La viscosità può essere ridotta tramite transesterificazione ed i metilesteri stabilizzati tramite idrogenazione selettiva, ma anche in questo caso le proprietà a freddo (punto di cloud, punto di scorrimento e filtrabilità a bassa temperatura) devono essere controllate. Inoltre tali catalizzatori potrebbero anche trovare applicazione in campo alimentare, nella produzione di margarine a basso contenuto di *trans*.

#### Catalisi acida

Alcune potenzialità della catalisi acida sono state già illustrate negli articoli di Perez-Pariente e Lamberti.

Esistono però numerose altre possibilità. Sempre nel campo dei lubrificanti, per esempio, gli estolidi, esteri oligomericici di acidi grassi derivanti da dimerizzazione cationica di due gruppi grassi in presenza di catalizzatore acido, sono da alcuni anni oggetto di interesse [7]. Per la loro sintesi sono stati usati vari catalizzatori di Broensted, tra i quali acido perclorico al 70%, ma nel caso di idrossiacidi anche argille ed enzimi.

La montmorillonite può essere usata anche per la dimerizzazione di acidi grassi usati poi nella formulazione di adesivi, inchiostri per la stampa e indurenti, mentre l'alchilazione di Friedel-Crafts può essere utile per la produzione di acidi grassi ramificati.

Di grande interesse sarebbe inoltre un catalizzatore solido per il processo di transesterificazione.

#### Epossidazione

I processi commerciali per la preparazione di oli epossidati ed epossiesteri di acidi grassi sono stati sviluppati negli anni Quaranta. Essi utilizzano peracidi preformati o prodotti *in situ* per aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ad acido acetico o formico in presenza di acido solforico. I grassi epossidati sono poi usati come plasticizzanti o come intermedi. L'apertura dell'anello con acidi organici o alcoli produce epossipoliol-esteri o epossipoliol-eteri, largamente usati nel campo dei coloranti e delle vernici.

Il vantaggio di introdurre un processo catalitico è evidente; vari sistemi omogenei sono stati studiati, tra i quali il sistema metiltriossorenio/acqua ossigenata, CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, eteropoliacidi in

omogenea o in trasferimento di fase e sistemi omogenei a base di complessi di Ti, V o Nb. Poco è stato fatto invece con catalizzatori eterogenei o enzimatici [8]. La biocatalisi può essere applicata ad un'enorme varietà di trasformazioni, alcune delle quali già ricordate.

Un'altra notevole potenzialità è quella di produrre idrossiacidi grassi che possano sostituire l'olio di ricino ed i suoi derivati [9]. Tali idrossiacidi trovano largo impiego nella produzione di resine, cere, nylon, materie plastiche, inibitori di corrosione, cosmetici e rivestimenti.

#### Conclusioni

Sia l'aspetto economico sia quello ambientale spingono fortemente in questo momento a favore di un più massiccio utilizzo degli oli vegetali come materie prime.

La varietà di prodotti industriali ottenibili per questa via è notevole e le proprietà tecniche di alcuni di essi, unite al loro bassissimo impatto ambientale, spinge fortemente in favore del loro utilizzo.

La grande sfida è quella di trovare un utilizzo per le grandi quantità di glicerina che costituiscono il sottoprodotto dei processi di transesterificazione.

Il ruolo della catalisi è determinante nella produzione di nuovi materiali che uniscano i vantaggi della biodegradabilità e bassa ecotossicità ad elevate prestazioni tecniche.

#### Bibliografia

- [1] E. Baard, *The New York Times*, 12 maggio 2002.
- [2] C. Watkins, *International News on Fat and Oils Raw Materials*, 2001, **12**, 1152.
- [3] H. Wagner *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **221**, 429.
- [4] C. Huang, 91<sup>th</sup> Am.Oil Chem. Soc. Annual meeting, San Diego (CA, Usa), 26 aprile 2000.
- [5] C. Watkins, *International News on Fat and Oils Raw Materials*, 2001, **12**, 10.
- [6] E.H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61**, 1609.
- [7] T.A. Isbell, in *Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives*, G. Knothe, J.T.P. Derksen (Eds.), AOCs Press, Champaign (Usa), 1999, 44.
- [8] G.J. Piazza, *ibid.*, 182.
- [9] *US Pat.* 5,852,196, 22 dicembre 1998.