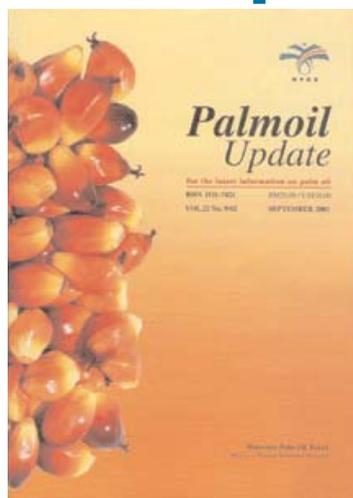


La rivoluzione verde

Un esempio: l'oleochimica dal frutto della palma



di Ferruccio Trifirò

Vengono descritte le diverse applicazioni dell'olio di palma per la produzione di materie prime e intermedi per l'industria chimica. A partire dagli oleochimici di base, gli acidi, gli alcoli, gli esteri, le ammine grasse e la glicerina, attraverso successivi processi di catalisi chimica e biochimica si ottengono prodotti utilizzati in diversi settori della chimica fine, delle specialità, dell'industria dei polimeri e dei combustibili. Il marchio "naturale" è, oramai, un valore aggiunto per molti prodotti.

Più di dieci anni fa era andato alle stampe il libro di Pasquon e Zanderighi "La chimica verde" [1], dove venivano esaminati tutti i prodotti chimici che potevano essere messi in commercio a partire da sostanze naturali. Il libro è stato senz'altro premonitore della rivoluzione verde che sta avvenendo in quest'ultimi anni. Gli incentivi attuali all'utilizzo di sostanze di origine vegetale non sono solo la loro biodegradabilità, la rinnovabilità e la neutralità nei confronti dell'effetto serra, ma soprattutto la possibilità di ottenere molecole funzionalizzate con un minore numero di stadi. Non si può, oramai, più sottovalutare che il "marchio" materia prima rinnovabile o ecocompatibile è apprezzato da una larga fascia di cittadini. Come esempio di un'industria chimica e di una chimica industriale basata su materie prime vegetali, sarà esaminata l'industria oleochimica sviluppata in Malesia, che ho avuto l'opportunità di conoscere in una recente visita. A partire dall'olio di palma, in uno o due passaggi, si arriva a settori importanti delle specialità per la formulazione di detersivi, inchiostri, lubrificanti, fitosanitari, farmaceutici, cosmetici, additivi per polimeri, fluidi idraulici, per la sintesi di comonomeri per poliuretani ed infine per produrre un ottimo biodiesel [2-4].

L'industria dell'olio di palma

Dalle palme (*Elaeis guineensis*) si ottiene l'olio, utilizzando il mesocarpo del frutto ed, in minore quantità, mediante spremitura del nocciolo. L'olio di palma è tra quelli maggiormente prodotti e commercializzati nel mondo. Su una produzione mondiale di olio nel 2001 di 117,57 milioni di t, quella di olio di palma è stata di 23,35 milioni di t, seconda solo a quella dell'olio di soia (27,77 milioni di t). La Malesia copre il 50% della produzione mondiale di olio di palma ed in questo paese la produzione di Ffb (Fresh fruit bunches, vedi grappolo del frutto nella foto di apertura) ha un rendimento medio di 18-25 t per ettaro coltivato per anno, dal quale si ricavano 3,5 t di olio di palma per ettaro per anno ed in aggiunta 0,5 t di olio dal nocciolo. La resa di olio di palma in Malesia per ettaro è quella più elevata fra tutte le produzioni olearie. Il 90% della produzione di olio di palma va all'alimentazione ed il 10% va ad applicazioni industriali.

Oleochimica di base

I due tipi di olio che si ricavano dal frutto della palma sono una miscela di trigliceridi degli acidi, la cui composizione è riportata nella Tabella 1. Insieme agli esteri sono presenti altre sostanze di grande valore commerciale, in quantità inferiori al 1%, la cui identità e composizione sarà esaminata più avanti.

Cinque sono i prodotti di base che si ottengono dall'olio di palma: gli acidi grassi, gli alcoli grassi, gli esteri grassi, le ammine grasse e la glicerina. Le reazioni di partenza sono due: l'idrolisi realizzata a 230 °C e a 30 atm, per ottenere gli acidi e la glicerina come coprodotto, e la transesterificazione con metanolo realizzata a 50 °C con NaOH, come catalizzatore, per ottenere gli esteri metilici e la glicerina. A partire dagli acidi e dagli esteri metilici si ottengono tutti gli altri prodotti. La produzione di esteri viene preferita quando sono richiesti prodotti più puliti, in quanto è più facile la purificazione successiva per semplice distillazione (gli esteri bollono a temperatura più bassa degli acidi). L'idrogenazione degli acidi o degli esteri ad alcoli grassi viene realizzata con catalizzatori a base di ossidi di rame e cromo o di zinco e cromo (quest'ultimi quando si vuole preservare il doppio legame) fra 200-300 °C e a 250-300 atm o in condizioni più blande, con i più moderni catalizzatori a base di Ru-Sn supportati su ossidi diversi, a 270 °C e 93 atm (con conservazione dei doppi legami).

Tabella 1 - Composizione media degli oli di palma

Tipi di acido	Numero di atomi di C e di insaturazione	Olio dal mesocarpo (%)	Olio dal nocciolo (%)
Caproico	C6.0		0,3
Caprilico	C8.0		4,4
Caprico	C10.0		3,7
Laurico	C12.0	0,2	48,3
Miristico	C14.0	1,1	15,6
Palmitoleico	C16.0	44,0	7,8
Stearico	C18.0	4,5	2,0
Oleico	C18.1	39,2	15,1
Linoleico	C18.2	10,1	2,7
Altri		0,8	0,1

Per l'idrogenazione dell'acido oleico ad alcool possono essere utilizzati ossidi di Cu e Cd a 300 °C e 190 atm. La sintesi delle ammine è realizzata per idrogenazioni di nitrili grassi a circa 200 °C con catalizzatori a base di cobalto o nichel. I nitrili grassi sono ottenuti per reazione a 200 °C di acidi o esteri con ammoniaca in presenza di ossido di alluminio. Per l'idrogenazione di acidi grassi insaturi ad acidi grassi saturi sono preferiti catalizzatori a base di palladio, in quanto il catalizzatore utilizzato nel passato, il nichel, presenta problemi a causa del suo rilascio nei prodotti. Le applicazioni principali dei prodotti oleochimici di base e dei suoi derivati sono riportati in Tabella 2.



I derivati degli oleochimici di base

I prodotti oleochimici di base hanno avuto già da anni una vasta applicazione nell'industria e grossi sforzi di ricerca sono stati fatti per una loro ulteriore trasformazione a prodotti di maggiore valore. Diversi processi catalitici e biocatalitici sono stati proposti in quest'ultimi anni per trasformare gli oleochimici di base [5]. I processi catalitici, per la quasi totalità, hanno cercato di trasformare il gruppo carbossilico o i doppi legami presenti, mentre con i processi biochimici si è cercato di attivare anche altri gruppi meno reattivi presenti nelle molecole [3-5]. I derivati più importanti sono per adesso i tensioattivi, che coprono l'80% dell'utilizzo dell'olio di palma per fini industriali.

Metatesi con α -olefine

La trasformazione di esteri metilici ed etilici insaturi con catalizzatori omogenei a base di $WCl_6 + SnMe_3$ oppure complessi di Ru, o eterogenei a base di Re_2O_7/Al_2O_3 , $Re_2O_3/SiO_2/Al_2O_3$ viene usato per ottenere esteri insaturi a numero di atomi di carbonio inferiore per trasformarli successivamente, per esempio in lubrificanti.

Ossidazione

Viene effettuata in fase liquida con ossigeno con catalizzatore a base di acetato di cobalto in acido acetico a 150 °C e 20 atm per la sintesi di acidi bibasici a numero di atomi di carbonio inferiore (per la produzione di plastificanti, poliammidi, poliesteri e lubrificanti); oppure attraverso ozonolisi a 100 °C in presenza di sali di manganese, sempre per ottenere acidi a numero di atomi di carbonio inferiore.

Epossidazione

In genere è realizzata con peracidi generati in situ da acqua ossigenata ed acido formico.

Biocatalisi

Viene usata per ottenere la trasformazione di acido oleico a diidrossiacido (per ottenere successivamente acido sebacoico) con microrganismi del tipo *Nocardia cholesterolicum* e *Pseudomonas aeruginosa* e per la trasformazione di acido stearico e palmitico a derivati dell'anidride maleica con *Pseudomonas cepacia* e a metilchetoni con *Monascus purpureus*.

Alcune applicazioni industriali [6]

Additivi per polimeri [7]

Nella formulazione di gomme viene aggiunto acido stearico come accelerante della vulcanizzazione e come lubrificante interno. Nella formulazione di plastiche viene utilizzato calcio e zinco stearato. Oli epossidati sono utilizzati come stabilizzanti per il Pvc e fungono anche da plastificanti secondari, in quanto aumentano l'efficienza degli ftalati.

Ausiliari per fitofarmaci

Sono utilizzati come tensioattivi o coadiuvanti nella formulazione di pesticidi per migliorare le proprietà chimico-fisiche del principio attivo. Metilesteri sono utilizzati come solventi di diversi fitosanitari, come per esempio per l'erbicida glyphosate, e per molti insetticidi del gruppo dei piretroidi.

Materie prime per la detergenza

Viene utilizzato solo l'olio del nocciolo. Questi sono i tensioattivi anionici, non ionici, cationici ed i saponi. I saponi sono ottenuti per trattamento con NaOH sia degli acidi grassi sia degli esteri metilici (da quest'ultimi si ottengono prodotti migliori). I tensioattivi non ionici sono gli alcoli grassi etossilati e gli alchilpoliglucosidi. Questi ultimi sono ottenuti per reazione fra carboidrati e alcoli grassi e gli alcoli grassi etossilati per reazione di alcoli grassi e ossido di etilene con catalizzatori eterogenei basici a 170 °C. I tensioattivi anionici sono gli alcoli grassi solfati, gli alcoli grassi eteri solfati (a partire da alcoli grassi etossilati) e i metilesteri solfonati. I solfati degli alcoli grassi sono ottenuti per trattamento prima con SO_3 , seguito da neutra-

Tabella 2 - Principali usi degli oleochimici di base e dei suoi derivati

Prodotti di base	Usi	Derivati	Usi
Acidi	Additivi per plastiche e gomme	Saponi, saponi metallici	Cosmetica, gomme, detergenza
Alcoli	Per abbassare l'evaporazione dell'acqua	Tensioattivi	Polveri per detergenza, cosmetici, lubrificanti
Ammine	Additivi per plastiche	Tensioattivi	Ammorbidenti
Esteri	Solventi, biodiesel	Tensioattivi	Polveri per la detergenza
Glicerina	Solventi, farmaceutica	Tensioattivi	Coloranti, cosmetici

lizzazione con NaOH, così come gli altri prodotti. I tensioattivi cationici sono i composti di ammonio quaternario e sono ottenuti per reazione fra acidi grassi e trietanolammina in presenza di acidi o fra metilesteri grassi con trietanolammina in presenza di catalizzatori basici o enzimi.

Lubrificanti

Esteri, come metistereato od oleato, butiloleato o stereato ed esillaurato, sono utilizzati per loro buone proprietà lubrificanti ma anche per le loro buone viscosità, fluidità a basse temperature, stabilità, bassa volatilità ed alta temperatura di infiammabilità.

Schiуме poliuretaniche

Queste sono ottenute per reazione fra isocianati e polioli derivati dall'olio di palma. I polioli sono ottenuti per reazione fra oli epossidati con glicerina.

Specialità farmaceutiche e cosmetiche [8]

Nell'olio di palma sono presenti in piccole quantità altre sostanze come carotenoidi (500-700 ppm), vitamina E (600-1.000 ppm), steroli (250-620 ppm), squalene (200-500 ppm), coenzima Q (40-80 ppm) e fosfolipidi (10-80 ppm). Per estrarre questi prodotti dall'olio, ed in particolare dagli esteri metilici (la strada più usata), è stato necessario mettere a punto tecniche di separazione molto blande, che non alterassero i prodotti [6]. Le tecniche utilizzate sono state le tecnologie di estrazione con fluidi supercritici, la distillazione short path o molecolare, le tecnologie a membrane per separare sulla base delle dimensioni delle molecole e la cromatografia con fluidi supercritici (CO₂ supercritica è la fase mobile).



L'utilizzo della glicerina [9-11]

Un'espansione ulteriore dell'oleochimica è condizionata dalla possibilità di utilizzare le grandi quantità di glicerina che si ottengono nelle due prime reazioni di base. Grossi sforzi di ricerca sono stati già fatti per trasformare la glicerina in prodotti utili, come la produzione di glicero-carbonato, di 1,3-propandiole per via enzimatica o chimica per idrogenazione con catalizzatori a base di Ru, e diversi prodotti ossidati (acidi funzionalizzati), per ossidazione con ossigeno a 50 °C con catalizzatori e a base di Pt-Bi o Pd.

Biodiesel

Il carburante è ottenuto dalla transesterificazione dell'olio con metanolo e con il successivo recupero dei prodotti di valore presenti (carotenoidi ed altri). È stata prevista la costruzione di un impianto da 400.000 t/anno.

Utilizzo della biomassa [5, 12]

Dopo che è stato estratto l'olio dal frutto rimane disponibile una grande quantità di biomassa. Diverse sono le vie possibili per trasformare questa biomassa in materie prime per la chimica:

- per gassificazione con vapore fra 500-800 °C in presenza di catalizzatori basici per ottenere con successivi passaggi catalitici gas di sintesi;
- per fermentazione della cellulosa idrolizzata, ottenuta dopo avere separato dal materiale lignocellulosico la lignina e successiva distillazione per separare l'etanolo formato;
- per idrolisi acida del tronco per ottenere rese elevate in zuccheri (del 40-70%).

Conclusioni

L'utilizzo di materie prime naturali per la chimica è senz'altro favorito dalla polifunzionalità delle molecole ottenute, dalla loro biodegradabilità, indispensabile per alcuni settori applicativi, e dal marchio naturale che rimane a partire dalla materia prima al prodotto finito. Ma è chiaro che la priorità deve essere data, come l'esempio dell'oleochimica basata sul frutto delle palme ha mostrato, a produzioni di elevato valore aggiunto, a intermedi di chimica fine e a prodotti di nicchia. Un giudizio definitivo sul vantaggio dell'utilizzo dei prodotti oleochimici deve essere dato dopo un'analisi anche della loro ecotossicità, che non è prevedibile a priori, e da un'analisi del ciclo di vita, in parallelo con prodotti ottenuti da materie prime petrolchimiche. Per esempio nel caso dei tensioattivi si può affermare che quelli di derivazione oleochimica usano il

40-70% in meno di materie prime fossili, consumano il 30-70% in meno di energia fossile, presentano meno emissioni di NO_x, SO₂, CO e idrocarburi di quelli di derivazione petrolchimica, mentre i rifiuti solidi sono confrontabili, ma producono, invece, maggiori quantità di effluenti liquidi. Infine le biomasse, prodotti di scarto, possono essere degradate a molecole più piccole attraverso gassificazione o fermentazione o per produrre energia. La rivoluzione verde è oramai iniziata e molte industrie del nostro Paese ne hanno colto già le opportunità.

Bibliografia

- [1] I. Pasquon, L. Zanderighi, *La chimica verde*, 1987, Hoepli, Milano.
- [2] Selected Readings on Palm Oil and Its Use, Palm Oil Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur, 1994.
- [3] S.B.A. Hamid, in *Ics Undo Workshop on Catalytic Technologies for Sustainable Industrial Processes*, 17-19 december 2002, Kuala Lumpur.
- [4] P. Gallezot, *ibid.*
- [5] K.Y. Cheah, *Need and Project Proposals on Technologies from Renewable Resources*, in Malaysia ICS Unido Expert Group Meeting "Cleaner Technologies for Green Chemistry", 26-27 may 2003.
- [6] P. Bondioli, in *Non-food Crops: from Agriculture to Industry*, Bologna, 15-16 maggio 2003.
- [7] K. Hill, *Pure App. Chem.*, 2000, **72**, 1255.
- [8] C. Yuen May, V. [3].
- [9] S. Blanquart *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2001, **A218**, 1.
- [10] J.M. Clacens, *Appl. Catal. A*, 2002, **A227**, 181.
- [11] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today*, 2000, **57**, 127.
- [12] N.B.H. Lim, V. [3].