

di *Liberato Cardellini*  
*Università Politecnica delle Marche*  
*Ancona*  
*libero@univpm.it*



## ITALIC 3

### Wood Derivatives and Agroindustrial Waste Valorisation

La chimica del legno è attualmente rivolta soprattutto allo sviluppo di nuovi processi di trasformazione in pasta e di sbianca. La valorizzazione dei componenti del legno e degli scarti della lavorazione industriale costituisce una nuova frontiera per lo sviluppo di processi economicamente sostenibili e ambientalmente compatibili. Tra gli scopi del convegno vi sono stati quello di descrivere lo stato dell'arte del settore, sottolineandone gli aspetti più innovativi, e quello di creare reti di contatto tra ricercatori per possibili sviluppi di questo settore.

**L**a terza conferenza sulla chimica della lignina si è svolta a L'Aquila, nella suggestiva sala dei congressi del Forte Spagnolo il 23 e 24 giugno scorsi, organizzata dal Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università. A questa conferenza hanno partecipato una quarantina di ricercatori, per circa la metà provenienti dall'estero: Finlandia, Lettonia, Polonia, Romania, Spagna e Stati Uniti. La conferenza era articolata in cinque sessioni: "Fine chemicals, biologically active products and commodities from wood components", "Advanced biocatalytic and

biotechnological applications of oxidative enzymes", "Sustainable strategies in chemical processes", "Valorisation of polyphenols from agroindustrial wastewaters" e "Advances in the analysis and structural characterisation of ligninocellulosic materials and their derivatives".

Una conferenza sulla lignina si giustifica con semplici considerazioni legate al nostro futuro: è tra i più abbondanti biopolimeri sulla terra, seconda soltanto alla cellulosa; inoltre, lignina e cellulosa possono essere considerate come le batterie del pianeta. Benché la lignina venga studiata da più di 150 anni, ci sono ancora delle parti da conoscere e det-

tagli sulla sua struttura continuano ad emergere. Cosa si deve intendere per lignina? Riportiamo la definizione classica di Freudenberg: "Lignin is a substance which permeates the membranous polysaccharides and the spaces between the cells, thereby strengthening them. Its presence brings about a physiological death of the tissue. It is a functional component of wood, and it occurs in mature wood as a preformed, complete substance." (I.A. Pearl, *The chemistry of lignin*, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 3). La lignina è dal punto di vista strutturale una macromolecola molto intricata composta da unità di fenilpropano

parzialmente ossigenate. Diverse interunità con legami carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno sono presenti nella sua struttura e la loro abbondanza relativa varia per differenti tipi di legno.

La prima comunicazione del congresso è stata quella di Dimitris Argyropoulos, del Forest Biomaterials Laboratory College of Natural Resources della North Carolina State University che ha presentato (*Supercritical CO<sub>2</sub> oxidation of lignin for high valued added products*) le potenzialità delle tecnologie di ossidazione supercritica per frammentare e convertire le lignine in prodotti a basso peso molecolare e di maggiore valore economico che possono essere usati come precursori in varie pro-

ste nel fatto di poter essere utilizzati come precursori in molte produzioni industriali (adesivi, materie plastiche, detergenti, poliuretani e antiossidanti).

Raffaele Saladino dell'Università della Tuscia, Viterbo (*Cellulose waste valorisation by novel heterogeneous methylrhenium trioxide catalysts*) ha descritto lo studio sistematico dell'ossidazione selettiva di derivati a basso peso molecolare della cellulosa usando acqua ossigenata in presenza di MeReO<sub>3</sub> come catalizzatore. Questa nuova procedura catalitica per la funzionalizzazione dei lignani è stata oggetto di una comunicazione poster dal titolo *A novel and efficient oxidative transformation of lignans by homogeneous and heterogeneous methyl-*

Lucien Lucia, Collaboratore di Argyropoulos alla North Carolina State University, ha presentato *Improving the functionality of starch films with biopolymers*, uno studio dell'influenza di additivi quali chitosano e gelatina su film compositi a base di amido e contenenti fibre cellulosiche, rispetto all'assorbimento dell'acqua, all'opacità, alla permeabilità dei gas e alla resistenza alla trazione. Nell'esposizione è stato fatto cenno ad un biopolimero che aumenta in modo sorprendente la resistenza del film alla trazione misurata all'Alwetron.

Giovanni Giovannozzi Sermanni dell'Università della Tuscia, ha presentato *The lignocellulosics and the improvement of the sustainability*. Oltre che pioniere della

duzioni industriali. Poiché la temperatura critica del biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) è 31 °C a 1.070 psi, è possibile poter operare con un fluido supercritico in condizioni molto blande, favorevoli per la stabilità delle molecole.

Queste ricerche hanno dimostrato come sia possibile ossidare i residui della lignina kraft in totale assenza di alcali. Lo studio è stato prima condotto sui composti modello (vanillina, alcool 3,4-dimetossibenzilico e il così detto 5,5'-dimero) e poi ripetuto sulla lignina kraft residuale, opportunamente isolata. L'ossidante utilizzato è acqua ossigenata di conseguenza un processo chimico non inquinante. Cambiando il solvente di reazione da acqua a CO<sub>2</sub>, l'ossidazione viene fortemente incrementata, in quanto la quantità di gruppi -COOH ottenuti è almeno raddoppiata.

L'interesse di questi prodotti ottenuti consi-



*rhenium trioxide (MTO)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems*, presentato da V. Neri dell'Università della Tuscia. Questo stesso catalizzatore viene anche studiato all'Università dell'Aquila e Francesca Attanasio ha presentato una comunicazione sull'ossidazione catalitica in un mezzo surfattante dell'alcool coniferilico e di altre molecole modello (*Methylrhenium trioxide (MTO) catalyzed oxidation of coniferyl alcohol and DPH lignin models in a surfactant medium*).

ricerca italiana sulla lignina con particolare riguardo alla produzione della laccasi, enzima chiave nella biodegradazione delle molecole aromatiche, Giovannozzi ha messo a punto un sistema completamente pulito per produrre le fibre utilizzando enzimi, aprendo positive prospettive nel settore della produzione industriale.

Orlando Rojas, Forest Biomaterials Laboratory, College of Natural Resources della North Carolina State University, ha presen-

tato *Lignin separation from Kraft Black liquors by tangential ultrafiltration*. La lignina nei liquori neri è un combustibile biologico che viene prodotto durante la digestione chimica dei materiali cellulosici del legno. Per valorizzare questi materiali si segue l'idea di separarli in frazioni con proprietà ben definite. In questa ricerca sono state studiate le frazioni ottenute nel processo di ultrafiltrazione con membrane ceramiche tubolari, che permettono una separazione per intervalli di peso molecolare medio.

Jussi Sipilä del Department of Chemistry dell'Università di Helsinki (Finlandia), ha discusso (*Catalytic oxidation of lignin model compounds and unbleached pulp in search for new bleaching processes*) dell'effetto della catalisi biomimetica nella degradazione ossidativa della lignina residua nel processo di sbianca, studiato usando catalizzatori di complessi dei metalli di transizione. Il sistema che utilizza ossigeno con  $\text{CuSO}_4$ /bipiridina sembra essere il più promettente.

Jörg Oberkofler della Mirteto Srl di Camaiore, ha descritto (*A new twist to an old concept: biocide-free treatment by use of low molecular carboxylated lignin for slime and deposit control in paper-production*) un derivato della lignina, coperto da brevetto, esente da biocidi che permette un efficiente controllo biologico della crescita dei batteri. Certamente un prodotto interessante per risolvere alcuni problemi in cartiera.

Diversi altri temi sono stati oggetto di questa conferenza. Ad esempio due comunicazioni di ricercatori dell'Åbo Akademi University (Finlandia) hanno avuto come oggetto lo studio degli estratti dei nodi del legno (S. Pietarinen ha presentato *Knotwood - a rich source of strong antioxidants* e L. Nisula ha presentato *Antioxidant capacity of phenolic extractives from four softwood species*).



Un altro filone di ricerca è costituito dall'uso della lignina come additivo nella produzione di sostanze plastiche: G. Cazacu del "P. Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, IASI, Romania, ha presentato *Modified lignin/polyethylene blends*, mentre M. D'Auria, dell'Università della Basilicata, ha presentato *New materials from lignin*, in cui ha illustrato come la lignina modificata migliori la resistenza e la stabilità termica del derivato e stabilizzi il polistirene e il polietilene a bassa densità contro le radiazioni UV.

Altri temi importanti sono stati l'utilizzo della laccasi e i metodi di analisi/funzionizzazione della lignina, argomento trattato, vista la vastità dell'argomento, da numerosi relatori.

A. Merendino, Lachifarma, Lecce (*Innovative valorisation process of waste materials coming from olive cycle pathway in order to obtain biopharmaceutical substances*) ha sottolineato l'importanza di un filone di ricerca che utilizza i prodotti di scarto della lavorazione delle olive. Anche lo studio di M. Bressan, Università "G. d'Annunzio" di

Chieti-Pescara, presentato sotto il titolo *Metal-catalyzed oxidative dehalogenation of chlorophenols* costituisce un importante settore di ricerca per i grandi benefici che può portare all'ambiente.

G. Sannia, Università di Napoli "Federico II", ha presentato *Synthetic dyes decolorization by fungi and their oxidative enzymatic systems*; l'utilizzo di particolari funghi per la decolorazione di coloranti modello, sia allo stato solido che in soluzione.

F. Trifirò, dell'Università di Bologna, Facoltà di Chimica Industriale (*The green revolution for chemistry actuality and perspectives*) ha illustrato l'utilizzo delle biomasse come prodotti di partenza per l'industria chimica, individuando, cinque strategie principali per produrre prodotti chimici dalle biomasse.

Filo conduttore di molte comunicazioni è stato l'auspicio di una valorizzazione economica della lignina che, come dimostra uno studio statunitense, a differenza di altri prodotti il cui valore economico si sta incrementando negli anni, subisce progressivamente un calo del valore di mercato (circa 10% negli ultimi 10 anni).