



Giorgio Grillo

Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco  
Università degli Studi di Torino  
[giorgio.grillo@unito.it](mailto:giorgio.grillo@unito.it)

# UN MODELLO DI BIORAFFINERIA: PER UN FUTURO SOSTENIBILE

***Secondo i principi della bioraffineria, le biomasse possono rappresentare un efficace sostituto delle materie prime fossili, fornendo un'elevata gamma di prodotti. Lo sviluppo di processi a cascata permetterebbe, inoltre, di impiegare materiale di scarto a costo negativo o nullo, rendendo l'intera visione ulteriormente sostenibile e proficua. In questo contesto si colloca l'applicazione delle cosiddette tecnologie non convenzionali, indispensabili per definire nuove strategie e nuovi approcci.***

## La bioraffineria, gli scarti e le tecnologie non convenzionali

Mentre il ventesimo secolo ha visto il determinarsi della “chimica del petrolio”, il ventunesimo nasce volto alla ricerca di fonti sostenibili e a basso impatto ambientale. Le biomasse costituiscono, ad oggi, il candidato principale da contrapporre alle risorse fossili, sia per la produzione di materiali che di energie rinnovabili [1]. Più in generale la *green chemistry* raccoglie tutti quegli approcci volti a sviluppare nuovi prodotti e nuovi processi o a migliorare quelli già esistenti, secondo questo imperativo [2]. All'interno dello sfaccettato mondo della chimica verde, la valorizzazione e la conversione di scarti ha acquistato via via sempre più importanza. Il rifiuto viene ripensato come materia prima, a costo nullo se non addirittura negativo. Alla raffineria convenzionale, basata sulle risorse fossili, viene fatta quindi corrispondere in antitesi la bioraffineria. Il principio cardine di questo approccio è quello secondo cui si possa tendere ad una valorizzazione completa solamente tramite la definizione di processi a cascata, in grado di estrarre/isolare/trasformare ogni singolo componente di interesse all'interno di una matrice. Si definisce così un protocollo in cui lo scarto od il sottoprodotto di un processo diviene materia prima per il successivo. Per rendere economicamente

sostenibile questo schema, tuttavia, è necessario mettere in discussione le basi stesse dei processi produttivi, ambendo ad innovazioni radicali in grado di rivalutare intere catene produttive. In questo contesto, lo sviluppo e l'applicazione di tecnologie innovative fornisce nuovi impulsi e strategie per ri-pensare le trasformazioni chimiche. Prendono così vita le cosiddette *enabling technologies*, come le microonde (MW), gli ultrasuoni (US), la meccanochimica e la cavitazione idrodinamica [3-5].

Il lavoro condotto durante il periodo di Dottorato, svolto sotto il tutoraggio del prof. Giancarlo Cravotto (Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, UniTO), è partito da queste premesse. Una sfida estremamente attuale è l'applicazione delle tecnologie non convenzionali per la conversione di biomasse vegetali (ancor meglio se materiali di scarto), attenendosi ai concetti della *green chemistry* e della bioraffineria. La strategia seguita può essere schematicamente riassunta in Fig. 1.

In un protocollo ideale, la biomassa di scarto verrebbe in prima istanza estratta in modo da ricavare i metaboliti secondari, quali ad esempio i componenti polifenolici. La matrice risultante sarebbe quindi soggetta ad un pretrattamento che predisponga i componenti strutturali (lignina, cellulosa ma anche pectine, alginati, ecc.) ad un successivo *step* di con-

Giorgio Grillo è risultato vincitore del premio il **Reaxys SCI Early Career Researcher Award** 2020 promosso dal Direttivo del Gruppo Giovani in collaborazione con Elsevier.

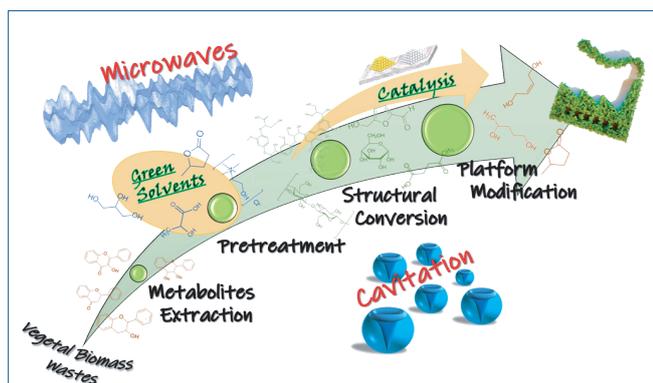


Fig. 1 - L'approccio della bioraffineria. estratto dalla tesi di Dottorato di G. Grillo "Design of non-conventional chemical processes for biomass valorization", 2020.

versione. In questa fase, i biopolimeri vengono ricondotti alle loro unità costituenti. È possibile così ricavare monosaccaridi dalle catene polisaccaridiche o strutture fenoliche dallo scheletro della lignina. Ciascuna delle molecole così prodotte andrebbe a costituire un bacino di partenza per ulteriori trasformazioni. Per mezzo di reazioni comuni alla chimica organica, quali ad esempio idrogenazioni, ossidazioni e disidratazioni, questi *building blocks* possono andare a generare prodotti finiti, come solventi, biocombustibili e monomeri. Ciascuna di queste fasi necessita, tuttavia, di uno sviluppo dedicato, esplorando nuovi solventi e nuovi sistemi catalitici con lo scopo di raggiungere un protocollo sostenibile ed al contempo vantaggioso dal punto di vista produttivo [6, 7].

A scopo esemplificativo, è possibile prendere in considerazione due lavori svolti agli estremi del protocollo di valorizzazione qui proposto: l'estrazione di metaboliti secondari da scarti della filiera alimentare e, infine, la trasformazione di uno dei cosiddetti *building block*.

### Estrazione di metaboliti secondari: polifenoli da raspi d'uva [8]

Uno degli imperativi osservati durante il progetto di Dottorato è stato quello di sfruttare biomasse risultanti da processi industriali o agricoli. Tra questi materiali di scarto, i volumi prodotti dalla filiera del vino ricoprono un posto di rilievo. Basti pensare che annualmente, per ogni ettaro coltivato ad uva, vengono generate all'incirca 5 t di residui solidi e di questi oltre il 16% è costituito da raspi [9]. Essi sono composti principalmente da cellulosa e lignina, ma contengono altresì rilevanti quantità di polifenoli [10]. La possibilità di isolare questi metaboliti a partire da una biomassa di scarto risulta eccezionalmente inte-

ressante e, a questo scopo, è stata investigata l'applicazione della cavitazione acustica con semplice acqua. Il contenuto complessivo di polifenoli (TPC) isolato è arrivato a 31,89 mg/g (eq. di acido gallico su biomassa secca). La scalabilità del protocollo è stata poi sviluppata trasponendo l'estrazione in un sistema a flusso e impiegando, infine, un impianto di nanofiltrazione su membrane, per la concentrazione del prodotto e il recupero del solvente. Lo studio cinetico svolto sul TPC ha dimostrato che i profili di estrazione dei due sistemi su scala laboratorio sono pressoché sovrapponibili a quello dello *scale-up* a flusso, applicato su 2 kg di matrice (Fig. 2).

Considerato l'incremento di volumi richiesto dalla scala pilota, si è reso necessario individuare un metodo per arricchire in polifenoli il flusso in uscita, che permettesse, al contempo, di riciclare il solvente. Impiegando delle membrane poliammidiche è stato possibile raggiungere una concentrazione globale di oltre il 350%, ottenendo acqua di processo riutilizzabile. Tramite questo studio si è potuto definire un protocollo estrattivo che permettesse di trattare elevate quantità di biomassa generando un prodotto finale ricco in polifenoli. Lo scarto solido di questo processo è materiale vegetale composto per la quasi totalità da cellulosa e lignina, di estremo interesse per ulteriori conversioni.

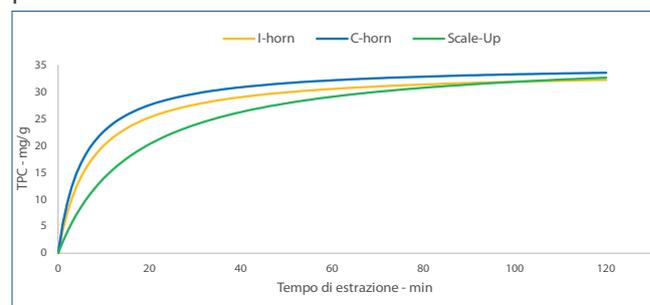


Fig. 2 - Cinetiche di estrazione di raspi d'uva. I-horn: horn ad immersione; C-horn: cup-horn; scale-up: flusso US-assistito

### Trasformazione di un *building block*: idrogenazione dell'acido levulinico [11]

Dopo l'estrazione della biomassa e la conversione delle componenti strutturali residue, un'ampia varietà di composti può venire generata e a sua volta trasformata. Una di queste molecole piattaforma è l'acido levulinico (LA). Appartenente alle 12 più rilevanti molecole bio-derivate, secondo l'*US Department of Energy*, questo acido osso-carbossilico può essere ottenuto da cellulosa ed emicellulosa e poi convertito in una pletera di prodotti dall'elevato valore aggiunto (Fig. 3) [12].

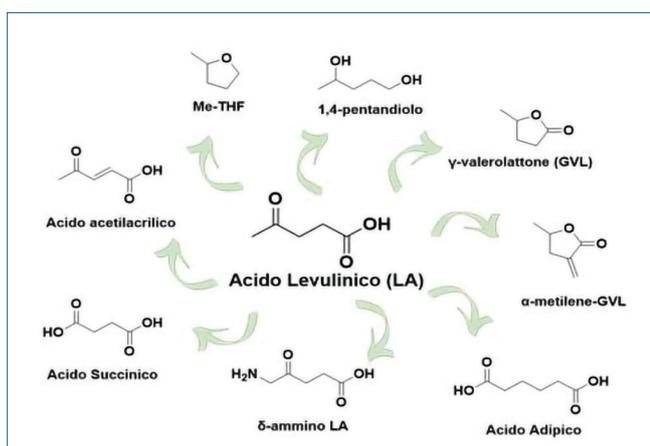
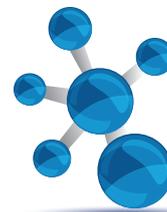


Fig. 3 - Alcuni prodotti derivabili dall'acido levulinico

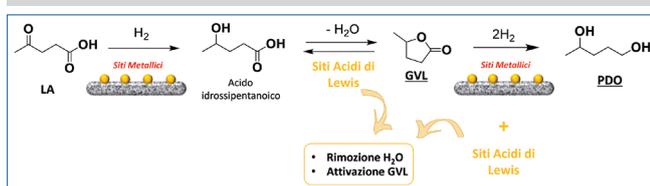


Fig. 4 - Sintesi del PDO a partire dall'acido levulinico: il ruolo del catalizzatore

In particolare, grande attenzione è rivolta all'idrogenazione di questo substrato per ottenere  $\gamma$ -valerolattone (GVL) [13].

Di seguito viene riportato lo studio della catalisi eterogenea dell'oro su questa reazione, in un sistema MW-assistito. Nello specifico, un catalizzatore Au/TiO<sub>2</sub> commerciale e uno Au/ZrO<sub>2</sub> sintetizzato in laboratorio (Gruppo della prof.ssa Signoretto, Università Ca' Foscari di Venezia), sono stati impiegati in presenza di idrogeno molecolare. Sorprendentemente, oltre al desiderato anello lattonico, si è osservata la formazione dell'1,4-pentandiol (PDO), prodotto di idrogenazione del GVL che trova impiego come monomero per poliesteri, ma anche per la sintesi di solventi e farmaci [14]. Coinvolgendo l'effetto cooperativo dei siti metallici con l'acidità di Lewis dei supporti, è stato quindi proposto un meccanismo di reazione (Fig. 4). In questo contesto l'assenza di solvente (acqua) si è dimostrata cruciale, poiché esso ostacolava la formazione di PDO, competendo per l'interazione con i siti acidi presenti sul catalizzatore. La *green chemistry*, a causa della sua natura multidisciplinare, richiede un continuo alternarsi tra competenze diverse, come l'estrazione di prodotti naturali, la conoscenza dei meccanismi della chimica organica o studi chimico-fisici su nuovi solventi o materiali. Questi aspetti convergono verso la necessità di un approccio sinergico, che possa permettere la compenetrazione tra molteplici discipline,

sviluppando strategie flessibili e facilmente adattabili. Senza questo sforzo congiunto, l'impegno del singolo non potrebbe portare ad un reale e concreto successo verso la sostenibilità.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.J. Ragauskas, C.K. Williams *et al.*, *Science*, 2006, **311**, 484.
- [2] *Green Chemistry: Theory and Practice*, P.T. Anastas, J.C. Warner (Eds.), Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3] *Microwave Chemistry*, G. Cravotto, D. Carnaroglio (Eds.), De Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2017.
- [4] G. Chatel, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, **40**, 117.
- [5] A. Stolle, T. Szuppa *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2317.
- [6] G. Grillo, V. Gunjević *et al.*, *Antioxidants*, 2020, **9**, 1069.
- [7] G. Grillo, F. Menegazzo *et al.*, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 1653.
- [8] G. Grillo, L. Boffa *et al.*, *Antioxidants*, 2020, **9**, 730.
- [9] M. Oliveira, E. Duarte, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2016, **10**, 168.
- [10] Â.C. Salvador, M.M.Q. Simões *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, **20**, 4239.
- [11] F. Buccioli, S. Tabasso *et al.*, *J. Catal.*, 2019, **380**, 267.
- [12] *Top Value Added Chemicals from Biomass: Vol. I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, T. Werpy, G. Petersen (Eds.), U.S. Department of Energy Laboratory, 2004, DOI: [10.2172/15008859](https://doi.org/10.2172/15008859).
- [13] S. Tabasso, G. Grillo *et al.*, *Molecules*, 2016, **21**, 413.
- [14] L. Yan, Q. Yao, Y. Fu, *Green Chem.*, 2017, **19**, 5527.

## A Biorefinery Model: for a Sustainable Future

According to the biorefinery concept, biomasses could replace fossil resources generating a vast array of products. At the same time, the application of cascade processes would allow the exploitation of negative- or zero-cost wastes, making the whole strategy even more profitable and eco-friendly. In this context finds place the development of so-called enabling technologies, crucial to achieve process intensification, paving the way to innovative solutions.