



Anna Maria Raspolli Galletti, Sara Fulignati
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università di Pisa
anna.maria.raspolli.galletti@unipi.it
sara.fulignati@unipi.it

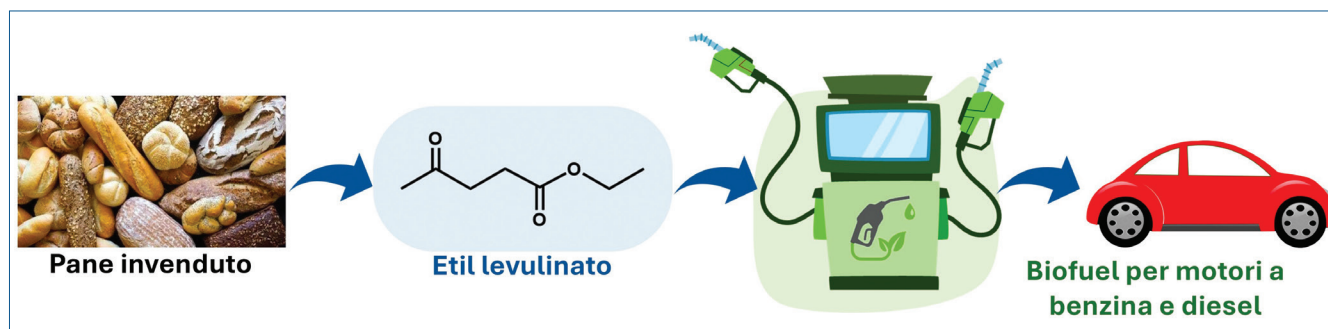
PANE INVENDUTO: DA SCARTO A BIOFUEL

Trasformare un ex-alimento in una molecola utile per la mobilità: la valorizzazione chimica degli scarti del pane apre una nuova prospettiva per un'economia realmente circolare e una mobilità sostenibile.

Introduzione

Ogni giorno quantità ponderali importantissime di pane vengono prodotte, acquistate e non consumate diventando rifiuti; oppure rimangono invendute nei negozi e supermercati e devono essere smaltite o rapidamente valorizzate. Infatti, il breve tempo di conservazione del prodotto, insieme alla sovrapproduzione e alla necessità di garantire disponibilità continua sugli scaffali, fa del pane una componente rilevante dello spreco alimentare. Secondo le stime riportate in letteratura, ogni anno quasi un milione di tonnellate di pane vengono sprecate a livello globale [1]. Dietro questo numero non c'è soltanto la perdita dell'alimento, ma anche lo spreco dell'energia e delle materie prime impiegate per la sua produzione. In particolare, come riportato lo scorso 4 settembre da *Agrisole-II Sole 24 Ore*, le crisi climatica, logistica e geopolitica hanno causato un aumento del prezzo del grano ad agosto del 2,5% in un mese e del 15% nell'ultimo anno. Il pane invenduto e ritirato dal commercio è uno dei cosiddetti ex-alimenti (noti anche come *Former Food Products*, FFPs) non più destinati al consumo umano, la cui valorizzazione rappresenta una sfida importante. Ad oggi questo viene in parte

impiegato nella mangimistica, purché provenga da filiere tracciabili, non si sia deteriorato e non contenga, anche in piccola entità, ingredienti di origine animale soggetti a restrizioni specifiche. È possibile, però, trasformare questo scarto in una risorsa preziosa per la transizione energetica, trasformandolo in un biocomponente per i motori a combustione interna, contribuendo alla riduzione dell'utilizzo di combustibili fossili? Insieme allo spreco alimentare, la transizione energetica rappresenta, infatti, un'altra sfida della società moderna poiché, nonostante l'elettrificazione dei trasporti proceda spedita per il trasporto leggero, quello pesante su gomma, che oggi movimentata circa il 77% delle merci su strada in Europa producendo oltre il 25% delle emissioni di gas serra del trasporto su ruote, continua a fare ampio ricorso al motore endotermico [2]. Le previsioni indicano che, ancora nel 2040, la quota di veicoli con motore a combustione interna resterà tra l'85 e il 90% del trasporto mondiale [3]. In questo scenario, una leva realmente disponibile nel breve-medio periodo per abbattere le emissioni nette di CO₂ è l'impiego crescente di biocarburanti, ottenuti da biomasse e scarti agro-alimentari.



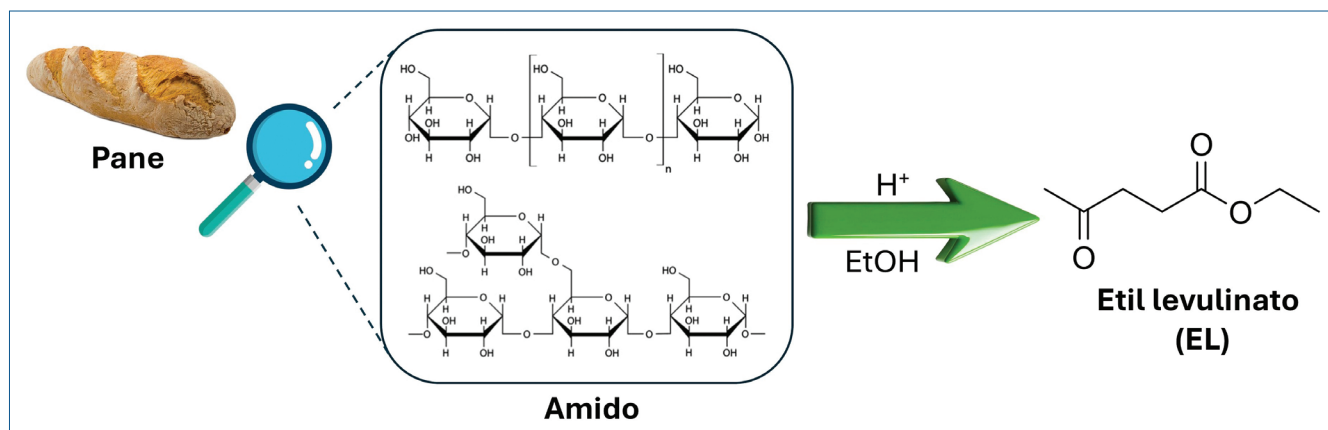


Fig. 1 - Schema del processo di alcolisi del pane a dare etil levulinato (EL)

Questa tematica è stata affrontata in un recente studio condotto dai ricercatori del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale e del Dipartimento di Ingegneria dell'Energia (DESTEC) dell'Università di Pisa nell'ambito del progetto PNRR "Network for Energy Sustainable Transition (NEST)", che ha messo a punto un processo chimico per trasformare il pane di scarto in etil levulinato (EL), una molecola particolarmente interessante sia come *platform-chemical* che come biocomponente per carburanti. Il lavoro, pubblicato nella rivista scientifica *Journal of Environmental Chemical Engineering* [4], dimostra per la prima volta la possibilità di produrre direttamente EL da scarti di pane ed utilizzare successivamente la molecola ottenuta come biocomponente non solo per il diesel ma anche per la benzina. Studiare la possibilità della valorizzazione del pane non consumato come precursore di *bioblendstock* è un esempio che può poi essere traslato più in generale a molti altri FFPs ad alto contenuto di amido e zuccheri, come altri prodotti da forno, scarti dei pastifici, ecc.

Dallo scarto alimentare alla bioraffineria

Il concetto di economia circolare applicato ai processi chimici parte da un principio semplice: ciò che oggi consideriamo uno scarto può diventare la materia prima per la sintesi di un nuovo composto ad alto valore aggiunto. Da questo punto di vista, il pane è una materia prima particolarmente interessante. Infatti, a differenza di molte biomasse lignocellulosiche e dei rifiuti organici urbani, la cui composizione estremamente variabile ne complica la scalabilità industriale, il pane ha una composizione

pressoché costante ed è disponibile con continuità durante tutto l'anno, senza la stagionalità tipica delle biomasse lignocellulosiche. Inoltre, contiene elevate quantità di carboidrati (circa il 70% rispetto al peso secco) ed è praticamente privo di lignina, componente delle biomasse che conferisce loro una più elevata stabilità chimica e quindi recalcitra verso la conversione. Questa composizione rende quindi il pane particolarmente adatto alla produzione di molecole ad alto valore aggiunto, poiché i carboidrati presenti (in particolare l'amido), che sono i reali precursori dell'EL, possono essere convertiti facilmente nel prodotto di interesse attraverso un processo acido-catalizzato di alcolisi in un singolo stadio che, oltre al pane di scarto che rappresenta il substrato di partenza, impiega un altro componente bio: l'etanolo, che svolge il duplice ruolo di reagente e solvente, ed una piccola quantità di acido che agisce come catalizzatore (Fig. 1).

L'ottimizzazione del processo

La sostenibilità di un processo di bioraffineria non dipende solo dalla tipologia del substrato di partenza, ma è strettamente legata anche alle condizioni del processo stesso. Su questa base, è stato utilizzato l'acido solforico diluito come catalizzatore, essendo economico e facilmente disponibile, ed è stato deciso di lavorare con un carico elevato di pane, del 10% in peso, in accordo con il cosiddetto approccio *high gravity*. Quest'ultima condizione è particolarmente importante in un'ottica di processo industriale poiché permette di ottenere soluzioni più concentrate nel prodotto di interesse, con potenziali vantaggi in termini di produttività, di sepa-

razione e purificazione, aspetti tutt'altro che secondari quando si guarda alla scalabilità industriale del processo. Lavorare con grandi quantità di pane, tuttavia, non è privo di difficoltà poiché omogeneizzazione, trasferimento di massa e recupero della fase liquida diventano progressivamente più complessi. Nello studio sono quindi stati ottimizzati i parametri chiave del processo, ovvero temperatura, quantità di acido solforico e tempo di reazione, che devono essere attentamente bilanciati al fine di massimizzare la resa in EL. Il processo ottimizzato viene condotto a 170 °C impiegando acido solforico al 2% in peso, condizioni che hanno permesso di ottenere una resa in EL di circa 57 mol% rispetto ai carboidrati presenti nel pane di partenza. Questo vuol dire che, se fosse possibile convertire attraverso questo processo il milione di tonnellate di pane sprecate a livello globale ogni anno, otterremmo circa 350.000 tonnellate di EL che potrebbero andare a sostituire parte dei carburanti di origine fossile nell'alimentazione dei motori a combustione interna sia benzina che diesel. Insieme alla produzione dell'EL, il processo porta anche alla formazione di alcuni sottoprodotti, come il dietilene che deriva dall'eterificazione dell'etanolo, e un solido, ovvero il *char*, che deriva da reazioni di condensazione e aromatizzazione degli intermedi di reazione.

Da sottoprodotti a co-prodotti

Questi sottoprodotti potrebbero sembrare semplicemente rifiuti da separare e smaltire, ma è proprio qui che entra in gioco un altro principio della chimica sostenibile: un processo veramente circolare deve cercare di valorizzare anche i suoi sottoprodotti. Su questa base, la presenza di dietilene insieme a EL nella fase liquida recuperata al termine del processo non rappresenta una vera problematica, poiché è già stato dimostrato in letteratura che anche il dietilene può essere impiegato come componente ossigenato di origine rinnovabile, soprattutto per motori benzina, ma anche, in miscela con etanolo, per motori diesel [5, 6]. Dall'altro lato, il *char* ottenuto è un materiale carbonioso con un potere calorifico superiore di circa 25,3 MJ/kg, valore confrontabile con quello di alcuni combustibili solidi di uso comune, il che lo rende idoneo per questo utilizzo. Può anche essere impiegato come precursore per materiali elettricamente conduttivi, catalizzatori e materiali adsorbenti.

Il processo sviluppato, quindi, non produce soltanto EL, ma anche co-prodotti molto interessanti in una prospettiva di bioraffineria, valorizzando al massimo la materia prima di partenza e minimizzando le frazioni destinate allo smaltimento.

Dal reattore al motore

L'EL possiede alcune caratteristiche particolarmente interessanti per l'impiego energetico, avendo un elevato numero di ottano, con RON pari a 110, superiore a quello della benzina commerciale, che risulta pari a circa 95. Questo conferisce alla molecola una buona resistenza alla detonazione, caratteristica importante per i motori ad accensione comandata. Inoltre, essendo una molecola ossigenata, può favorire la combustione completa portando ad una minore quantità di emissioni di inquinanti. D'altra parte, l'EL presenta anche alcune proprietà meno favorevoli, avendo una viscosità e un punto di ebollizione maggiori rispetto alla benzina e un potere calorifico inferiore (24,3 contro 42,9 MJ/kg della benzina). Queste differenze possono influenzare l'iniezione, l'evaporazione e la miscelazione del combustibile con l'aria e, di conseguenza, la combustione. Perciò, risulta difficile prevedere, solo sulla base delle proprietà chimico-fisiche dell'EL, se questo possa diventare realmente interessante nel settore energetico. A tal scopo, è importante verificarne sperimentalmente le prestazioni in un motore reale a benzina. Nel lavoro, sono quindi state preparate due miscele di EL in benzina commerciale, una contenente il 20% in volume di EL (EL20) e una contenente il 40% (EL40), che sono state testate in un motore ad accensione comandata; i risultati ottenuti in termini di prestazioni del motore ed emissioni di inquinanti sono stati confrontati con quelli ottenuti con benzina commerciale. È importante sottolineare come si tratti di percentuali particolarmente elevate rispetto a quelle normalmente adottate per gli additivi ossigenati [7]. I risultati sperimentali hanno mostrato che, fino a circa 3000 giri al minuto, la potenza erogata dal motore alimentato con le miscele di EL non si discosta in modo significativo da quella ottenuta con la sola benzina. Solo a regimi più elevati, soprattutto con la miscela EL40, si osserva un lieve calo di potenza a causa del minore potere calorifico della miscela e della minore efficienza dei processi di evaporazione e di misce-



Fig. 2 - Riassunto degli aspetti innovativi del processo sviluppato

lazione combustibile-aria. Ciò comporta anche un lieve aumento delle emissioni di CO e di idrocarburi incombusti, benché l'EL contenga una quantità significativa di ossigeno nella propria struttura. Al contrario, le emissioni di NO_x diminuiscono con l'aumento della quantità di EL, coerentemente con temperature di combustione più contenute.

I risultati dimostrano quanto sia complesso valutare un combustibile semplicemente osservando le sue proprietà chimico-fisiche e come risulti fondamentale tenere in considerazione anche il sistema di iniezione e le caratteristiche della combustione. Questi risultati preliminari hanno quindi dimostrato sperimentalmente, per la prima volta, che l'EL può funzionare come biocomponente ossigenato non solo per il gasolio, come già noto [8], ma anche per la benzina, permettendo quindi di ampliare il suo campo di applicazione e risultando così un biocomponente estremamente versatile. Inoltre, è importante sottolineare come questi risultati siano stati ottenuti senza modifiche sostanziali del motore né dell'impianto di iniezione, aspetti che potranno essere ottimizzati in futuro, permettendo di migliorare ulteriormente le prestazioni del motore, quando alimentato con queste miscele. Inoltre, prima di pensare a un'applicazione su larga scala, sarà necessario studiare anche altri aspetti che

potrebbero limitarne l'utilizzo, come la formazione di depositi carboniosi, l'usura del motore a causa della possibile corrosione, la compatibilità dell'EL con i materiali che compongono guarnizioni e tubazioni del motore e la loro stabilità a lungo termine quando a contatto con l'EL. Ultimo ma non ultimo, essendo questo e altri studi sui nuovi possibili *bioblendstocks* per motori benzina e diesel ancora a livello di ricerca su scala di laboratorio, manca un'ideale riformulazione della normativa europea sulle specifiche dei nuovi carburanti che regoli le caratteristiche delle miscele con benzina o diesel. Più in generale, sarebbe auspicabile non solo da parte delle autorità regolatorie ma anche dei diversi stakeholders una maggiore attenzione all'evoluzione della ricerca nell'ambito dei potenziali *bioblendstocks* da impiegare in miscela con benzina e diesel ed eventualmente anche come *jet-fuels* (Fig. 2).

Una molecola, la soluzione a tre problemi della società moderna

La vera forza di questo approccio risiede soprattutto nell'aver dimostrato che si può trovare la soluzione a tre problematiche rilevanti che la società moderna si trova ad affrontare, ovvero lo spreco alimentare, la sintesi di molecole ad alto valore ag-

giunto di origine rinnovabile e la transizione energetica. Infatti, il pane invenduto, usato come modello di ex-alimenti ricchi di amido, diventa una materia prima per la sintesi di EL che può essere impiegato come bioadditivo ossigenato per carburanti. Il lavoro cerca quindi di contribuire al necessario passaggio da una logica lineare del “produci, utilizza, smaltisci” a una logica circolare del “recupera, valorizza e reintroduci nel ciclo produttivo”. È questa, in fondo, una delle sfide più affascinanti della chimica sostenibile: non cercare semplicemente un sostituto “verde” a una sostanza di origine fossile, ma ripensare l'intero processo produttivo. Un pezzo di pane che non può più essere venduto sembra un rifiuto, ma può invece rappresentare una materia prima rinnovabile e, attraverso il giusto processo di trasformazione, persino un possibile precursore per il biocarburante del futuro.

Per approfondimento: S. Frigo, M. Francesconi, L. Miglino, L. Bonaldi, S. Fulignati, A.M. Raspolli Galletti, *J. Env. Chem. Eng.*, 2025, **13**, 119985.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Narisetty, R. Cox *et al.*, *Sustain. Energy Fuels*, 2021, **5**, 4842.
- [2] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2024*.
- [3] F. Leach, G. Kalghatgi *et al.*, *Transp. Eng.*, 2020, **1**, 100005.
- [4] S. Frigo, M. Francesconi *et al.*, *J. Env. Chem. Eng.*, 2025, **13**, 119985.
- [5] M. Mohebbi, M. Reyhanian *et al.*, *Energy Conv. Manag.*, 2018, **174**, 779.
- [6] J.K. Pandey, G. Varghese, S.K.A. Kumari, *Fuel*, 2025, **336**, 138390.
- [7] M. Tian, R.L. McCormick *et al.*, *Fuel*, 2017, **202**, 414.
- [8] S. Frigo S. Frigo *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2023, **2648**, 012072.

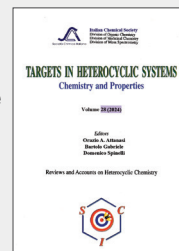
Unsold Bread: from Waste to Biofuel

Transforming a former food product into a molecule useful for gasoline and diesel mobility: the chemical valorization of unsold bread to ethyl levulinate opens a new perspective for a truly circular economy and sustainable mobility.

Libri e riviste Sci

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 29

È disponibile il 29° volume della serie “Targets in Heterocyclic Systems”, a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli



https://www.societachimica.it/libri_collane/th/2025/29

Sono disponibili anche i volumi 1-28 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano “La Storia della SCI”, Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano “Chimica un racconto dai manifesti”, Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS “La Storia della Chimica” numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. “Innovazione chimica per l'applicazione del REACH” Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre “La Chimica e l'Industria”, organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e “CnS - La Chimica nella Scuola”, organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it