

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Polimeri da fonti bio rinnovabili: il caso del Polietilene Furanoato (PEF)**



**Relatore**

prof. Marco Sangermano

**Candidato**

Fabio Borza

Marzo 2021



# INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>2. COSA SI INTENDE CON “BIO-POLIMERO”?</b> .....	<b>3</b>
2.1. INTRODUZIONE .....	3
2.2. TRATTAMENTO DEI RIFIUTI: VERSO UN’ECONOMIA CIRCOLARE.....	5
2.3. DEFINIZIONE DI BIOPLASTICA .....	7
2.3.1. <i>Polimeri a base biologica derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili</i> .....	7
2.3.2. <i>Polimeri derivati da fonti rinnovabili, ma non biodegradabili</i> .....	9
2.3.3. <i>Polimeri biodegradabili derivati da fonti non rinnovabili</i> .....	9
2.4. PLASTICHE DA MATERIE PRIME RINNOVABILI .....	9
2.5. PERCHÉ NON VENGONO PRODOTTE SOLAMENTE BIOPLASTICHE?.....	13
2.5.1. <i>Costo</i> .....	14
2.5.2. <i>Prestazioni</i> .....	14
2.5.3. <i>Utilizzo di terreno agricolo</i> .....	14
2.5.4. <i>Incertezza su riciclo</i> .....	15
2.5.5. <i>Questo sacchetto dove lo metto?</i> .....	15
<b>3. POLIETILENE FURANOATO (PEF): LA STELLA NASCENTE TRA LE BIOPLASTICHE DI OGGI</b> .....	<b>17</b>
3.1. INTRODUZIONE .....	17
3.2. VANTAGGI DEL PEF RISPETTO AL PET .....	18
3.3. APPLICAZIONI CHIAVE.....	19
3.4. RICICLAGGIO DEL PEF .....	20
3.5. PROSPETTIVE DI CRESCITA DEL PEF - SVILUPPI SU SCALA INDUSTRIALE.....	20
3.6. “BIO COSTITUENTI” PER LA PRODUZIONE DI PEF .....	21
3.7. RISORSE VEGETALI.....	23
3.7.1. <i>Amido</i> .....	23
3.8. SPOSTAMENTO VERSO LA BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA.....	24
3.8.1. <i>Legno</i> .....	25
3.8.2. <i>Cellulosa</i> .....	26
3.8.3. <i>Lignina</i> .....	27
3.9. GLI UTILIZZI “NASCOSTI” DELLE FONTI NON RINNOVABILI NELLA PRODUZIONE DI BIOMASSA. ....	27
<b>4. HMF E FCDA: I PRINCIPALI RAPPRESENTANTI DELLA FAMIGLIA FURANICA</b> .....	<b>29</b>
4.1. INTRODUZIONE.....	29
4.2. PRODUZIONE DI FDCA DA BIOMASSA .....	30
4.3. MATERIA PRIMA DA BIOMASSA PER LA SINTESI DI HMF .....	32
4.4. CATALIZZATORI E SOLVENTI PER LA CONVERSIONE “ONE POT” DI CELLULOSA IN HMF.....	33
4.5. SISTEMI CATALITICI TRADIZIONALI .....	37
4.5.1. <i>Produzione FDCA senza base su catalizzatori di metalli non nobili</i> .....	39
<b>5. ETILEN GLICOLE A BASE BIOLOGICA</b> .....	<b>41</b>
5.1. INTRODUZIONE.....	41
5.2. CATALIZZATORI A BASE DI TUNGSTENO .....	41
5.3. SVILUPPO DI CATALIZZATORI PER BIO EG .....	43
5.4. MECCANISMO DI REAZIONE.....	44
5.5. VIE METABOLICHE SINTETICHE PER LA PRODUZIONE DI EG IN MICRORGANISMI .....	45
5.5.1. <i>Escherichia coli</i> .....	45
5.5.2. <i>Corynebacterium glutamicum</i> .....	49
5.5.3. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	49
<b>6. SIMULAZIONE DI UN PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI PEF</b> .....	<b>51</b>
6.1. INTRODUZIONE.....	51
6.2. PANORAMICA DEL SISTEMA.....	51

6.3.	IL MODELLO DI SIMULAZIONE.....	52
6.4.	CONVERSIONE FURANICA .....	53
6.5.	RIPRISTINO E AGGIORNAMENTO .....	54
6.5.1.	<i>CHP</i> .....	55
6.6.	ASSUNZIONI CHIAVE E DATI .....	56
6.7.	RISULTATI.....	57
6.8.	<i>IMPATTO AMBIENTALE</i> .....	57
6.9.	EMISSIONI DIRETTE E INDIRETTE DA CAMBIAMENTO DELLA DESTINAZIONE D'USO DEL SUOLO .....	59
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>63</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>65</b>

*«Voglio dirti solo una parola, ragazzo. Solo una parola. Plastica, Ben. Il futuro è nella plastica»*

*“Il laureato” (Mike Nichols, 1967)*



# 1. Introduzione

L'epoca attuale è stata da alcuni definita "The Plastic Era". Negli ultimi 50 anni il ruolo e l'importanza dei materiali polimerici, nella nostra economia, è cresciuto costantemente, raggiungendo una produzione di circa 350 milioni di tonnellate l'anno. Si pensa che questo numero possa addirittura raddoppiare nei prossimi 20 anni [1][2].

Esistono prove evidenti che l'utilizzo di sostanze a base fossile per la produzione di materiali plastici porti ad un progressivo inquinamento dell'aria e ad un incremento della temperatura globale [3]. Non è più rimandabile, dunque, la progettazione di metodi di produzione degli oggetti di plastica che siano più sostenibili, trattandosi di materiali preziosi per l'importante ruolo che ricoprono nella società e nell'economia, purché usati e gestiti in modo intelligente e responsabile [4]. Una svolta nella produzione più sostenibile di materie plastiche potrebbe derivare dalla transizione a polimeri provenienti non più da fonti fossili ma da fonti biologiche e rinnovabili.

Il presente lavoro di tesi è frutto di una ricerca bibliografica, il cui scopo, è quello di fornire una panoramica dei possibili polimeri ottenibili da fonti bio rinnovabili, concentrando l'attenzione su un polimero di nuova generazione: il polietilene furanoato (PEF); un possibile sostituto del largamente utilizzato polietilene tereftalato (PET).

Nella prima parte del lavoro (capitolo 2) verrà fornita una breve introduzione nella quale verrà presentato lo stato dell'arte della situazione dei materiali polimerici nel mondo e dell'insostenibilità ambientale legata all'utilizzo smisurato di sostanze di provenienza fossile. In seguito, sempre all'interno del capitolo 2, sono state fornite indicazioni di base sui biopolimeri e sulle tipologie commercialmente sviluppate a livello globale, guardando a polimeri di nuova generazione come il citato polietilene furanoato. Successivamente nel capitolo 3 è stato introdotto il PEF, elencandone le caratteristiche e confrontandole con la sua controparte a base fossile (PET). Nel capitolo 3 verrà anche delineato il processo produttivo del polimero di interesse partendo da sostanze completamente a base biologica. Tale spiegazione proseguirà nei capitoli 4 e 5, che tratteranno nel dettaglio i processi produttivi dei precursori necessari per arrivare alla molecola PEF. Una parte del lavoro tratta, dunque, la conversione di biomassa, sia essa di scarto o meno, nei componenti base necessari per la produzione del polietilene furanoato: l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), prodotto a sua volta dal 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) mediante l'utilizzo di specifici catalizzatori che permettono la conversione della cellulosa; l'etilen glicole (EG) che può essere prodotto da biomassa cellulosica o lignocellulosica attraverso conversione monocatalitica mediante l'utilizzo, in genere, di catalizzatori a base di tungsteno, attraverso la disidratazione dell'etanolo oppure attraverso percorsi metabolici sintetici usando microrganismi industriali (*Escherichia coli*, *Corynebacterium glutamicum* e *Saccharomyces cerevisiae*) che permettono un approccio selettivo ed ecologico [5].

Al termine del lavoro, nel capitolo 6, verrà illustrata una dettagliata simulazione del processo produttivo del PEF, reperita in letteratura, che ha permesso di determinare i bilanci di massa ed energia, i dati sull'uso di energia non rinnovabile (NREU) e sulle emissioni di gas serra (GHG, "Green House Gas emissions") dovute alla produzione di PEF rispetto a quelle di PET, mostrando come il processo possa offrire riduzioni importanti relativamente ad entrambi i parametri.



## 2. Cosa si intende con “bio-polimero”?

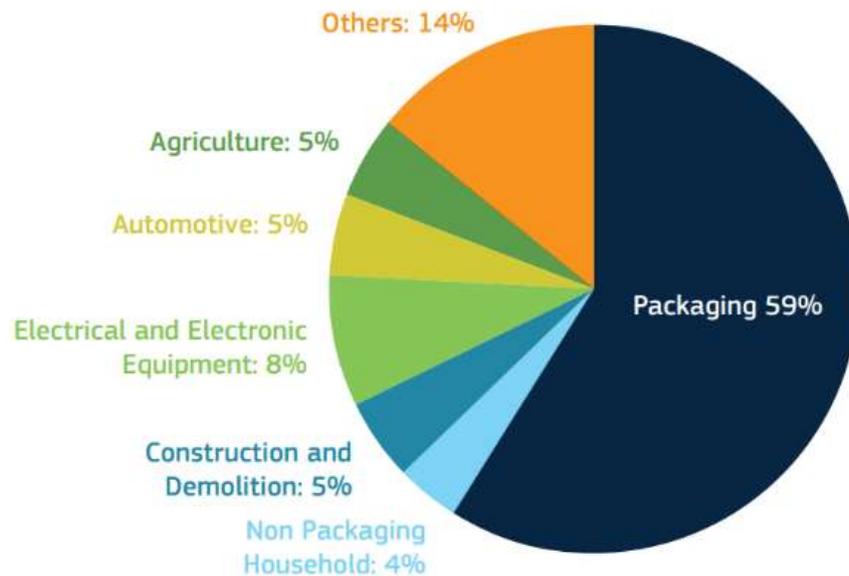
### 2.1. Introduzione

Gli innumerevoli vantaggi forniti dai materiali polimerici come la durata, la flessibilità e la versatilità hanno reso la plastica onnipresente e indispensabile nella vita quotidiana. Tuttavia, esistono prove evidenti che la produzione, l'uso e di conseguenza, il post-trattamento di questo materiale portino ad un inquinamento degli ecosistemi terrestri ed acquatici, rendendolo a tutti gli effetti una minaccia di livello planetario. Oltre 250.000 tonnellate di plastica galleggiano attualmente in mare e, ogni minuto che passa, l'equivalente di un camion pieno di plastica finisce negli oceani, influenzando negativamente la fauna e conseguentemente anche gli esseri umani [3]. In figura 2.1 è presentata una panoramica delle percentuali di rifiuti plastici generati in diversi settori, relativa al consumo europeo dell'anno 2015.

---

### EU PLASTIC WASTE GENERATION IN 2015

---



**Figura 2.1:** Quantità espressa in percentuale relativa di rifiuti plastici generati in Europa nel 2015, differenziati per settore di produzione [1].

Ci si concentra spesso sul danno a posteriori della plastica negli ecosistemi ma ci si dimentica con facilità di tenere in considerazione che la produzione di questo materiale incide, in maniera non trascurabile, anche attraverso l'emissione di gas inquinanti durante il processo produttivo. La maggior parte delle materie plastiche deriva dal petrolio che va estratto, trasportato e distillato ed ognuna di queste fasi causa l'emissione di gas serra [6][7].

Nel 2015, le emissioni di CO<sub>2</sub> legate alle materie plastiche hanno avuto un ammontare di circa 1,7 miliardi di tonnellate, un numero destinato ad un inevitabile incremento, dato che si prevede che la domanda di plastica possa aumentare del 22% nei prossimi 5 anni [6][7].

Le possibili soluzioni, per limitare i danni legati ai gas inquinanti emessi, possono essere raggruppate in due categorie:

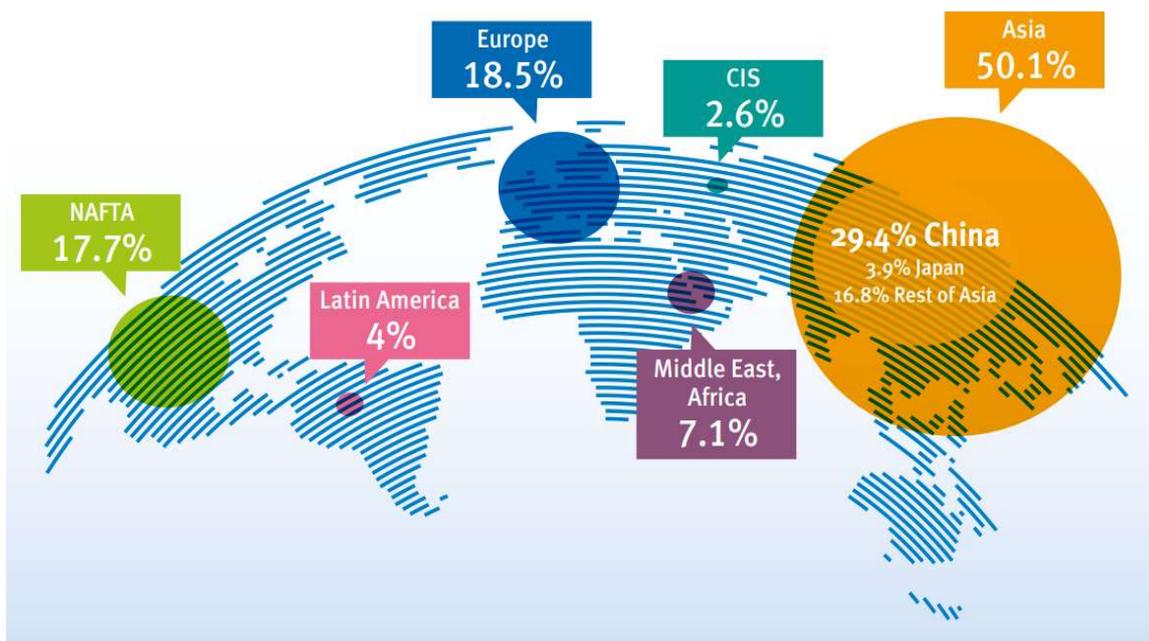
1. Riciclo:

il riciclo dei manufatti plastici, volto al recupero della maggior quantità possibile di materiale riutilizzabile. Si tratta di un'impresa non semplice, sia a causa della natura del materiale e dei processi produttivi dei manufatti, sia a causa di fattori sociali, come dimostrato dal dato che, nel 2018, il 90,5% della plastica mondiale è sfuggito al riciclo a fine vita;

2. Ricorso alle bioplastiche:

si tratta di un percorso più vantaggioso da intraprendere perché comporterebbe, in genere, una minor emissione di CO<sub>2</sub> rispetto ai classici processi produttivi basati sui combustibili fossili e per giunta consentirebbe il ricorso a risorse rinnovabili per la produzione del materiale desiderato. Inoltre, non dipendendo il destino della plastica esclusivamente dal consumatore, sarebbe più semplice una regolamentazione a livello nazionale delle aziende produttrici e quindi una produzione più controllata [6][7].

Enormi quantità di plastica vengono prodotte giornalmente. Il più grande produttore di questo materiale è l'Asia con circa metà della produzione globale, come si può evincere dai dati riportati in figura 2.2, ma solo una frazione di questo viene riciclata correttamente, mentre la maggior parte è destinata alle discariche, comportando, tra gli altri svantaggi, grandi perdite economiche. In Europa e nel mondo sono sempre di più le iniziative portate avanti per ridurre al minimo le perdite economiche dovute al trattamento scorretto di questo materiale spostandosi, di fatto, verso un'economia circolare della plastica; riducendone quindi gli sprechi, mantenendone il valore economico e minimizzando la "carbon footprint" [8].

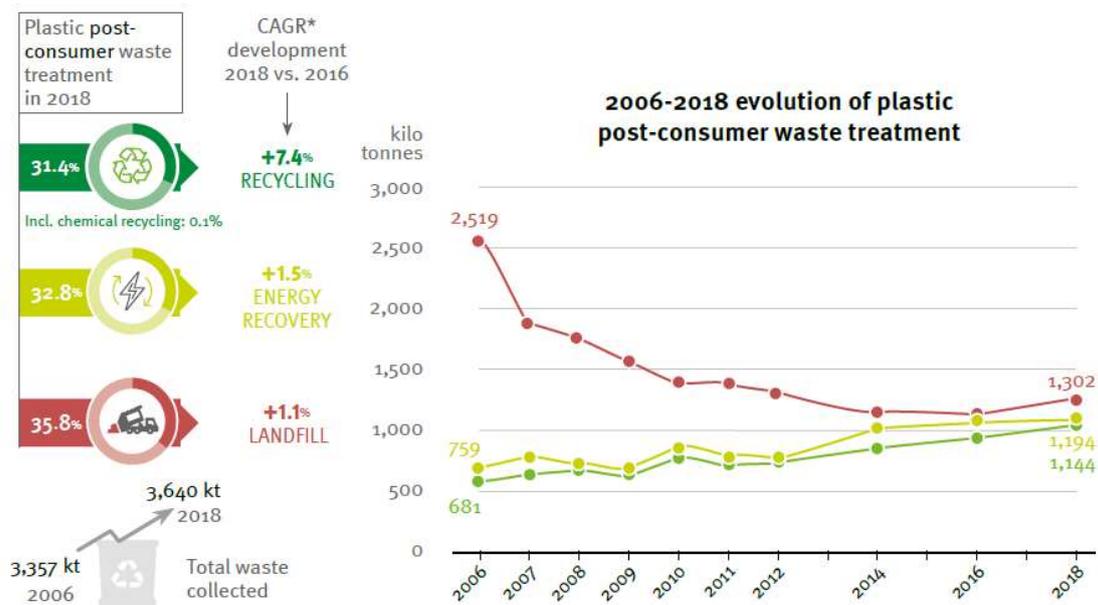


**Figura 2.2:** Distribuzione globale della produzione di plastica, espressa in percentuale [1].

Nell'UE la possibilità di riciclo dei rifiuti di plastica rimane ancora in gran parte non sfruttata, in particolare rispetto ad altri materiali come carta, vetro o metalli [2]. Non è più possibile rimandare, quindi, lo sviluppo di una produzione più sostenibile degli oggetti in plastica, un materiale prezioso per il suo ruolo importante nella società e nell'economia, purché usato e gestito in modo intelligente e responsabile [4]. Per questo motivo, nel 2018 la Commissione Europea ha pubblicato il documento "A European Strategy for Plastics in a Circular Economy", sottolineando come sia necessaria una migliore progettazione e produzione dei manufatti polimerici di uso comune, in modo da facilitarne il riciclo ed il riutilizzo. Nel documento citato si evidenzia, inoltre, la necessità di utilizzare sempre meno le fonti fossili nella produzione di plastica riducendo così le emissioni di gas serra (GHG), in linea con gli impegni internazionali firmati con l'accordo di Parigi del 2015 riguardo i cambiamenti climatici [4].

## 2.2. Trattamento dei rifiuti: verso un'economia circolare

Com'è possibile apprezzare in figura 2.3 nel 2018, in Italia, 3,6 milioni di tonnellate di rifiuti di plastica sono stati raccolti per essere trattati. Dal 2006 al 2018 i volumi del riciclo sono aumentati del 68%, il recupero energetico è aumentato del 57% e il numero delle discariche è diminuito del 48%, a testimonianza di un trend in miglioramento nel settore del recupero dei rifiuti plastici [9].

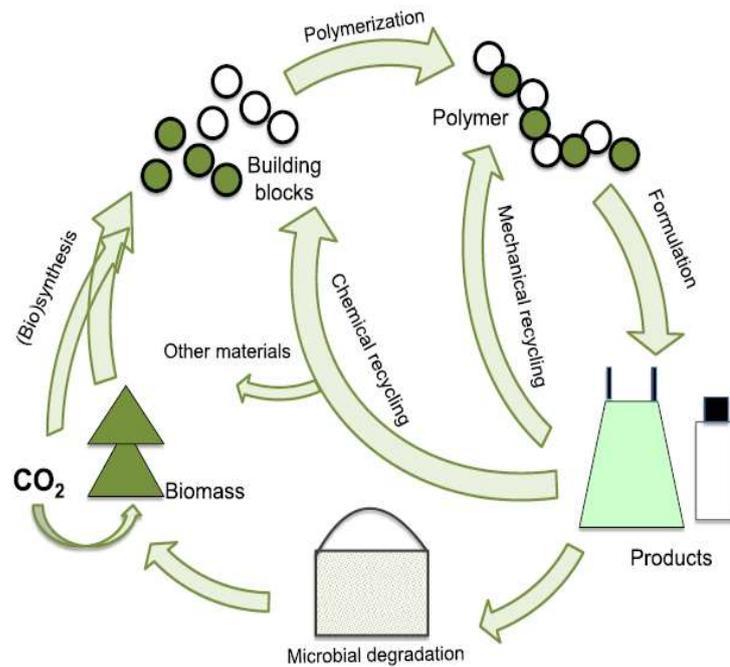


**Figura 2.3** Evoluzione nel trattamento dei rifiuti plastici da post-consumo, riferito al periodo 2006-2018 ed al territorio italiano [9].

Nonostante gli evidenti miglioramenti avvenuti negli ultimi anni, secondo l'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale), il 16,5% delle plastiche in Italia si ritrova a fine vita nei rifiuti urbani indifferenziati, senza possibilità di riciclo [10]. È perciò necessario rivedere quelle che sono le modalità di produzione di questo materiale, dirigendosi il più possibile verso un'economia circolare. Una rappresentazione del percorso ideale per i manufatti in materiale plastico è illustrato in figura 2.4.: tale approccio dovrebbe tener conto di molti aspetti, dalle materie prime, al tipo di energia utilizzata per la produzione, alle opzioni di progettazione, al recupero e riciclaggio dei materiali al termine della loro vita utile [4].

L'utilizzo di materie prime rinnovabili come alternative "carbon neutral" ai prodotti a base di petrolio sta prendendo sempre più piede. Tuttavia, la produzione di materie plastiche a base biologica è tuttora pari a meno dell'1% della plastica prodotta globalmente (335 milioni tonnellate nel 2016) [8].

Proprio in virtù di questa carenza il presente lavoro bibliografico si è concentrato sui polimeri derivanti da fonti rinnovabili, con l'obiettivo di studiarne l'implementazione nella produzione e nell'uso. In particolare, il presente lavoro di tesi si focalizzerà sullo studio del PEF che, come sarà illustrato nei prossimi capitoli, costituisce un valido sostituto del tanto utilizzato polietilentereftalato (PET).



**Figura 2.4:** Ciclo di produzione di materie plastiche a base biologica e riciclo delle stesse [8].

## 2.3. Definizione di bioplastica

Un materiale può essere definito bioplastica se possiede almeno una delle seguenti caratteristiche:

1. Esso deriva, anche solo in parte, da risorse rinnovabili;
2. si tratta di un materiale biodegradabile.

Sulla base della definizione precedente è possibile individuare tre classi di polimeri:

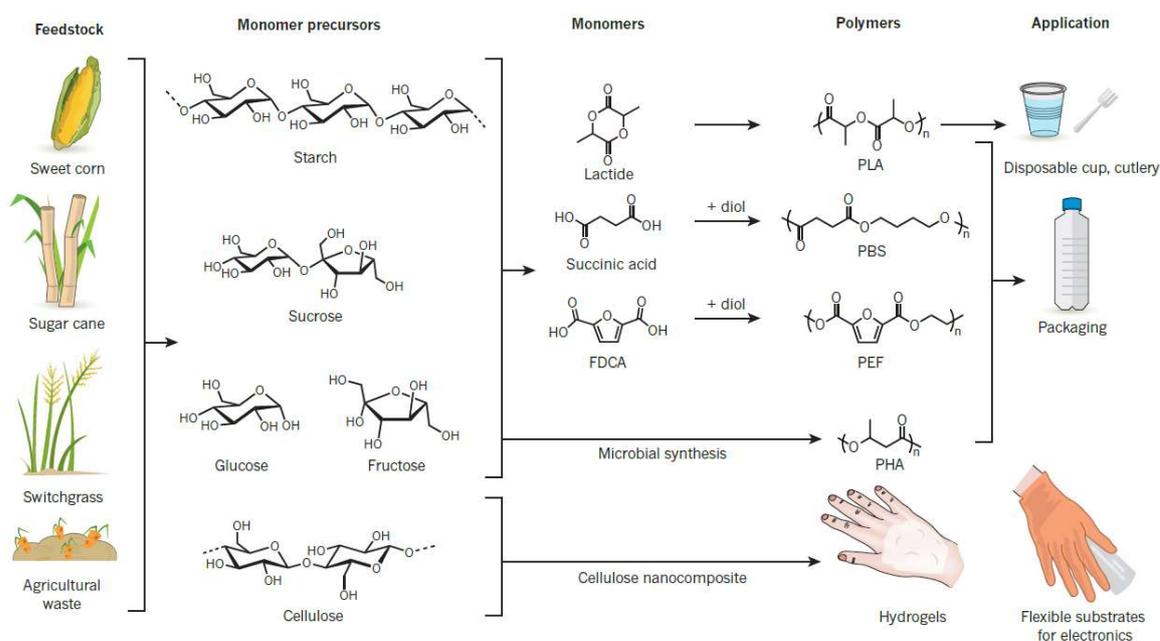
1. Polimeri a base biologica derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili;
2. Polimeri derivati da fonti rinnovabili, ma non biodegradabili;
3. Polimeri biodegradabili derivati da fonti non rinnovabili [4].

### *2.3.1. Polimeri a base biologica derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili*

La ASTM (“American Society for Testing and Materials”) definisce, attraverso lo standard ASTM-D5526 le caratteristiche dei polimeri biodegradabili. Per essere definito “biodegradabile” un materiale polimerico deve essere caratterizzato da un meccanismo degradativo portato avanti da un’azione naturale di microrganismi, che sono dunque gli attori di una reazione chimica irreversibile (di rottura di vecchi legami e/o formazione di nuovi) nella catena macromolecolare del polimero, portando ad importanti variazioni macroscopiche nel materiale [11].

Tra i polimeri biodegradabili sono annoverabili sicuramente tutti i polimeri naturali, che sono sempre biodegradabili, ma le bioplastiche possono essere ottenute anche a partire da fonti diverse, attraverso i metodi di seguito descritti:

1. Ristrutturazione chimica, meccanica e termica di polimeri naturali come l'amido, per esempio, allo scopo di trasformarli in materiali lavorabili con migliorate proprietà meccaniche e di barriera rispetto alla controparte naturale, senza che però ne venga alterata la struttura chimica. Sono le bioplastiche più diffuse (il 75% del mercato) e anche le più economiche [4];
2. Polimerizzazione di monomeri ottenuti attraverso fermentazione di biomolecole (zuccheri, amidi). L'esempio più conosciuto è quello dell'acido polilattico (PLA), un poliestere termoplastico che si può ottenere polimerizzando l'acido lattico, a sua volta prodotto attraverso fermentazione batterica di amidi. Questo materiale presenta eccellenti proprietà fisiche e meccaniche che lo rendono un potenziale sostituto di molti polimeri termoplastici prodotti a partire da fonti fossili. Nel 2002 è stato il secondo materiale plastico più commercializzato. In figura 2.5 è illustrata la via produttiva di alcuni polimeri, tra cui proprio il PLA, a partire da materia prima biologica, e quindi da biomolecole. Inoltre, sono riportati alcuni esempi di manufatti comunemente prodotti con tali polimeri (ad esempio, il PLA è ampiamente usato per produrre piatti e posate monouso ma compostabili) [4];



**Figura 2.5:** Alcuni polimeri prodotti da polisaccaridi. Sono rappresentate schematicamente le vie produttive di PLA (acido polilattico), PBS (polibutilen succinato), PEF (polietilen furanoato), PHA (poliidrossi alcanoato) e nanocompositi rinforzati con cellulosa, a partire da molecole organiche ricavate da materie prime naturali, come mais, canna da zucchero e scarti agricoli [12].

3. Sintesi per fermentazione all'interno di microrganismi geneticamente modificati, partendo da zuccheri o lipidi. I polimeri più noti ottenuti con questo metodo sono i poliidrossialcanoati (PHA), poliesteri biodegradabili dalle ottime proprietà. In particolari condizioni di coltura (assenza di nutrienti come azoto, fosforo e zolfo) i microrganismi diventano una sorta di reattori di polimerizzazione e permettono l'accumulazione di PHA sotto forma di granuli che possono arrivare a costituire fino al 90% del peso secco della massa batterica. La composizione e le

proprietà dei polimeri ottenuti dipendono dai tipi di batteri impiegati e della matrice di coltura [4].

### *2.3.2. Polimeri derivati da fonti rinnovabili, ma non biodegradabili*

Questi polimeri sono le cosiddette “plastiche verdi”, una versione ecologica di polimeri di uso comune come polipropilene (PP), polietilene (PE), e polietilene tereftalato (PET). In questo caso i monomeri derivano dal bioetanolo prodotto per fermentazione di alcune specie vegetali. Il polimero finale è identico a quello di origine fossile, quindi spesso non è biodegradabile. Tuttavia, il ciclo di produzione presenta comunque vantaggi dal punto di vista dell’impatto ambientale dal momento che porta alla generazione di una quantità inferiore di gas serra e presenta un’impronta di carbonio più bassa [4]. L’impronta di carbonio (comunemente detta “carbon footprint”) di un processo produttivo è l’indice che riporta la quantità di gas serra emessi durante tutte le fasi del processo, espresso in tonnellate equivalenti di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) prodotta.

### *2.3.3. Polimeri biodegradabili derivati da fonti non rinnovabili*

Questa classe di polimeri comprende alcune famiglie di poliesteri o di poliammidi che sono biodegradabili grazie alla natura chimica dei loro legami, analoga a quella di svariati biopolimeri.

...

In conclusione è possibile affermare che la capacità di biodegradazione di un polimero dipende dalle sue caratteristiche chimiche e non dalla sua provenienza (dalla fonte della materia prima), dunque è irrilevante il fatto che derivi da fonti rinnovabili o fossili [4]. Secondo l’“European Bioplastics Association” (EBA), infatti, nella definizione generica di biopolimero ricadono due tipi di materiali:

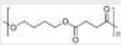
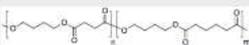
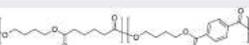
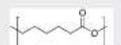
1. Polimeri biodegradabili, con compostabilità approvata dalla norma EN 13432 (che definisce i criteri per cui un materiale possa essere definito compostabile), sia che derivino da fonte rinnovabile sia da fonte fossile (focus sul fine vita dei materiali);
2. Polimeri basati su materia prima rinnovabile, che siano biodegradabili o meno (focus sulla fonte dei materiali).

## **2.4. Plastiche da materie prime rinnovabili**

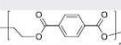
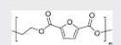
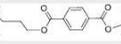
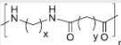
Nel 2018 la produzione globale di prodotti polimerici a base biologica è stata stimata intorno alle 2,11 milioni di tonnellate, di cui 1,2 non biodegradabili. I prodotti biodegradabili attualmente sul mercato sono limitati all’amido termoplastico e a numerosi poliesteri alifatici, tra cui l’acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA) e il polibutilene succinato (PBS) [8].

Tra questi il PLA è di gran lunga il polimero più sviluppato commercialmente avendo raggiunto una produzione di circa 200 000 tonnellate annue, come riportato nella tabella in figura 2.6 [8]. Tale figura offre un confronto tra i principali polimeri derivanti da base biologica, riportandone il nome commerciale, la struttura, dati riguardo la percentuale di materia a base biologica e la produzione annuale (espressa in tonnellate), l’azienda proprietaria del marchio e le tipiche applicazioni. Per quanto riguarda il PLA, si tratta di un polimero totalmente a base biologica (“100% biobased content”),

utilizzato in una varietà di ambienti applicativi: per produrre packaging, dispositivi medici, nell'ambito dell'additive manufacturing, in ambito tessile e nel mondo dell'elettronica.

Polymer	Structure	Biobased content (%) <sup>a</sup>	Annual production (tons) <sup>b</sup>	Examples of trademark/ company	Applications
Starch		100	384 000	Mater-Bi/Novamont	Food packaging, compostable films and bags, disposable eating utensils
PLA		100	217 000	Ingeo/NatureWorks; Luminy®/Total Corbion; Lacty/Shimadzu Cor.; Vylcoecol/Toyobo	Packaging materials, medical implants, 3D printing polymers, textiles, electronics
PHA		100	30 000	Minerv-PHA™/Bio-On; PHBH™/Kaneka; Tephaflex®/Tepha; Nodax™/Danimer Scientific; AirCarbon®/Newlight Technologies	Packaging, compost bags, tissue engineering
PBS		Up to 100	97 000	GS PLA®/Mitsubishi Chemical; Bionolle™ 1000/Showa Denko K.K.; Skygreen®/SK Chemicals; BioPBS™/PTT MCC Biochem	Films and sheets for food packaging and agriculture, compost bags, fishing nets, automotive industry
Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA)		~50		Bionolle™ 3000/Showa Denko K.K.; Skygreen®/SK Chemicals	Films, sheets, filaments, laminates in agriculture, fishery, household goods, etc.
Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) (PBAT)		0	152 000	Ecoflex®/BASF; Wango/Zhuhai Wango Chemical Co.; Ecoworld/JinHui ZhaoLong; Eastar Bio/Eastman; Origo-Bi®/Novamont	Cling wraps for food packaging, compostable plastic bags, water-resistant coatings
Poly(ε-caprolactone) (PCL)		0		CAPA™/Perstorp until 2018, acquired by Ingevity	Packaging, bags, films, adhesives, footwear, biomedical applications
<b>Biobased, nonbiodegradable</b>					
Bio-poly(ethylene) (bio-PE)		100	200 000	I'm green™/Braskem	Mainly packaging, films and bags

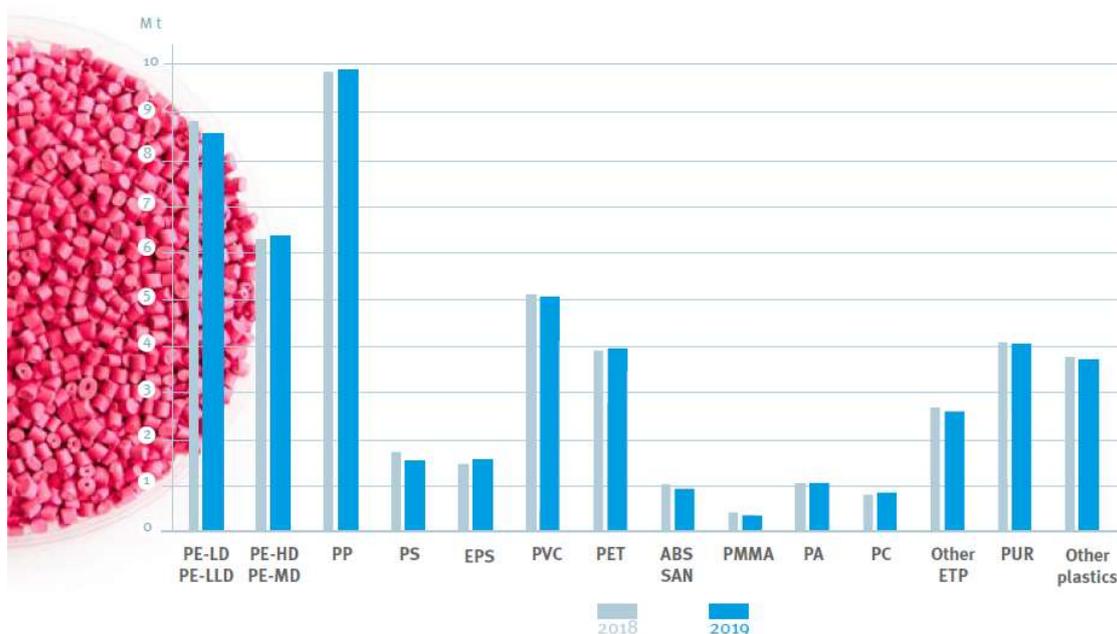
Polymer	Structure	Biobased content (%) <sup>a</sup>	Annual production (tons) <sup>b</sup>	Examples of trademark/ company	Applications
Bio-poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET)		20	560 000	PlantBottle™/Coca Cola	Packaging
Poly(ethylene furanoate) (PEF)		100	Under development	Synvina/Total-Corbion	Packaging: replacement for PET
Bio-poly(trimethylene terephthalate) (Bio-PTT)		30	194 000	Sorona®/DuPont Corterra™/Shell Chemicals	Fiber for textiles and carpets, nonwoven fabrics
Bio-polyamide (Bio-PA)		Up to 100	245 000	EcoPAXX®/DSM; Vestamid® TERRA/Evonik	Automotive, electrical and electronics, consumer goods, sports, and leisure

**Figura 2.6:** Lista di alcuni polimeri a base biologica commercialmente sviluppati e diffusi. Sono indicati il nome commerciale, la formula di struttura, la tipica percentuale di materia a base biologica che contengono, la produzione annua, l'azienda proprietaria del marchio ed i tipici campi di applicazione [8].

La caratteristica di questa classe di polimeri di biodegradabilità attraverso la propria decomposizione in CO<sub>2</sub> (o CH<sub>4</sub>) e H<sub>2</sub>O è considerata importante per la riduzione della quantità generale di rifiuti a fine vita dei manufatti. Questo vantaggio è però ostacolato dalle scarse proprietà meccaniche, termiche e reologiche dei polimeri appartenenti a questa categoria per cui sono richiesti processi di copolimerizzazione o miscelazione con altri polimeri e additivi per ottenere le proprietà desiderate. Inoltre, le bioplastiche come il PLA presentano una scarsa compatibilità con i sistemi di riciclo attualmente disponibili, rappresentando spesso un ostacolo al buon funzionamento dei processi consolidati di riciclo e compostaggio. Infine, non tutti i polimeri sono facilmente biodegradabili: il tempo necessario per il processo degradativo varia a seconda dei componenti presenti nel polimero e delle condizioni ambientali [8].

Negli ultimi anni si sta cercando sempre più di sostituire i polimeri a base petrolchimica (ad esempio PE, PP, PET, ABS, PMMA, PC ed altri riportati in figura 2.7) con materie plastiche dalle proprietà analoghe ma con origine biologica, i cosiddetti "drop-in". La bioplastica drop-in ricorre allo stesso percorso di produzione dei polimeri petrolchimici e inoltre può essere prodotta senza grandi investimenti in nuove attrezzature o tecnologie. Esempi sono il bio-polietilene (bio-PE) prodotto da bioetanolo, il bio polietilentereftalato (bio-PET) realizzato utilizzando glicole etilenico a base biologica come monomero, il politrimetilenteraftalato (bio-PTT) con 1,3-propandiolo a base bio (1,3-DOP) e la biopoliammide, ottenuta dall'olio di ricino.

Sono stati inoltre avviati sforzi per produrre altri importanti monomeri come stirene, isoprene, propilene, acido acrilico e acido tereftalico [8][12]. A conferma di questa tendenza, in figura 2.7 è riportato un confronto relativo alla domanda di polimeri da fonte petrolchimica in Europa, tra il 2018 ed il 2019. Le variazioni appaiono minime, ma i valori sono espressi in mega tonnellate di materiale prodotto. Dall'immagine si evince come la richiesta di materiale da base petrolchimica sia diminuita nel corso di un anno per alcuni polimeri (LDPE, PS, PVC, ABS, PMMA) ma di contro aumentata leggermente per altri (HDPE, PP, PET, PA).



**Figura 2.7:** Confronto della domanda di materie plastiche provenienti da fonti petrolchimiche in Europa nel 2018 e nel 2019. Quantità espresse in mega tonnellate (Mt) [9].

Una variante dei drop-in, molto simile a questi, è quella dei drop-in intelligenti, i quali però presentano vantaggi rispetto ai propri analoghi a base fossile. Si tratta sostanzialmente di materiali drop-in, ma con ulteriori vantaggi che riguardano il processo produttivo. L'iter di produzione dei drop-in intelligenti è generalmente più efficiente di quello utilizzato dalle bioplastiche drop-in e a base fossile. Tali percorsi devono soddisfare almeno due dei seguenti criteri perché i prodotti possano essere definiti “drop-in intelligenti”:

- utilizzare una quantità minore di biomateriali (migliore sfruttamento delle materie prime);
- richiedere minor consumo di energia (una maggiore efficienza energetica);
- essere più veloci (il tempo per ottenere il prodotto è inferiore);
- essere meno complessi (sono necessari meno passaggi per raggiungere i risultati finali);
- essere meno tossici (vengono utilizzati o creati materiali meno tossici come sottoprodotti del processo di produzione) [12].

Esempi di drop-in intelligenti includono: acido acetico, acido acrilico, acido adipico, anilina, butadiene, 1,4-butandiolo, isoprene, PA (6,6), succinato di polibutilene, 1,3-propandiolo, acido succinico [12].

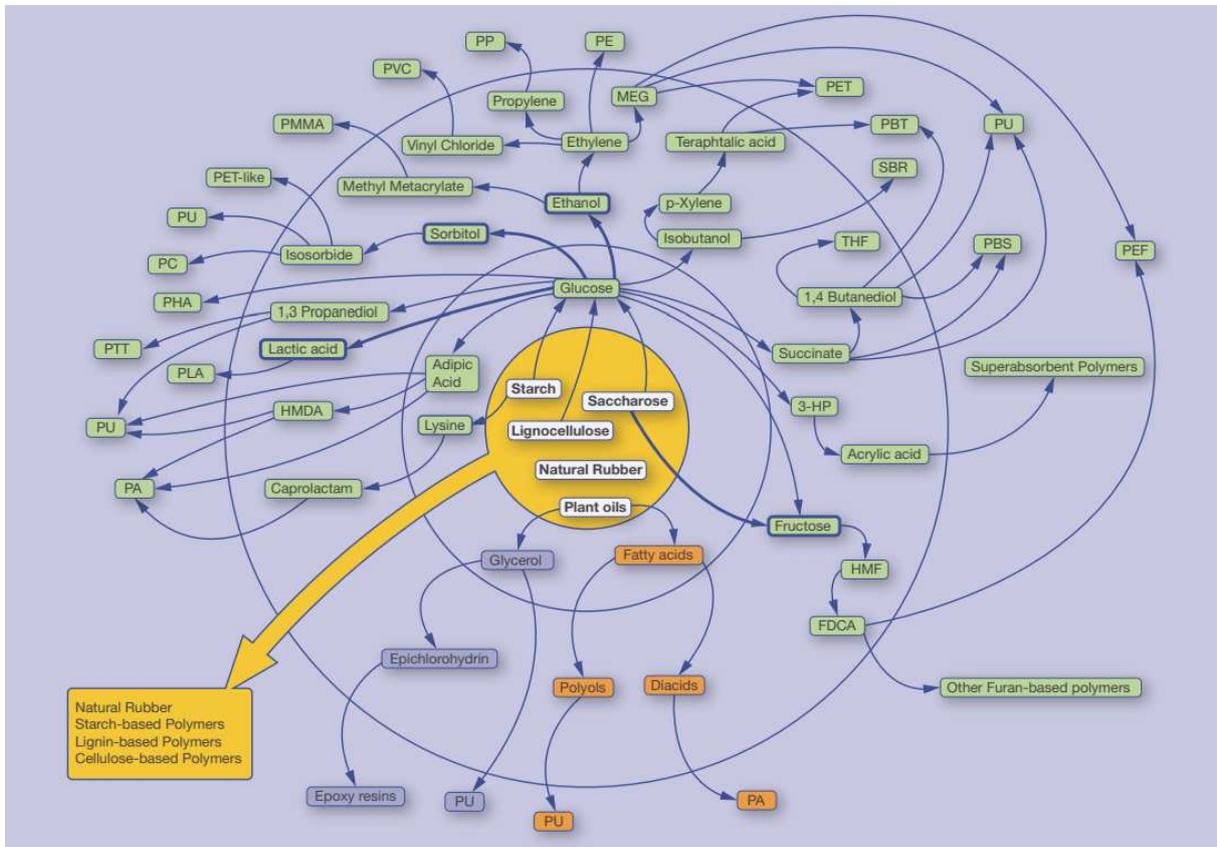
La conversione di materie prime da biomassa consente di ottenere non solo delle alternative “green” ma anche una varietà di nuove strutture difficilmente ottenibili da risorse petrolchimiche, come quelle a base di monomeri di furano e isosorbide. L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), prodotto dall'ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF), un prodotto di disidratazione di zuccheri C6, è attualmente un elemento di grande interesse per la produzione di un nuovo ed interessante prodotto: il polietilene furanoato (PEF), materiale completamente riciclabile, con eccellenti proprietà termiche e proprietà “barriera” superiori rispetto al PET che lo rendendolo un ottimo candidato per gli imballaggi e la protezione di alimenti [8].

La valutazione del ciclo di vita (LCA) di diverse materie plastiche a base biologica e fossile ha dimostrato come la produzione e l'uso di materie plastiche a base biologica siano generalmente più vantaggiosi rispetto agli analoghi di natura petrolchimica, in termini di riduzione delle emissioni di gas serra. Significativi sono i risparmi in termini di energia non rinnovabile consumata (40-50%) e di emissioni di gas serra (45-55%) per quanto riguarda la produzione di PEF rispetto all'impatto del ciclo di vita del corrispettivo PET [8][13].

La gran parte dei polimeri commerciali a base bio e dei loro monomeri è stata prodotta a partire da materie prime agricole, come illustrato in figura 2.8. Nell'immagine sono presi come punto di partenza amido, saccarosio, gomma naturale, lignocellulosa, e piante oleose. Da queste materie prime sono ottenibili direttamente alcuni polimeri generici ma sono anche percorribili vie più complesse e con alcuni intermedi, per l'ottenimento di bioplastiche avanzate. Ad esempio, a partire da alcune delle molecole di partenza elencate è possibile ottenere uno zucchero (glucosio, fruttosio) il cui trattamento comporta la produzione di molecole intermedie che fanno da precursori per polimeri molto noti, come PE, PP, PVC ecc.

I bio-polimeri commercialmente sviluppati sono tipicamente facili da lavorare ma la loro produzione agricola necessita di combustibili fossili e fertilizzanti, con conseguenti emissioni di GHG (“GreenHouse Gases”), acidificazione del suolo, eutrofizzazione e riduzione, oltre a sollevare la questione sull'utilizzo che si fa del suolo. Attualmente si stima che la produzione di questo tipo di biopolimeri si traduca in un utilizzo di soli 0,82 milioni di ettari di terreno, pari allo 0,07% dei terreni

seminativi; la questione dell'uso del suolo sarà un problema se, ipoteticamente, il 100% e non solo l'1% di tutte le materie plastiche dovessero diventare a base biologica [8].



**Figura 2.8:** Polimeri ottenibili dalle principali fonti biologiche rinnovabili [14].

L'utilizzo di sottoprodotti e di rifiuti biologici come materie prime per il ciclo produttivo dei polimeri offrirebbe un grande vantaggio ecologico e ridurrebbe la pressione sui terreni seminativi. Il legno e altri residui lignocellulosici provenienti dall'agricoltura e dalla silvicoltura sarebbero alternative più sostenibili essendo importanti fonti naturali di polisaccaridi e di lignina, capaci di fornire strutture chimiche alifatiche e aromatiche per l'industria chimica e dei materiali. Essi necessitano però di alcuni passaggi di pretrattamento, frazionamento della materia e depolimerizzazione dei polisaccaridi a monomeri dello zucchero: tutto ciò comporta un aumento significativo della spesa energetica e di processo e, nel caso della lignina, richiede anche di elaborare a valle i prodotti degradati [8].

## 2.5. Perché non vengono prodotte solamente bioplastiche?

In Europa l'uso dei materiali polimerici da fonti rinnovabili dipende ancora fortemente dalle politiche nazionali, in particolare dal supporto legislativo e dall'introduzione di incentivi fiscali, oltre che dalla necessità di ridurre le discariche.

Tuttavia, ci sono dei problemi che devono ancora essere risolti, enunciati nei paragrafi seguenti:

- Costo;
- Prestazioni;

- Utilizzo di terreni coltivabili;
- Mancanza di un piano per la gestione del fine vita;
- Sensibilizzazione dei consumatori [4]

### 2.5.1. *Costo*

Il costo delle bioplastiche risente di tutte le fluttuazioni nel prezzo e nel rifornimento delle derrate alimentari. Inoltre, diventano meno convenienti ogni volta che il costo del petrolio si abbassa. Sul prezzo finale incide anche l'investimento economico richiesto per la costruzione di impianti di produzione e di lavorazione, perché non sempre quelli esistenti per i polimeri tradizionali sono adattabili o modificabili al processo produttivo di questo tipo di plastiche [4].

### 2.5.2. *Prestazioni*

I biopolimeri sono associati, di norma, all'idea di materiali poco resistenti ma questo vale per le tipologie di manufatti più economici, come le classiche shopper da supermercato rappresentate in figura 1.9, per cui spesso si risparmia sulla quantità di materiale. Sono già in vendita da tempo bioplastiche che offrono prestazioni paragonabili a quelle di alcuni polimeri tradizionali, se non migliori, anche se mediamente hanno lo svantaggio di essere più costose [4].



**Figura 1.9:** Esempio di shopper a base biologica [15].

### 2.5.3. *Utilizzo di terreno agricolo*

Come per i biocarburanti, utilizzare terra coltivabile per produrre biomassa da trasformare in plastica solleva dubbi dal punto di vista etico, soprattutto se il terreno viene ricavato deforestando vaste porzioni di territorio. Tuttavia, la quota più ampia (67%) di terreno coltivabile è in realtà occupata dai pascoli, contro l'1% destinato ai biocarburanti e lo 0,02% alle bioplastiche [4].

#### 2.5.4. *Incertezza su riciclo*

Le bioplastiche, in molti casi, potrebbero essere riciclate ma, spesso, non sono compatibili con gli impianti e i sistemi di smistamento attualmente in funzione. Inoltre, la grande varietà di formulazioni rende, talvolta, il riciclo complesso e poco remunerativo [4].

#### 2.5.5. *Questo sacchetto dove lo metto?*

Per i consumatori è diventato sempre più complicato separare in modo corretto gli imballaggi: in Italia solo la metà dei prodotti biodegradabili arriva agli impianti di compostaggio; il 20% è buttato per errore nella plastica e il 30% finisce in discarica o nei termovalorizzatori (dati Corepla 2017). Le etichette attuali sono difficili da interpretare per un utente non informato e collocate in punti poco visibili e variabili da manufatto a manufatto [4].



## 3. Polietilene Furanoato (PEF): la stella nascente tra le bioplastiche di oggi

### 3.1. Introduzione

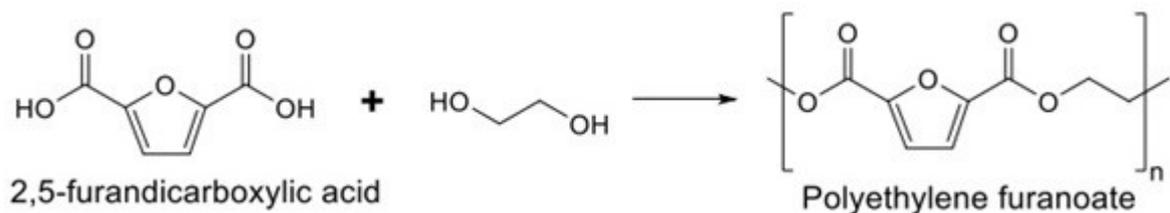
Le plastiche a base biologica hanno ricevuto particolare attenzione nell'ultimo decennio nel tentativo di ridurre i gas serra di origine antropica (GHG). Un altro aspetto, non trascurabile, che ha portato l'attenzione mondiale a rivolgersi in questa direzione è la sempre più limitata quantità di petrolio ulteriormente estraibile, così come il suo prezzo [13].

Esistono diversi percorsi di produzione delle bioplastiche, che possono essere suddivisi in tre categorie:

1. Conversione termochimica e catalitica della materia prima in monomeri che verranno successivamente combinati in polimeri;
2. Fermentazione della materia prima a base bio in monomeri che verranno convertiti in polimeri in una seconda fase;
3. Modifica di polimeri presenti in natura, la cui essenza rimane intatta.

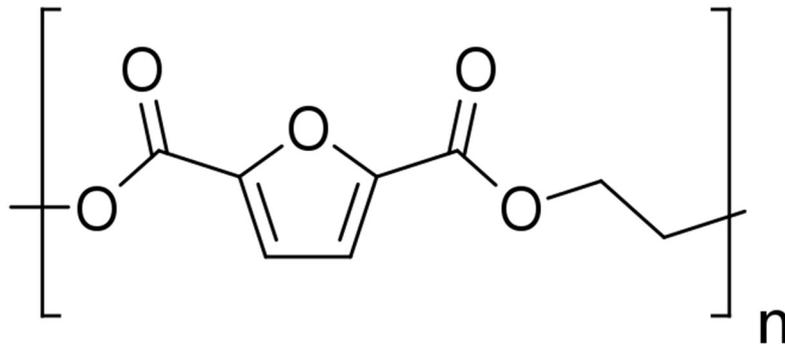
Ai giorni nostri la ricerca sui polimeri da fonti rinnovabili si è concentrata principalmente sulla seconda categoria, esempi sono il bio-polietilene (PE) e l'acido polilattico (PLA) [13].

Un polimero a base biologica che ha guadagnato popolarità negli ultimi anni è il polietilene furanoato (PEF). È riciclabile al 100%, viene prodotto utilizzando esclusivamente materie prime rinnovabili ed è atossico. Può essere prodotto per policondensazione polimerizzando l'acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA) in presenza glicole etilenico (EG) come si può vedere in figura 3.1. Si tratta di un poliestere aromatico ed è un analogo chimico del polietileneftalato (PEN) e del polietilentereftalato (PET) essendo il percorso sintetico molto simile (l'acido tereftalico del PET è sostituito dall'acido 2,5 furandicarbossilico) [16].



**Figura 3.1:** Reazione di policondensazione tra acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA) e glicole etilenico (EG) per la produzione del PEF [16].

Il PEF è stato sintetizzato per la prima volta nel 1951 (molecola in figura 3.2) ma solo negli ultimi è risalito alla ribalta, da quando, nel 2004, il dipartimento dell'energia degli Stati Uniti ha proclamato il FDCA come potenziale sostituto a base biologica dell'acido tereftalico purificato (PTA) [14].



**Figura 3.2:** Formula di struttura della molecola di polietilene furanoato (PEF) [85].

Una valutazione del ciclo di vita ha mostrato come la sostituzione di PTA nella produzione di PET con FDCA a base biologica per la produzione di PEF, riduca significativamente le emissioni di gas serra (GHG) e l'uso di energia non rinnovabile (NREU) [16].

Come si vedrà nel prossimo paragrafo, il PEF presenta un maggiore effetto barriera nei confronti di gas come ossigeno, anidride carbonica e vapore acqueo rispetto al PET e può quindi essere considerata un'alternativa interessante per applicazioni di imballaggio alimentare come bottiglie, pellicole e vassoi per alimenti [16].

### 3.2. Vantaggi del PEF rispetto al PET

Il PEF ha proprietà barriera molto buone, difficili da ottenere con la maggior parte dei polimeri a base biologica come si può vedere in figura 3.3:

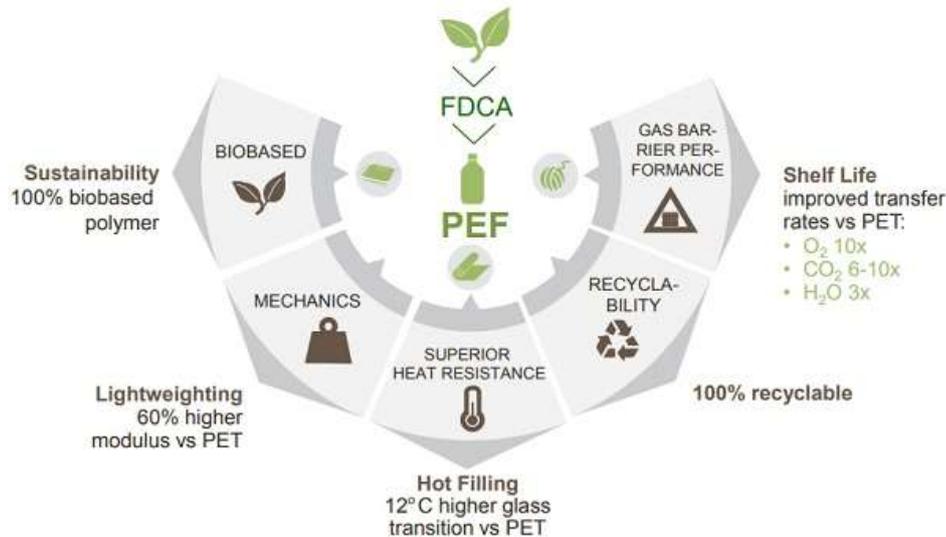
- Barriera all'O<sub>2</sub> 6 volte maggiore rispetto al PET, aumentando la durata di conservazione del prodotto in esso contenuto;
- Barriera alla CO<sub>2</sub> 3 volte maggiore rispetto al PET;
- Barriera all'H<sub>2</sub>O 2 volte maggiore rispetto al PET rendendolo più isolante in ambienti umidi [17].

Il PEF ha anche interessanti proprietà meccaniche rispetto al PET:

- Temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) maggiore (86-87°C contro i 74-79°C del PET) un vantaggio che permette, per esempio, di riempire con liquidi più caldi una bottiglia in PEF;
- Punto di fusione (T<sub>m</sub>) minore (213-235°C contro i 234-265°C del PET) dando la possibilità di un'eventuale coestrusione;
- Modulo elastico superiore di 1,6 volte che permette di ottenere bottiglie rigide di migliore fattura;
- Migliore resistenza alla trazione e quindi manufatti più robusti [17].

Inoltre, il PEF:

- Richiede meno additivi rispetto al PET;
- Può essere riciclato e incorporato nei flussi di riciclo del PET fino ad un 5% senza incidere sulla qualità del PET riciclato;
- È caratterizzato da maggiore leggerezza rispetto al PET;
- Ha una stabilità termica superiore (può essere riempito a caldo fino a circa 87°C);
- Costo più competitivo su scala industriale [17].



**Figura 3.3:** Confronto tra alcune caratteristiche del PEF e del PET [17].

### 3.3. Applicazioni chiave

Le eccellenti proprietà barriera del PEF e il suo prezzo gli permettono di competere con i tradizionali polimeri da imballaggio prodotti su scala commerciale, come lattine di alluminio, imballaggi multistrato e bottiglie in PET. Il PEF offre infatti delle opportunità uniche nel packaging [17]:

- Permette di produrre imballaggi rigidi di piccole dimensioni, sicuri e riciclabili;
- Fornisce semplicità e rinnovabilità a imballaggi flessibili.

I suoi utilizzi possono essere molteplici com'è possibile vedere in figura 3.4:

1. Bottiglie in PEF (bottiglia d'acqua, bottiglia per bevande, ecc.) completamente trasparenti e riciclabili. Leggere, termicamente stabili, offrono una più prolungata conservabilità in bottiglia:
2. Pellicole in PEF: aprono nuove possibilità nell'imballaggio flessibile. Il PEF ha le stesse proprietà termomeccaniche e superficiali dell'imballaggio a base di BOPET. L'aggiunta di rivestimenti di SiOx/AlOx o l'utilizzo di BOFEF metallizzato possono offrire una barriera superiore ai film utilizzati convenzionalmente;
3. Il PEF può anche essere utilizzato sotto forma di fibre: le principali applicazioni includono abbigliamento, tappeti, arredamento per la casa, prodotti usa e getta, tessuti, pannolini, filtri e fibre industriali [17].



**Figura 3.4:** Esempi di possibili prodotti realizzabili in PEF [17].

### 3.4. Riciclaggio del PEF

Il riciclo omogeneo da PEF a PEF è simile al riciclo del PET:

- Il PEF può essere separato dal PET mediante sensori IR; il macchinario è equipaggiato con gli spettri IR del materiale che deve cercare. Ogni volta che un materiale passa sotto il detector, l'apparecchiatura confronta il suo spettro IR con quello che ha salvato in memoria: se sono uguali lo fa passare, perché vuol dire che è proprio PEF, se sono diversi lo intercetta. Viene in seguito riciclato in 'rPEF' attraverso un processo caratterizzato dalle stesse fasi utilizzate per il PET (riciclo meccanico o chimico);
- Il PEF ha un impatto significativamente minore su rPET rispetto al Nylon o al PLA.

Il PEF inoltre riduce la necessità di utilizzo di multimateriali negli imballaggi. Tuttavia, ci sono ancora alcuni passi da fare nella riprogettazione degli imballaggi e nella gestione dei rifiuti. Concetto di design for recycling: migliorare il design dei manufatti perché siano prodotti con meno materiale o seguano in generale una filosofia che renda più semplice il riuso o il riciclo [17].

### 3.5. Prospettive di crescita del PEF - Sviluppi su scala industriale

Come discusso in precedenza, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è un importante intermedio chimico per la produzione di PEF e diverse aziende chimiche stanno attualmente lavorando per produrlo in modo semplice ed economico:

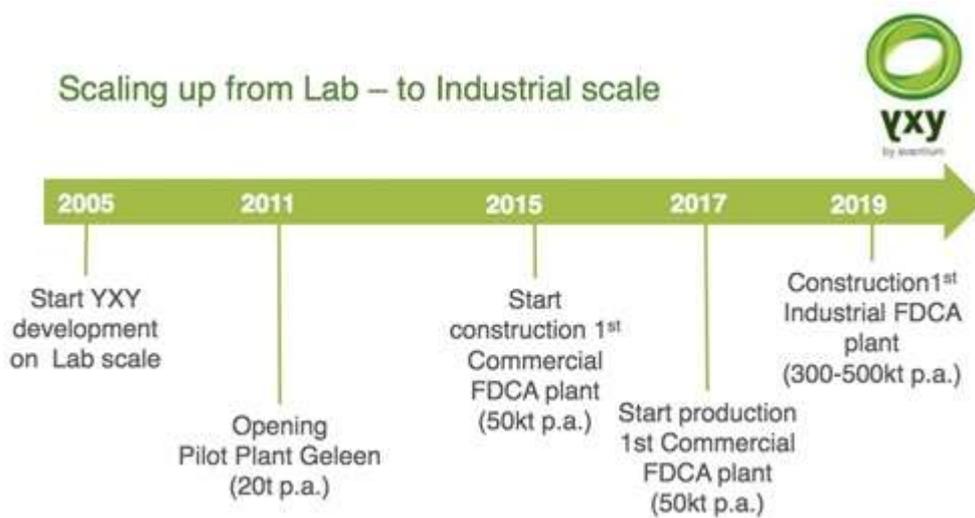
- “AVA-CO2” offre un processo di conversione del 5 idrossimetilfurfurale (5-HMF) in FDCA con un'elevata efficienza;
- “Wageningen UR” ha preparato con successo poliesteri semi-aromatici di FDCA;
- “Synvina” (“BASF” e “Avantium”) sta lavorando per rendere FDCA e PEF una realtà commerciale;
- “Corbion” sta anche concentrandosi sulla produzione di FDCA e attualmente sta lavorando con diversi partner per svilupparlo e commercializzarlo;
- “ETH” sta sviluppando anche lei un nuovo metodo che potrebbe finalmente rendere più commercializzabile il PEF [17].

“Avantium” ha sviluppato e brevettato la piattaforma tecnologica YXY per la produzione di biocarburanti, materie plastiche a base biologica e prodotti chimici bio. La collaborazione tra Avantium e BASF è stata utile per stabilire una partnership strategica con “Danone”, “Coca-Cola” e “ALPLA” per lo sviluppo e la commercializzazione di polimeri a base biologica derivati dal PEF [17].

Nel 2014, “Avantium”, “Danone”, “Swire Pacific” e “Coca-Cola” hanno firmato un consorzio con investimenti di oltre 50 milioni di dollari volti a sviluppare e commercializzare un’alternativa al PET per le applicazioni di imballaggio. Sempre nel 2014, “Avantium”, ha dimostrato la possibile applicazione del PEF per la produzione di fibre per realizzare magliette al 100% derivanti da materiale biologico per i produttori tessili.

Anche le società “Coca-Cola”, “Danone” e “ALPLA” stanno collaborando per lo sviluppo di bottiglie PEF al 100% a base biologica. Mentre “Wifag” si è concentrata sulla produzione di prodotti termoformati in PEF e collabora con altre aziende per la produzione di fibre, film ecc. [17].

In figura 3.5 una “timeline” riassuntiva della piattaforma tecnologica YXY sviluppata da “Avantium”.



**Figura 3.5:** “Timeline” della piattaforma tecnologica “YXY” sviluppata da “Avantium” [17].

### 3.6. “Bio costituenti” per la produzione di PEF

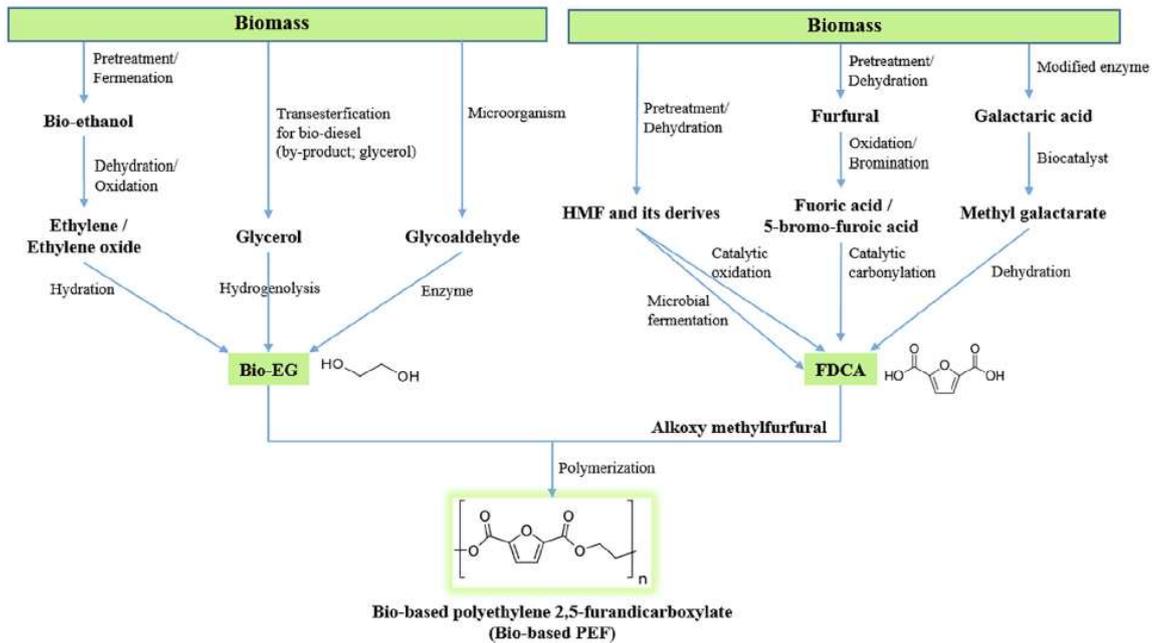
Il PEF viene efficacemente sintetizzato attraverso la polimerizzazione tra acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e l’etilen glicole (EG) con una resa superiore al 90%. La figura 3.6 presenta una panoramica del processo seguito per la produzione del PEF da monomeri derivati da biomassa [18].

La produzione di PEF da idrossimetilfurfurale segue fasi di processo simili a quelle per la produzione di PET da p-xilene. Per quanto riguarda il polietilene furanoato gli eteri HMF e HMF vengono ossidati in aria in FDCA, che a sua volta viene polimerizzato con EG per formare PEF. Nel confronto con la conversione del p-xilene in PTA, HMF e gli eteri HMF richiedono meno aria nella reazione di ossidazione a FDCA poiché contengono già ossigeno all’interno delle loro strutture chimiche [13].

HMF e HMF etere (MMF) sono ossidati a FDCA secondo le reazioni (3.1) e (3.2):



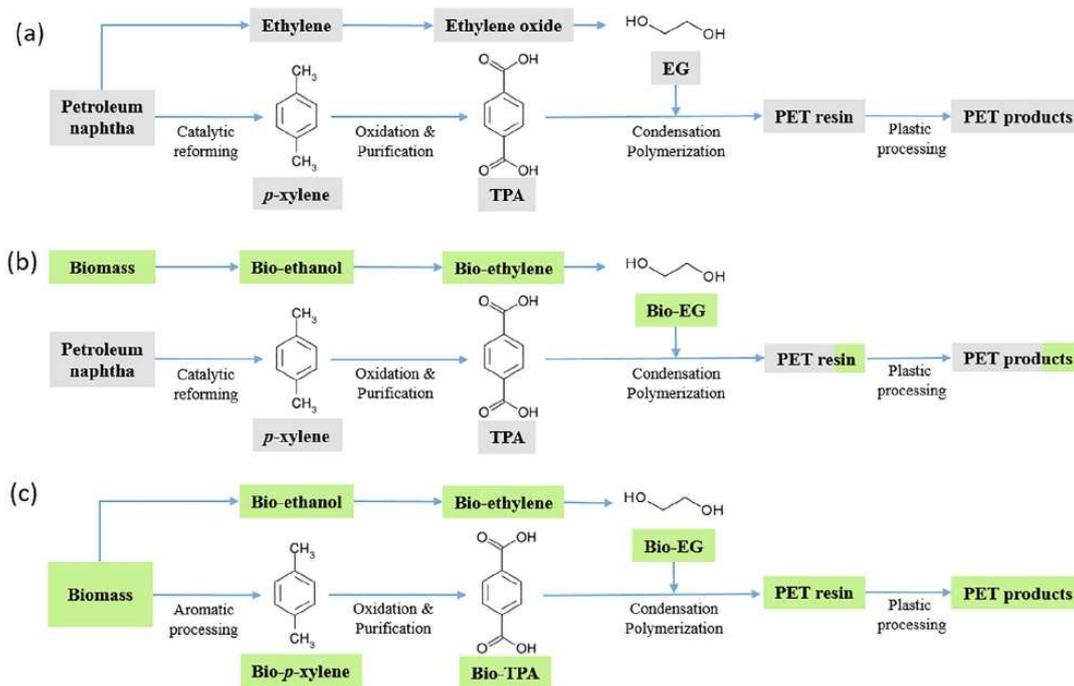
La polimerizzazione di FDCA con EG, invece, avviene secondo l'equazione (3.3):



**Figura 3.6:** Percorsi di reazione per la produzione di monomeri EG e FDCA a partire da biomassa [18].

Il percorso sintetico per la produzione del PEF è simile a quello utilizzato per il PET (vedi figura 3.7), con la differenza che si utilizza FDCA al posto dell'acido tereftalico purificato (TPA). Il processo di produzione del PET inizia con l'ossidazione del p-xilene in aria in acido tereftalico che viene poi purificato (TPA). Il TPA, a sua volta, viene polimerizzato con glicole etilenico per formare PET [18].

EG e FDCA a base biologica possono essere entrambi ricavati dalla biomassa attraverso percorsi biologici e chimico-catalitici. Questi elementi costitutivi possono essere prodotti mediante un'ampia varietà di modi e percorsi. In seguito saranno illustrati i progressi nella conversione catalitica del 5 idrossimetilfurfurale (5-HMF) a base biologica in FDCA (una via praticabile per la commercializzazione) e della conversione biologica della materia prima da biomassa in EG [18].



**Figura 3.7:** Confronto dei passaggi produttivi e dei prodotti nella produzione del PET da monomeri a base fossile o biologica; (a) PET a base fossile (b) Bio-PET30 (c) Bio-PET100 [18].

### 3.7. Risorse vegetali

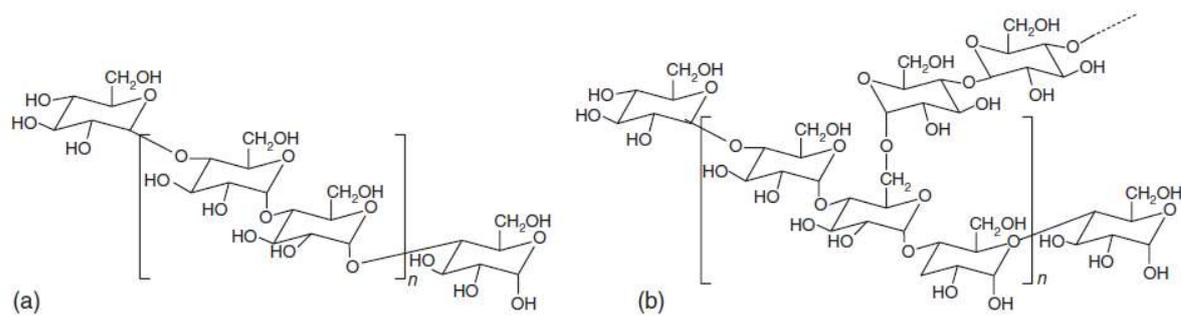
EG e FDCA a base biologica sono entrambi ricavabili attraverso percorsi biologici e chimico-catalitici dalla biomassa. L'utilizzo di biomassa al posto di fonti fossili non rinnovabili permette di ridurre l'utilizzo del petrolio e di preferire quindi questi materiali base.

Nei paragrafi seguenti sono elencate le materie più comunemente utilizzate.

#### 3.7.1. Amido

I polisaccaridi rappresentano di gran lunga i biopolimeri più abbondanti sulla terra e si trovano prevalentemente sotto forma di amido e cellulosa. L'amido è depositato principalmente sotto forma di granuli insolubili semicristallini e in misura minore nella parte vegetativa delle piante. La sua struttura è costituita da due polimeri: l'amilosio, un glucano non ramificato e l'amilopectina, che ha catene di glucosio disposte in una struttura altamente ramificata. L'amido è sicuramente uno dei materiali più versatili per un potenziale utilizzo nella tecnologia dei polimeri. Può essere convertito in sostanze chimiche come etanolo, acetone e acidi organici, utilizzati nella produzione di polimeri sintetici, per produrre biopolimeri attraverso processi fermentativi o essere idrolizzato e impiegato come monomero o oligomero. Infine, può essere innestato con una varietà di reagenti per produrre nuovi materiali polimerici, usati tal quali o come riempitivi per altri polimeri [19][20].

La conversione in piccole molecole è chimicamente più facile per l'amido che per la cellulosa, rendendola un'opzione economica per produrre composti contenenti idrossile che possono essere sfruttati come monomeri o come materia prima per la produzione di altri biopolimeri come l'acido polilattico (PLA). Questo approccio è in concorrenza con altre risorse rinnovabili, come il saccarosio da canna da zucchero, il poli-idrossibutirrato (PHB) e l'acido lattico [19].



**Figura 3.8:** Struttura dell'amilosio (a) e dell'amilopectina (b) [19].

### 3.7.1.1. Principali fonti di amido

Diverse piante sono utilizzate per la produzione di amido. La scelta dipende in buona parte dalla geografia del paese, dai fattori climatici e dalle proprietà ricercate. È sempre possibile trovare una pianta altamente produttiva per la produzione di amido, qualunque siano le condizioni climatiche e agricole: mais nei climi temperati e subtropicali, manioca (o tapioca) e banana in ambienti tropicali, riso in ambienti piovosi e patate in climi freddi. Le principali fonti vegetali sono elencate nella Tabella 3.9, assieme alla loro produzione nel 2005 [19].

Tralasciando le colture tradizionali, la manioca mostra un grande potenziale perché si adatta alle zone tropicali e permette un raccolto abbondante nelle aree, del pianeta, in via di sviluppo. Si stanno utilizzando anche nuove fonti di amido, come la banana, da cui si ricava un amido di ottima qualità [19].

Crops	World production in 2005 (1 × 1000 metric tons)
Maize	711 762.87
Rice (Paddy)	621 588.53
Wheat	630 556.61
Potatoes	324 491.14
Cassava	213 024.81
Bananas	74 236.88
Yams	48 891.21
Sorghum	59 722.09

**Figura 3.9:** Produzione mondiale delle principali fonti di amido nel 2005, espressa in valori da moltiplicare in mille tonnellate [19].

## 3.8. Spostamento verso la biomassa lignocellulosica

La ricerca nel campo dei prodotti a base biologica è stata recentemente indirizzata verso l'utilizzo di prodotti non alimentari, noti anche come biomassa lignocellulosica, che contengono circa due

terzi di polisaccaridi e un terzo di lignina. I vantaggi nell'utilizzo della biomassa lignocellulosica sono:

- essi non competono con le colture alimentari, purché non ci siano terreni agricoli utilizzati per la sua coltivazione;
- la più alta resa per ettaro rispetto, per esempio, al mais;
- le emissioni di GHG per tonnellata sono inferiori;
- gli effetti iLUC (Indirect Land Use Change) sono inesistenti o trascurabili quando si utilizzano terreni degradati o marginali [13].

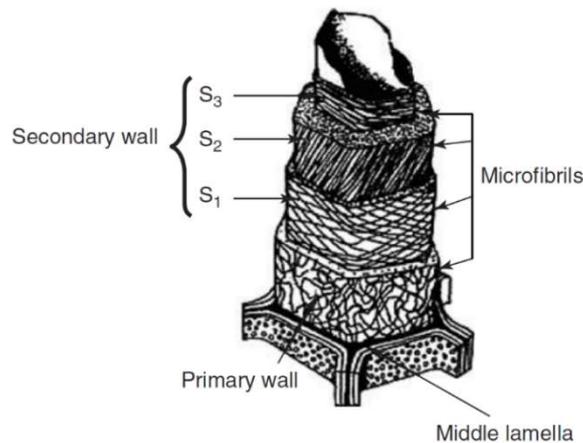
La biomassa lignocellulosica è composta da polimeri di carboidrati (principalmente cellulosa ed emicellulosa) e polimeri aromatici (la lignina) e sono composti da carboidrati che contengono vari monomeri saccaridici (a cinque o sei atomi di carbonio) [21].

Tuttavia, la difficoltà nell'uso della lignocellulosa risiede nel fatto che il suo frazionamento in prodotti utilizzabili richiede grande quantità di energia e di sostanze chimiche, a causa della rimozione della lignina [13].

### 3.8.1. *Legno*

Il legno è il rappresentante più abbondante del regno vegetale. Presenta una composizione qualitativa universale in termini di costituenti principali (cellulosa, lignina, emicellulosa e polifenoli) e da componenti specifici, per tipo di specie, che possono essere polimerici, come il poliisoprene (gomma naturale) e suberina, o piccole molecole come terpeni, steroidi, ecc. Un esempio della morfologia è mostrato in figura 3.10, che illustra le tre componenti di base: la matrice (lignina), gli elementi di rinforzo (fibre di cellulosa) e il compatibilizzatore interfacciale (emicellulosa). La lamella centrale (0,5–2  $\mu\text{m}$ ) è composta principalmente da lignina (70%), con piccole quantità di emicellulosa, pectine e cellulosa. La parete primaria, spesso difficile da distinguere dalla lamella centrale, è molto sottile (30–100 nm) ed è composta da lignina (50%), pectine ed emicellulosa. La parete secondaria è la componente principale della fibra vegetale. Il suo componente principale è la cellulosa in cui sono presenti tre strati: lo strato esterno, S1 (100–200 nm), il centrale S2 (lo strato più spesso di 0,5–8  $\mu\text{m}$ ) e lo strato interno o terziario, S3 (70–100 nm) situato vicino al lume [19].

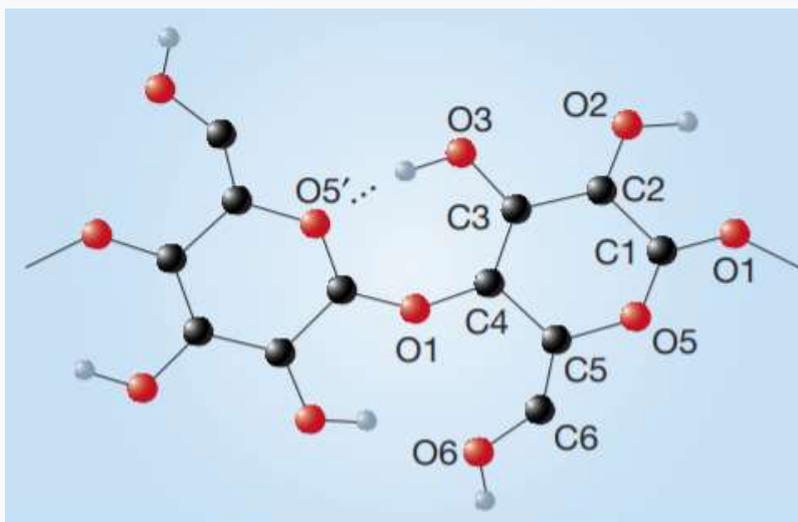
La cellulosa domina la composizione del legno: sebbene sia proporzionata rispetto agli altri componenti principali, la sua percentuale può variare sensibilmente da specie a specie. Al contrario, i polifenoli sono i componenti meno abbondanti e possono esibire strutture abbastanza diverse. Per quanto riguarda le lignine e le emicellulose, la loro relativa abbondanza e le loro strutture dettagliate sono essenzialmente determinate dalla famiglia del legno: i legni teneri sono più ricchi di lignine, mentre i legni duri sono più ricchi di emicellulosa [19].



**Figura 3.10:** Morfologia e struttura interna del legno [19].

### 3.8.2. Cellulosa

I materiali celluloseici sono composti da lignina, emicellulosa e cellulosa e possono venir chiamati materiali lignocellulosici. Una delle funzioni principali della lignina è quella di fornire supporto strutturale alla pianta. Le molecole di cellulosa sono costituite da lunghe catene di molecole di glucosio, in maniera simile alle molecole di amido, ma hanno una diversa configurazione strutturale perché unite tra loro da un legame  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glicosidico e perché formano una catena polimerica non ramificata. Queste caratteristiche strutturali, sommate all'incapsulamento da parte della lignina, rendono i materiali celluloseici più difficili da idrolizzare rispetto ai materiali amidacei. L'emicellulosa è composta da lunghe catene di molecole di zucchero ma contiene, oltre al glucosio (uno zucchero esoso), zuccheri a cinque atomi di C (pentosi). Di recente, speciali microrganismi sono stati ingegnerizzati geneticamente per consentire la fermentazione degli zuccheri a cinque atomi di carbonio in etanolo con un'efficienza relativamente elevata [22].



**Figura 3.11:** Atomi di carbonio e ossigeno in due unità glicosidiche di cellulosa [23]

### 3.8.3. Lignina

La lignina, ovvero la matrice amorfa del legno, è caratterizzata da una struttura fortemente irregolare se paragonata a quella della cellulosa e varia significativamente in base al tipo di legno. La figura 3.14 fornisce un tipico esempio di struttura di una macromolecola di lignina.

La tecnologia di riduzione in poltiglia, necessaria per poter sfruttare la lignina, richiede un meccanismo di delignificazione basato sull'uso di solfiti e produce frammenti di lignina recanti frazioni solfonate (polielettroliti). L'idea di utilizzare questi frammenti di lignina come macromonomeri per la sintesi di polimeri, introducendoli in resine di legno a base di formaldeide o sfruttando i loro gruppi idrossilici alifatici e fenolici, iniziò ad essere esplorata solo nell'ultimo quarto del XX secolo. Dato che questi oligomeri industriali sono prodotti in enormi quantità, sembra ragionevole prevedere che una piccola parte potrebbe essere isolata per lo scopo di produrre nuovi polimeri [19].

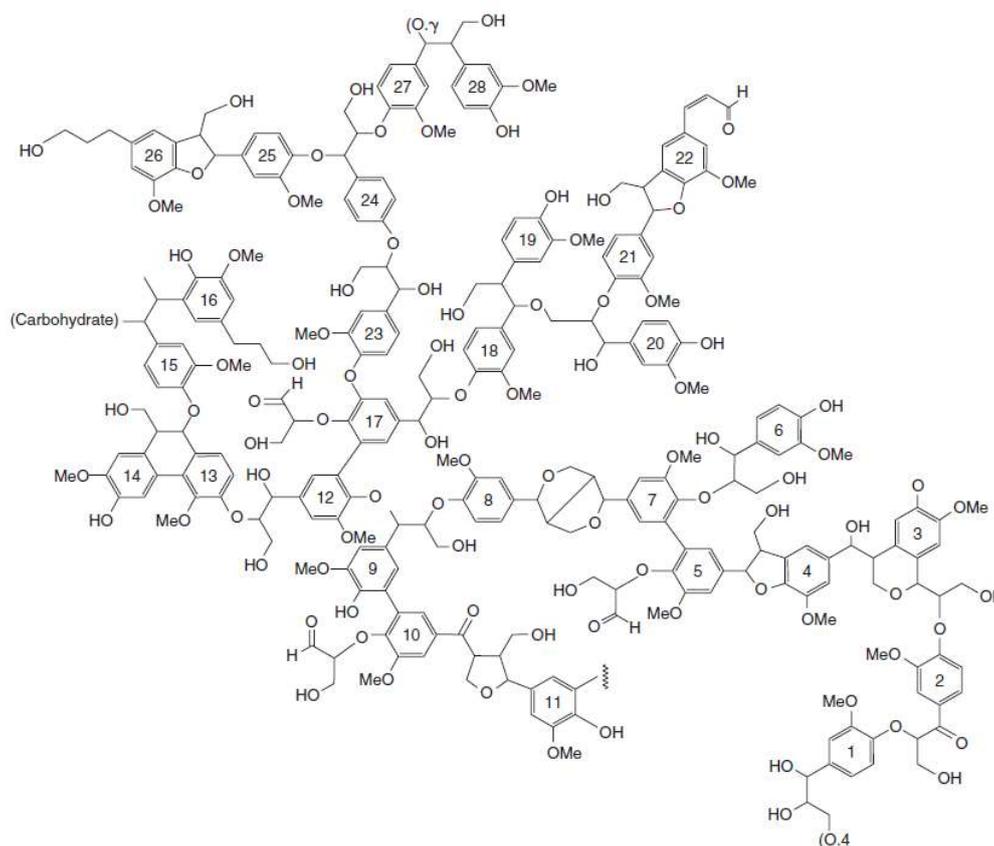


Figura 3.12: Struttura di una macromolecola di lignina [19].

## 3.9. Gli utilizzi “nascosti” delle fonti non rinnovabili nella produzione di biomassa.

Per quanto in termini di emissioni di gas serra risulti più vantaggioso sfruttare risorse rinnovabili, a discapito di quelle derivanti da fonti fossili, la produzione di biomassa non è esente da alcuni consumi indiretti di petrolio che si possono suddividere in tre categorie:

1. Produzione e applicazione di fertilizzanti sul terreno con un ulteriore danno dovuto alle emissioni di  $N_2O$  dei fertilizzanti a base di azoto;
2. Raccolta della biomassa utilizzando macchinari alimentati a combustibili fossili;
3. Trasporto della biomassa raccolta nel punto dove verrà lavorata.

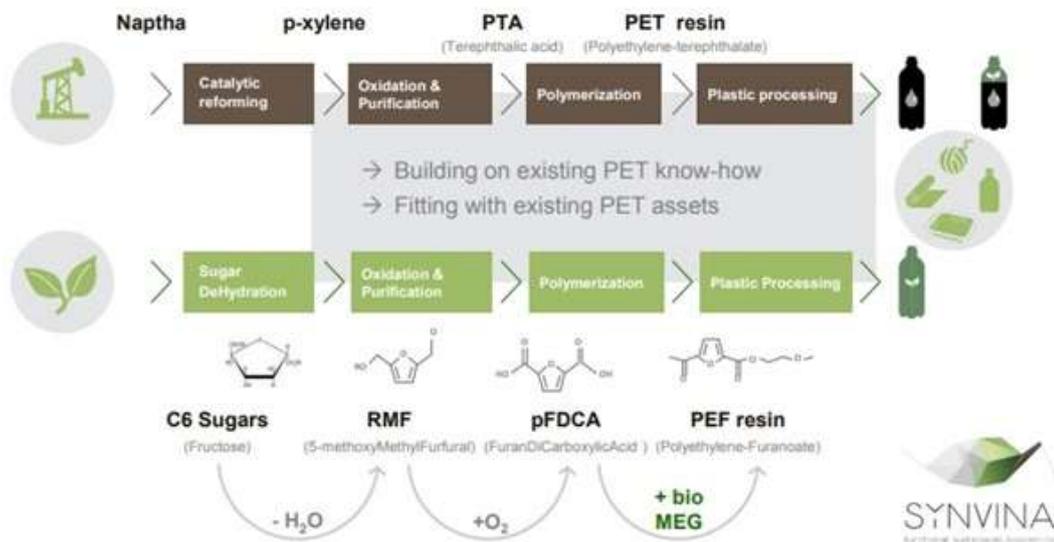
## 4. HMF e FCDA: i principali rappresentanti della famiglia furanica

### 4.1. Introduzione

Il furano, anche conosciuto come furfurano o ossido di divinilene, è un composto organico eterociclico aromatico a cinque termini contenente un atomo di ossigeno [20].

Le due sostanze principali derivate dai furani sono il 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) e l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Gli zuccheri C6, ovvero i carboidrati, sono considerati un'ottima fonte per la produzione di monomeri furanici attraverso ossidazione [24].

FDCA si può ottenere tramite disidratazione ossidativa dell'esosio o dei suoi derivati. La conversione può anche essere effettuata mediante ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale che a sua volta può essere prodotto dalla disidratazione del fruttosio. L'FDCA, come già anticipato, è un ottimo sostituto dell'acido tereftalico (PTA) utilizzato nella produzione di poliesteri come il polietilentereftalato (PET) e polibutilentereftalato (PBT) [24]. In figura 4.1 è possibile vedere, schematizzate, le differenze nella produzione di PEF utilizzando FDCA e il PET prodotto da combustibili fossili.



**Figura 4.1:** Schema che illustra le differenze nei passaggi produttivi di PEF e PET [17].

La produzione e l'uso di FDCA porta con se alcuni ostacoli tecnici elencati di seguito:

- Il processo e la sua produzione sono limitati dalla disponibilità del 5-HMF che non è stabile nelle condizioni acide necessarie per la sua formazione e reagisce ulteriormente per formare acido levulinico (LA) e acido formico (FA) che hanno fini della produzione di PEF non sono necessari;

- Sviluppo di processi di disidratazione efficaci e selettivi per gli zuccheri. Attualmente, i processi di disidratazione sono generalmente non selettivi, a meno che i prodotti intermedi instabili non possano essere trasformati in materiali più stabili non appena si formano;
- Sviluppo e controllo delle reazioni di esterificazione dell'FDCA.

La conoscenza della chimica che si verifica tra l'acido e l'alcool durante la formazione del polimero e le sue proprietà finali sono aspetti importanti per comprendere ulteriormente questa tecnologia e utilizzarla per una produzione commerciale [24].

## 4.2. Produzione di FDCA da biomassa

Il 5-idrossimetilfurfurale è un composto furanico eterociclico con gruppi funzionali idrossido e aldeide nella 2<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> posizione ed è una delle sostanze chimiche più preziose ricavabili dalla biomassa lignocellulosica.

La conversione catalitica della biomassa in HMF e FDCA è stata studiata a fondo per scoprire nuove combinazioni di catalizzatori e solventi in modo da migliorarne la resa [13].

Nel 2006, Dumesic et al. hanno riportato un processo che ha raggiunto livelli elevati di conversioni di fruttosio e buone selettività di HMF (selettività al 80% di HMF per conversione del fruttosio al 90%). Il processo consiste in un reattore bifasico in cui avviene la disidratazione dello zucchero per mezzo di un catalizzatore acido in fase acquosa e DMSO per sopprimere reazioni collaterali indesiderate, come la formazione di FA e LA come si può vedere in figura 4.2 [13][25].

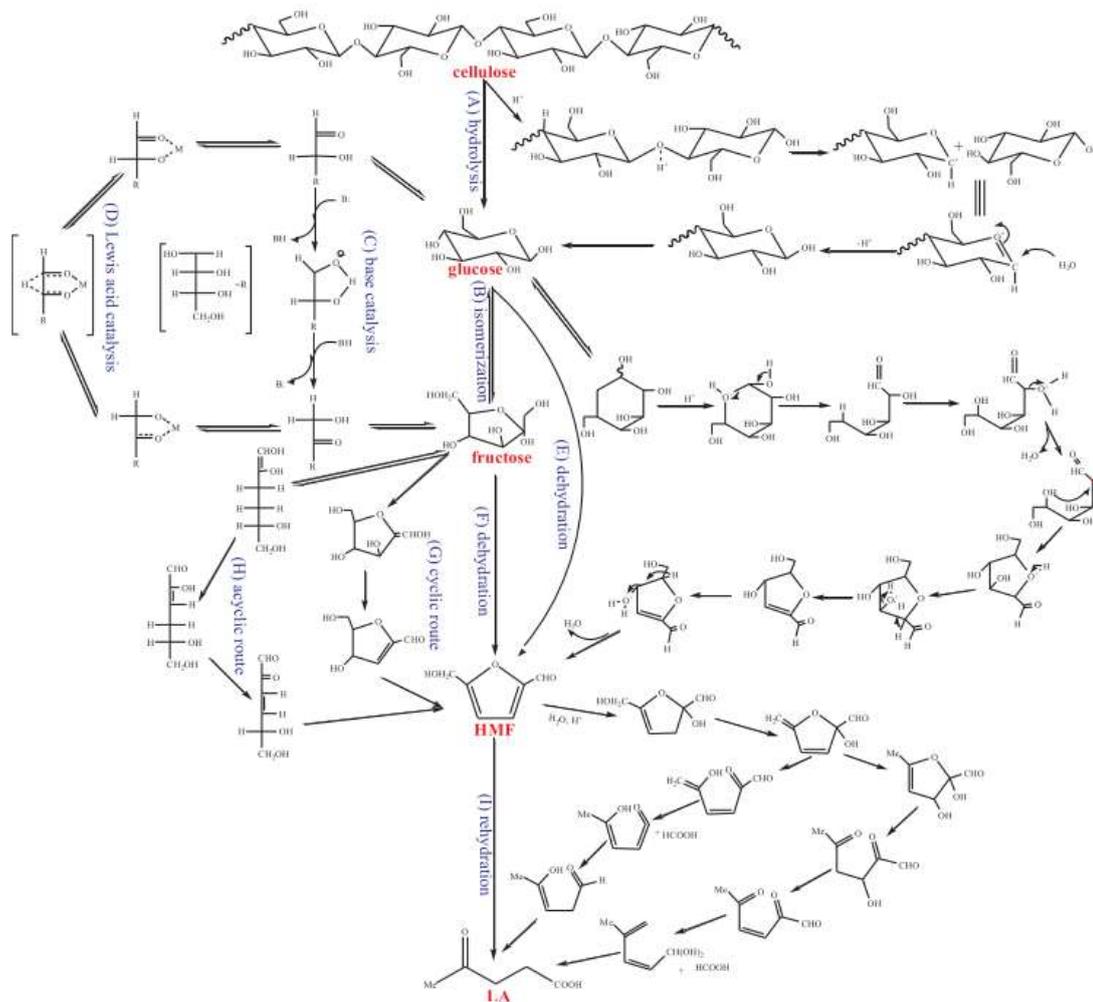
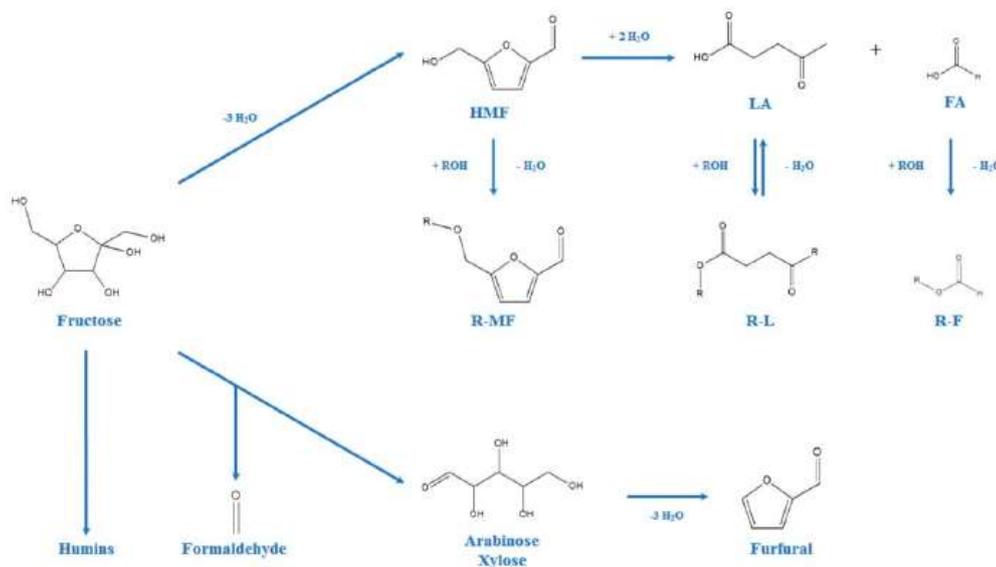


Figura 4.2: Meccanismo di idrolisi della cellulosa in acido levulinico (LA) [26].

Sempre nello stesso anno “Avantium” ha trovato un modo per prevenire la decomposizione dell'HMF in LA e FA notando come il problema della degradazione dell'idrossimetilfurfurale può essere eliminato formando in situ eteri di HMF, che è possibile formare usando un alcol come solvente, garantendo buone selettività e rese di HMF e del suo etere corrispondente R-MF come si può vedere in figura 4.3. Una piccola parte di fruttosio, insieme a questi quattro composti, viene convertita in furfurolo e formaldeide [13][27].



**Figura 4.3:** Panoramica delle reazioni di produzione dei furani a partire da fruttosio [13].

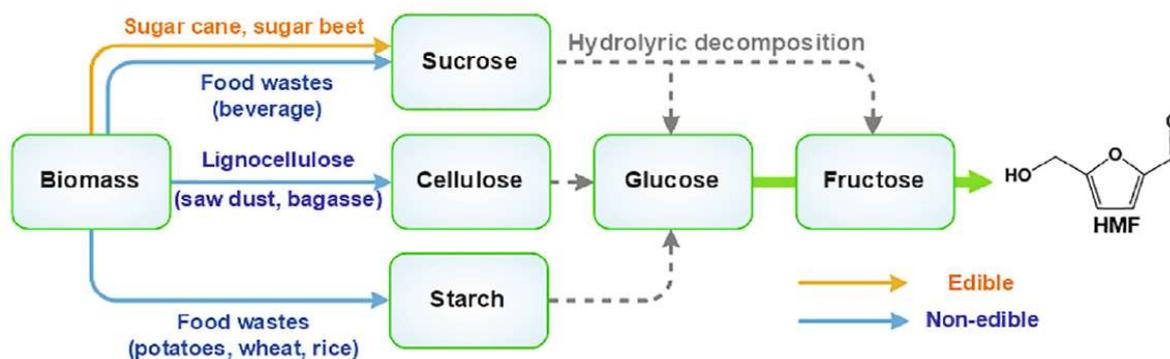
HMF, eteri HMF, LA, esteri di LA, furfurolo e formaldeide possono reagire tra loro per formare una molecola di humin, un termine generico per identificare una condensa scura e scarsamente solubile che si trova spesso durante la disidratazione degli zuccheri [13].

La maggior parte della lignina utilizzata per produrre HMF durante la formazione di LA rimane allo stato solido e solo una piccola porzione di questa si dissolve nella soluzione di reazione. È stato riportato che la presenza di lignina facilita la formazione di humin e porta a reazioni chimiche e/o interazioni fisiche tra lignina e LA e questo induce una minore resa di LA. La struttura esatta e il processo di formazione degli humin sono sconosciuti, tuttavia, può essere teorizzato che la formazione di humin coinvolga reazioni di chetalizzazione, idrossialchilazione e disidratazione [13][5][26].

Diverse società, come “Biofine”, “Segetis” e “Shell” hanno visto enormi potenzialità in LA. Possono essere usati come precursori di plastificanti, polimeri simili al nylon, gomme e plastiche. LA è anche un intermedio sintetico versatile nella produzione di farmaci ed è un precursore di sostanze chimiche come metiltetraidrofurano (MTHF), valerolattone ed etil levulinato, composti che hanno recentemente ha ricevuto maggiore attenzione come potenziali biocarburanti [13][5].

### 4.3. Materia prima da biomassa per la sintesi di HMF

I tipi di biomassa per la sintesi di HMF possono essere classificati in due tipologie: biomassa commestibile e non commestibile. Da questi è possibile ottenere materiali semplici come glucosio e fruttosio come si può vedere in figura 4.4. Il saccarosio viene prodotto raffinando la canna da zucchero e la barbabietola da zucchero e la produzione annuale si attesta attorno a circa 180 milioni di tonnellate. Rispetto alla biomassa polimerica, come cellulosa e amido, questo composto disaccaridico può essere convertito in modo più efficace in HMF perché la scissione del singolo legame glicosidico esistente tra le molecole di glucosio e fruttosio si verifica in condizioni di reazione lievi ( $T < 120^{\circ}\text{C}$ ) con lo svantaggio però che si utilizza una biomassa edibile sottraendola al consumo umano [13][28][29].



**Figura 4.4:** Prodotti ottenibili da biomassa durante la via produttiva di HMF. I rettangoli verdi riportano i vari prodotti; le frecce blu indicano la produzione di materia non edibile; le linee arancione indicano la produzione di materia edibile; le linee tratteggiate indicano una reazione di decomposizione idrolitica [13].

L'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'alimentazione e l'agricoltura (FAO) ha riportato che ogni anno gli alimenti sprecati a livello globale ammontano a circa 1,3 miliardi di tonnellate e che questo numero potrebbe aumentare fino a 2,1 miliardi di tonnellate l'anno entro il 2030. I rifiuti alimentari possono rappresentare, dunque, una buona materia prima per la produzione di HMF essendo ricchi di zuccheri e carboidrati, ad esempio, sotto forma di amido. In alternativa, anche la biomassa lignocellulosica è considerata un'alternativa molto promettente per la sintesi di HMF. [13][29][30]

La biomassa vergine include tutte le piante terrestri naturalmente presenti come ad esempio alberi, cespugli ed erba. La biomassa di scarto è un prodotto di scarto da vari settori industriali, quali l'agricoltura (bagassa di canna da zucchero, paglia, mais, etc.) e la silvicoltura (scarti di segherie e industrie cartiere) [31].

Recentemente la conversione diretta della biomassa polimerica in HMF è stata studiata utilizzando processi catalitici sostenibili ed ecologici, ciò ha portato ad elevate rese di HMF paragonabili a quelle ottenute utilizzando fruttosio e glucosio. Tuttavia, la sintesi one-pot di HMF da polisaccaridi è ancora molto impegnativa poiché la cellulosa, per via della sua struttura, è difficilmente solubile in acqua o in solventi organici generali. Questa proprietà porta a un'interazione insufficiente tra cellulosa e catalizzatori, nonché ad un aumento della temperatura e del tempo necessari per far avvenire la reazione. Inoltre, è responsabile di una bassa selettività per HMF e della produzione di sottoprodotti (ad es. humin, acido levulinico e acido formico). In altre parole, lo sviluppo di un sistema solvente cellulosa-solubile garantirebbe un'efficace conversione catalitica della cellulosa basata da biomassa in HMF [13][5].

#### 4.4. Catalizzatori e solventi per la conversione “one pot” di cellulosa in HMF

La via di reazione per la conversione chimica della cellulosa in HMF è descritta in figura 4.4, nell'immagine superiore. La materia prima viene innanzitutto idrolizzata in glucosio  $C_6H_{12}O_6$ ; successivamente il glucosio prodotto viene isomerizzato in fruttosio che è infine disidratato a HMF. Il processo comporta la produzione di due sostanze di scarto, l'acido formico e l'acido levulinico, derivanti dalla reidratazione della molecola HMF. La conversione della cellulosa

in HMF nel complesso è piuttosto impegnativa a causa della struttura cristallina della prima, pertanto, sono necessari dei catalizzatori acidi forti per la sua depolimerizzazione. La tabella riportata nella parte inferiore di figura 4.5 riassume il ruolo dei catalizzatori e dei solventi nella reazione. I catalizzatori acidi di Brønsted (donatori di protoni), ad esempio il catione di idrogeno  $H^+$ , sono stati ampiamente utilizzati nella produzione di HMF perché i protoni attivi promuovono sia l'idrolisi della cellulosa sia la disidratazione del fruttosio. L'acido cloridrico (HCl), un forte catalizzatore acido di Brønsted, ha dunque una buona prestazione catalitica nell'idrolisi della cellulosa in acqua; tuttavia, la sua presenza può anche accelerare la conversione di HMF, portando ad un basso rendimento complessivo del processo di ottenimento della molecola. Contrariamente ai catalizzatori acidi omogenei di Brønsted, catalizzatori eterogenei ben progettati possono controllare ogni fase di reazione durante la conversione idrotermica della cellulosa in HMF [13][5][32].

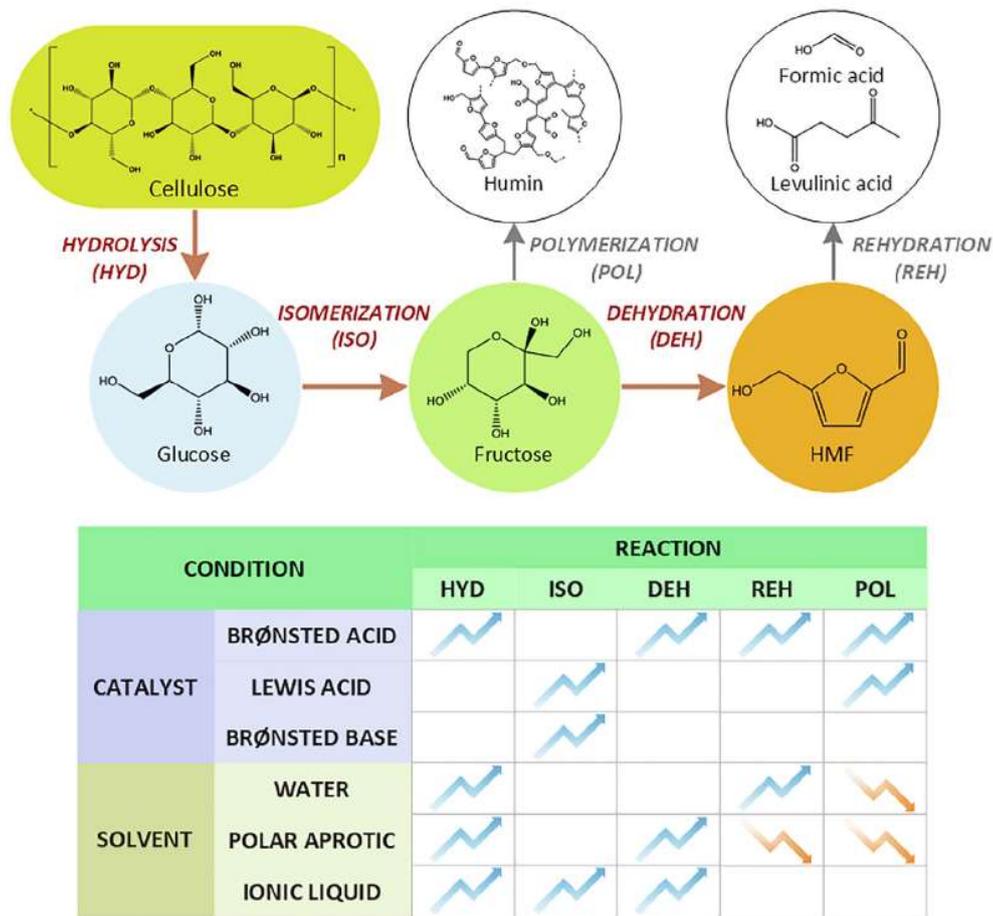


Fig. 5. Effects of catalysts and solvents on reaction routes in the production of HMF from biomass.

**Figura 4.5:** Descrizione dei passaggi del processo produttivo di HMF a partire da cellulosa (sopra); Effetto dei catalizzatori e dei solventi nei percorsi di reazione nella produzione di HMF (sotto) [13].

Uno studio di W. Huber ha dimostrato che l'attività catalitica dell'acido niobico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), ampiamente studiato per l'applicazione descritta, può essere notevolmente migliorata trattandolo con acidi forti (ad esempio,  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ): infatti, gli acidi forti tendono ad aumentare l'acidità di Brønsted sulla superficie del catalizzatore, mentre i siti di acido di Lewis intrinseci su catalizzatori di acido niobico hanno mostrato di promuovere di per sé la reazione di isomerizzazione. Nello studio citato è stata riscontrata una resa massima di HMF variabile tra il 16% e circa l'80% della

conversione della cellulosa, con formazione dei sottoprodotti indesiderati citati in figura 4.4. Ciò indica che i siti acidi di Brønsted e di Lewis hanno catalizzato, parallelamente al percorso reattivo ricercato, reazioni indesiderate, come ad esempio reidratazione e polimerizzazione di HMF e dei suoi derivati. Per sopprimere tali reazioni accessorie durante la conversione idrotermica della cellulosa con catalizzatori acidi, sono stati introdotti nel sistema di reazione solventi polari aprotici come tetraidrofurano (THF), metilisobutil chetone (MIBK) e il dimetilsolfossido (DMSO). Si tratta di solventi organici caratterizzati da una moderata polarità ed elevata dielettricità, la cui attività catalitica multifunzionale favorisce l'idrolisi e la disidratazione di substrati da biomassa, sopprimendo la reidratazione e la polimerizzazione dei prodotti [33]. In particolare, un sistema bifasico composto da solvente polare aprotico e acqua può avere un grande effetto sinergico sulla conversione catalitica della biomassa in HMF. Una situazione di coesistenza di solventi polari protici e aprotici induce una separazione di fase del mezzo di reazione che provoca la separazione di zuccheri e HMF rispettivamente in fasi polari protiche e aprotiche. Questo fenomeno di trasferimento protegge l'HMF prodotto da un'ulteriore reidratazione in fase acquosa, con una conseguente aumento della resa produttiva del processo. Il catalizzatore mostra le prestazioni migliori proprio in un sistema di solvente bifasico: la composizione del mezzo di reazione può controllare sia le reazioni chimiche desiderate sia quelle indesiderate [13][5][34].

Li et Al. hanno notato il considerevole effetto di un sistema bifasico THF-H<sub>2</sub>O sulla produzione di HMF a partire da cellulosa. In un esperimento da loro condotto sono stati utilizzati catalizzatori composti niobia/C (entrambi caratterizzati da siti acidi di Brønsted e Lewis) per promuovere la conversione della cellulosa in HMF con una resa del 78% in C, con un processo condotto a 170 °C per 8 ore (HMF: 53%, glucosio: 25%). Questo alto rendimento in C indica che le altre conversioni di HMF sono state soppresse efficacemente per un tempo di reazione relativamente lungo usando il mezzo di reazione bifasico [13][35].

TiO<sub>2</sub> fosfato e il catalizzatore zeolitico ChCl/HMOR con siti acidi di Brønsted e Lewis hanno offerto buone prestazioni catalitiche nella conversione della cellulosa in HMF nei sistemi THF e MIBK in solvente acquoso. Questi risultati indicano che una combinazione di catalizzatori eterogenei bifunzionali e solventi bifasici possono essere molto efficaci per la produzione di HMF dalla cellulosa. Catalizzatori acidi omogenei hanno mostrato una notevole attività catalitica sotto condizioni di solvente bifasico; tuttavia, questo tipo di sistema catalitico comporta una difficile separazione dei catalizzatori ionizzati dalla miscela bifasica [13][36].

I liquidi ionici hanno attirato su di sé molta attenzione come promettenti solventi di reazione per la conversione “one-pot” della cellulosa in HMF, grazie alla loro eccellente capacità di dissoluzione della molecola di precursore. Il loro utilizzo sarebbe inoltre favorito dalla stabilità termica e la trascurabile tensione di vapore che caratterizzano i liquidi ionici [37]. L'uso di questi solventi unici consente la conversione della cellulosa a temperature di reazione relativamente basse (T = 120 - 150 °C) con resa notevole in termini della molecola desiderata (40-50%). Inoltre, alcuni liquidi ionici funzionalizzati (ad es. [HMIM]HSO<sub>4</sub>) possono catalizzare efficacemente di per sé la conversione della cellulosa in HMF senza la necessità di catalizzatori [13][38][39].

Oltre a catalizzare l'idrolisi della cellulosa, questi solventi esibiscono una notevole attività catalitica nell'isomerizzazione del glucosio e nella disidratazione del fruttosio. Tra i vari liquidi ionici, l'1-butil-3-metilimidazolio cloruro (ovvero [BMIM]Cl) è stato il più utilizzato per la conversione della cellulosa.

Il gruppo di ricerca di Yan ha prodotto catalizzatori bifunzionali unici con siti acido-base per la conversione della cellulosa in HMF. Ad esempio, sono stati sintetizzati catalizzatori cavi dalla forma a bastoncino, utilizzando solidi polimerici su nanotubi di halloysite (minerale fillosilicato di

alluminio). Questi catalizzatori hanno mostrato una buona attività catalitica in [BMIM]Cl, con rese HMF superiori al 40%; inoltre, sono stati impiegati catalizzatori bifunzionali a base di MOF (MetalOrganic Frameworks) per la conversione della cellulosa in HMF all'interno del liquido ionico, esibendo anche interessanti prestazioni catalitiche. È stato anche possibile riutilizzare più volte il catalizzatore poroso nel liquido ionico senza disattivazione. Catalizzatori di zeolite drogata con Cr (ad es. Cr-USY -Ultra Stable Yttrium zeolite- e Cr-Beta) hanno mostrato una buona attività catalitica nella sintesi di HMF; tuttavia, Cr-USY è stato disattivato dalla lisciviazione di Cr in [BMIM] Cl [13][5][39][40].

Nonostante le proprietà vantaggiose dei solventi aprotici polari e dei liquidi ionici, la difficoltà di separazione di HMF dalla miscela di reazione ed il costo elevato dei liquidi ionici rappresentano ancora un ostacolo alla produzione sostenibile di HMF. Una separazione efficace del HMF prodotto dalla miscela di reazione consentirebbe il riutilizzo dei solventi di reazione e dei catalizzatori omogenei spenti disciolti nei suddetti solventi, rendendo il processo più ecologico e competitivo dal punto di vista economico. Poiché l'HMF è un composto termicamente instabile, può essere facilmente trasformato in sostanze chimiche indesiderate; dunque, i metodi di distillazione convenzionale non sono adatti per la sua separazione da solventi altobollenti. La separazione dell'HMF attraverso la distillazione sottovuoto può essere efficace per ridurre la perdita della molecola; tuttavia, applicare su scala commerciale tale tecnologia al processo di conversione di cellulosa in 5-HMS avrebbe un costo elevatissimo [13][5].

Un recente studio di Hwang et al. ha proposto una promettente tecnica di separazione per la molecola HMF: gli autori hanno riportato che il 94,4% dell'HMF prodotto dalla disidratazione del fruttosio catalizzato dall'acido è stata recuperata con successo dalla miscela di reazione. Questo eccellente risultato è stato ottenuto mediante adsorbimento su polimeri aromatici porosi a temperatura ambiente. Un ulteriore vantaggio della tecnologia presentata risiede nella possibilità di riutilizzo dell'agente adsorbente polimerico, fino a tre volte e senza significative perdite in termini di prestazioni.

Per ottenere una produzione HMF che sia sufficientemente economica ed ecologica è necessario garantire un riciclo efficiente dei catalizzatori spenti e delle soluzioni di reazione perché molti di essi possono avere effetti dannosi sull'uomo e l'ambiente. Ad esempio, i cloruri metallici ( $AlCl_3$  e  $CrCl_3$ ) sono ben noti come catalizzatori acidi di Lewis attivi che possono isomerizzare efficacemente il glucosio in fruttosio, ma anche causare danni collaterali:  $AlCl_3$  causa potenzialmente danni neurotossici negli animali e nell'uomo; il Cr(III) ha una tossicità relativamente bassa ma la sua elevata attività di ossidazione in Cr(IV) può causare gravi danni agli organi interni (ad es. reni e fegato). Inoltre, i metalli di transizione, generalmente tossici, di solito si presentano sotto forma di soluzioni metalliche. Il recupero degli ioni metallici dalla miscela di reazione è complicato e di solito richiede tecnologie di separazione costose. Pertanto, i catalizzatori eterogenei bifunzionali con alta resistenza alla lisciviazione potrebbero essere considerati più vantaggiosi per la sintesi di HMF [13]. Studi sulla conversione catalitica di biomassa cellulosica a HMF sono riassunti nella figura 4.6 [5][41].

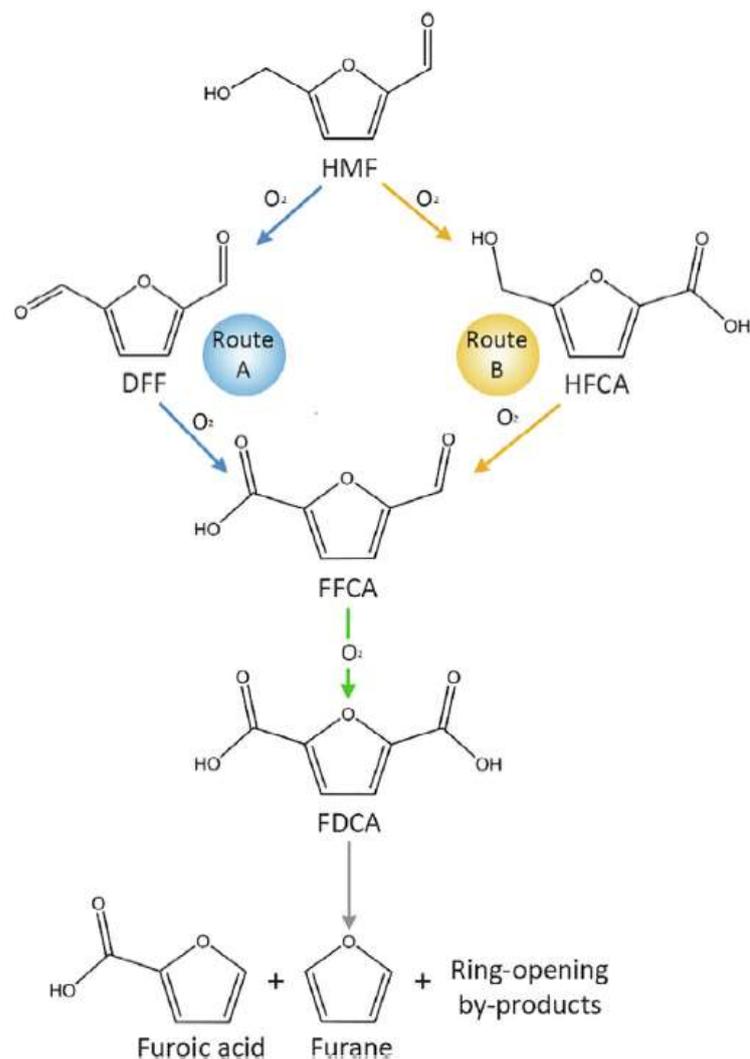
Substrate	Reaction condition	Catalyst	Solvent	HMF yield
Cellulose	T = 200 °C, t = 1 h, P <sub>112</sub> = 6 MPa	Ni/C	H <sub>2</sub> O	85%
Cellulose	T = 220 °C, t = 0.5 h	RuCl <sub>3</sub>	NaCl/BuOH/H <sub>2</sub> O	83%
Cellulose	T = 170 °C, t = 1 h	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -treated Niobic acid	H <sub>2</sub> O	16%
Cellulose	T = 170 °C, t = 8 h	Nb/C	NaCl/THF/H <sub>2</sub> O	53%
Cellulose	T = 180 °C, t = 2 h	ChCl/HMOR_20	NaCl/MIBK/H <sub>2</sub> O	39%
Cellulose	T = 175 °C, t = 4 h	15P-TiO <sub>2</sub>	THF/water	33%
Cellulose	T = 190 °C, t = 4 h	HfO(PO <sub>4</sub> )	THF/H <sub>2</sub> O	70%
Cellulose	T = 180 °C, t = 2 h	AlCl <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	DMOE/water	49%
Waxy corn starch	T = 195 °C, t = 1 h	Choline chloride/boric acid	THF/water	60 mol%
Cellulose	T = 177 °C, t = 1 h	HCl	MIBK/H <sub>2</sub> O	34%
Cellulose	T = 150 °C, t = 2 h	Halloysite nanotube	[BMIM]Cl	42%
Cellulose	T = 130 °C, t = 0.5 h	CNTs-SO <sub>3</sub> H-NH <sub>2</sub> -Cr(III)	[BMIM]Cl	40%
Cellulose	T = 120 °C, t = 1 h	PH <sub>5</sub> -SO <sub>3</sub> H@UiO-66-NH <sub>2</sub>	[BMIM]Cl	50%
Cellulose	T = 120 °C, t = 1.5 h	HPSC	[BMIM]Cl	46%
Cellulose	T = 130 °C, t = 1 h	Cr-Beta, Cr-USY	[BMIM]Cl	34%
Whatman CF-1	T = 180 °C, t = 0.5 h	-	[HMIM]HSO <sub>4</sub>	68%

**Figura 4.6:** Condizioni di processo di alcune possibili vie percorribili per la conversione della cellulosa in HMF [5]. Per ognuno dei casi sono riportati: tipo di substrato; parametri di processo (temperatura, tempo, pressione dove necessaria); composizione del catalizzatore; composizione del solvente; resa di produzione di 5-HMF.

## 4.5. Sistemi catalitici tradizionali

FDCA può essere sintetizzato facilmente dall'HMF tramite percorsi di ossidazione catalitica con un'elevata resa, tuttavia, l'uso di costosi catalizzatori e l'alta concentrazione di base rendono il processo di reazione meno sostenibile. La sintesi può essere realizzata tramite alcune vie di ossidazione chimica in condizioni aerobiche con l'aiuto di una base e di un catalizzatore. L'ossigeno viene usato come agente ossidante per la reazione perché economico, innocuo per l'ambiente e ha una buona capacità ossidante. Un recente studio ha suggerito che l'uso di un ossidante stechiometrico (es., *tert*-butil idroperossido (t-BuOOH)) può portare a un'ossidazione HMF più efficiente in termini di tempo ed energia. La combinazione di un catalizzatore spinello MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e t-BuOOH ha dato delle ottime prestazioni catalitiche durante la sintesi di FDCA, con una resa del 71% in 5 ore a una temperatura di 100 °C. Catalizzatori eterogenei drogati con metalli nobili (ad es. Pd, Ru, Pt e Au) sono stati largamente utilizzati per la sintesi di FDCA da HMF. Questi catalizzatori hanno mostrato prestazioni catalitiche notevoli, arrivando a rese in FDCA superiori al 90% [5][42][43].

Il meccanismo di reazione per la conversione di HMF in FDCA, utilizzando catalizzatori che supportano metalli nobili, è descritto in figura 4.7. Il catalizzatore promuove l'ossidazione di un gruppo formile HMF portando alla produzione dell'acido 5 idrossimetil-2-furancarbossilico (HFCA) e l'ossidazione di un gruppo HFCA idrossimetilico a FDCA per quanto riguarda il percorso A. Per il percorso B, invece, il catalizzatore attacca un altro lato dell'HMF, portando alla formazione di 2,5-diformilfurano (DFF) mediante ossidazione di un gruppo HMF idrossimetile. Il meccanismo di reazione coinvolto nell'ossidazione di HMF a FDCA dipende fortemente dai tipi di catalizzatori e additivi di base impiegati [5][44][45].



**Figura 4.7:** Meccanismo di reazione per la conversione di HMF in FDCA in mezzo acquoso, condotta su catalizzatori a base di metalli nobili [5].

Come visto i processi tradizionali di ossidazione HMF per ottenere una grande produzione di FDCA richiedono catalizzatori a base di metalli nobili e diverse quantità equivalenti di additivi di base disciolti nei corrispondenti mezzi di reazione. La reazione di ossidazione di HMF in presenza di costosi catalizzatori nei mezzi di reazione di base garantisce un rendimento di FDCA di quasi il 100%; tuttavia, l'elevato costo di questi catalizzatori e delle successive fasi di neutralizzazione per la miscela base rendono il processo di ossidazione poco praticabile e meno ecologico. I sistemi di reazione basati su metalli nobili vengono utilizzati per studiare i meccanismi di azione, la riciclabilità dei catalizzatori o la sintesi in continuo di FDCA. Nel frattempo, nuovi approcci che prevedono l'utilizzo di metalli non nobili e soluzioni prive di base sono stati introdotti e destinati a una produzione di FDCA più sostenibile [5][46][47][48].

#### 4.5.1. Produzione FDCA senza base su catalizzatori di metalli non nobili

In figura 4.8 sono stati elencati i principali percorsi percorribili per produrre FDCA da HMF tra cui, alcuni di questi, prevedono un'ossidazione priva di base utilizzando catalizzatori a base di metallo nobile (ad es. Ru/ZrO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub> e Pt–Ni/AC) con rese comunque elevate (oltre il 90%) [43].

Reaction condition	Oxidant	Catalyst	Base	HMF conversion (%)	FDCA yield (%)
T = 100 °C, t = 5 h	9 mmol TBHP	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Acetonitrile (base-free)	100	85
T = 120 °C, t = 16 h	10 bar O <sub>2</sub>	Ru/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (base-free)	100	97
T = 100 °C, t = 12 h	4 bar O <sub>2</sub>	Pt/ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (base-free)	100	97
T = 130 °C, t = 2.5 h	5 bar O <sub>2</sub>	Au/CeO <sub>2</sub>	NaOH	100	87
T = 110 °C, t = 6 h	7 bar O <sub>2</sub>	Au/GC	NaOH	100	97
T = 140 °C, WHSV = 1 h <sup>-1</sup>	30 bar O <sub>2</sub>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	98
T = 70 °C, t = 4 h	10 bar O <sub>2</sub>	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaOH	100	99
T = 100 °C, t = 24 h	10 bar O <sub>2</sub>	β-MnO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	> 99	86
T = 85 °C, t = 10 h	1 bar O <sub>2</sub>	Co <sub>4</sub> Mn <sub>1</sub> -L	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	95
T = 140 °C, t = 6 h	10 bar O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	[BMIM]Cl (base-free)	> 99	89
T = 160 °C, t = 24 h	20 bar O <sub>2</sub>	Ce <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,35</sub> O <sub>2</sub>	[BMIM]Cl (base-free)	> 99	44
T = 160 °C, t = 4 h	20 bar O <sub>2</sub>	Amberlyst-15, Fe <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub>	[BMIM]Cl (base-free)	100 (fructose)	46

**Figura 4.8:** Riassunto di alcune condizioni operative relative all'ossidazione catalitica di HMF in FDCA.

Per ogni percorso reattivo sono riportati: parametri di processo (temperatura, tempo necessario, weight hourly space velocity -WHSV); composizione agente ossidante; composizione catalizzatore; base utilizzata; percentuale di conversione dell'HMF; resa di produzione di FDCA [5].

Alcune basi possono favorire il desorbimento di intermedi acidi (ad esempio, HFCA e FFCA) dalla superficie di un metallo attivo deprotonando composti acidi. Particelle molto piccole di Ru impregnate sulla grande superficie di ZrO<sub>2</sub> hanno mostrato un'eccezionale attività catalitica, con una resa massima del FDCA del 97% in assenza di additivi di base [49].

I catalizzatori a base di Pt, preparati attraverso la deposizione di uno strato atomico (ALD), hanno efficacemente migliorato l'ossidazione di HMF a FDCA in assenza di additivi di base. Questa tecnica ALD ha permesso ai metalli Pt di essere altamente dispersi sul supporto catalitico (es. di ZrO<sub>2</sub>) migliorando significativamente l'adsorbimento di C=O da parte dei catalizzatori. Inoltre, i catalizzatori formati da metalli di transizione, più economici, sono stati usati al posto dei catalizzatori formati da metalli nobili per la produzione di FDCA. Recentemente è stato scoperto che gli ossidi di metalli di transizione basati su Mn (ad es. MnO<sub>2</sub> e MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) hanno una buona attività catalitica per quanto riguarda la produzione di FDCA, portando a rendimenti considerevoli (> 70%) [5][46][47][48].

Tuttavia, le elevate prestazioni catalitiche di questi catalizzatori a base di metalli di transizione sono state raggiunte solo in presenza di additivi di base. Quando è stato utilizzato un solvente privo di base, infatti, il catalizzatore spinello MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ha mostrato una scarsa attività catalitica nell'ossidazione di HMF in FDCA, portando a una resa di FDCA dell'11%. Al fine di ottenere una produzione FDCA efficace in condizioni senza base sono stati recentemente impiegati liquidi ionici (ad esempio, [BMIM]Cl) come mezzi di reazione nell'ossidazione catalitica di HMF in FDCA mostrando notevoli prestazioni in presenza di catalizzatori di metalli non nobili e in condizioni di reazione senza base. Il gruppo di ricerca di Zhang ha recentemente riportato l'effetto di [BMIM]Cl sulla conversione catalitica di HMF in FDCA in presenza di acido eteropolico (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) e con catalizzatore Ce<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>2</sub>. I forti siti acidi di Brønsted di H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> hanno catalizzato in modo selettivo l'ossidazione di un gruppo C=O, portando a una resa di FDCA di circa il 90% [50]. Inoltre, un catalizzatore con un metallo non nobile (vale a dire, Ce<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>2</sub>) ha mostrato un'incredibile performance catalitica e un'ottima riciclabilità in [BMIM]Cl. Un altro gruppo di

ricerca ha condotto la conversione one pot di fruttosio in FDCA, usando catalizzatori Amberlyst-15 e  $\text{Fe}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  in  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$  [5][51].

In questo caso Amberlyst-15 è stato usato per catalizzare la disidratazione del fruttosio in HMF; allo stesso momento, il catalizzatore  $\text{Fe}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  ha promosso l'ossidazione del prodotto da HMF a FDCA. Il rendimento FDCA era però solo del 46%; Il processo one-pot però è stato in grado di evitare complessi e costosi passaggi di separazione [5].

## 5. Etilen glicole a base biologica

### 5.1. Introduzione

La presente sezione introduce dei concetti di base sulla produzione biotecnologica di EG da fonti alternative a quelle fossili.

L'EG (Etilen Glicole) viene generalmente prodotto a partire dall'etilene, tramite ossido di etilene oppure a partire dal syngas tramite dimetil ossalato, facendo dunque grande affidamento su petrolio o carbone [52].

Ad oggi, la produzione biologica di EG è generalmente ricondotta ai seguenti metodi:

1. Produzione diretta di EG da biomassa cellulosa o lignocellulosica mediante conversione monocatalitica. Un esempio potrebbe essere il processo utilizzato da G. Xu et al. in cui, attraverso un catalizzatore a base di tungsteno la cellulosa viene convertita in metil glicolato (MG) che successivamente può essere convertito quasi totalmente in EG e in EtOH mediante idrogenazione su di un catalizzatore Cu/SiO<sub>2</sub>. [53].

2. Produzione di EG attraverso disidratazione di etanolo a base biologica. Sono stati evidenziati casi riguardanti impianti di produzione e distribuzione di polimeri situati nel Regno Unito (UK) e negli Stati Uniti d'America (USA) [54].

I due approcci sopra elencati richiedono però uno step di idrogenolisi, o fase di pirolisi, che richiede un'elevata pressione e un'elevata temperatura con una bassa selettività di reazione, il che complica i processi di downstream per la separazione di EG.

3. Una terza via, ancora poco applicata, è quella legata alla produzione biotecnologica di EG attraverso percorsi metabolici sintetici utilizzando microrganismi industriali (*Escherichia coli*, *Corynebacterium glutamicum* e *Saccharomyces cerevisiae*). Questa strada è stata selezionata come terza alternativa per introdurre e proporre un approccio selettivo ed ecologico. Ad oggi, a livello industriale nessun percorso naturale è stato utilizzato per produrre EG da derivati di biomassa. Sono stati stabiliti comunque vari percorsi sintetici per la produzione di EG da zuccheri pentosio (ad es. xilosio e lignocellulosa) o esosio (ad es. glucosio) per i tre microrganismi menzionati [5].

### 5.2. Catalizzatori a base di tungsteno

Come già discusso nel paragrafo 3.8.2, la cellulosa è composta da unità di glucano legate tra loro da legami  $\beta$  (1,4) glucosidici i quali formano una rete di cristallini tridimensionali con legami idrogeno inter e intra-molecolari che la rendono inerte a molti solventi e quindi resistente alla degradazione.

La stabilità della cellulosa richiede condizioni di reazione aggressive per consentirne la conversione. Al contempo, un requisito del processo è che esso sia il più semplice possibile: un processo complesso comporta grandi perdite in termini energetici ed una minore efficienza nel percorso di conversione della biomassa [55].

Nel 2006, Fukuoka e colleghi hanno convertito con una catalisi one-pot la cellulosa in esitoli (alcoli alifatici esavalenti). Accoppiando l'idrolisi della cellulosa a glucosio e l'idrogenazione del glucosio a sorbitolo, il processo ha superato il problema del glucosio metastabile e ha ottenuto un alto rendimento anche a temperature di reazione relativamente alte. Le condizioni di processo sono riportate in tabella 5.1 ed hanno condotto con successo alla degradazione della cellulosa in esitoli con una resa di circa il 31% [55][56].

Substrato	T [°C]	P [MPa]	t [h]	Catalizzatore	Resa %	Fonte
Cellulosa	190	5	24	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	[57]
Cellulosa	245	-	0.5	Ru/C	39.3	[58]

**Tabella 5.1:** Condizioni dei processi di conversione catalitica “one-pot” della cellulosa in esitoli, condotti da Fukuoka et al (prima riga) e da Liu et al (seconda riga).

Il catalizzatore può essere facilmente riciclato dopo la reazione e riutilizzato molteplici volte [56].

In seguito, Liu e colleghi hanno migliorato l'efficienza di questo processo utilizzando acido protonico in acqua quasi critica. Dopo 30 min di reazione a 245°C, la resa in esitolo è migliorata fino ad un 39,3% utilizzando però questa volta un catalizzatore Ru/C [57].

Negli anni successivi sono stati condotti svariati studi approfonditi circa la conversione one pot della cellulosa.

I catalizzatori più utilizzati sono stati:

- Ni/CNF [58];
- Ni<sub>2</sub>P/AC [59];
- Pt/BP2000 [60];
- Ru/Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [61];
- Ru/AC-SO<sub>3</sub>H [62];
- 1%Rh-5%Ni/MC [63];
- Ni/ZSM-5 [64];
- Catalizzatori di idrogenazione solidi in combinazione con acidi eteropolici [65].

Tali catalizzatori hanno mostrato una resa in esitolo compresa nell'intervallo tra 31,0% e 86,1% [55].

Con l'obiettivo di sviluppare catalizzatori attivi meno costosi, maggiormente selettivi e con una miglior resa, si è cominciato a studiare i catalizzatori al carburo di tungsteno (WC). In condizioni di reazione simili a quelle di Liu et al. [57] Zheng et Al. [55] hanno scoperto che la cellulosa si degradava in EG, invece che in esitoli come nei casi dei catalizzatori con metalli nobili.

Durante la ricerca successiva, ricorrendo alla preparazione di supporti migliori si è riusciti ad ottenere catalizzatori di carburo di tungsteno più efficaci, che hanno ulteriormente migliorato la resa dell'EG portandola fino al 75% [66][67]. Oltre ai carburi di tungsteno sono stati esplorati nuovi tipi di catalizzatori. Per esempio, sui catalizzatori tungstenici bimetallici sono stati ottenuti più vantaggi:

- è stata ottenuta una miglior resa;
- la distribuzione dei polioli è stata regolata in modo più efficace;
- si è riusciti a descrivere le principali vie di reazione allo scopo di ottimizzare il design del catalizzatore [55][68].

Catalizzatori compositi di acido tungstenico combinati con un catalizzatore metallico idrogenato sono stati impiegati nel processo CEG (“Cellulose to Ethylene Glycol”), che ha integrato catalisi omogenea ed eterogenea ed ha avuto un'ottima stabilità per un lungo periodo operativo [55][69][70].

### 5.3. Sviluppo di catalizzatori per bio-EG

I catalizzatori per la conversione catalitica one-pot della cellulosa in EG possono essere classificati in due categorie:

1. Catalizzatori tungstenici;
2. Catalizzatori che utilizzano metalli di transizione, basati su catalizzatori binari.

La prima categoria comprende: carburi di tungsteno, fosfuri di tungsteno, catalizzatori bimetallici tungstenici e catalizzatori binari tungstenici a base di acido tungstenico. Le caratteristiche comuni dei catalizzatori tungstenici sono l'alta selettività a EG, normalmente prossima al 60/75% e rese molto inferiori rispetto ad altri polioli come il 1,2-propilenglicole (1,2 - PG), il sorbitolo e il glicerolo [55].

I catalizzatori binari della seconda categoria utilizzano invece metalli dei gruppi 8, 9 o 10 in combinazione con ossidi metallici basici o anfoteri. Sono meno efficaci e selettivi rispetto ai catalizzatori dell'altra categoria per quanto riguarda la formazione di EG. Solitamente producono più 1,2 - PG e glicerolo ma hanno rese minori nella conversione della cellulosa per la produzione di EG. Considerando che la richiesta di mercato per il 1,2 - PG (1,75 milioni di tonnellate/anno) è un dodicesimo di quella di EG e che nel caso studiato è richiesta una conversione più sbilanciata verso l'EG, i catalizzatori con elevata selettività nei confronti dell'EG sono da preferire [55]. In figura 5.1 sono mostrati i principali catalizzatori utilizzati e le conversioni che si possono ottenere con il loro uso, divisi per categoria.

Category	Catalyst <sup>b</sup>	Reaction conditions	X/%	S <sub>EG</sub> /%	S <sub>1,2-PG</sub> /%	S <sub>Hexitols</sub> /%
I	W <sub>2</sub> C/AC	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	98	27.9	5.6	2.1
	Ni-W <sub>2</sub> C/AC	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	61	7.6	5.8
	WC <sub>x</sub> /MC	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	72.9	5.1	2.6
	Ni-WC <sub>x</sub> /MC	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	74.4	4.5	5.2
	10Ni-(30WC <sub>x</sub> /AC)	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	73.0	8.5	6.4
	Ni-WP/AC	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	46.0	6.4	5.9
	M(8,9,10)-W/SBA-15	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	76.1	3.2	8.0
	Raney Ni-H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	65.4	3.3	10.8
	Ru/AC-H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	58.5	3.5	14.0
	Ru/AC-WO <sub>3</sub>	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	100	48.9	5.4	7.6
II	Ru+base buffer	498 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 5 min	38	15	14	—
	Pt-SnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	23.8	22.0	13.5	3.9
	Ru/CNTs	493 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 0.5 h	81.3	21.5	—	—
	Ru/AC	433 K, 5 MPa H <sub>2</sub> , 5 h	59.2	6.2	18.1	—
	Ni/ZnO	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 2 h	100	19.1	34.4	—
	Cu-Cr-Ca	518 K, 6 MPa H <sub>2</sub> , 5 h	100	31.6	42.6	—

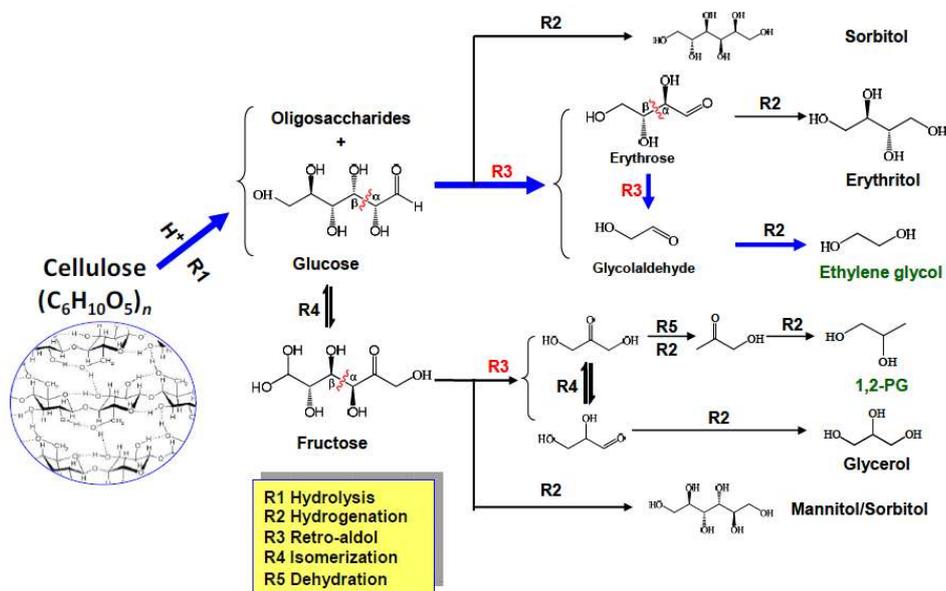
**Figura 5.1:** Principali catalizzatori utilizzati per la conversione della cellulosa in EG con le relative condizioni di reazione (temperatura, pressione, tempo necessario) e conversioni percentuali [55].

La tabella 5.1 riassume efficacemente le differenze tra le due categorie di catalizzatori, con quelli appartenenti alla categoria I che presentano rese molto alte nella totalità dei casi, mentre tra quelli di categoria II ce ne sono alcuni carenti da questo punto di vista. Inoltre, i catalizzatori di tipo I hanno valori di selettività nei confronti dell'EG elevatissimi, superiori al 50% nella quasi totalità dei casi con picchi del 76,1% [55].

## 5.4. Meccanismo di reazione

Tra le varietà di catalizzatori utilizzabili, quelli tungstenici hanno dunque mostrato le prestazioni migliori in termini di selettività di EG e in termini di efficienza. Zheng et Al. [55] hanno proposto per i catalizzatori tungstenici un preciso meccanismo di reazione che è riportato in figura 5.2.

Il processo complessivo richiede la conversione della cellulosa in EG. Inizialmente la cellulosa, grazie all'azione catalitica promossa dall'acido protonico venutosi a formare nell'ambiente di reazione, subisce idrolisi e comporta la formazione di oligosaccaridi e glucosio [57]. Gli oligosaccaridi e gli zuccheri derivati sono a loro volta degradati per via catalitica a glicolaldeide dalla condensazione retro aldolica grazie al gruppo aldeidico terminale caratteristico degli zuccheri stessi. In particolare, dal glucosio si ottiene prima di tutto eritrosio: se idrogenato produce eritritolo mentre se sottoposto a condensazione retroaldolica produce glicolaldeide, che può essere infine idrogenata in glicole etilenico. Sebbene non sia possibile descrivere con precisione il meccanismo di interazione tra le specie di tungsteno e gli oligosaccaridi e le molecole di zucchero, si può concludere che la rottura catalitica del legame C-C avviene selettivamente nella posizione tra gli atomi di carbonio  $\alpha$ - $\beta$ . Al contrario, quando il glucosio si isomerizza in fruttosio, si formeranno molecole che porteranno all'ottenimento di 1,2 - PG e glicerolo [55][70].



**Figura 5.2:** Meccanismo di reazione del processo di conversione della cellulosa in EG su catalizzatore a base di tungsteno [55].

Un'altra funzione dei catalizzatori tungstenici, in particolare acido tungstenico, ossido di tungsteno, acido fosfotungstenico e altri catalizzatori tungstenici con proprietà acide o una superficie acida

(come carburi di tungsteno e fosfuri di tungsteno) è quella di promuovere l'idrolisi della cellulosa. Lo studio della cinetica di reazione di tale processo ha dimostrato che l'idrolisi della cellulosa è lo step limitante in termini di velocità per quanto riguarda il percorso produttivo CEG (dalla cellulosa al glicole etilenico). Pertanto, l'ottimizzazione dell'acidità dei catalizzatori tungstenici dovrebbe favorire la reazione e di conseguenza l'avanzamento dell'intero processo [55].

Per quanto riguarda la funzione dei catalizzatori di idrogenazione, essi sono responsabili della trasformazione dei C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> insaturi intermedi in EG e 1,2 - PG; i catalizzatori di carburo di tungsteno e di fosforo di tungsteno insieme possiedono la funzione di "cracking" e idrogenazione e sono in grado di produrre EG senza la partecipazione di altri metalli di idrogenazione. Questa è la principale differenza tra i catalizzatori al carburo di tungsteno/fosforo e quelli costituiti da metalli nobili. Per contro, quando il carburo di tungsteno è gradualmente ossidato in ossido di tungsteno durante la reazione, l'attività di idrogenazione è ridotta, portando ad una perdita in resa di EG [55].

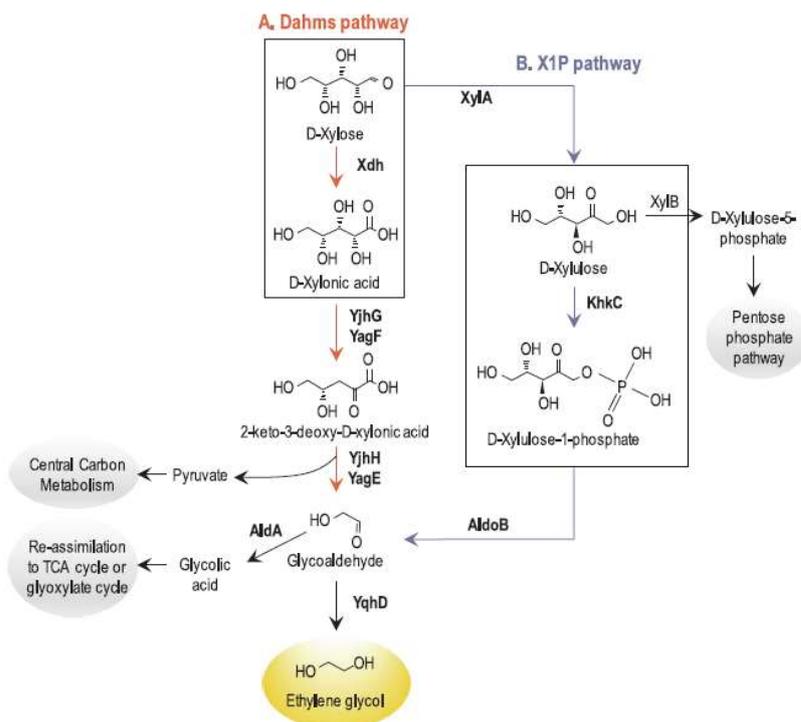
## 5.5. Vie metaboliche sintetiche per la produzione di EG in microrganismi

### 5.5.1. *Escherichia coli*

Molti studi si sono concentrati sulla sintesi di EG usando *E. coli*, uno dei batteri più conosciuti e studiati al mondo. Tra i cinque possibili percorsi di produzione biologica di EG (ovvero Dahms, D - xilulosio-1-fosfato, L -ribulosio-1-fosfato, L xilulosio-1-P e serina) tre di essi (cioè Dahms, D - xilulosio-1-fosfato e serina) sono stati testati su *E. coli*. La mutazione genetica più comune riscontrata è stata la costruzione di un percorso sintetico basato sul catabolismo dell'acido D- xilonico in *E. coli*, ovvero il percorso di Dahms [5][71].

Tale percorso comprende quattro passaggi, come illustrato in figura 5.3:

- D -xyloso viene inizialmente ossidato in acido D-ossilico da NAD<sup>+</sup> xilosio deidrogenasi dipendente (Xdh) originata da *Caulobacter crescentus*.
- La conversione dell'acido D- xilonico in EG avviene tra reazioni di enzimi endogeni in *E. coli* (attraverso il metabolismo dell'acido D- xilonico) [72].
- L'interruzione dell'isomerasi D- xilosio (XylA) e dei geni aldeide deidrogenasi (AldA) hanno alleviato le vie di bypass (D -xiliosio → D -xilulosio e glicolaldeide → acido glicolico) migliorando la produzione di EG [5][73][74].



**Figura 5.3:** Percorso di ottenimento di EG a partire da D-xilosio in E.coli [5].

Liu et al. hanno sovra espresso la D -xiliosio deidrogenasi di *C. crescentus* (Xdh) e l'aldeide riduttasi di *E. coli* (YqhD) per produrre EG; inoltre, un gene xilosio isomerasi (XylA) è stato interrotto per prevenire il flusso di carbonio dallo xilosio alla via del pentoso fosfato. Quando questo ceppo è stato coltivato in un fermentatore su scala di laboratorio con 40 g/L di D- xilosio con una concentrazione massima di EG di 11,69 g/L ed è stata raggiunta una resa di 0,29 g EG/g-D-xilosio; inoltre, la produttività media è stata di 0,24 g-EG/L/h. [5][75]

L'intero set genico della via di Dahms (cioè, xdh, xylC, yjhG, yjhH, fucO) è stato sovra espresso in *E. coli* BL21 da Wang et al. FucO, una NADH-aldeide riduttasi dipendente è stata utilizzata al posto di yqhD (che dipendeva da NADPH). Questa strategia potrebbe essere utile per la produzione di EG, considerando la prevalenza di NADH rispetto a NADPH nei batteri. Al fine di prevenire la produzione di acido glicolico dal glicole aldeide AldA, aldeide deidrogenasi è stata interrotta. Inoltre, il regolatore globale ArcA è stato rimosso per superare il trabocco dell'acetato. Le cellule sono state coltivate in un bioreattore con 20g/L di D-xilosio; inoltre, il 60% (w/v) di D-xilosio è stato somministrato dopo che circa 15 g/L del D-xilosio iniziale era stato consumato. Si è accumulato un massimo di 72 g/L di EG, con una resa di 0,40 g-EG/gD-xilosio e una produttività di 1,38 g/L/h. [5][71]

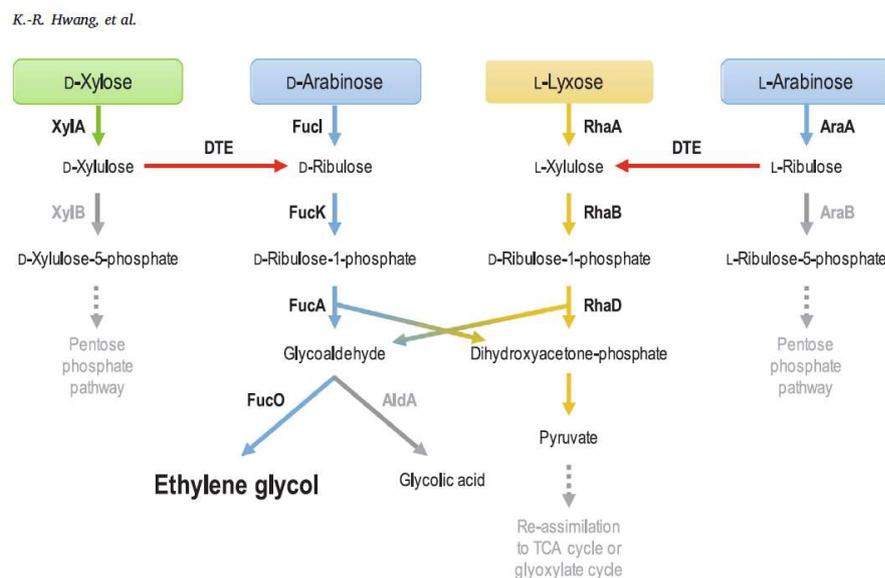
Recentemente, uno strumento della biologia sintetica basato su piccoli regolatori dell'RNA (sRNA) è stato introdotto per modulare il percorso Dahms [72]. I flussi metabolici attraverso i Dahms e le vie cataboliche D- xilosio native sono state perfezionate usando RNA sintetico (sRNA), basandosi sui risultati di una simulazione metabolica "in silico" su scala genomica. La produzione di EG nel ceppo di *E. coli* espresso con sRNA xylB ccs EG03 (pTacxylBC-P1-anti-xylB) è stata tra i 2,7 e i 3,9 volte superiore rispetto agli studi precedenti. Usando questo ceppo ingegnerizzato in una coltura "batch" alimentata, gli autori hanno ottenuto un titolo di 108,2 g/L e una produttività di 2,25 g/L/h [5].

La via D -Xilulosio-1-fosfato (X1P) è un percorso di sintesi alternativo per la produzione di EG in E. coli. Nel percorso nativo, D- xilosio viene prima convertito in D -xilulosio-5-fosfato (X5P) mediante successiva isomerizzazione e fosforilazione attraverso le reazioni catalitiche di XylA e XylB [76][77]. Nel corrispondente percorso sintetico, tuttavia, la resa EG dell E. coli ( xylB pEXT20-khk-c-aldoB) ingegnerizzato (caratterizzato dall'espressione simultanea di xilosio-1-chinasi e X1P aldolasi da chetohexokinase-C umana (KhkC) e aldolase-B umana (AldoB)) è stato aumentato drasticamente a  $0,45 \pm 0,02$  mol/mol [5][77].

Walther e collaboratori hanno espresso l'esochinasi umana (Khk-C) e aldolase (Aldo-B) in un ceppo di E. coli, in cui D-xilose-5-P chinasi, XylB, glicolaldeide deidrogenasi e la codifica genetica AldA sono stati eliminati per escludere qualsiasi percorso competitivo. Inoltre, FucO (una glicolaldeide reductasi NADH-dipendente) è stato sovra espresso. Quando questo ceppo di E. coli è stato coltivato in un bioreattore, esso ha portato a una produttività di 0,37 g/L/h e una resa di 0,91 g/g [5][76].

Sebbene il D- xilosio sia un costituente significativo della lignocellulosa, altri pentosi (per esempio, D/L -arabinosio e L- lixoso) sono stati inclusi. Stephanopoulos e collaboratori hanno riportato più percorsi metabolici in E. coli che permettono la produzione di EG da i vari pentosi [5][78].

Come mostrato in figura 5.4, queste reti metaboliche erano collegate con D -epatasi tagatosa (DTE) reclutata da Pseudomonas cichorii. DTE può essere utilizzata per consentire disattivare D- xilosio e L -arabinosio per poi procedere con la degradazione di D -arabinosio del binosio e dell'L- lixosio, che portano alla produzione di EG [5].

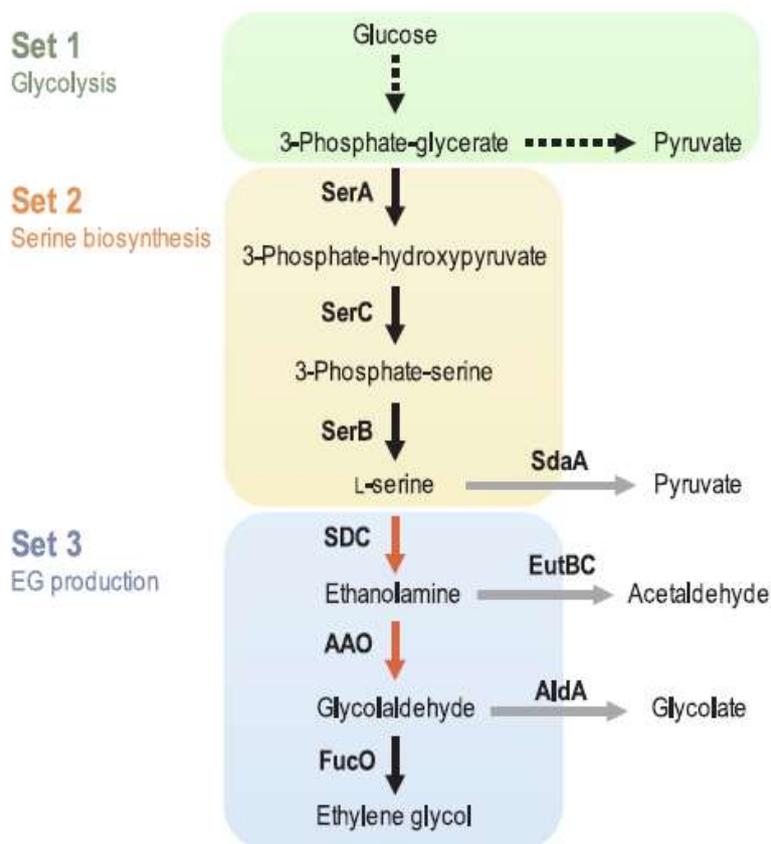


**Figura 5.4:** Meccanismi di reazione di EG in E.coli a partire da quattro diversi pentosi (from Chemical Engineering Journal 390 (2020)).

Un ceppo contenente geni in grado di convertire il D-ribulosio a EG ( fucA-fucO-fucK ) è stato prodotto con successo. I percorsi competitivi sono stati esclusi eliminando il gene della xilulosio chinasi (xylB) e l'aldeide deidrogenasi (aldA). Le prestazioni di questa varietà sono state testate in un bioreattore alimentato in batch, con un titolo finale di 40 g/L e una produttività di EG di 0,35 g/g. Un approccio simile è stato adottato per la produzione di EG da L- arabinosio. Dei geni che convertono L -ribulosio in EG (cioè rhaB, rhaD, fucO) e dte sono stati espressi in un gene D-

ribulosio chinasi (araB) e ceppo aldA mutato. Quando questa varietà è stata coltivata in bioreattori batch con 50 g/L L -arabinosio, si è arrivati ad un titolo di 20 g/L e una resa di 0,38 g/g. La possibilità di utilizzare sia D -xilosio che L -arabinosio nella stessa cultura è stato testato integrando tutti i geni (ad es. dte, fucA, fucO, fucK, rhaB, rhaD) per entrambi i percorsi in un unico ceppo. Questo ceppo ingegnerizzato è stato coltivato in un matraccio, ottenendo un titolo massimo di EG di 10,5 g / L e una resa di 0,35 g/g [5].

Nei percorsi sintetici adottati per la produzione di EG in E. coli, il pentoso D- xilosio viene trasformato e diviso in intermedi 2C e 3C. Gli intermedi 2C (es. Glicolaldeide) e 3C (es. piruvato e acido glicolico) vengono convertiti in EG. Un altro percorso sintetico, basato sul glucosio intermedio 3C, è stato progettato per la biosintesi di EG [77]. Come mostrato in figura 5.5, EG può essere sintetizzato dal glucosio attraverso la via serina in E. coli. I geni della serina di biosintesi (cioè serA, serC, serB) sono stati sovra espressi. I geni richiesti per la conversione della serina in EG (vale a dire, gene di codifica serina decarbossilasi (sdc) da Arabidopsis thaliana, gene codificante etanolamina ossidasi (aao) di Arthrobacter sp., e il gene codificante aldeide riduttasi (fucO) di E. coli) sono stati sovraespressi. Quando questo ceppo è cresciuto in un matraccio di cultura ha portato a una produzione di EG di 4,1 g/L e una resa di 0,14 g EG/g glucosio [5].



**Figura 5.5:** Via metabolica della produzione di EG a partire da glucosio attraverso la biosintesi dell'amminoacido serina, in E.coli. I caratteri in grassetto indicano enzimi associati alle reazioni [5].

### 5.5.2. *Corynebacterium glutamicum*

La produzione di EG in *C. glutamicum* tramite un percorso metabolico sintetico è un approccio dalle prospettive interessanti, poiché la serina può accumularsi in grandi quantità in ceppi metabolicamente ingegnerizzati [79][80]. Chen e colleghi hanno proposto percorsi di produzione di EG derivati da un percorso di sintesi di una serina [79]. Nel percorso proposto, la serina poteva essere trasferita in glicolaldeide attraverso due vie sintetiche:

1. La reazione di deamminazione della serina ad idrossipiruvato mediante amminotransferasi (EC2.6.1-) o deidrogenasi amminoacida (EC1.4.1-) e la decarbossilazione dell'idrossipiruvato in glicolaldeide mediante  $\alpha$ -decarbossilasi (E.C. 4.1.1-)
2. La decarbossilazione della serina in etanolammina da parte della serina decarbossilasi (E.C.4.1.1.) e l'ossidazione dell'etanolammina in glicolaldeide dalla etanolammina ossidasi (E.C.1.4.3.8) [5].

I corrispondenti enzimi sono stati vagliati e ottimizzati con un'ottimizzazione combinatoria di ingegneria metabolica. Nel migliore dei casi (cioè, Mdlc-YqhD –Sdc-ASAO-YqhD che esprime il ceppo) in un bioreattore batch, si sono ottenuti 3,5 g/L di EG dal glucosio con una resa di 0,09 g/g [5].

### 5.5.3. *Saccharomyces cerevisiae*

Il *S. cerevisiae* è il microrganismo industriale più utilizzato per i processi biotecnologici, poiché presenta una tolleranza particolarmente elevata anche alle condizioni più severe (basso pH ed elevato stress osmotico); lo svantaggio però è che esso non riesce ad utilizzare zuccheri pentosi (es. xilosio e arabinosio) come fonte di carbonio[81]. La produzione di EG in *S. cerevisiae* attraverso il percorso Dahms è stato segnalato da Salusjärvi e collaboratori [82]. I geni necessari per la produzione di acido 2-cheto-3-deossosiliconico da D-xilosio (es. D-xilosio deidrogenasi (XylB) e D-xilonato deidratasi (XylD) da *C. crescentus*, aldolase (YagE / YjhH) da *E. coli* e aldeide deidrogenasi (AldA) da *E. coli*) sono stati espressi con successo in un ceppo wild-type; inoltre, la riduzione della glicolaldeide in EG è stata mediata da una aldo-cheto reduttasi endogena. Un titolo di 14 mg/L EG è stato ottenuto in cultura in un materiale sintetico contenente 20 g/L di D-xilosio. Più recentemente, EG è stato prodotto da D-xilosio in *S. cerevisiae* attraverso l'espressione eterologa del D-ribulosio-1-fosfato [5][83].

Nel percorso sintetico, *S. cerevisiae* possedeva un'attività catalitica per la biosintesi di EG da D-xilosio indipendente per l'espressione dell'eterologo D-ribulosio-1-fosfat. Quindi, geni di diverse specie batteriche (ad es. *P. cichorii* D-tagatose epimerase (PcDTE)) e geni *E. coli* (es. L-fuculose chinasi (FucK), L-glucosio 1-fosfato aldolasi (FucA) e L-1,2-propanediol ossidoreduttasi (FucO)) sono stati codificati e ottimizzati per essere espressi in *S. cerevisiae*. Geni nativi di *S. cerevisiae* (ad esempio, fosfofructochinasi (PFK1 / PFK2) e fruttosio-bisfosfato aldolasi (FBA1)) sono stati direttamente amplificati dal DNA genomico dello xilosio. Questa varietà ingegnerizzata è stata coltivata in un bioreattore "fed batch". Le cellule sono state inizialmente coltivate in 20 g/L di glucosio; quindi, sono state sospese in supporti sintetici con 50 g/L di D-xilosio. Al fine di migliorare la vitalità cellulare, 100 g/L di glucosio sono stati alimentati in continuo. Il ceppo ha consumato circa il 60% dello xilosio fornito e prodotto 4,05 g/L di EG con una resa di 0,12 g/g [5].

La produzione massima di EG (resa di 0,4 g/g con un titolo di 108,2 g/L) tra quelli sopra menzionati è stata raggiunta attraverso i percorsi Dahms in un ceppo di *E. coli* [5][71][84]. Nessuno dei percorsi

esistenti, proposti per la produzione di EG, ha raggiunto un livello adatto a una produzione a livello commerciale [5].

## 6. Simulazione di un processo per la produzione di PEF

### 6.1. Introduzione

L'obiettivo della simulazione di seguito presentata, svolta utilizzando il software “ASPEN Plus”, è quello di determinare, attraverso i bilanci di massa ed energia, l'uso di energia non rinnovabile (NREU) e le emissioni di gas serra (GHG) causate dalla produzione di PEF ottenuto da fruttosio e HFCS (High Fructose Corn Syrup) sapendo che la produzione globale di plastica, nel 2009, è stata di circa 250 Mt con un potere calorifico di 69,4 GJ HHV (Higher Heating Value) per tonnellata di PET e che, comprendendo la condensazione dei prodotti di combustione, il consumo complessivo, in termini energetici, è stato di 474 EJ [13].

### 6.2. Panoramica del sistema

Un diagramma di flusso semplificato per la produzione di PEF da fruttosio e HFCS è riportato in figura 6.1. La produzione di PEF può essere suddivisa in sei sottoprocessi:

1. La produzione di amido di mais col processo Corn Wet Milling (CWM);
2. La conversione dell'amido di mais in fruttosio e HFC;
3. La conversione del fruttosio e degli HFC in furanici;
4. Il recupero e l'aggiornamento dei furanici in HMF e Eteri HMF;
5. L'ossidazione degli eteri HMF e HMF in FDCA;
6. La polimerizzazione di FDCA e EG in PEF [13].

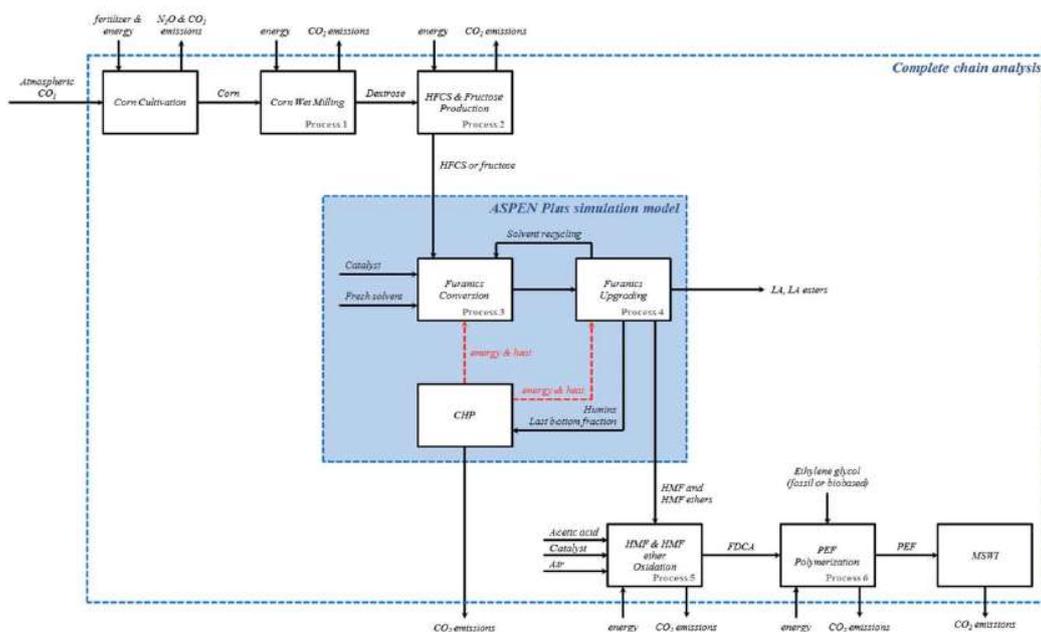


Figura 6.1: Diagramma di flusso semplificato per la produzione di PEF da fruttosio e HFCS [13].

### 6.3. Il modello di simulazione

La modellazione ASPEN Plus è stata suddivisa in tre processi:

1. Conversione del fruttosio e degli HFC in furanici;
2. Il recupero e l'aggiornamento del HMF, degli eteri HMF e dei prodotti di decomposizione ottenuti;
3. L'impianto di cogenerazione (CHP) per bruciare i prodotti inutilizzati, come per esempio gli humins, per generare energia e calore utilizzabili dal processo.

In totale sono stati modellati sei casi sulla base dei dati sperimentali forniti da "Avantium". La principale differenza tra i diversi casi è il tipo di zucchero utilizzato (figura 6.2), la quantità totale di acqua che entra nel reattore furanico (figura 6.3) e infine, la differenza tra la resa combinata di eteri HMF e HMF e la resa combinata di LA e MF (figura 6.4). I primi tre casi sono ottimizzati per la produzione di etere HMF e HMF, mentre gli ultimi tre casi sono ottimizzati verso la resa complessiva dei prodotti (figura 6.5) [13].

Case	Sugar	Acidity/mM	Temperature/°C	Pressure/bar
1	Fructose	5.00	220	50
2	Fructose	5.00	200	50
3	HFCS	5.00	200	50
4	Fructose	10.0	200	50
5	Fructose	10.0	220	50
6	HFCS	10.0	220	50

**Figura 6.2:** Condizioni operative dei sei casi studiati [13].

Case	Sugar feed/gram	Sugar amount in feed/gram	H <sub>2</sub> O amount in sugar feed/gram	H <sub>2</sub> O in recycle/gram	MeOH in recycle/gram	Total recycle/gram
1	25.0	25.0	0.00	4.25	70.8	75.0
2	25.0	25.0	0.00	11.3	63.7	75.0
3	32.5	25.0	7.47	3.83	63.7	75.0
4	25.0	25.0	0.00	4.25	70.8	75.0
5	25.0	25.0	0.00	11.3	63.7	75.0
6	32.5	25.0	7.47	3.83	63.7	75.0

**Figura 6.3:** Valori di input utilizzati per lo zucchero e dati sul riciclo di alcune sostanze, per ognuno dei sei casi trattati [13].

Case	Yield HMF/mol%	Yield MMF ether/mol%	Yield furfural/mol%	Yield LA/mol%	Yield LA ester/mol%	Yield MF/mol%	Yield formaldehyde/mol%
1	9.60	50.2	2.70	0.95	7.70	1.73	0.54
2	22.5	38.6	2.30	2.90	7.80	2.14	0.46
3	20.9	35.9	2.10	2.70	7.20	1.98	0.42
4	11.9	43.7	2.20	3.40	14.5	3.58	0.44
5	9.10	42.6	3.00	5.20	16.6	4.36	0.60
6	8.50	39.6	2.80	4.80	15.4	4.04	0.56

**Figura 6.4:** Rese dei prodotti furanici in ognuno dei sei casi in esame (basati sui dati sperimentali di Avantium Chemicals) [13].

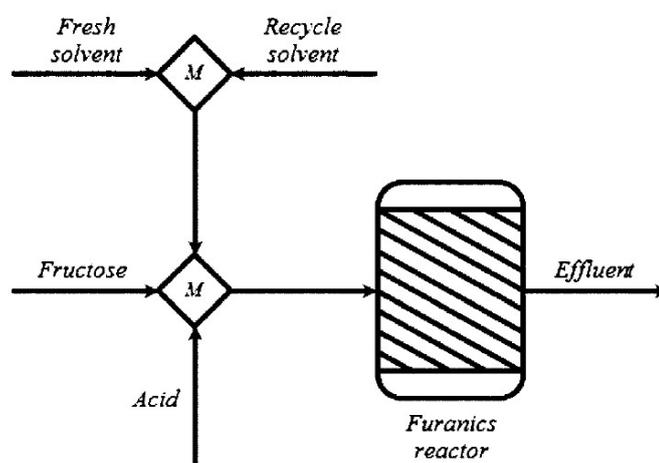
Case	Total conversion/mol%	Yield sugar/mol%	Yield sugaroside <sup>a</sup> /mol%	Total products <sup>b</sup> /mol%	Yield humins/mol%	Total/mol%
1	99.7	0.00	0.30	73.4	26.2	100
2	99.3	0.70	0.00	76.7	22.6	100
3	92.3	0.70	7.00	71.2	21.1	100
4	99.7	0.30	0.00	79.7	20.0	100
5	99.8	0.20	0.00	81.5	18.3	100
6	92.8	0.20	7.00	75.7	17.1	100

**Figura 6.5:** Valori di conversione totale e resa in termini di humine. I prodotti finali comprendono HMF, eteri HMF, LA, esteri LA, furfurali, MF e formaldeide [13].

Non conoscendo la struttura molecolare della molecola di humin sono state utilizzate le rese sperimentali della disidratazione del fruttosio per risolvere il bilancio di massa in termini di carbonio, idrogeno e ossigeno e definirne una formula molecolare. Si è determinato che essa è  $(C_xH_yO_z)_n$ . Dai risultati sperimentali, inoltre, è stato determinato che la frazione di humins ha un punto di ebollizione molto elevato e anche un'alta viscosità, tuttavia, nessun componente nel database del software con una struttura di  $(C_xH_yO_z)_n$  ha queste proprietà. Quindi, con buona approssimazione, è stata ipotizzata una molecola teorica con formula molecolare di  $C_{23}H_{26}O_{12}$  per rappresentare tale la molecola [13].

## 6.4. Conversione furanica

Il fruttosio e gli HFC vengono miscelati con un catalizzatore e un solvente costituito da acqua e metanolo com'è possibile vedere in figura 6.6. Questa miscela entra nel reattore che opera a 50 bar e a temperature comprese tra i 200 °C e 220 °C e in uscita si ha un effluente contenente furanici, humins, metanolo, acqua e  $H_2SO_4$ . Con le diverse conversioni e rendimenti nei sei casi analizzati, si è deciso di fissare a 20 migliaia di tonnellate all'anno la produzione di FDCA per rappresentare un impianto su scala pilota [13].



**Figura 6.6:** Schema del processo di conversione furanica; M corrisponde ad un'unità di miscelazione [13].

## 6.5. Ripristino e aggiornamento

L'effluente dal reattore, come visto, è composto da una miscela di prodotti furanici, dal solvente (acqua e metanolo) e da humin ed è portato al recupero e alla sezione di aggiornamento per separare questi componenti. Questa sezione è composta da una serie di otto colonne di distillazione dove la pressione viene gradualmente ridotta al fine di semplificare il recupero di prodotti finali leggeri come metanolo, metil formiato (MF) e formaldeide. Le prime cinque colonne di distillazione sono dedicate al recupero delle estremità leggere e operano tra 25 e 1 bar (colonne da 1 a 5 in figura 6.7). Dopo il recupero delle componenti leggere, le ultime tre colonne di distillazione sono dedicate al recupero di HMF, eteri HMF, esteri LA e LA e operano tra 0,2 e 0,015 bar (quasi vuoto) e a temperatura elevata (colonne da 6 a 8 in figura 6.7) [13].

È necessaria, infine, una fase per neutralizzare il catalizzatore di acido solforico utilizzato al fine di impedire ai prodotti desiderati di degradare in humins.

Gli humins che si formano durante la conversione dei furanici vengono recuperati nella frazione di fondo dell'ultima colonna distillazione a causa del loro alto punto di ebollizione e sono privi di acqua essendo questa recuperata nelle precedenti torri di distillazione. Il flusso di humin ottenuto può ancora avere valore come carburante per un'unità combinata di calore e potenza (CHP) [13].

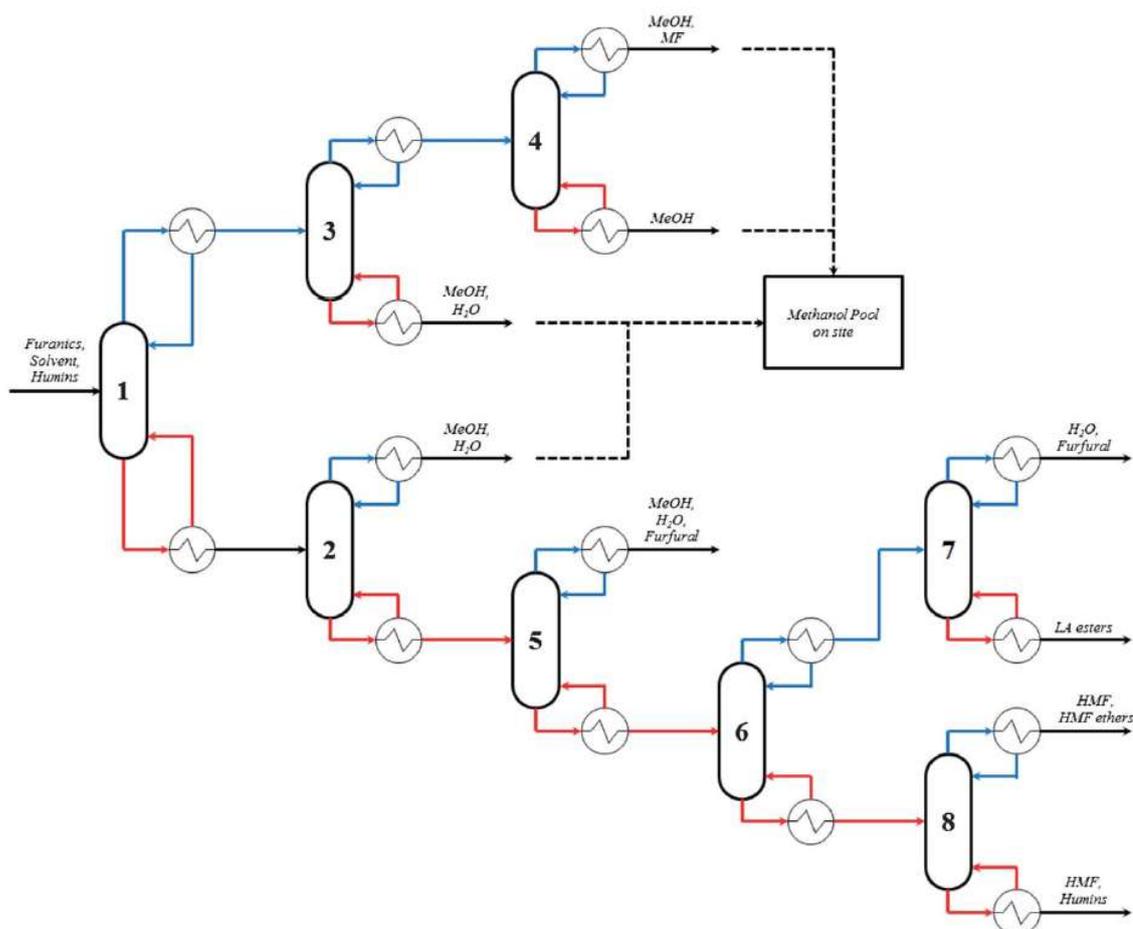


Figura 6.7: Schema della sezione di recupero e aggiornamento dei prodotti [13].

### 6.5.1. CHP

L'unità CHP è costituita da una caldaia che lavora in condizioni atmosferiche e da un ciclo vapore. Questa seconda parte è costituita da una pompa d'acqua, un generatore di vapore a recupero di calore (HRSG), tre turbine a vapore (alta, media e bassa pressione) e un condensatore come si può vedere in figura 6.8. Gli humins vengono condotti alla caldaia e bruciati con aria. I gas di scarico sono quindi portati al HRSG dove viene convertita l'acqua pressurizzata a 100 bar è convertita in vapore a 510 °C (figura 6.9). Questo vapore ad alta pressione è quindi espanso a 40 bar nella turbina a vapore ad alta pressione. Il vapore scaricato, ora denominato vapore a media pressione, è espanso a 12,5 bar nella turbina a vapore a media pressione. Al fine di garantire il buon funzionamento e il mantenimento della turbina a vapore a bassa pressione e per ridurre l'effetto della cavitazione sulle pale della turbina, il vapore scaricato dalla turbina a media pressione (12,5 bar) deve essere riscaldato a 410 °C (usando il calore dalla combustione di humins), in modo che la frazione liquida di vapore scaricato dalla turbina a vapore a bassa pressione non superi il 10% (figura 6.10). Infine, per chiudere il ciclo vapore, il vapore a bassa pressione deve essere condensato totalmente prima di essere rinviato alla pompa dell'acqua. Parte del vapore a media e bassa pressione viene utilizzato per soddisfare le richieste di calore della conversione in furanici e per i processi di ripristino e aggiornamento [13].

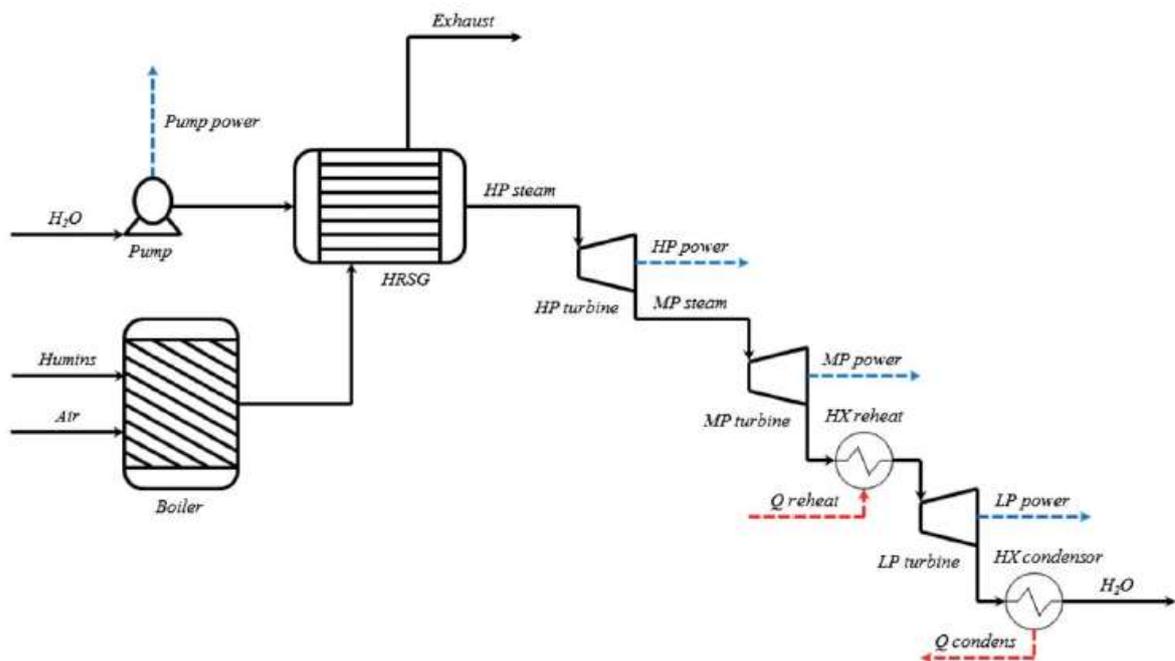


Figura 6.8: Sezione del CHP dell'impianto [13].

<i>Boiler</i>		
Heat duty	MW	0.00 (adiabatic)
Pressure	Bar	1.01325
<i>Heat exchanger</i>		
Steam outlet temperature	°C	510
Temperature approach (pinch)	°C	15
Type	—	Countercurrent

**Figura 6.9:** Condizioni operative del bollitore e dello scambiatore di calore [13].

<i>High pressure turbine</i>		
Type	—	Isentropic
Isentropic efficiency	%	85
Mechanical efficiency	%	100
Discharge pressure	Bar	40
Liquid fraction discharged steam	—	0.00
<i>Medium pressure turbine</i>		
Type	—	Isentropic
Isentropic efficiency	%	93
Mechanical efficiency	%	100
Discharge pressure	Bar	12.5
Liquid fraction discharged steam	—	0.00
<i>Low pressure turbine</i>		
Type	—	Isentropic
Isentropic efficiency	%	89
Mechanical efficiency	%	100
Discharge pressure	Bar	0.025
Liquid fraction discharged steam	—	0.10

**Figura 6.10:** Condizioni operative delle turbine a vapore [13].

## 6.6. Assunzioni chiave e dati

In figura 6.11 è presentata una panoramica, in termini di NREU ed emissioni di CO<sub>2</sub>, dei prodotti necessari per la produzione di PEF. L'energia e le emissioni GHG del PEF si riferiscono all'intero ciclo di vita del materiale da cui si deve escludere il trasporto delle materie prime utilizzate e dei prodotti realizzati. Dopo che il PEF viene buttato dal consumatore si presume che venga smaltito in un inceneritore di rifiuti solidi urbani (MSWI) senza recupero di energia [13].

	NREU/GJ per tonne	GHG emissions/tonne CO <sub>2</sub> eq. per tonne
<i>Compound</i>		
Fructose/HFCS	10.48	0.63
Methanol	<sup>a</sup>	0.75
Sulfuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	<sup>a</sup>	0.14
Ethylene glycol		
Petrochemical <sup>c</sup>	<sup>a</sup>	1.61
Biobased <sup>d</sup> , from maize <sup>e</sup>	27.2	1.39
Biobased <sup>d</sup> , from sugarcane today <sup>f</sup>	4.4	0.36
Biobased <sup>d</sup> , from sugarcane future <sup>g</sup>	-5.87	-0.51
Natural gas	58.3	3.24 <sup>h</sup>
PET <sup>i</sup>	69.4	4.44
<i>Process</i>		
HMF oxidation <sup>j</sup>	11.8	0.68
PEF polymerization <sup>j</sup>	10.2	0.61

**Figura 6.11:** Valori di emissione di gas serra per le principali sostanze di input e per gli step di processo più significativi [13].

## 6.7. Risultati

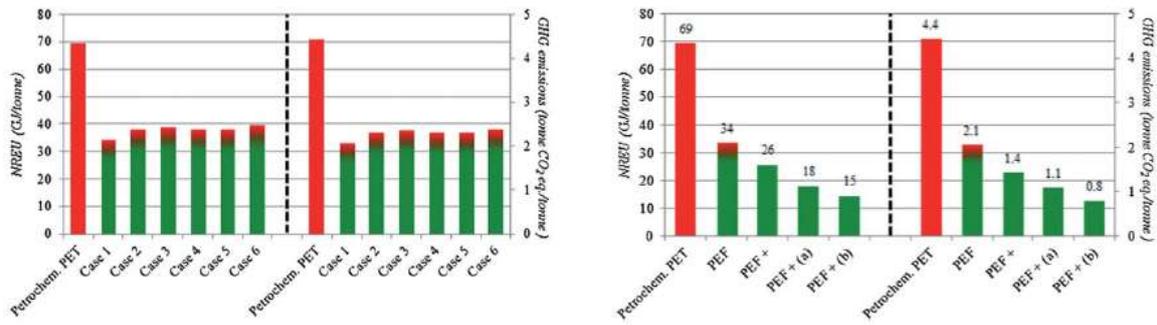
I bilanci di massa dei sei casi analizzati sono riportati nella figura 6.12.

		Case					
		1	2	3	4	5	6
<i>Inputs</i>							
Sugar type		Fructose	Fructose	HFCS	Fructose	Fructose	HFCS
Sugar source	Tonnes per year	51,100	66,450	71,448	58,695	60,211	64,772
Ethylene glycol	Tonnes per year	7954	7954	7954	7954	7954	7954
<i>Outputs</i>							
HMF	Tonnes per year	1545	4711	4705	2201	1726	1734
HMF ethers	Tonnes per year	17,960	17,960	17,960	17,960	17,960	17,960
LA	Tonnes per year	282	1118	1117	1158	1817	1803
LA esters	Tonnes per year	2558	3371	3347	5534	6500	6486
Product basket	Tonnes per year	22,346	27,160	27,131	26,854	28,003	27,985
		44%	41%	38%	46%	47%	43%
FDCA	Tonnes per year	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
PEF	Tonnes per year	23,340	23,340	23,340	23,340	23,340	23,340

**Figura 6.12:** Bilanci di massa dei sei casi analizzati [13].

## 6.8. Impatto ambientale

La NREU dei sei casi viene calcolata in più fasi. Prima vengono calcolate le emissioni NREU e CO<sub>2</sub> dell'insieme dei prodotti utilizzando i flussi di massa ed energia del modello ASPEN Plus mostrato nelle figure 6.13 e 6.14. I valori per gli eteri HMF e HMF vengono quindi utilizzati per calcolare le emissioni NREU e CO<sub>2</sub> per la produzione di FDCA e successivamente PEF, utilizzando la formula stechiometrica. In tutti i casi il PEF ha un impatto ambientale notevolmente inferiore rispetto al PET (figura 6.15 e figura 6.13). Questo è principalmente causato da una minore emissione di NREU e CO<sub>2</sub>, mentre la conversione degli eteri HMF e HMF in PEF è modellato per analogia con la conversione da p-xilene a PET. Come mostra la figura 6.13, la riduzione NREU è più o meno nello stesso intervallo (dal 42% al 52%) per tutti i casi di PEF nonostante le diverse rese per HMF, HMF eteri, esteri LA e LA per ogni caso [13].



**Figura 6.13:** Risultati delle analisi di impatto ambientale per il sistema ciclo vitale, “cradle to grave” (sinistra); Influenza del glicole etilenico a base biologica (destra) riguardo l’uso di energia non rinnovabile (NREU, asse sinistro) ed emissioni di gas serra (GHG, asse destro) [13].

		Case					
		1	2	3	4	5	6
Condensor	MW	-12.5	-18.7	-19.4	-14.5	-16.6	-17.6
Reboiler	MW	9.7	16.7	17.4	12.3	13.5	14.3
CHP	MW	-17.2	-18.6	-19.3	-15.6	-14.9	-14.7
Total utilities	MW	-19.9	-20.6	-21.3	-17.8	-18.0	-18.0

**Figura 6.14:** Bilancio energetico dei sei casi in esame. Valori espressi in MegaWatt (MW) [13].

	Case					
	1	2	3	4	5	6
<i>NREU/GJ per tonne</i>						
NREU product basket	-1.54	3.68	4.83	3.89	3.91	5.57
NREU FDCA	10.4	15.0	16.0	15.3	15.3	16.8
NREU PEF	33.8	37.8	38.6	38.0	38.0	39.3
NREU PET	69.4	69.4	69.4	69.4	69.4	69.4
NREU reduction PEF vs. PET	51%	46%	44%	45%	45%	43%
<i>GHG emissions/tonne CO<sub>2</sub> eq. per tonne</i>						
GHG emissions product basket	-0.09	0.22	0.29	0.23	0.23	0.33
GHG emissions FDCA	0.59	0.87	0.93	0.88	0.88	0.97
GHG emissions PEF	2.05	2.29	2.34	2.30	2.30	2.38
GHG emissions PET	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44
GHG emissions reduction PEF vs. PET	54%	48%	47%	48%	48%	46%

**Figura 6.15:** Risultati dell’analisi dell’impatto ambientale del sistema ciclo di vita complessivo (“cradle to grave”). Valori relativi al consumo di energia non rinnovabile (NREU) e all’emissione di gas serra (GHG) [13].

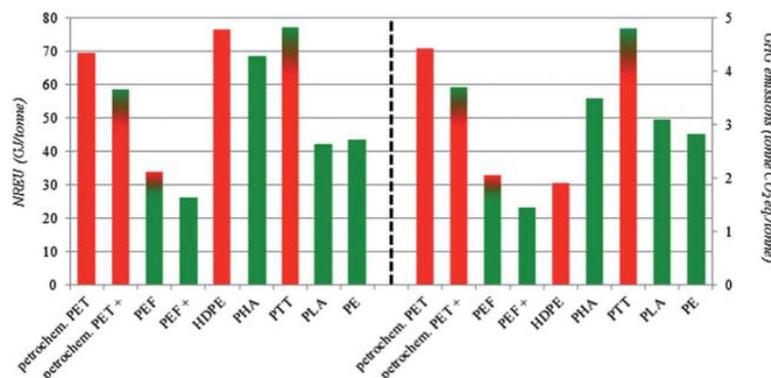
Poiché gli humin non sono considerati prodotti vendibili, vengono utilizzati per la produzione di energia in loco in modo da rendere la conversione furanica autosufficiente. L’eccesso di energia (calore ed elettricità) è utilizzata nella produzione di fruttosio oppure immesso in rete. Le emissioni di CO<sub>2</sub> dovute alla combustione degli humin sono considerate carbon neutral e non sono incluse nelle emissioni complessive di GHG causate dal sistema PEF [13].

L’influenza dell’utilizzo di EG biobased può essere vista nel caso in figura 6.13.

Quando si confronta il PEF con le altre plastiche a base bio come quelle elencate in figura 6.16, si può notare come le sue performance, per quanto riguarda la riduzione dell'impatto ambientale, siano significativamente migliori rispetto agli altri biopolimeri (figura 6.17). PEF ha il minor impatto ambientale, in termini di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, seguito dal polietilene ad alta densità (HDPE) a base petrolchimica. L'HDPE è seguito da polietilene (PE) prodotto da mais, con un fattore due volte superiore per quanto riguarda le riduzioni delle emissioni di CO<sub>2</sub> rispetto a PEF (figura 6.16) [13].

Plastic	Status
PET	Fully commercialized industry
PET+	Commercial bottle by Coca Cola company
PEF	Pilot scale
PEF+	Lab scale
HDPE	Fully commercialized industry
PHA	Demonstration/pilot plant phase
PTT	First commercial plant in operation (Sorona, DuPont)
PLA	First commercial plants in operation (NatureWorks, PURAC)
PE	First commercial plant in operation (Braskem)

**Figura 6.16:** Livello di sviluppo/produzione delle materie plastiche presentate nei capitoli precedenti, aggiornato al 2011 [13].



**Figura 6.17:** Confronto NREU e GHG tra polimeri [13].

## 6.9. Emissioni dirette e indirette da cambiamento della destinazione d'uso del suolo

La maggior parte degli studi sulle emissioni dei prodotti a base biologica (biocarburanti o bioplastiche) mostrano come le emissioni complessive di GHG possano essere ridotte, rispetto ai prodotti a base fossile, sfruttando la cattura di anidride carbonica dall'atmosfera grazie al processo di fotosintesi delle piante. Nel 2008, Searchinger et al. hanno introdotto il concetto di "costo del carbonio" tenendo conto del sequestro di carbonio, presente in atmosfera, da parte delle piante come

conseguenza del cambiamento dell'uso del suolo (LUC). Searchinger distingue due tipi di emissioni di LUC:

1. Emissioni causate dal cambiamento diretto dell'uso del suolo (dLUC);
2. Emissioni causate dal cambiamento indiretto della destinazione dei terreni (iLUC).

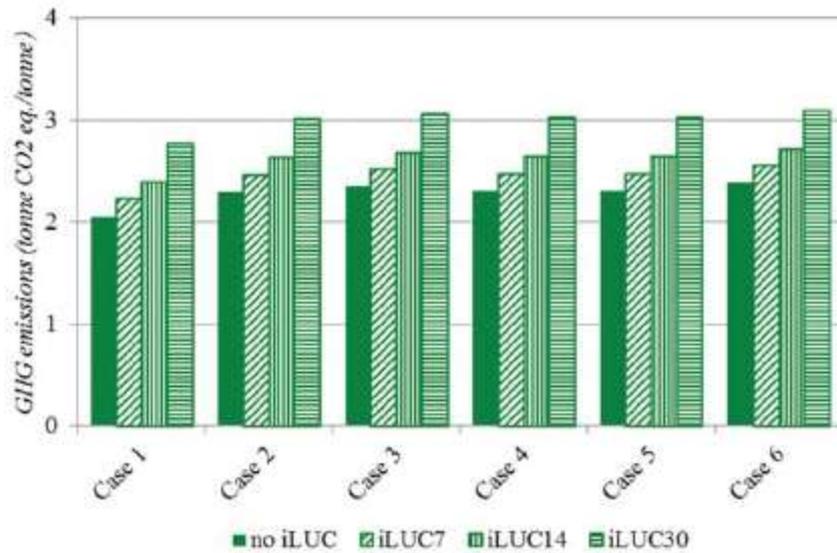
Le emissioni iLUC includono le emissioni di CH<sub>4</sub> causate dal rilascio di metano dagli impianti tecnici, dalle emissioni di N<sub>2</sub>O causate da un maggiore utilizzo di fertilizzanti e dalla decomposizione della materia organica nei suoli [13].

Uno studio di Plevin et al. presenta una gamma di valori iLUC per quanto riguarda il mais statunitense rispetto alla produzione di etanolo (circa 142 grammi di CO<sub>2</sub> equivalente per MJ etanolo) con un range compreso tra i 55 e i 59 grammi di CO<sub>2</sub> equivalente per ogni MJ di etanolo. La LCFS della California assume un valore compreso tra i 30 e i 14 grammi per ogni MJ di etanolo, mentre Nassar et al. hanno assunto un valore di 7 grammi per ogni MJ etanolo come si può vedere in figura 6.18 [13].

Source	iLUC value	Unit
Plevin <i>et al.</i> , 2010	55–59	Grams CO <sub>2</sub> equivalent per MJ ethanol
Low Carbon Fuels Standard (LCFS) Purdue, 2010	30	Grams CO <sub>2</sub> equivalent per MJ ethanol
Nassar <i>et al.</i> , 2010	7–14	Grams CO <sub>2</sub> equivalent per MJ ethanol
	7	Grams CO <sub>2</sub> equivalent per MJ ethanol

**Figura 6.18:** Valori di emissioni causate dal cambiamento indiretto della destinazione dei terreni (iLUC) indicati in letteratura, con i rispettivi riferimenti [13].

Le figure 6.19 e 6.20 mostrano come quando si includono i valori iLUC nel calcolo (vengono assunti 30, 14 e 7 grammi di CO<sub>2</sub> equivalente per MJ di etanolo), i valori di riduzione finali delle emissioni di gas serra del PEF rispetto al PET petrolchimico vengano influenzati. Senza iLUC inclusa, PEF ha una riduzione del 54% rispetto al PET. Con un valore iLUC di 30 grammi per MJ per l'etanolo a base di mais, questa riduzione si riduce al 38%. Tuttavia, è importante notare come la ricerca dei fattori iLUC sia ancora in fase di sviluppo e una migliore comprensione dei meccanismi coinvolti con iLUC farà diminuire l'incertezza di questi [13].



**Figura 6.19:** Influenza del cambiamento indiretto della destinazione d’uso dei terreni. Valori di GHG riportati per i sei casi studiati. Valori provenienti dal “Centre of the Netherlands” e dal “Copernicus Institute at Utrecht University” [13].

	Case					
	1	2	3	4	5	6
GHG emissions PEF without considering iLUC/tonnes CO <sub>2</sub> eq. per tonne PEF	54%	48%	47%	48%	48%	46%
GHG emissions PEF—ILUC30/tonne CO <sub>2</sub> eq. per tonne PEF	38%	32%	31%	32%	32%	30%
GHG emissions PEF—ILUC14/tonne CO <sub>2</sub> eq. per tonne PEF	46%	41%	40%	41%	41%	39%
GHG emissions PEF—ILUC7/tonne CO <sub>2</sub> eq. per tonne PEF	50%	45%	44%	44%	44%	43%

**Figura 6.20:** Influenza dei valori iLUC sulla riduzione di GHG per i processi da intero ciclo di vita (“cradle to grave”) [13].



## 7. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi si è cercato di offrire una panoramica sui vantaggi e gli svantaggi che una transizione alla produzione di polietilenfuranoato (PEF) potrebbe presentare. In particolare, è stato operato un ampio confronto tra tale prodotto ed il tradizionale polietilentereftalato (PET), sia in termini di processo produttivo quanto di proprietà dei manufatti. Sebbene il processo di produzione del PEF non sia ancora una realtà consolidata, è stato illustrato chiaramente come proseguire con la ricerca di questo polimero sia la soluzione migliore in termini di prestazioni finali del manufatto e di emissioni di gas serra.

In particolare, è noto che il PET trova grande applicazione nella produzione di bottiglie e contenitori per alimenti e per bevande gassate. Il PEF ha proprietà barriera molto più elevate rispetto al PET: sei volte maggiori nei confronti dell'O<sub>2</sub> e tre volte maggiori verso la CO<sub>2</sub>. Tale caratteristica, completata da una barriera all'H<sub>2</sub>O due volte maggiore rispetto al polimero tradizionale, consentirebbe di prolungare la durata di conservazione del prodotto in esso contenuto, rendendo il polimero a base biologica più isolante in ambienti umidi [17].

Il PEF ha anche interessanti proprietà meccaniche rispetto al suo corrispettivo a base fossile: presenta una temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) maggiore del PET che permette, per esempio, di riempire con liquidi più caldi eventuali bottiglie in PEF e un punto di fusione (T<sub>m</sub>) minore. Inoltre, presenta un modulo elastico di 1,6 volte superiore ed una migliore resistenza alla trazione.

Per quanto riguarda il processo produttivo, il PEF:

- Richiede meno additivi rispetto al PET;
- può essere riciclato e incorporato nei flussi di riciclo del PET fino ad un 5% senza incidere sulla qualità del PET riciclato (r-PET);
- è caratterizzato da maggiore leggerezza rispetto al PET;
- ha una stabilità termica superiore e un costo più competitivo su scala industriale [17].

I dati raccolti in letteratura sull'utilizzo di energia non rinnovabile (NREU) nei processi produttivi dei due polimeri ed il livello di emissioni di gas serra (GHG) causate mostrano come il processo possa offrire riduzioni tra il 43% il 51% per NREU e dal 46% al 54% per le GHG. Se si considerasse anche il contributo delle emissioni causate dal cambiamento indiretto della destinazione dei terreni (iLUC), il guadagno in termini di emissioni di gas serra diminuirebbero leggermente [13].

In base a dati relativi al mercato globale delle bottiglie in PET, pari a circa 15 Mt all'anno di manufatti prodotti (circa un terzo della produzione globale di PET generica), la sostituzione del PET con il PEF comporterebbe un risparmio compreso tra i 440 PJ e i 520 PJ per NREU e da 20 Mt a 35 Mt di CO<sub>2</sub> equivalente. Per mettere questi valori assoluti in prospettiva, essi possono essere paragonati all'energia primaria fornita e alle emissioni di gas serra prodotti annualmente nei Paesi Bassi: i risparmi legati alla sostituzione globale del PET petrolchimico con PEF a base biologica consentirebbero di ridurre tra il 12 ed il 16% del NREU totale dei Paesi Bassi e tra l'11 ed il 20% delle sue emissioni di gas serra. L'entità del risparmio in termini ambientali aumenterebbe ancora in caso di sostituzione sostanziale del PET con il PEF nella produzione di fibre, che rappresenta quasi i restanti due terzi della produzione mondiale di PET [13].

Per concludere, è considerata auspicabile per il futuro tempo una produzione sempre maggiore, con processi ottimizzati, di quelli che sono i prodotti di base per la produzione del PEF: acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e glicole etilenico (EG). In tal modo sarebbe possibile interrompere definitivamente la dipendenza del mondo industriale dalle fonti petrolifere, per la produzione di questo materiale, il PET, fondamentale per la vita moderna e sempre più richiesto.

## Bibliografia

- [1] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts,” *Plast. – Facts 2018*, p. 38, 2018.
- [2] European Commission, “A European Strategy for Plastics,” *Eur. Com.*, no. July, p. 24, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b02368.
- [3] L. M. Heidebreder, I. Bablok, S. Drews, and C. Menzel, “Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 668, pp. 1077–1093, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.437.
- [4] U. N. Ritorno and A. L. Futuro, “Bioplastiche, un ritorno al futuro,” pp. 58–62, 2019.
- [5] K. R. Hwang, W. Jeon, S. Y. Lee, M. S. Kim, and Y. K. Park, “Sustainable bioplastics: Recent progress in the production of bio-building blocks for the bio-based next-generation polymer PEF,” *Chem. Eng. J.*, vol. 390, no. January, p. 124636, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124636.
- [6] “Anche la plastica genera CO2: ecco quanto pesa la sua impronta di carbonio - Focus.it.” <https://www.focus.it/ambiente/ecologia/anche-plastica-genera-co2-quanto-pesa-sua-impronta-di-carbonio> (accessed Feb. 04, 2021).
- [7] J. Z. & S. Suh, “Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics,” *Nat. Clim. Chang.*, vol. 374–378, 2019.
- [8] R. Hatti-Kaul, L. J. Nilsson, B. Zhang, N. Rehnberg, and S. Lundmark, “Designing Biobased Recyclable Polymers for Plastics,” *Trends Biotechnol.*, vol. 38, no. 1, pp. 50–67, 2020, doi: 10.1016/j.tibtech.2019.04.011.
- [9] A. of P. Manufacturers, “Plastics – the Facts 2020,” *PlasticEurope*, pp. 1–64, 2020, [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>.
- [10] “Dati e Indicatori — Italiano.” <https://www.isprambiente.gov.it/it/banche-dati> (accessed Jan. 31, 2021).
- [11] ASTM International, “ASTM D5526-12 Standard test method for determining anaerobic biodegradation of plastic materials under accelerated landfill conditions,” p. 6, 2012, doi: 10.1520/D5526-18.2.
- [12] M. Carus, L. Dammer, Á. Puente, A. Raschka, and O. Arendt, “Bio-based drop-in, smart drop-in and dedicated chemicals,” no. 745623, pp. 1–3, 2017.
- [13] A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, and M. K. Patel, “Replacing fossil based PET with biobased PEF; Process analysis, energy and GHG balance,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 6407–6422, 2012, doi: 10.1039/c2ee02480b.
- [14] M. Vis and S. Pfau, “Open -BIO Opening bio based markets via standards , labelling and procurement Bio-based based sustainability schemes,” 2016, [Online]. Available: [www.open-bio.eu](http://www.open-bio.eu).
- [15] “Sacchetti Shopper Biodegradabili Compostabili buste spesa varie misure 500 pz. | eBay.” <https://www.ebay.it/itm/Sacchetti-Shopper-Biodegradabili-Compostabili-buste-spesa-varie-misure-500-pz-/232755448235> (accessed Jan. 31, 2021).
- [16] “Polyethylene Furanoate PEF – Bioplastics News.” <https://bioplasticsnews.com/polyethylene-furanoate-pef/> (accessed Jan. 31, 2021).
- [17] “Polyethylene Furanoate (PEF) Material Guide: Bio-based Polymer.” <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-furanoate-pef-bioplastic> (accessed Feb. 05, 2021).
- [18] R. P. Babu, K. O’Connor, and R. Seeram, “Current progress on bio-based polymers and their future trends,” *Prog. Biomater.*, vol. 2, no. 1, p. 8, 2013, doi: 10.1186/2194-0517-2-8.
- [19] M. N. Belgacem and A. Gandini, *Monomers , Polymers and Composites*. .
- [20] L. Copeland, J. Blazek, H. Salman, and M. C. Tang, “Form and functionality of starch,” *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 6, pp. 1527–1534, 2009, doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.09.016.
- [21] “What are Drop-In Bioplastics? – Bioplastics News.” <https://bioplasticsnews.com/2018/08/28/drop-ins-bioplastics/> (accessed Jan. 31, 2021).
- [22] P. Badger, “Ethanol from cellulose: A general review,” *Trends new Crop. new uses*, pp. 17–21, 2002, [Online]. Available: <http://large.stanford.edu/publications/coal/references/docs/badger.pdf>.

- [23] M. Jarvis, "Cellulose stacks up," *Nature*, vol. 426, no. 6967, pp. 611–612, 2003, doi: 10.1038/426611a.
- [24] "Polyethylene Furanoate (PEF) Material Guide: Bio-based Polymer." <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-furanoate-pef-bioplactic> (accessed Jan. 31, 2021).
- [25] J. N. C. and J. A. D. Y. Rom\_an-Leshkov, "Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose," *Science (80-. )*, vol. 312, pp. 1933–1937., 2006.
- [26] S. Kang, J. Fu, and G. Zhang, "From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. March 2017, pp. 340–362, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.016.
- [27] F. Application and P. Data, "SNESSE cus) (51) '...' . 9," vol. 1, no. 12, pp. 1–8, 2011.
- [28] D. Steinbach, A. Kruse, J. Sauer, and P. Vetter, "Sucrose is a promising feedstock for the synthesis of the platform chemical hydroxymethylfurfural," *Energies*, vol. 11, no. 3, 2018, doi: 10.3390/en11030645.
- [29] M. Blakeney, *Food loss and food waste: Causes and solutions*. 2019.
- [30] I. K. M. Yu *et al.*, "Chemical transformation of food and beverage waste-derived fructose to hydroxymethylfurfural as a value-added product," *Catal. Today*, vol. 314, no. September 2017, pp. 70–77, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.01.011.
- [31] "Lignocellulosa - Wikipedia." <https://it.wikipedia.org/wiki/Lignocellulosa> (accessed Jan. 31, 2021).
- [32] Z. T. S. Yin, Y. Pan, "Hydrothermal Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethyl Furfural," *Int. J. Green Energy*, no. <https://doi.org/10.1080/15435075.2010.548888>, pp. 234–247, 2011.
- [33] R. W. A. R. D. F. C. D. J. S. L. D. D. M. A. P. J. A. D. P. G. W. Huber, "Selective Conversion of Cellulose to Hydroxymethylfurfural in Polar Aprotic Solvents," *ChemCatChem*, no. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402299>, pp. 2229–2234, 2014.
- [34] G. W. H. J. He, M. Liu, K. Huang, T.W. Walker, C.T. Maravelias, J.A. Dumesic, "Production of levoglucosenone and 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in polar aprotic solvent–water mixtures," *Green Chem.*, no. <https://doi.org/10.1039/C7GC01688C>, pp. 3642–3653, 2017.
- [35] X. Li, K. Peng, Q. Xia, X. Liu, and Y. Wang, "Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites," *Chem. Eng. J.*, vol. 332, pp. 528–536, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.105.
- [36] Z. Cao *et al.*, "Efficient preparation of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in a biphasic system over hafnium phosphates," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 244, no. November 2018, pp. 170–177, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.019.
- [37] Y. Chen, Y. Zhang, F. Ke, J. Zhou, H. Wang, and D. Liang, "Solubility of neutral and charged polymers in ionic liquids studied by laser light scattering," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 2, pp. 481–488, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.034.
- [38] H. M. K. Enomoto, T. Hosoya, "High-yield production of 5-hydroxymethylfurfural from d-fructose, d-glucose, and cellulose by its in situ removal from the reaction system," *Cellulose*, no. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1717-3>, pp. 2249–2257, 2018.
- [39] Y. Y. Y. Zhang, M. Liu, J. Zhao, K. Wang, M. Meng, "Haloysite Nanotubes Templated Acid-Base Bi-functional Hollow Polymeric Solids for Select Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural," *ChemistrySelect*, no. <https://doi.org/10.1002/slct.201800829>, pp. 5950–5959, 2018.
- [40] S. N. K. E. Sezgin, M. Esen Keçeci, S. Akmaz, "Heterogeneous Cr-zeolites (USY and Beta) for the conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF)," *Cellulose*, no. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02702-8>, pp. 9035–9043, 2019.
- [41] Y. B. Zhang, Q. X. Luo, M. H. Lu, D. Luo, Z. W. Liu, and Z. T. Liu, "Controllable and scalable synthesis of hollow-structured porous aromatic polymer for selective adsorption and separation of HMF from reaction mixture of fructose dehydration," *Chem. Eng. J.*, vol. 358, no. August 2018, pp. 467–479, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.029.
- [42] A. B. Gawade, A. V. Nakhate, and G. D. Yadav, "Selective synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid by oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst," *Catal. Today*, vol. 309, no. September 2017, pp. 119–125, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.08.061.
- [43] H. Chen *et al.*, "Atomic layer deposition of Pt nanoparticles on low surface area zirconium

- oxide for the efficient base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 555, no. September 2017, pp. 98–107, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.01.023.
- [44] Y. J. K. D.K. Mishra, H.J. Lee, J. Kim, H.-S. Lee, J.K. Cho, Y.-W. Suh, Y. Yi, “MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel supported ruthenium catalyst for air-oxidation of HMF to FDCA under aqueous phase and base-free conditions,” *Green Chem.*, no. <https://doi.org/10.1039/C7GC00027H>, pp. 1619–1623, 2017.
- [45] J. Z. C. Chen, X. Li, L. Wang, T. Liang, L. Wang, Y. Zhang, “Highly Porous Nitrogen- and Phosphorus-Codoped Graphene: An Outstanding Support for Pd Catalysts to Oxidize 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, no. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02049>, pp. 11300–11306, 2017.
- [46] H. Zhou, H. Xu, and Y. Liu, “Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Co/Mn-lignin coordination complexes-derived catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 244, no. September 2018, pp. 965–973, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.046.
- [47] C. Megias-Sayago, A. Lolli, S. Ivanova, S. Albonetti, F. Cavani, and J. A. Odriozola, “Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Efficient catalyst for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid,” *Catal. Today*, vol. 333, no. March 2018, pp. 169–175, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.024.
- [48] B. Sang, J. Li, X. Tian, F. Yuan, and Y. Zhu, “Selective aerobic oxidation of the 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over gold nanoparticles supported on graphitized carbon: Study on reaction pathways,” *Mol. Catal.*, vol. 470, no. April, pp. 67–74, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.03.026.
- [49] F. S. C.M. Pichler, M.G. Al-Shaal, D. Gu, H. Joshi, W. Ciptonugroho, “Ruthenium supported on high-surface-area zirconia as an efficient catalyst for the base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid,” *ChemSusChem.*, no. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800448>, pp. 2083–2090, 2018.
- [50] S. Z. R. Chen, J. Xin, D. Yan, H. Dong, X. Lu, “Highly Efficient Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid with Heteropoly Acids and Ionic Liquids,” *ChemSusChem*, no. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900651>, pp. 2715–2724, 2019.
- [51] S. Z. D. Yan, G. Wang, K. Gao, X. Lu, J. Xin, “One-Pot Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid from Fructose in Ionic Liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04947>, pp. 1851–1858, 2018.
- [52] Z. Zhao, J. Jiang, M. Zheng, and F. Wang, “Advancing development of biochemicals through the comprehensive evaluation of bio-ethylene glycol,” *Chem. Eng. J.*, vol. 411, no. September 2020, p. 128516, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128516.
- [53] G. Xu *et al.*, “Chemocatalytic Conversion of Cellulosic Biomass to Methyl Glycolate, Ethylene Glycol, and Ethanol,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1390–1394, Apr. 2017, doi: 10.1002/cssc.201601714.
- [54] P. P. Van Uytvanck, B. Hallmark, G. Haire, P. J. Marshall, and J. S. Dennis, “Impact of biomass on industry: Using ethylene derived from bioethanol within the polyester value chain,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 5, pp. 1098–1105, 2014, doi: 10.1021/sc5000804.
- [55] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, and T. Zhang, “One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 602–613, 2014, doi: 10.1016/s1872-2067(14)60013-9.
- [56] D. P. L. Fukuoka A, “Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols,” *Angew Chem Int Ed*, p. 45: 5161, 2006.
- [57] L. H. C. Luo C, Wang S, “Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water,” *Angew Chem Int Ed*, no. <https://doi.org/10.1002/anie.200702661>, p. 46: 7636, 2007.
- [58] V. T. Van De Vyver S, Geboers J, Dusselier M, Schepers H and S. B. F. Zhang L, Van Tendeloo G, Jacobs P A, “Selective bifunctional catalytic conversion of cellulose over reshaped Ni particles at the tip of carbon nanofibers,” *ChemSusChem*, vol. 3: 698, 2010.
- [59] Z. T. C. Ding L N, Wang A Q, Zheng M Y, “Selective Transformation of Cellulose into

- Sorbitol by Using a Bifunctional Nickel Phosphide Catalyst,” *ChemSusChem*, p. 3: 818, 2010.
- [60] F. A. Kobayashi H, Matsushashi H, Komanoya T, Hara K, “Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts,” *Chem Commun*, p. 47: 2366, 2011.
- [61] W. Y. Liu M, Deng W P, Zhang Q H, Wang Y L, “Direct conversion of cellulose using carbon monoxide and water on a Pt–Mo<sub>2</sub>C/C catalyst,” *Chem Commun*, p. 47: 9717, 2011.
- [62] J. W. Han and H. Lee, “Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution,” *Catal. Commun.*, vol. 19, pp. 115–118, 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2011.12.032.
- [63] C. X. W. Pang J F, Wang A Q, Zheng M Y, Zhang Y H, Huang Y Q and Z. T., “Facile route fabrication of nickel based mesoporous carbons with high catalytic performance towards 4-nitrophenol reduction,” *Green Chem*, p. 14: 614, 2012.
- [64] Z. F. Y. Liang G F, Cheng H Y, Li W, He L M, Yu Y C, “Catalytic fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates by phosphonium chlorides immobilized on fluoros polymer,” *Green Chem*, p. 14: 2146, 2012.
- [65] J. P. Geboers J, Van De Vyver S, Carpentier K, De Blochouse K and S. B., “Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon,” *Chem Commun*, p. 46: 3577, 2010.
- [66] Z. T. Zhang Y H, Wang A Q, “A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol,” *Chem Commun*, p. 46: 862, 2010.
- [67] C. J. G. Ji N, Zheng M Y, Wang A Q, Zhang T, “Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts for Cellulose Conversion: Effect of Preparation Methods,” *ChemSusChem*, no. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100575>, p. 5: 939, 2012.
- [68] Z. T. Zheng M Y, Wang A Q, Ji N, Pang J F, Wang X D, “Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol,” *ChemSusChem*, no. DOI: 10.1002/cssc.200900197, p. 3: 63, 2010.
- [69] Z. T. Tai Z J, Zhang J Y, Wang A Q, Zheng M Y, “Temperature-controlled phase-transfer catalysis for ethylene glycol production from cellulose,” *Chem Commun*, p. 48: 7052, 2012.
- [70] Y. L. Cao, J. W. Wang, M. Q. Kang, and Y. L. Zhu, “Catalytic conversion of glucose and cellobiose into ethylene glycol over various tungsten-based catalysts,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 44, no. 7, pp. 845–852, 2016, doi: 10.1016/s1872-5813(16)30038-x.
- [71] Y. Wang, M. Xian, X. Feng, M. Liu, and G. Zhao, “Biosynthesis of ethylene glycol from d-xylose in recombinant escherichia coli,” *Bioengineered*, vol. 9, no. 1, pp. 233–241, 2018, doi: 10.1080/21655979.2018.1478489.
- [72] T. U. C. S. Y. C. J. Y. R. S. Y. Lee, “Production of ethylene glycol from xylose by metabolically engineered Escherichia coli,” *AIChE J.*, no. <https://doi.org/10.1002/aic.16339>, 2018.
- [73] R. B. Cabulong *et al.*, “Enhanced yield of ethylene glycol production from D-xylose by pathway optimization in Escherichia coli,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 97, pp. 11–20, 2017, doi: 10.1016/j.enzmictec.2016.10.020.
- [74] W.-K. L. & W.-J. C. Huaiwei Liu, Kristine Rose M. Ramos, Kris Niño G. Valdehuesa, Grace M. Nisola, “Biosynthesis of ethylene glycol in Escherichia coli,” *Biotechnol. Prod. Process Eng.*, pp. 3409–3417, 2013.
- [75] W.-K. L. & W.-J. C. Huaiwei Liu, Kristine Rose M. Ramos, Kris Niño G. Valdehuesa, Grace M. Nisola, “Biosynthesis of ethylene glycol in Escherichia coli,” *Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol.*, vol. 3409–3417, 2013.
- [76] J. M. F. & T. W. Ceren Alkim, Yvan Cam, Debora Trichez, Clément Auriol, Lucie Spina, Amélie Vax, François Bartolo, Philippe Besse, “Optimization of ethylene glycol production from (D)-xylose via a synthetic pathway implemented in Escherichia coli,” *BMC*, vol. Microbial, 2015.
- [77] and T. W. Yvan Cam, Ceren Alkim, Debora Trichez, Vincent Trebosc, Amélie Vax, François Bartolo, Philippe Besse, Jean Marie François, “Engineering of a Synthetic Metabolic Pathway for the Assimilation of (d)-Xylose into Value-Added Chemicals,” *ACS Synth. Biol.*, pp. 5, 7, 607–618, 2016.

- [78] C. Alkim *et al.*, “Optimization of ethylene glycol production from (d)-xylose via a synthetic pathway implemented in *Escherichia coli*,” *Microb. Cell Fact.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1186/s12934-015-0312-7.
- [79] Z. Chen, J. Huang, Y. Wu, and D. Liu, “Metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum* for the de novo production of ethylene glycol from glucose,” *Metab. Eng.*, vol. 33, pp. 12–18, 2016, doi: 10.1016/j.ymben.2015.10.013.
- [80] M. Stolz *et al.*, “Reduced folate supply as a key to enhanced L-serine production by *Corynebacterium glutamicum*,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 73, no. 3, pp. 750–755, 2007, doi: 10.1128/AEM.02208-06.
- [81] K. Chomvong, S. Bauer, D. I. Benjamin, X. Li, D. K. Nomura, and J. H. D. Cate, “Bypassing the pentose phosphate pathway: Towards modular utilization of xylose,” *PLoS One*, vol. 11, no. 6, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0158111.
- [82] M. P. & L. R. Laura Salusjärvi, Mervi Toivari, Maija-Leena Vehkomäki, Outi Koivistoinen, Dominik Mojzita, Klaus Niemelä, “Production of ethylene glycol or glycolic acid from D-xylose in *Saccharomyces cerevisiae*,” *Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol.*, vol. 8151–8163, 2017.
- [83] B. Uranukul, B. M. Woolston, G. R. Fink, and G. Stephanopoulos, “Biosynthesis of monoethylene glycol in *Saccharomyces cerevisiae* utilizing native glycolytic enzymes,” *Metab. Eng.*, vol. 51, no. September 2018, pp. 20–31, 2019, doi: 10.1016/j.ymben.2018.09.012.
- [84] T. U. C. S. Y. C. J. Y. R. S. Y. Lee, “Production of ethylene glycol from xylose by metabolically engineered *Escherichia coli*,” no. <https://doi.org/10.1002/aic.16339>, 2018.
- [85] “2,5-Furandicarboxylic acid 97 % | 3238-40-2 | Sigma-Aldrich.” <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/722081?lang=it&region=IT> (accessed Mar. 15, 2021).