

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

Metodi di sintesi di acido succinico da risorse rinnovabili per la produzione di bioplastiche

Relatore: Prof. Menna Enzo

Laureando: Parmigiani Sara

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

I would like to thank Patrizio Salice for the support provided within the framework of the BIOMAC project from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme under Grant Agreement No. 952941.

Indice

1.	Introduzione.....	1
2.	Processo Reverdia per la produzione di acido succinico.....	2
3.	Pretrattamento della biomassa lignocellulosica per la produzione di acido succinico.....	4
3.1	Rimozione della lignina	6
3.2	Estrazione della cellulosa	9
4.	Sintesi di acido succinico: idrogenazione catalitica dell'acido maleico con acido formico in fase acquosa.....	10
5.	Utilizzo dell'acido succinico per la produzione di bioplastiche: il poli butilen succinato (PBS)	15
6.	Conclusioni.....	19

1. Introduzione

L'acido succinico (AS) è stato definito dal dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) come uno dei 12 composti prioritari con il potenziale di diventare una piattaforma chimica, in un'economia a base biologica, grazie alla sua importanza strategica nel futuro dell'industria chimica [1]. L'acido succinico, o acido 1,4-butandioico secondo la nomenclatura IUPAC, è un acido organico dicarbossilico. La presenza dei due gruppi carbossilici terminali (Fig.1) rende l'acido succinico un composto versatile e con possibilità di utilizzo in svariati campi di applicazione. Infatti, viene utilizzato, per esempio, come acidificante, aromatizzante e dolcificante in cibi e bevande, nell'industria farmaceutica come profarmaco naturale, come intermedio per la produzione di diversi prodotti chimici industriali quali acido esanoico, tetraidrofurano, etc...; come regolatore di crescita per il radicamento delle piante e soprattutto come composto di base per la sintesi di poliesteri e materiali biodegradabili quali poli butilen succinato (PBS), poli butilen succinato-tereftalato e poliesteri polioli [1][2].

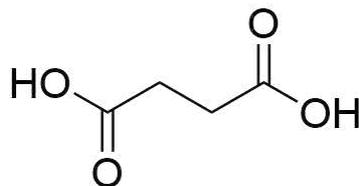


Fig.1. Acido succinico.

L'acido succinico viene tradizionalmente prodotto mediante processi petrolchimici a partire da risorse fossili. Il processo produttivo più utilizzato prevede l'idrogenazione in fase liquida dell'anidride maleica, ottenuta per ossidazione a partire da n-butano, seguita dall'idratazione dell'anidride succinica per ottenere acido succinico e anidride carbonica (Fig.2). Il primo passaggio della sintesi appena descritta avviene in un range di temperatura tra 120-180°C e con l'utilizzo di un catalizzatore redox a base di nichel (Ni) o palladio (Pd), mentre l'ultimo step richiede anche processi di purificazione tramite cristallizzazione, filtrazione ed essiccazione.

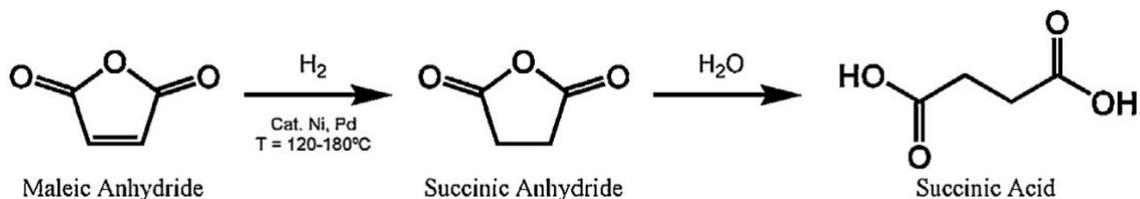


Fig.2. Processo di sintesi tradizionale dell'acido succinico a partire da risorse fossili [3].

Dal 2019 al 2023 la produzione annuale di acido succinico è cresciuta del 6.8% [3] e per questo negli ultimi tempi sta crescendo l'attenzione e l'interesse per la produzione di acido succinico da risorse rinnovabili. Questo crescente interesse è dovuto all'aumento del costo del petrolio, al miglioramento delle tecnologie di fermentazione e di recupero, ma soprattutto per il potenziale dell'acido succinico come futuro elemento costitutivo a quattro atomi di carbonio della chimica organica industriale [3]. La produzione di acido succinico biologico (Bio-AS) può ridurre le emissioni, responsabili del cambiamento climatico, risparmiando 4.5-5 tonnellate di anidride carbonica per tonnellata di Bio-AS rispetto all'acido succinico di origine petrolchimica. Allo stesso tempo biomasse a basso valore come scarti alimentari, industriali ed agricoli possono essere utilizzate per produrre Bio-AS che viene poi convertito in prodotti a valore aggiunto [1]. Le principali sfide da superare, per applicare questi processi, sono l'intensità del pretrattamento delle biomasse, i bassi rendimenti in fatto di produttività e selettività e il recupero e separazione ad alta intensità energetica; tutti processi molto costosi. In questa tesi verranno trattati diversi metodi di sintesi di acido succinico a partire da risorse rinnovabili.

2. Processo Reverdia per la produzione di acido succinico

Reverdia è il leader globale nel mercato di Bio-AS che rappresenta la prima materia prima non fossile che permette alle industrie chimiche di scegliere un materiale a basso impatto biologico per un'ampia gamma di applicazioni. Un diagramma di flusso del processo, a livello industriale, è riportato in Fig.3.

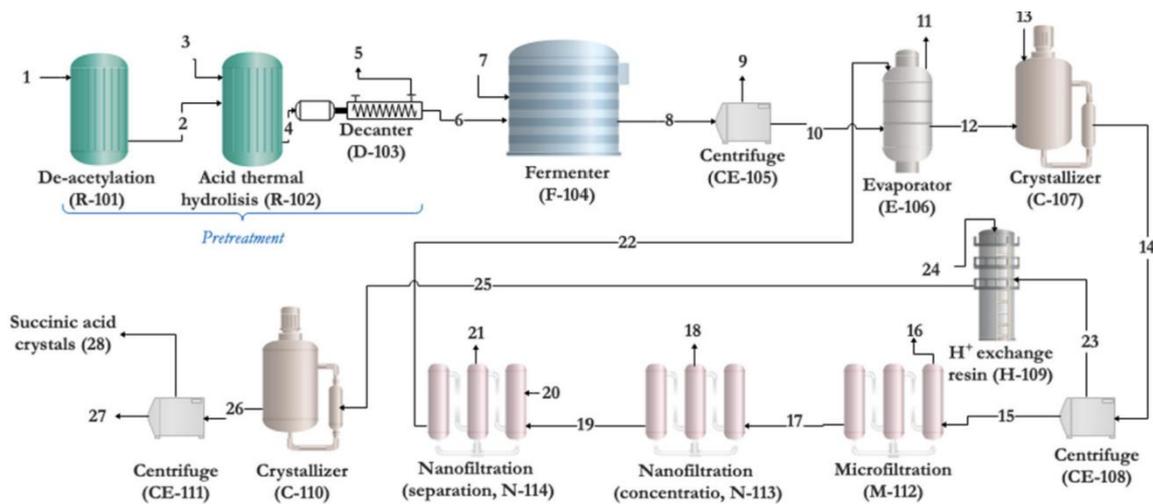


Fig.3. Diagramma di flusso del processo Reverdia [1].

Il processo ha inizio con il pretrattamento della biomassa che si assume sia rappresentata da residui delle colture di mais (non si hanno informazioni sul tipo di biomassa effettivamente utilizzato dal processo). I residui delle colture di mais vengono miscelati con acqua a formare

una sospensione con concentrazione dell'8% di solidi. Quest'ultima viene scaldata a 80°C e mandata nel reattore di de-acetilazione per rimuovere la lignina utilizzando idrossido di sodio (NaOH). La sospensione de-acetilata così ottenuta viene lavata con acqua per rimuovere i residui alcalini ottenendo una sospensione con 10% totale di solidi sospesi. Questa viene successivamente mandata al reattore di pretrattamento dove avviene una reazione di idrolisi a 160°C, utilizzando come catalizzatore acido solforico (H₂SO₄), per convertire la maggior parte della biomassa iniziale in zuccheri fermentabili. Il prodotto ottenuto, dopo essere stato separato dalla biomassa che non ha reagito, viene raffreddato a 30°C per essere poi portato al fermentatore dove gli zuccheri fermentabili vengono convertiti in Bio-AS. Il processo di fermentazione è di tipo aerobico e per controllarne il pH viene utilizzato idrossido di potassio (KOH) in modo da ottenere un tampone. L'acido succinico risulta essere così il prodotto dominante ottenuto. In realtà si generano piccole quantità di succinato di potassio per cui il prodotto è sottoposto a purificazione. Il processo di purificazione prevede una prima fase in cui la soluzione acquosa viene concentrata tramite evaporazione a temperature comprese tra 50°C e 90°C e una seconda fase di cristallizzazione che avviene a temperature tra 1°C e 25°C. Raffreddando si formano cristalli di acido succinico all'interno della fase acquosa che vengono separati dal liquido madre tramite processi di filtrazione o centrifugazione. I cristalli vengono poi disciolti in acqua, ad elevate temperature, e trattati con resine a scambio ionico o carbone attivo per rimuovere le impurezze residue. La soluzione acquosa ottenuta viene sottoposta a purificazione, come descritto sopra, e i cristalli vengono infine lavati e asciugati. Il liquido madre, ottenuto inizialmente, contiene impurezze e residui di acido succinico per cui viene sottoposto prima a microfiltrazione e successivamente a nanofiltrazione [4]. La soluzione ottenuta viene purificata come citato sopra fino ad ottenere cristalli di acido succinico. Quindi i processi a valle della fermentazione, rappresentano la maggior parte dei costi operativi del processo.

Il processo Reverdia è stato confrontato con altri processi di produzione di bio-AS e da questo confronto si ricava che è il processo con minore costo di produzione grazie all'utilizzo di una colonna a scambio ionico per la purificazione [1]. Infatti, tecnologie come le colonne a scambio ionico, sistemi di nanofiltrazione sembrano essere tecnologie chiave per ridurre i costi di produzione. Questo processo risulta essere l'opzione preferibile in quanto mostra gli impatti più bassi in ambito di formazione di particolato, acidificazione terrestre, eutrofizzazione dell'acqua dolce, scarsità di risorse minerali, tossicità marina e umana [1]. Inoltre, il processo Reverdia è stato confrontato con il convenzionale processo di produzione di acido succinico a base di petrolio ottenuto dalla idrogenazione catalitica della anidride

maleica. Per il confronto è stata considerata come unità funzionale la produzione di 1kg di acido succinico ad elevata purezza ($\geq 99\%$ in peso). Il risultato ottenuto è che a medio termine la produzione di Bio-AS non sostituirà interamente la produzione convenzionale, ma rappresenterà solo una quota della produzione totale mondiale.

3. Pretrattamento della biomassa lignocellulosica per la produzione di acido succinico

La fase importante nel processo di sintesi di Bio-AS, per facilitare la fermentazione, è il pretrattamento della biomassa. La biomassa è una materia prima abbondante, pulita, poco costosa e rinnovabile per una conversione eco compatibile in prodotti chimici e materiali alternativi. Essa deve essere scomposta nei componenti principali per renderla disponibile, in forma e purezza adeguata, per i successivi processi di conversione. La biomassa maggiormente utilizzata è quella lignocellulosica ovvero un biopolimero complesso costituito da tre principali componenti, presenti in diversi rapporti a seconda delle diverse materie prime lignocellulosiche utilizzate. Le componenti sono:

- cellulosa, biopolimero lineare più abbondante in natura contenente sia fase amorfa sia fase cristallina e caratterizzato da legami 1,4- β -glicosidici tra le unità di glucosio. L'elevato grado di polimerizzazione è dato dalla presenza di circa 10.000 unità monomeriche di glucosio legate insieme da legami ad idrogeno e forze di Van der Waals nelle catene lineari [5](Fig.4);
- emicellulosa, polisaccaride eterogeneo composto da diversi monosaccaridi a formare una struttura ramificata. Le porzioni di emicellulosa nella biomassa sono in forma amorfa e quindi non contribuiscono molto alla recalcitranza (definita come la resistenza delle pareti cellulari vegetali alla scomposizione in zuccheri monomerici) ma possono essere facilmente idrolizzabili (Fig.5);
- lignina, biopolimero aromatico complesso, reticolato e ramificato che forma una struttura rigida legandosi a cellulosa ed emicellulosa. Rappresenta il fattore più importante che non permette a cellulosa ed emicellulosa di essere direttamente accessibili agli enzimi della saccarificazione (Fig.6).

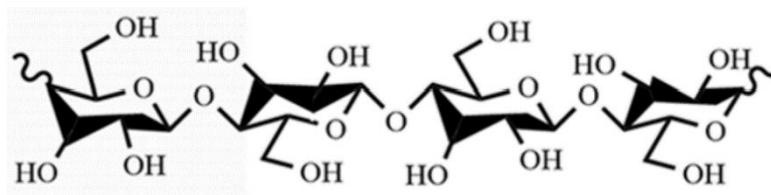


Fig.4. Cellulosa [6]

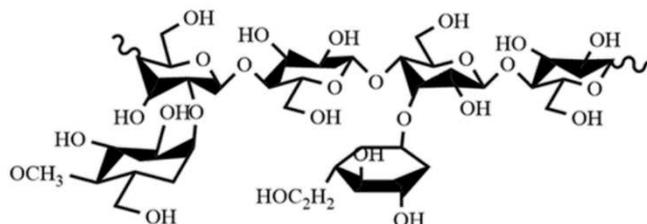


Fig.5. Emicellulosa [6]

I tre componenti sono interconnessi da molti legami incrociati intra-polimerici e inter-polimerici. I legami idrogeno, etere ed estere svolgono un ruolo principale nella formazione della struttura rigida (Tab.1).

Tab.1. Differenti legami intra molecolari e inter molecolari tra cellulosa, emicellulosa e lignina [7].

Crosslinkages	Types of bonds	Polymers involved
Intrapolymer	Ether	Lignin, hemicellulose, cellulose
	Ester	Hemicellulose
	Hydrogen	Cellulose
	C-C	Lignin
Interpolymer	Ether	Lignin-cellulose Lignin-hemicellulose
	Ester	Lignin-hemicellulose
	Hydrogen	Cellulose-hemicellulose Lignin-cellulose Lignin-hemicellulose

A causa della cristallinità della cellulosa, dell'elevato grado di polimerizzazione, delle dimensioni delle particelle, del volume dei pori e della complessità dei costituenti [8], la biomassa risulta essere recalcitrante alla digestione enzimatica e all'attacco chimico. Per ottenere una maggiore resa è quindi necessario aumentare l'efficienza dei metodi di pretrattamento. Quest'ultimi hanno come obiettivo il frazionamento della biomassa che consiste nel dissolvere l'emicellulosa e la lignina andando a ridurre così le dimensioni delle particelle ed espandere la superficie della biomassa.

I metodi tradizionali di pretrattamento si suddividono in quattro categorie: fisici, chimici, fisico-chimici e biologici. Essi comportano un elevato consumo di energia, problemi di tipo

ambientale e di corrosione delle apparecchiature, ostacolando la fattibilità del processo. È quindi importante lo sviluppo di metodi ecologici ed economici per ottimizzare il trattamento della biomassa tramite l'utilizzo di un solvente verde in grado di superare problemi di natura ambientale. Le caratteristiche richieste, affinché il solvente utilizzato sia compatibile, sono: avere prestazioni paragonabili a quelle dei solventi comuni, essere basato su una materia prima rinnovabile, disponibile su larga scala, economicamente vantaggiosa, riciclabile, di grado tecnico disponibile, efficiente dal punto di vista atomico ed energetico, a bassa tossicità, biodegradabile, non infiammabile, termicamente ed elettrochimicamente stabile e facile da trasportare e immagazzinare [8]. Tra i solventi più innovativi che rispettano le caratteristiche sopra citate ci sono i solventi eutettici profondi (DES). L'aggettivo "eutettico" indica una combinazione di almeno due componenti, come acidi e basi di Lewis o Brønsted, contenenti specie anioniche e/o cationiche. Queste specie possono agire da donatori o accettori di legami ad idrogeno promuovendo un abbassamento del punto di fusione, rendendolo inferiore ai valori dei singoli componenti. L'aggettivo "profondo" indica una deviazione negativa significativa della temperatura di fusione della miscela rispetto alla temperatura di fusione della miscela eutettica ideale. Generalmente un DES può essere descritto con la formula generale Cat^+X^-zY dove Cat^+ è tipicamente uno ione ammonio, fosfonio o solfonio; X^- è una base di Lewis, tipicamente un alogenuro; Y è un acido di Lewis o Brønsted; e infine z è il numero di specie Y che interagiscono con X^- [9]. Modificando la natura e i rapporti molari delle specie donatori e/o accettori è possibile regolare proprietà fisico-chimiche tra cui densità, viscosità, acidità e polarità. Il pretrattamento usando DES influenza fortemente la cristallinità della biomassa attraverso processi di delignificazione, degradazione dei polisaccaridi e convertendo la cellulosa cristallina in cellulosa amorfa rompendo la struttura formata dai legami a idrogeno.

3.1 Rimozione della lignina

La recalcitranza della biomassa, data dalla presenza della lignina, è il maggiore ostacolo per l'utilizzo delle biomasse come materia prima nelle bioraffinerie. La lignina è costituita da subunità collegate mediante legami aril etere o legame carbonio-carbonio (C-C). La bassa solubilità della lignina è data dall'elevata massa molecolare, dalla rete di legami idrogeno intra ed intermolecolari forti ed estesi e dalle interazioni di *stacking* π - π dei gruppi aromatici che conferiscono alla lignina una struttura compatta. Il frazionamento della biomassa lignocellulosica comporta la rottura dei legami glicosidici tra catene vicine, ma anche dei legami alchil e aril etere (β -O-4) per solubilizzare il complesso. La rottura del legame è

indotta dall'acidità del solvente che causa la protonazione del carbonio benzilico in posizione alfa seguita da disidratazione a formare un catione attivo in alfa. Il numero di gruppi ossidrilici, quindi, aumenta a causa della rottura dei legami β -O-4, ma diminuisce a causa di successive reazioni di condensazione e polimerizzazione tra i gruppi ossidrilici formati (Fig.6A). Per prevenire la condensazione e quindi aumentare l'efficienza del frazionamento vengono aggiunti agenti stabilizzanti, tra cui la formaldeide che ostacola la formazione di legami carbonio-carbonio attraverso un meccanismo in due step (Fig.6B). Nel primo step, in ambiente acido e carente di acqua, la formaldeide reagisce con i gruppi ossidrilici presenti sulle catene laterali bloccando la formazione del catione benzilico; successivamente, nel secondo step, le posizioni elettrone-ricche dell'anello aromatico, in orto e para al gruppo metossido, vengono sostituite bloccandone la reattività. Così facendo i legami alchil e aril etere vengono preservati favorendo la depolimerizzazione e valorizzando la lignina come potenziale sostanza chimica di piattaforma. La separazione della lignina dai carboidrati è quindi principalmente influenzata dal numero e dalla posizione dei gruppi ossidrilici nella biomassa [5].

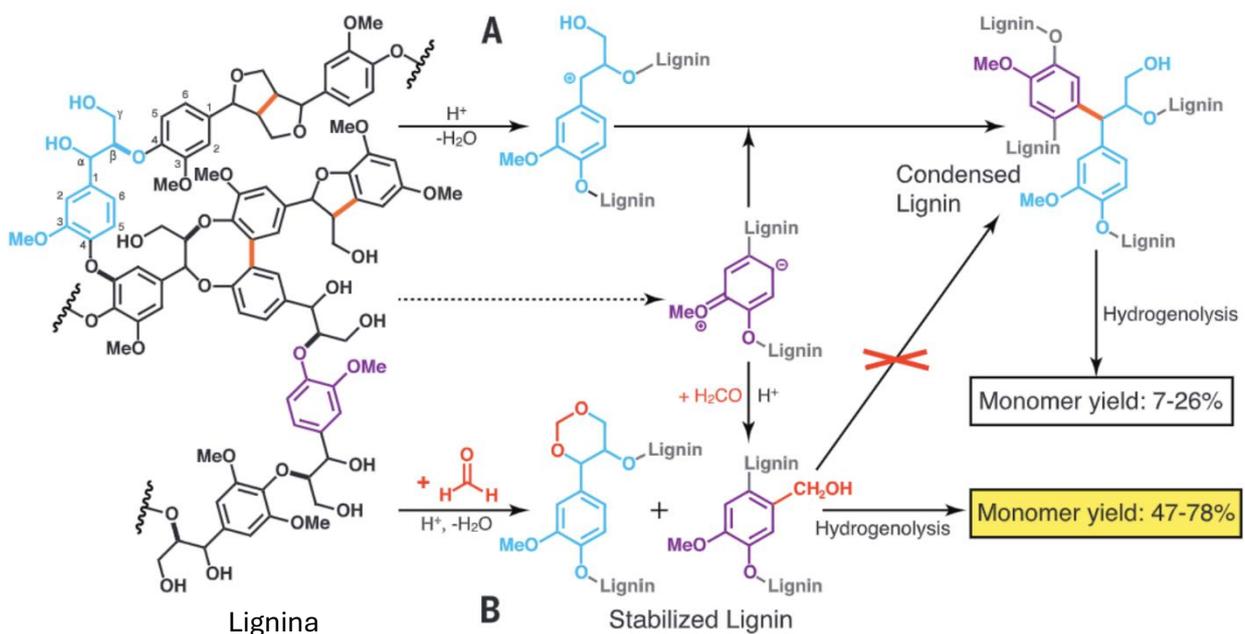


Fig.6. Esempio di struttura della lignina. A) rottura del legame e protonazione del carbonio benzilico in posizione con successiva polimerizzazione; B) reazione con formaldeide che blocca la formazione del catione e l'attivazione delle posizioni elettrone ricche dell'anello aromatico [10].

Diversi studi hanno dimostrato che DES acidi sono efficaci nel rompere il complesso tra lignina e polisaccaridi facilitando l'estrazione della lignina. I solventi a base di colina cloruro (ChCl) sono gli accettori di legami ad idrogeno maggiormente utilizzati grazie al loro rapporto

costo-efficacia e al fatto che gli ioni Cl^- possono formare forti legami idrogeno con i gruppi ossidrilici ($-\text{OH}$) dei polisaccaridi allungando e rompendo i legami del complesso lignina-polisaccaride. Tra i DES più studiati quelli basati su colina cloruro/acido lattico (ChCl/LA) non solubilizzano la cellulosa, mentre la solubilità della lignina aumenta con il rapporto acido. Inoltre, l'acido lattico è economicamente vantaggioso e può essere ottenuto dalla biomassa. È composto da cationi colina (Ch^+) e anioni cloruro (Cl^-) che rompono i legami etere tra i monomeri fenolici della lignina, mentre l'acido lattico fornisce l'ambiente acido e aumenta la polarità del DES facilitando la dissoluzione della lignina. Nell'ambiente di reazione Ch^+Cl^- attacca le parti a carica opposta della struttura della lignina, dove gli ioni Cl^- mantengono la stabilità dell'ambiente di reazione durante il processo di pretrattamento. Pertanto, i cationi colina interagiscono con gli atomi di ossigeno coinvolti nel legame etere ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ e $-\text{OCH}_3$); mentre gli ioni cloruro interagiscono con l'atomo di idrogeno del gruppo $-\text{OH}$. Gli ioni cloruro interagiscono anche con i cationi colina e le molecole di acido lattico attraverso forti interazioni non covalenti [7]. In generale, gli ioni cloruro aiutano a solubilizzare la parte poli fenolica complessa della biomassa. Il DES ChCl/LA può essere quindi un solvente consigliato per il pretrattamento della biomassa lignocellulosica, in particolare per il miglioramento della saccarificazione. Infatti, si è visto che, pretrattando dei residui di bambù con ChCl/LA viene rimosso il 94,39% di lignina e viene recuperato il 91% di cellulosa. Si è notato inoltre che l'efficienza dell'idrolisi enzimatica è correlata alla rimozione dello xilano, della lignina e alla dimensione dei cristalli di cellulosa [8].

3.2 Estrazione della cellulosa

La cellulosa grazie al suo elevato contenuto di carbonio e all'importanza del suo elemento strutturale, ovvero il glucosio, ha numerose e varie applicazioni (Fig.7).

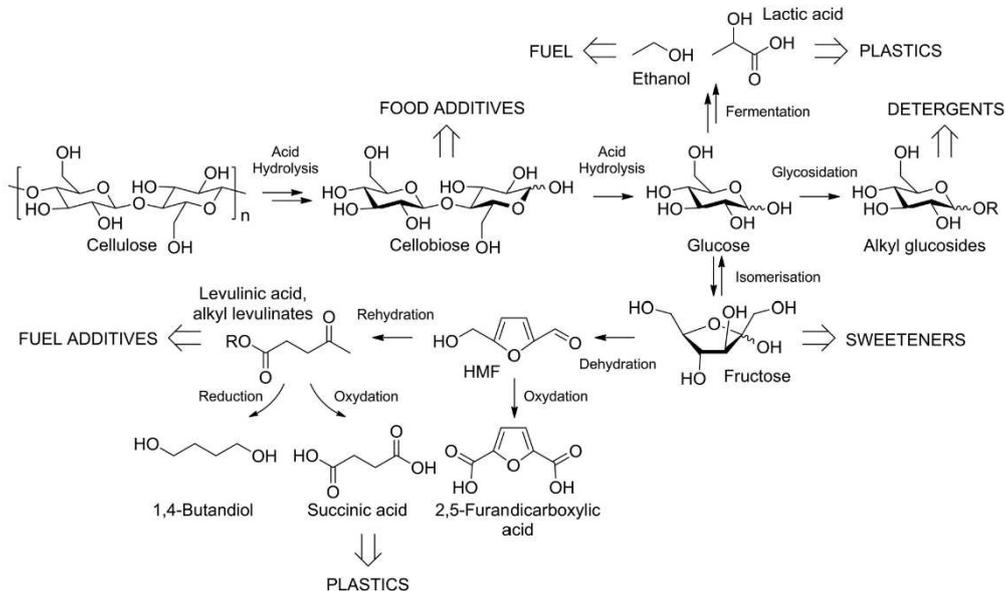


Fig.7. Reazioni a carico della cellulosa per la produzione di sostanze chimiche e materiali derivati [11].

La cellulosa è composta da unità monomeriche legate da legami 1,4- β -glicosidici e i forti legami idrogeno intra e intermolecolari le conferiscono una struttura piuttosto densa con un elevato grado di cristallinità. Pertanto, la conversione della cellulosa cristallina nella sua forma amorfa dipende dal metodo di pretrattamento. I legami idrogeno intermolecolari nella cellulosa vengono rotti per promuovere la formazione di nuovi legami a idrogeno tra i gruppi -OH della cellulosa e il DES. La componente accettrice di legami idrogeno dei DES indebolisce fortemente i legami idrogeno sia intermolecolari sia intramolecolari nella cellulosa. Questo processo è indicativo della basicità del legame idrogeno dei DES e il fattore β , ovvero l'abilità di accettare legami idrogeno, è un fattore chiave nel determinare l'effettiva dissoluzione della cellulosa nella biomassa pretrattata con DES. La basicità del legame idrogeno dei DES è fortemente influenzata dalla presenza di anioni come Cl^- , HCOO^- , OAc^- (acetato) e altri. Inoltre, come citato sopra, i DES derivati da ChCl sono stati riconosciuti come accettori di legami idrogeno adatti per la dissoluzione della cellulosa e dell'emicellulosa da biomasse lignocellulosiche. Per recuperare gli zuccheri riducenti il solido ricco di cellulosa viene separato mediante filtrazione o centrifugazione dalla fase liquida, che contiene le frazioni solubilizzate come lignina, emicellulose e relativi prodotti di degradazione. Successivamente, viene applicata l'idrolisi enzimatica per produrre glucosio dalla cellulosa (Fig.7).

In un processo di bioraffineria, l'applicazione di diversi approcci di pretrattamento può aumentare e migliorare l'accessibilità della cellulosa e dell'emicellulosa da parte degli enzimi idrolizzanti favorendo le successive fasi di lavorazione. È stato dimostrato che la rimozione della lignina è più efficiente se all'utilizzo dei DES si affianca l'utilizzo di microonde che riducono la temperatura, il tempo di reazione, la richiesta di solventi, il consumo energetico e permettono reazioni collaterali limitate. Oltre alle microonde, i DES possono essere affiancati da trattamento con ultrasuoni che distruggono la struttura della biomassa tramite calore e variazioni di pressione durante la reazione provocando una maggiore delignificazione.

4. Sintesi di acido succinico: idrogenazione catalitica dell'acido maleico con acido formico in fase acquosa

Il processo di sintesi di acido succinico tramite fermentazione presenta diversi svantaggi come la manipolazione di microrganismi, la bassa produttività dovuta ai tempi lunghi di reazione e alle fasi di separazione e purificazione complesse e costose. Un processo alternativo (Fig.8) per la produzione sostenibile di acido succinico è l'idrogenazione catalitica in fase acquosa dell'acido maleico (AM) con quantità stechiometrica di acido formico (AF) come fonte di idrogeno. La sostenibilità di questo processo è dovuta a tre fattori: l'utilizzo di acqua come solvente, l'uso di acido formico che consente di evitare lo stoccaggio e la manipolazione di idrogeno molecolare ad alta pressione, e la procedura di recupero del prodotto. Al termine del processo, infatti, l'acido succinico si presenta sotto forma di solido poco solubile e viene pertanto separato facilmente dalla miscela di reazione [12].

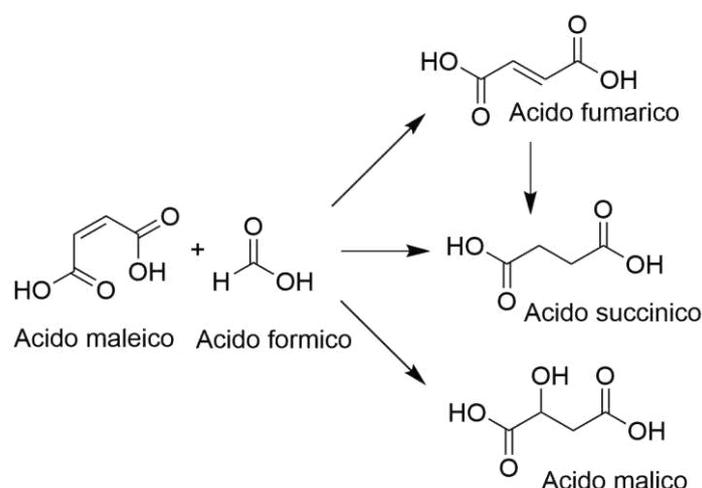


Fig.8. Schema di reazione per la produzione di acido succinico tramite idrogenazione catalitica.

La reazione di idrogenazione, ovvero il trasferimento di idrogeno dall'acido formico all'acido maleico, può avvenire in due condizioni [13]: al valore di pH risultante dalla presenza degli

acidi carbossilici in soluzione oppure utilizzando le forme neutralizzate dei rispettivi acidi. Nel primo caso si ottiene separazione spontanea dell'acido succinico dal mezzo di reazione, grazie alla bassa solubilità che ne facilita il recupero. Tuttavia, questo metodo richiede temperature relativamente elevate e l'utilizzo di apparecchiature costose. Al contrario, operare con le rispettive specie neutralizzate comporta velocità di reazione più elevate e condizioni meno severe, ma i sali di succinato che si ottengono sono molto più solubili in acqua rispetto all'acido succinico; pertanto, sono necessari processi di separazione e purificazione. L'idrogenazione dell'acido maleico ad acido succinico, mediata dall'acido formico, può essere condotta utilizzando catalizzatori di palladio supportati su carbonio (Pd/C) [13]. Altri metalli, come platino (Pt), rodio (Rh), rutenio (Ru), sono stati selezionati perché attivi e selettivi nella decomposizione di acido formico in anidride carbonica e idrogeno. In tutti i processi produttivi condotti si utilizza un rapporto molare acido formico/acido maleico (FAC/MAC) pari a 4 e sono stati considerati i parametri di conversione di entrambi i reagenti, la resa di acido succinico e la selettività del prodotto rispetto ai reagenti per discutere qualitativamente le prestazioni dei catalizzatori. Analizzando i dati riportati in Tabella 2, risulta evidente che, tra i diversi catalizzatori testati, Pd/C è il più attivo e selettivo, infatti: mostra la più alta attività nella conversione di entrambi i reagenti (rispettivamente 99% e 24%) e la più alta resa di acido succinico (96%). Vale la pena sottolineare che la selettività di acido succinico in base molare di acido maleico e acido formico è anche la più alta (rispettivamente 96% e 100%). Altri di-acidi come l'acido malico (MalAc) e l'acido fumarico (FumAc) si formano rispettivamente per idratazione del doppio legame e isomerizzazione di acido maleico (Fig.8), ma in quantità minori. Nel caso dell'utilizzo di catalizzatori con platino (Pt) e rodio (Rh) supportati su carbonio, si nota una resa di acido succinico più bassa rispetto a Pd/C. La ragione principale sembra essere la peggiore capacità di questi metalli di trasferire l'idrogeno dall'acido formico all'acido maleico.

Tabella 2. Proprietà catalitiche dei diversi metalli supportati su carbonio. Le condizioni di reazione considerate sono: 5g di miscela di reazione, 5wt% di acido maleico, 1wt% di catalizzatore, rapporto molare acido formico/acido maleico=4, pressione iniziale di azoto pari a 1bar e tempo di reazione di 4 ore [12].

Catalyst	X_{MAC} (%)	X_{FAC} (%)	Y_{SAC} (%)	Y_{MalAc} (%)	Y_{FumAc} (%)	Sel. _{SAC} (%) (based on MAC)	Sel. _{SAC} (%) (based on FAC)
Pd/C	99	24	96	1	3	97	100
Ru/C	92	6	24	2	18	26	100
Au/C	98	15	24	1	24	25	40
Pt/C	61	4	16	1	18	26	100
Rh/C	67	2	7	4	18	11	87

X: conversion, Y: yield, Sel.: selectivity.

In linea di principio, si possono proporre due percorsi di reazione quando l'acido formico viene utilizzato come agente riducente per la reazione di idrogenazione. Una prima opzione è che la reazione proceda attraverso un meccanismo di idrogenazione catalitica concertato

in cui gli atomi di idrogeno nell'acido formico vengono trasferiti direttamente al doppio legame dell'acido maleico. Un'altra opzione è che l'acido formico si decomponga sulla superficie del catalizzatore producendo anidride carbonica e idrogeno necessario per l'idrogenazione dell'acido maleico.

Sono stati condotti degli esperimenti cinetici isotopici in cui sono state calcolate la velocità di decomposizione di acido formico in assenza (rFAC) e in presenza di acido maleico (rFAC^{MAc}) e la velocità di formazione di acido succinico (rSAC^{MAc}) (Tabella 3).

Tabella 3. Velocità di reazione, espresse in mmol per grammi di catalizzatore al minuto, di decomposizione di acido formico in assenza e in presenza di acido maleico e di formazione di acido succinico [12].

	In the absence of MAC ^a rFAC	In the presence of MAC ^b	
		rFAC ^{MAc}	rSAC ^{MAc}
HCOOH	1.06 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.59 ± 0.01
DCOOH	0.91 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.38 ± 0.02

Essendo esperimenti cinetici isotopici è stato utilizzato sia acido formico (HCOOH) che acido formico deuterato in posizione formilica (DCOOH). Per prima cosa viene confrontata rSAC^{MAc} utilizzando HCOOH e DCOOH. Il valore di rSAC^{MAc} ottenuto utilizzando acido formico è più alto di quello con DCOOH (rispettivamente 0.59 contro 0.38 mmol di acido succinico per grammo di catalizzatore al minuto). Il rapporto tra queste velocità è 1.55, il che dimostra che c'è un effetto isotopico cinetico nella formazione di acido succinico. Lo stesso effetto si riscontra quando si confronta rFAC^{MAc} utilizzando HCOOH e DCOOH (0.57 contro 0.38 mmol di acido formico per grammo di catalizzatore al minuto). Al contrario, il rapporto tra le velocità di decomposizione in assenza di acido maleico (rFAC) di HCOOH e DCOOH è 1.16. Questo rapporto è inferiore a quello ottenuto per rFAC^{MAc} e rSAC^{MAc} (1.55 contro 1.5). Questi risultati indicano che l'acido formico, e più specificatamente il formile, è coinvolto nello stadio che determina la velocità di formazione di acido succinico. In secondo luogo, la decomposizione diretta dell'acido formico in atomi di idrogeno non è coinvolta nello stadio che determina la velocità della reazione (*rate determining step*, RDS) di idrogenazione, dato che la presenza di acido maleico, che non influenza la decomposizione, comporta una variazione di effetto isotopico. Di conseguenza, l'RDS è rappresentato dal trasferimento concertato e diretto di atomi di idrogeno da acido formico ad acido maleico. Vale anche la pena notare che la velocità di decomposizione dell'acido formico, in presenza di acido

maleico, è simile alla formazione di acido succinico, il che significa che la decomposizione dell'acido formico e la formazione di acido succinico sono intimamente accoppiate e che, quando è presente l'acido maleico la velocità di consumo di acido formico è limitata dalla formazione di acido succinico. In altre parole, l'acido formico viene convertito solo una volta che l'acido succinico è formato. Questi risultati sono in accordo con un RDS che coinvolge un meccanismo di idrogenazione catalitica di trasferimento (CTH).

Ulteriori prove sono state condotte utilizzando come unico catalizzatore Pd/C e modificando il rapporto molare FAc/MAC, la pressione di azoto e la temperatura di reazione, ma mantenendo costante il tempo di reazione pari a 4 ore (Tabella 4). Le formule utilizzate sono le seguenti:

$$\text{MAC conversion (mol\%)} = \frac{m_{\text{MAC}}^0 - m_{\text{MAC}}}{m_{\text{MAC}}^0} \times 100$$

$$\text{Product yield (mol\%)} = \frac{m_{\text{prod}}}{m_{\text{MAC}}^0} \times 100$$

Selectivity of SAc (MAC mol% basis)

$$= \frac{m_{\text{SAc}}}{m_{\text{MAC}}^0 - m_{\text{MAC}}} \times 100$$

Selectivity of SAc (FAc mol% basis)

$$= \frac{m_{\text{SAc}}}{m_{\text{FAc}}^0 - m_{\text{FAc}}} \times 100$$

Equazione 1. [12]

dove m_{MAC}^0 e m_{FAc}^0 si riferiscono alle moli inizialmente introdotte di acido maleico e acido fumarico, e m_{MAC} , m_{FAc} , m_{SAc} e m_{prod} si riferiscono rispettivamente alle moli di acido maleico, acido formico, acido succinico e prodotti presenti dopo la reazione. Le prime tre righe della tabella si riferiscono all'effetto del rapporto molare FAc/MAC. I risultati hanno mostrato che la conversione dell'acido maleico e la resa di acido succinico diminuiscono abbassando la concentrazione di acido formico. Pertanto, la conversione di MAC è del 96%, 84% e 71% e la resa di acido succinico è stata del 96%, 70% e 40% per un rapporto FAc/MAC di 4, 2 e 1, rispettivamente. Questo indica che anche la velocità di reazione della trasformazione di MAC in SAc diminuisce. Tuttavia, risulta che la selettività di acido succinico rispetto all'acido formico per rapporti FAc/Mac di 1 e 2, è piuttosto elevata (rispettivamente 89% e 100%), indicando che l'idrogeno contenuto nel FAc convertito finisce essenzialmente nell'acido succinico. L'utilizzo del FAc è stato quindi molto efficace indipendentemente dal rapporto

FAC/MAC e la resa di FumAc, come prodotto secondario (Fig.8) aumenta diminuendo il rapporto. Sembra quindi che, quando si lavora con un basso rapporto FAC/MAC, l'acido maleico non venga rapidamente idrogenato ad acido succinico, ma venga isomerizzato a FumAc. Quando si utilizza il rapporto FAC/MAC pari a 1, le condizioni di reazione devono essere modificate per aumentare la velocità di idrogenazione e ridurre al minimo l'idratazione a MalAc e, soprattutto, l'isomerizzazione a FumAc poiché molto insolubile e per questo in grado di causare problemi di intasamento in un'ipotetica applicazione in modalità continua. Le righe 3, 4, 5 e 6 in Tabella 4 corrispondono a esperimenti condotti a pressioni differenti di rispettivamente 1, 10, 30 e 50 bar. Il rapporto FAC/MAC è stato mantenuto pari a 1 e l'aumento della pressione ha determinato un effetto piccolo ma visibile sulla conversione del FAC e sulla resa di acido succinico per cui la pressione ha un effetto limitato oltre pressioni di 10 bar. La variazione di temperatura di reazione invece ha un effetto positivo sulla conversione dei reagenti perché le velocità di reazione diventano più elevate. Pertanto, la resa di acido succinico aumenta con la temperatura e raggiunge valori ben superiori all'80% per 140°C e 150 °C, mentre la resa di FumAc diminuisce con l'aumento della temperatura. Tuttavia, lavorare a temperature più alte porta ad una maggiore formazione di MalAc, fino a raggiungere rese del 10% a 150°C. Per ottenere maggiori informazioni sulla formazione di MalAc e FumAc sono state condotte delle prove in bianco a pressione atmosferica in cui, in assenza di acido formico, l'acido maleico si converte in modo limitato ad acido fumarico e acido malico (rispettivamente 2% e 4%); allo stesso modo conducendo la reazione di idrogenazione in assenza di catalizzatore si ottiene una resa di acido fumarico e acido malico dell'1% per entrambi [12]. La formazione di MalAc da MAC sembra essere favorita termicamente o dalla presenza dell'acido formico. Anche nel caso dell'isomerizzazione di MAC a FumAc, la reazione è molto limitata e favorita dalla presenza simultanea sia del catalizzatore Pd/C che dell'acido formico.

L'utilizzo del corrispondente sale, ovvero del formiato di sodio, come fonte di idrogeno viene esplorato nella riga 10 della Tabella 4. Le condizioni di reazione sono quelle riportate in riga 9, ma con un tempo di reazione dimezzato rispetto alle prove precedenti. Il MAC è stato ampiamente convertito in acido succinico con resa del 98%, migliore della voce precedente con resa 83%. Inoltre, non è stata osservata produzione di acido malico. È noto che il controllo del formiato (Na^+) sia fondamentale quando si definisce la capacità di donazione di idrogeno del formiato e che Na^+ è uno dei migliori tra i diversi contro ioni testati. La

neutralizzazione sia di MAC che di FAc aumenta anche il pH della soluzione, il che può prevenire problemi di corrosione nel reattore.

Tabella 4. Effetto delle principali condizioni di reazione sulle proprietà catalitiche del catalizzatore Pd/C. Le condizioni di reazione comuni sono: 5g della miscela di reazione, 5wt% di acido maleico, 1%wt di catalizzatore e tempo di reazione pari a 4h [12].

Exp	FAc/Mac (mol ratio)	T (°C)	P _{in. N₂} (bar) ^a	X _{MAc} (%)	X _{FAc} (%)	Y _{SAC} (%) (Sel _{SAC}) ^c	Y _{MalAc} (%)	Y _{FumAc} (%)
1	4	110	atm. ^b	99	24	96 (100)	1	3
2	2	110	atm.	84	35	70 (100)	1	12
3	1	110	atm.	71	45	40 (89)	1	11
4	1	110	10	73	60	49 (82)	1	11
5	1	110	30	75	61	47 (77)	2	11
6	1	110	50	69	52	44 (85)	1	12
7	1	130	10	91	79	67 (85)	3	12
8	1	140	10	97	87	87 (100)	6	4
9	1	150	10	99	90	83 (92)	10	4
10 ^d	1	150	10	100	98	98 (100)	0	2

^a Initial pressure of N₂. ^b atm.: Atmospheric pressure. ^c Selectivity of SAC based on FAc. ^d Using sodium formate as H₂ source. Same conditions as entry 9, except 2 h of reaction time.

Questo processo è stato sviluppato utilizzando acido maleico di origine fossile, ma può diventare completamente rinnovabile se l'acido maleico deriva dalla biomassa. Infatti, l'acido maleico può essere prodotto mediante ossidazione di diversi composti derivanti dalla lignocellulosa come butanolo, acido levulinico, idrossimetilfurfurale, e furfurolo. Di conseguenza, l'uso di acido formico e acido maleico di origine biologica trasformerebbe l'acido succinico prodotto in una sostanza chimica rinnovabile [12]. Inoltre, la reazione di trasferimento catalitico di idrogeno che utilizza l'acido formico come fonte di idrogeno ha un impatto minore, rispetto all'idrogenazione convenzionale, in fattori come il cambiamento climatico, la tossicità umana, l'uso di acqua e la domanda energetica cumulativa. La reazione, oltre ad evitare il consumo di energia elettrica per la compressione del gas fino alla pressione di idrogenazione, consente di ridurre notevolmente le emissioni di anidride carbonica (CO₂). Infatti, la reazione di idrogenazione convenzionale implica la produzione di idrogeno tramite steam reforming che ottiene come sottoprodotto di reazione CO₂. Per chilo di idrogeno ottenuto vengono prodotti 5.5 chili di CO₂; al contrario per ottenere acido formico vengono prodotti solo 3 chili di CO₂ per chilo di acido formico.

5. Utilizzo dell'acido succinico per la produzione di bioplastiche: il poli butilen succinato (PBS)

Ogni anno in Europa vengono prodotte circa 25,8 milioni di tonnellate di rifiuti di plastica e circa il 40% di questi è destinato all'incenerimento [14]. Nel corso dell'ultimo secolo, lo studio di materiali polimerici ha riscontrato un notevole interesse da parte della comunità scientifica. A rendere particolarmente interessante questo tipo di materiali sono i costi di produzione bassi, la riproducibilità dei processi produttivi, la facile lavorazione e le proprietà

meccaniche. Questioni legate al riscaldamento globale e all'esaurimento dei combustibili fossili hanno assunto un'importanza sempre maggiore e la volontà di ridurre l'impatto ambientale dei processi produttivi, per promuovere un'economia sostenibile, hanno aperto la strada a nuove ricerche sulle bioplastiche ovvero polimeri di origine biologica e biodegradabili. Le bioplastiche sono attualmente utilizzate in un elevato numero di campi, ad esempio, dispositivi biomedicali come medicazioni per ferite, impianti bio riassorbibili e sistemi di trasporto di farmaci. Tuttavia, il loro utilizzo nel packaging o in agricoltura rimane limitato per motivi economici. Le bioplastiche di origine biologica, cioè, prodotte a partire da risorse naturali, si distinguono in biodegradabili (mediante processi diversi) e non biodegradabili. La maggior parte dei polimeri sintetici sono resistenti agli organismi microbici poiché possiedono strutture chimiche che non possono essere biodegrate nel suolo o negli ambienti marini. Le plastiche biodegradabili, al contrario possono essere degradate microbicamente, consentendo una gestione alternativa della fine del ciclo di vita di questi materiali e facilitando lo sviluppo di un'economia circolare. Similmente alle plastiche a base di petrolio, anche le plastiche biodegradabili a base biologica possono comunque essere riciclate o incenerite.

Il poli butilen succinato (PBS) ottenuto da Bio-AS è un sostituto sostenibile delle plastiche derivate dalla petrolchimica con proprietà paragonabili al polietilene a bassa densità (LDPE), al polietilene ad alta densità (HDPE) e al polipropilene (PP), che sono ampiamente utilizzati per imballaggi e pellicole per pacciamatura [15]. Il PBS è infatti un poliesteri alifatico semicristallino le cui proprietà termiche dipendono direttamente dal peso molecolare e dalle condizioni con cui viene ottenuto. Tendenzialmente ha temperatura di transizione vetrosa (T_g) che varia tra -40°C e -10°C , punto di fusione che varia tra 90°C e 120°C [16] e si degrada termicamente intorno ai 300°C attraverso una reazione monostadio. Il grado di cristallinità del polimero influenza la rigidità finale, la trasparenza, la flessibilità e il modulo elastico (generalmente compreso tra 300MPa e 500MPa), ovvero il rapporto tra la forza applicata e la deformazione che ne deriva.

Il PBS viene sintetizzato principalmente tramite condensazione di acido succinico e 1,4-butandiolo (BDO), entrambi derivati principalmente dall'anidride maleica e potenzialmente ottenibili a partire da risorse rinnovabili. La sintesi del polimero può essere suddivisa in due fasi: la prima prevede l'esterificazione di acido succinico e del BDO (Fig.9a) o transesterificazione del succinato di dimetile e BDO (Fig.9b) per produrre oligomeri di PBS, la seconda invece è la policondensazione degli oligomeri con rimozione del BDO (Fig.9c).

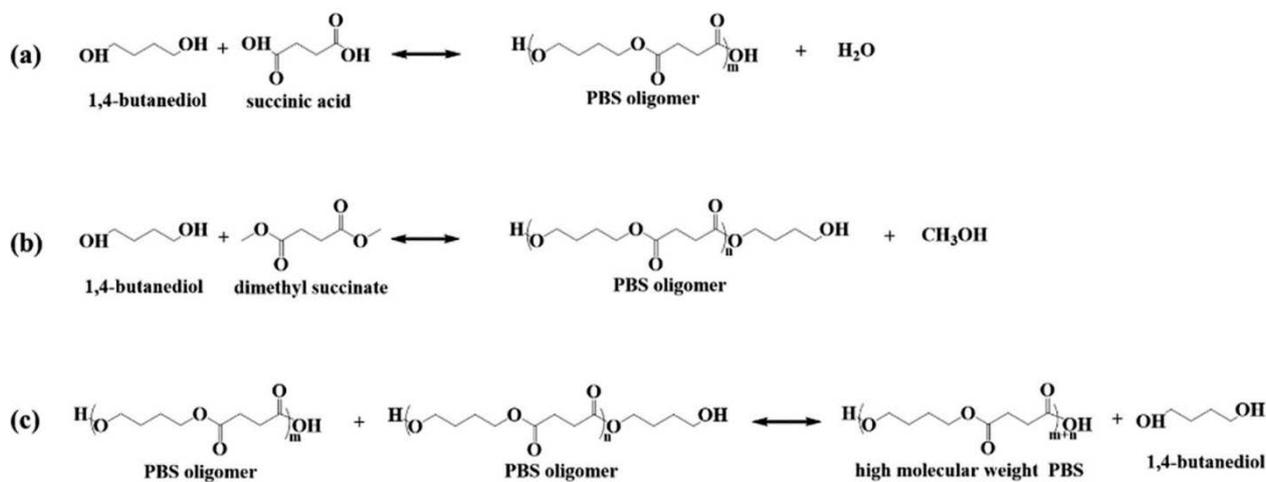


Fig.9. Sintesi del poli butilen succinato (PBS) [16].

Il processo produttivo avviene in un sistema dotato di colonna di distillazione/condensazione, a temperatura controllata, sotto agitazione e in atmosfera inerte (tipicamente azoto) per evitare l'ossidazione durante la fase di esterificazione, utilizzando quantità stechiometriche di acido succinico e 1,4-butandiol o eventualmente un eccesso di BDO non superiore al 15%. Affinché avvenga la reazione di esterificazione, la temperatura viene portata a 160–190°C e mantenuta fino a quando l'acido succinico non risulta completamente sciolto. Quando l'acqua e l'alcol prodotti vengono distillati la temperatura viene aumentata a 220-240°C per favorire la policondensazione.

Per ottenere materiali polimerici con buone proprietà meccaniche sono necessari pesi molecolari elevati ma sfortunatamente, durante i processi di policondensazione convenzionale, hanno luogo reazioni secondarie di condensazione e degradazione che ostacolano la formazione di catene ad alto peso molecolare. Per questo motivo si introducono solitamente catene laterali con unità aromatiche o estensori di catena (ad esempio l'1,6-esametilene diisocianato) o, più frequentemente, si utilizzano catalizzatori per accelerare la cinetica di reazione e ridurre le reazioni secondarie. Gli estensori di catena sono molecole caratterizzate dalla presenza di due gruppi funzionali in grado di reagire con i gruppi terminali–OH o –COOH del PBS [14]. Sfortunatamente però questo tipo di molecole riduce la biodegradabilità del polimero. Tra i catalizzatori maggiormente utilizzati per velocizzare la cinetica di reazione, ci sono i composti di titanio. È stata studiata un'ampia gamma di catalizzatori per la policondensazione di PBS, inclusi catalizzatori a base di organo-metalli tra cui acido fosfato isopropilico di titanio (IV), tetrabutossido di titanio (Ti(OBu)₄) e sistemi compositi di titanio e stagno. Da queste prove Ti(OBu)₄ risulta essere catalizzatore più efficiente, seguito da Zr, Sn, Sb, Hf e Bi complessati con (OBu)₄ [15].

Ulteriori studi hanno dimostrato che la velocità della reazione non è influenzata né dall' aumento del peso molecolare né dall' aumento della viscosità della miscela di reazione, bensì dalla temperatura; infatti, aumentando la temperatura di reazione la reazione decorre più velocemente e, in assenza di catalizzatore, l'acido succinico stesso agisce da catalizzatore acido. È stata condotta una prova di sintesi di PBS in assenza di catalizzatore per un tempo di 170 minuti a 170°C, 60 minuti a 180°C e 30 minuti a 190°C con conversioni di 51%, 71% e 80% rispettivamente. Risulta che l'acido succinico partecipa direttamente interagendo con BDO e che la velocità di reazione è più elevata e la conversione aumenta con l'aumento della temperatura di reazione. Pertanto, la temperatura di esterificazione è un fattore molto importante che può influenzare la velocità di esterificazione e la velocità può essere migliorata con una temperatura crescente, portando però a una maggiore quantità di sottoprodotti. Il principale sottoprodotto che si ottiene è il tetraidrofurano, insieme all'acqua di esterificazione che si forma a causa della disidratazione del butandiolo nella miscela di reazione.

Le eccellenti proprietà meccaniche del PBS ad alto peso molecolare, combinate con la stabilità termica, l'elevata temperatura di deflessione termica e la buona lavorabilità, hanno portato il PBS a essere considerato un'alternativa biodegradabile al poli etilene (PE) e al poli propilene (PP). La lavorabilità del PBS è correlata al suo peso molecolare: per l'estrusione e lo stampaggio a iniezione è necessario un peso molecolare inferiore a 100.000, mentre catene a peso molecolare più alto o lunghe e ramificate possono essere utilizzate per il soffiaggio e la fusione di film [14]. Le proprietà descritte sopra possono quindi essere variate in modo tale da adattare il PBS a utilizzi diversi. Per poter impiegare i materiali bioplastici come imballaggi per alimenti è necessario che siano in grado di proteggere gli alimenti dall'ambiente esterno e mantenerne la qualità. Per garantire questi requisiti le proprietà meccaniche, termiche e di barriera del PBS devono essere regolate sviluppando strategie di modifica che includano la reticolazione chimica, la miscelazione con altri polimeri e la lavorazione composita. Caratteristiche del PBS quali biocompatibilità, biodegradabilità e non citotossicità lo rendono adatto per applicazioni mediche come somministrazione di farmaci e incapsulamento. I vantaggi dell'utilizzo di sistemi di somministrazione di farmaci basati sul PBS sono la facile preparazione, il rilascio prolungato e controllato e costante dei farmaci. La biodegradabilità del PBS può essere utilizzata anche per fabbricare bio impianti in modo da evitare un ulteriore intervento chirurgico per rimuoverli, poiché possono essere degradati o assorbiti nel corpo. Nonostante ciò, il principale svantaggio del PBS è la fragilità che ne limita la resistenza meccanica e l'allungamento; pertanto, la miscelazione e la

copolimerizzazione possono essere soluzioni per migliorare le caratteristiche del PBS. Nel complesso, le bioplastiche contribuiscono attualmente a meno dell'1% della produzione annuale di plastica, superando i 400 milioni di tonnellate, ma il desiderio di ridurre l'impatto ambientale e promuovere un'economia sostenibile ha aperto la strada a nuove ricerche sulla plastica verde. Una delle principali sfide per aumentare la sostenibilità nella produzione è ridurre l'inquinamento da plastica. Studi recenti hanno dimostrato che, con l'introduzione di nuove tecnologie, la produzione di PBS completamente di origine biologica sembra avere un impatto ambientale complessivo inferiore rispetto al tradizionale processo petrolchimico [15].

6. Conclusioni

L'acido succinico, un acido organico ad alto valore commerciale, trova applicazione in diversi settori. Il metodo tradizionale per la produzione avviene tramite sintesi petrolchimica, ma la crescente domanda e l'aumento del prezzo del petrolio hanno aperto nuove strade verso metodi di sintesi sostenibili. Tra i metodi esaminati in questa tesi, c'è il processo Reverdia ovvero la produzione di acido succinico da biomassa mediante fermentazione. In generale la sintesi di acido succinico tramite fermentazione prevede un preliminare pretrattamento della biomassa, dove i solventi eutettici profondi (DES) si rivelano particolarmente ecologici e sostenibili. I DES facilitano la delignificazione della biomassa, aumentando la superficie accessibile all'attacco enzimatico e migliorando l'efficienza della fermentazione. Inoltre, l'uso combinato di DES con tecniche a microonde o ultrasuoni può ridurre notevolmente il tempo di reazione. Un altro metodo sostenibile per la sintesi dell'acido succinico è l'idrogenazione catalitica dell'acido maleico utilizzando acido formico come fonte di idrogeno. Questo approccio evita lo stoccaggio e la manipolazione di idrogeno ad alta pressione. Il palladio supportato su carbonio (Pd/C) è impiegato come catalizzatore per questa reazione, risultando altamente selettivo e robusto.

L'acido succinico ha anche applicazioni nella produzione di bioplastiche biodegradabili. Un esempio rilevante è il poli butilen succinato (PBS), ottenuto dalla reazione di condensazione tra acido succinico e 1,4-butandiolo, entrambi ottenibili da risorse rinnovabili. Il PBS è un polimero compostabile che offre un ottimo equilibrio tra resistenza meccanica, duttilità, tenacità e resistenza all'impatto. La biodegradabilità lo rende un'alternativa promettente ai materiali plastici tradizionali, contribuendo a ridurre le preoccupazioni ambientali legate all'inquinamento da plastica e al riscaldamento globale. Tuttavia, per una diffusione su larga scala, è essenziale considerare anche il costo e la disponibilità del PBS.

Bibliografia

- [1] Mancini, E.; Dickson, R.; Fabbri, S.; Udugama, I. A.; Ullah, H. I.; Vishwanath, S.; Gernaey, K. V.; Luo, J.; Pinelo, M.; Mansouri, S. S. *Chemical Engineering Research and Design*, **2022**, *179*, 401–414.
- [2] Kumar, V.; Kumar, P.; Maity, S. K.; Agrawal, D.; Narisetty, V.; Jacob, S.; Kumar, G.; Bhatia, S. K.; Kumar, D.; & Vivekanand, V. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, **2024**, *17*.
- [3] Pinazo, J. M.; Domine, M. E.; Parvulescu, V. & Petru, F. *Catalysis Today*, **2015**, *239*, 17–24.
- [4] Boit. *United States Patent*, **2019**, *12*
- [5] Sharma, V.; Tsai, M. L., Chen; C. W., Sun; P. P., Patel; A. K., Singhanian; R. R., Nargotra; P., & Dong, C. Di. *Bioresource Technology*, **2022**, *360*.
- [6] Zhou, S.; Zhang, M.; Zhu, L.; Zhao, X.; Chen, J.; Chen, W., & Chang, C. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, **2023**, *16*.
- [7] Roy, R.; Rahman, M. S., & Raynie, D. E. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, **2020**, *3*.
- [8] Wang, W., & Lee, D. J. *Bioresource Technology*, **2021**, *339*.
- [9] del Mar Contreras-Gómez, M.; Galán-Martín, Á.; Seixas, N.; da Costa Lopes, A. M.; Silvestre, A., & Castro, E. *Bioresource Technology*, **2023**, *369*.
- [10] Li, S.; Masoud, T. A.; Ydna M. Q. S; Florent, H.; Yanding, L.; Hoon, K.; Richard, M.; Clint, C.; John, R.; Jeremy, S. L. *Science Materials and Methods*, **2016**, *354*, 329-333.
- [11] Bodachivskyi, I.; Kuzhiumparambil, U., & Bradley, D. (2019). *ChemistryOpen*, **2019**, *8*, 1316–1324.
- [12] López Granados, M.; Moreno, J.; Alba-Rubio, A. C.; Iglesias, J.; Martín Alonso, D., & Mariscal, R. *Green Chemistry*, **2020**, *22*, 1859–1872.
- [13] Orozco-Saumell, A.; Mariscal, R.; Iglesias, J.; Maireles-Torres, P., & López Granados, M. *Sustainable Energy and Fuels*, **2022**, *6*, 5160–5176.
- [14] Aliotta, L.; Seggiani, M.; Lazzeri, A.; Gigante, V., & Cinelli, P. *Polymers*, **2022**, *14*.

- [15] Platnieks, O.; Gaidukovs, S.; Kumar Thakur, V.; Barkane, A., & Beluns, S. *European Polymer Journal*, **2021**, 161.
- [16] Barletta, M.; Aversa, C.; Ayyoob, M.; Gisario, A.; Hamad, K.; Mehrpouya, M., & Vahabi, H. *Progress in Polymer Science*, **2022**, 132.

Ringraziamenti

In primis grazie alla mia famiglia: zii, zie, cugini, cugine e nonna, grazie perché, anche silenziosamente, mi avete sempre supportata. Ma soprattutto grazie ai miei genitori. Grazie perché mi avete dato la possibilità di continuare a studiare, di trasferirmi a Padova e di vivere questa meravigliosa esperienza. Grazie papà per avermi insegnato che, anche di fronte alle difficoltà, bisogna rialzarsi e continuare a lottare a testa alta, sempre. Grazie mamma perché, anche se hai un modo strano di dimostrarmi amore, ci sei sempre stata anche da lontano.

Grazie a tutta la "Gang del disc". Grazie per avermi accolta e voluto bene fin dal primo momento. Grazie del sostegno dato in questo ultimo periodo e per la spensieratezza che mi date ogni giorno! Siete matti (io compresa) e vi voglio tanto bene!

Grazie a Valentina, Irene, Marta e a tutte le persone che ho conosciuto in questi 3 anni e che hanno contribuito a questa esperienza.

Grazie Michele, grazie per essere la persona gentile, dolce, premurosa e attenta che sei. Grazie per avermi dato la possibilità di entrare nella tua vita e di condividere questa esperienza con te; grazie per avermi supportata in tutto e per tutto, anche quando io non ci credevo e soprattutto per avermi sopportata nei miei momenti più no. Grazie per avermi insegnato che la vita non va sempre nel verso in cui vorremmo che andasse e che, se restiamo uniti, tutto è possibile!