

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**VALORIZZAZIONE DEGLI SCARTI DEL SETTORE
VITIVINICOLO: UN ESEMPIO DI BIO-RAFFINERIA**

Relatore: *Prof. Fernando Formaggio*

Jacopo Bulgarelli
n°matricola: 2009838

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. Intro	pag. 5
2. Processo di produzione del vino e i suoi scarti	pag. 7
2.1 Tralci di vite	pag. 8
2.2 Raspi d'uva	pag. 8
2.3 Vinacce (bucce d'uva e semi d'uva)	pag. 8
2.4 Feccia	pag. 9
3. I principali building blocks estraibili dagli scarti di filiera vitivinicola	pag. 13
3.1 Etanolo	pag. 14
3.2 Acido Lattico	pag. 19
3.3 Acido succinico	pag. 23
3.4 Poliidrossialcanoati	pag. 25
4. Conclusioni e prospettive	pag. 29
5. Bibliografia	pag. 31

GLOSSARIO

LCA: Lyfe Cicle Assessment

PM: Polveri Sottili

MM: Massa Molare

PE: Polietilene

PVC: Polivinilcloruro

PP: Polipropilene

PET: Polietilen Tereftalato

ROP: Ring Opening Polymerization

PLA: Acido Polilattico (nei diversi enantiomeri PLLA, PDLA, PDLLA ecc...)

PBS: Poli(butilene succinato)

PBSA: Poli(butilene succinato-co-adipato)

PHAs: Poliidrossialcanoati

PHB: Poliidrossibutirrato

Abstract

La dilagante crisi ambientale è una tematica affrontabile su più livelli. L'abbandono delle consuete fonti fossili è auspicabile, oltre che per l'esaurirsi di quest'ultime, per l'enorme impatto inquinante delle fonti non rinnovabili. D'altra parte, il settore petrolchimico fornisce all'umanità molti beni di prima necessità: dalle plastiche ai combustibili. Negli ultimi anni la ricerca è volta a trovare soluzioni più *green* e sostenibili, analizzate secondo il modello LCA (*Lyfe Cicle Assessment*). Questo elaborato è finalizzato a fornire un esempio di bio-raffineria, su falsariga di quella petrolchimica, che valorizza gli scarti di uno dei settori produttivi più floridi e di pregio dell'economia italiana: il vitivinicolo. In particolar modo si prenderanno in considerazione i diversi *building blocks* estraibili dagli scarti di filiera che daranno luogo, una volta trattati chimicamente, a polimeri biodegradabili e compostabili in piena ottica di economia circolare.

1. Introduzione

L'abbandono delle fonti non rinnovabili è un obiettivo da raggiungere nel medio-breve periodo per svariati motivi. Gli scienziati hanno valutato l'esaurirsi di petrolio e gas naturale nei prossimi 50 anni. Inoltre, l'aumento dei prezzi di queste risorse le rendono poco appetibili nei confronti degli investitori. Si calcola che intorno al 5–7% di un barile di greggio sia destinato alla produzione di monomeri per l'industria dei polimeri. Purtroppo, l'uso di polimeri derivanti da fonti fossili acuisce le problematiche di inquinamento marino e microplastiche, oltre al processo produttivo che risulta estremamente impattante da un punto di vista di *carbon footprint*. L'analisi LCA di polimeri come polietilene e polipropilene testimonia una bassa percentuale di riciclo e riutilizzo di plastiche provenienti dal petrolio. Altre soluzioni vanno esaminate nel campo dei biopolimeri (polimeri derivanti da fonti rinnovabili e talvolta biodegradabili). Nel 2018 solamente 2.1 Mt di plastica prodotta era di origine bio, pari a malapena ad un 0.6% dei polimeri totali. Infatti, il consumatore finale è ancora orientato all'acquisto di plastiche tradizionali rispetto a quelle bio poiché hanno un costo inferiore. Questo è dovuto al fatto che le bioplastiche sono ottenute da *first generation feedstock*, ovvero colture interamente finalizzate alla produzione di biopolimeri che aumentano enormemente il prezzo del bene finale. La scelta di dedicare intere colture alimentari per la sintesi di bioplastica non è intelligente nemmeno da un punto di vista sociale, in quanto si sottraggono alimenti alle popolazioni più povere. Se fosse possibile ottenere i *building blocks* per l'industria polimerica da *second generation feedstock*, ovvero da materiali di scarto, si riuscirebbe ad abbassare il prezzo dei biopolimeri e renderli più economicamente appetibili. Uno dei settori produttivi italiani più prospero sia da un punto di vista quantitativo che da un punto di vista qualitativo è quello vitivinicolo. L'uva è il quarto frutto più coltivato al mondo e l'Italia ne è il secondo produttore mondiale, successiva solamente ad un colosso come la Cina (**Figura 1**). La produzione è finalizzata per un 57% ad uva da vino, 36% ad uva da tavolo e 7% ad uva passita. In effetti il vino è una delle sostanze alcoliche

più prodotte al mondo e il suo processo produttivo dà luogo a numerosi scarti di diversa natura e diversa composizione chimica. Attualmente gli scarti del settore non vengono valorizzati propriamente, la maggior parte vengono inceneriti liberando CO_2 e PM (polveri sottili). In modo minoritario vengono usati come compost per l'agricoltura, ma per il loro basso valore di pH, l'elevato contenuto di sostanze organiche come macronutrienti e polifenoli e il basso contenuto di micronutrienti e metalli possono far insorgere problematiche nel terreno agricolo come disidratazione ed erosione. Non si prestano nemmeno come mangime per animali d'allevamento per il loro basso valore nutrizionale dato da proteine poco fruibili poiché legate a polifenoli. Le *vinacce* invece, mediante distillazione, sono utili alla produzione di grappa e etanolo. In questo elaborato, partendo dagli scarti della filiera vitivinicola, si analizzerà l'ottenimento di monomeri (o loro precursori) quali l'*etanolo*, l'*acido lattico* e l'*acido succinico* volti alla produzione di biopolimeri dalla bassa *carbon footprint* e riciclabili.

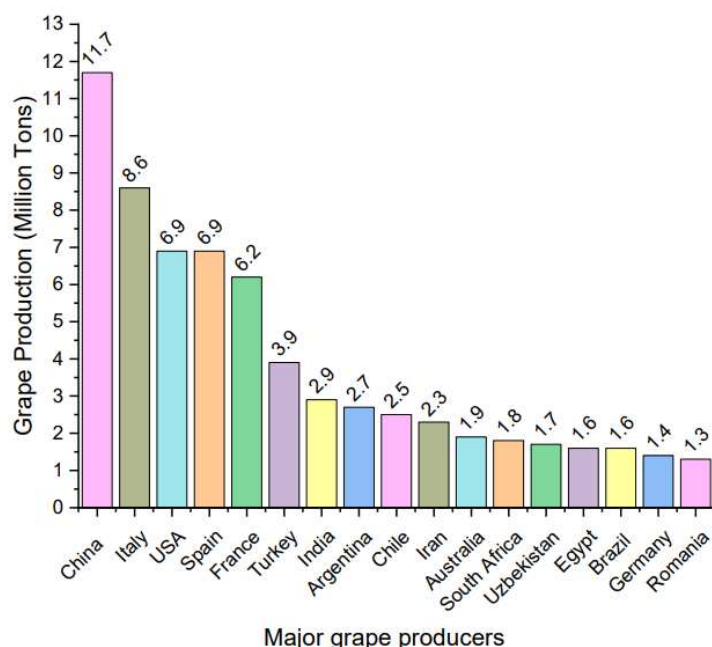


Figura 1: grafico che rappresenta i maggiori produttori mondiali di uva (aggiornata all'anno 2020)¹.

2. Processo di produzione del vino e i suoi scarti

Come già detto il vino è una delle bevande alcoliche più prodotte e consumate al mondo (nel 2021 sono stati prodotti 260 milioni di ettolitri di vino mondialmente). Il processo produttivo parte dalla raccolta del frutto dell'uva ad agosto/settembre, il cosiddetto periodo della vendemmia. La crescita delle piante è regolata tagliando eventuali *tralci di vite* (*vine shoots*), in modo da massimizzare la resa di grappoli d'uva per vitigno. Successivamente, nel momento della raccolta, i grappoli vengono selezionati e privati della parte legnosa dei *raspi* (*grape stalks*). Segue la pigiatura meccanica dell'uva per far uscire tutta la polpa e i succhi, producendo degli scarti chiamati *vinaccia* (*grape pomace*). La *vinaccia* è costituita da tutti quei residui solidi che si formano a seguito della pressatura

meccanica degli acini, ovvero le *bucce d'uva (grape peels)* e i *semi d'uva (grape seeds)*. Per quanto riguarda la fermentazione dei vini bianchi la *vinaccia* proveniente da quest'ultimi viene subito eliminata mentre la fermentazione dei vini rossi viene condotta in presenza di bucce e semi poiché sono in grado di dare il tipico colore al vino finito. Il processo di vinificazione garantisce il tipico colore rosso per la presenza di strutture organiche polifenoliche appartenenti alla famiglia dei flavonoidi, chiamate antociani. Dalla distillazione delle vinacce si ottiene la grappa e l'alcol etilico. La fermentazione alcolica viene condotta da lieviti *Saccharomyces Cerevisiae* che in condizioni anaerobiche trasformano il glucosio presente nel mosto d'uva in alcol etilico e CO_2 . La fermentazione è eseguita in appositi contenitori di acciaio inossidabile, cemento o legno e in condizioni di mescolamento continuo, in modo tale da garantire l'omogeneità del mosto e massimizzare il contatto con i lieviti. Conclusasi la fase fermentativa avviene la decantazione che permette di separare il vino dalla *feccia (wine lees)*, ovvero la parte semi-liquida di scarto della fermentazione alcolica.

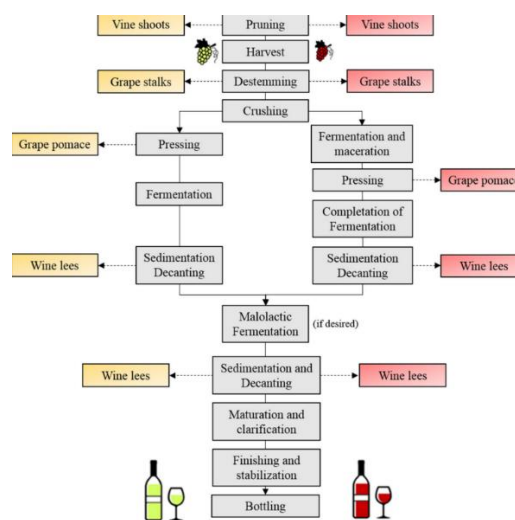


Figura 2: processo di produzione del vino con evidenziata la natura degli scarti e in che fase del processo si ottengono².

Quindi, riassumendo, i principali scarti della produzione del vino si suddividono in scarti solidi (*tralci di vite, raspi d'uva, vinaccia*) provenienti dalla raccolta dell'acino d'uva e scarti liquidi (*feccia*) provenienti dalla fase fermentativa.

2.1. *Tralci di vite*

I *tralci di vite* sono lo scarto di produzione del vino più abbondante, con 1.4-2 ton/anno prodotti. Sono parti della pianta tagliati al fine di gestire e regolare la crescita della vite. Sono sostanzialmente di natura lignocellulosica, composti soprattutto da cellulosa (34%), emicellulosa (19%) e lignina (27%), oltre che da costituenti minoritari come proteine e tannini (**Tabella 1**). Attualmente il loro destino è quello di essere inceneriti o sparsi nel terreno. Nell'ultimo periodo si stanno cercando alternative per il loro smaltimento, per esempio utilizzandoli come fonti di antiossidanti o come biomassa per la produzione di energia.

2.2. Raspi d'uva

I *raspi d'uva* rappresentano il 14% in peso degli scarti solidi totali nella produzione del vino. Anch'essi sono principalmente di natura lignocellulosica, con composizione pari a 17-26% di lignina, 20-30% di cellulosa, 15-20% di emicellulosa, 6-9% di cenere e un'elevata presenza di tannini (intorno al 16%) (**Tabella 1**). I tannini sono principalmente legati alla lignina e quindi l'estrazione di cellulosa pura dai raspi d'uva non è facile. I tannini rappresentano l'80% dei polifenoli presenti nei raspi d'uva; altri polifenoli particolarmente presenti sono la famiglia dei flavanoli. Data la composizione chimica molto simile ai *tralci di vite* il loro attuale destino e le loro eventuali applicazioni sono le medesime.

2.3. Vinacce (bucce d'uva e semi d'uva)

Le *vinacce* rappresentano il 60% in peso degli scarti solidi provenienti dalla produzione del vino. Solitamente sono costituite da bucce d'uva e semi d'uva in rapporto 1:1 in peso, ma questo valore è estremamente dipendente dalla tipologia di uva. Questo residuo è composto principalmente da un 30% di polisaccaridi, da un 20% di derivati dell'acido pectico, da un 15% di proantocianidine insolubili (tannini condensati), da lignina, da proteine e da altri polifenoli (**Tabella 1**). Come già detto le *vinacce* sono distillate per la produzione di grappa e alcol etilico. Anche le *vinacce esauste* (vinacce post distillazione) rappresentano uno scarto interessante. La ricerca è volta all'ottenimento di composti organici ad elevato interesse come polifenoli, pigmenti, acidi organici (maleico, succinico e tartarico). Per il loro elevato contenuto di carboidrati possono essere usati come substrato fermentativo per l'ottenimento di monomeri utili all'industria dei polimeri.

Le *bucce d'uva* sono principalmente costituite da fibre alimentari e polifenoli. Difatti i polifenoli sono la caratteristica principale di questo scarto e si suddividono in due tipologie: i polifenoli presenti all'interno e all'esterno della parete cellulare. I polifenoli di parete cellulare sono legati mediante interazione idrofobiche e legami a idrogeno alla cellulosa e all'emicellulosa quindi risultano difficilmente estraibili. D'altra parte, i polifenoli non di parete cellulare non sono legati e sono più accessibili.

I *semi d'uva* (o *vinaccioli*) hanno tipicamente un alto contenuto di fibre (48%), proteine (11.5%) e lipidi (13-15%) (**Tabella 1**). La tipicità dei semi è quella di contenere acidi grassi insaturi come l'acido oleico e linoleico. Anch'essi presentano un'elevata quantità di polifenoli. I semi generalmente vengono inceneriti oppure il proprio olio viene recuperato e usato come ingrediente dall'industria alimentare. Negli ultimi decenni i ricercatori stanno esplorando l'estrazione di composti antiossidanti per l'industria alimentare, farmaceutica e cosmetica.

2.4 Feccia

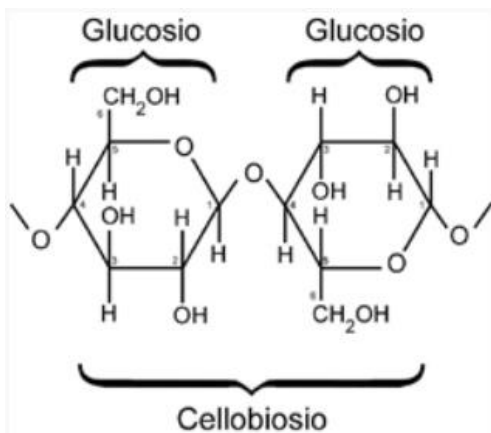
La *feccia* è lo scarto semi-liquido della produzione del vino, ottenuta nel fondo del contenitore utilizzato per la fermentazione alcolica a seguito di decantazione. Dopo aver eseguito ulteriori operazioni di separazione come la filtrazione e la centrifugazione è possibile separare ulteriormente

la *feccia* in *leggera* e *pesante*. In ogni caso è costituita da una parte solida di residui di organismi viventi come lieviti e batteri, carboidrati insolubili, composti polifenolici, lignina, proteine e sali organici come i tartrati. La parte liquida è principalmente composta da etanolo (4-6%) e acidi organici come il tartarico, lattico e acetico (**Tabella 1**). Generalmente dalla *feccia* è recuperato l'alcol etilico (previa distillazione) e l'acido tartarico. Anche da questo scarto è possibile estrarre importanti composti antiossidanti.

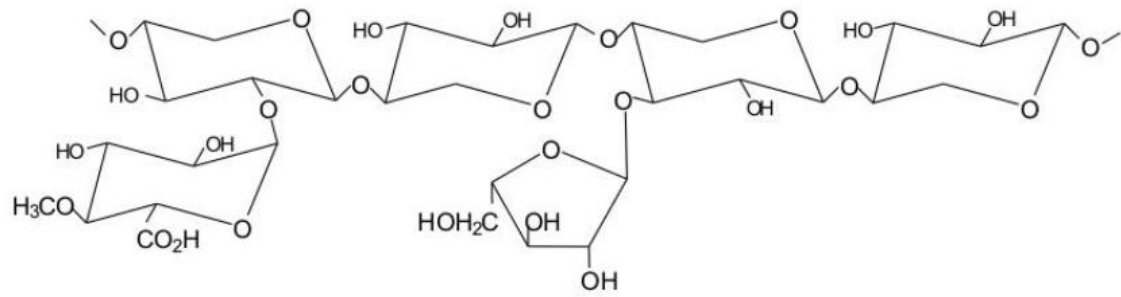
Tabella 1: composizione % degli scarti della produzione del vino² (sono presenti intervalli di valori perché le composizioni sono variabili in base alla tipologia d'uva).

Scarti	Composizione
<i>Tralci di vite</i>	<ul style="list-style-type: none"> • 34% cellulosa • 20-30% emicellulosa • 20-27% lignina • 1.25% tannini • 5% proteine • 3-4% ceneri
<i>Raspi d'uva</i>	<ul style="list-style-type: none"> • 20-30% cellulosa • 15-20% emicellulosa • 17-26% lignina • 6-16% tannini condensati (insolubili) • 6% proteine • 6-9% ceneri • 1-3% polifenoli solubili
<i>Vinacce</i>	<ul style="list-style-type: none"> • 10.5% cellulosa • 6.1% emicellulosa • 34-41% lignina • 10% proteine • 1-2% polifenoli solubili (valore fortemente dipendente se la vinaccia è fermentata o meno) • 8-9% ceneri • 15% tannini condensati (insolubili) • 20% sostanze pectiniche • 30% polisaccaridi
<i>Bucce d'uva</i>	<ul style="list-style-type: none"> • 5-12% proteine • 2-8% ceneri • 2-5% lipidi

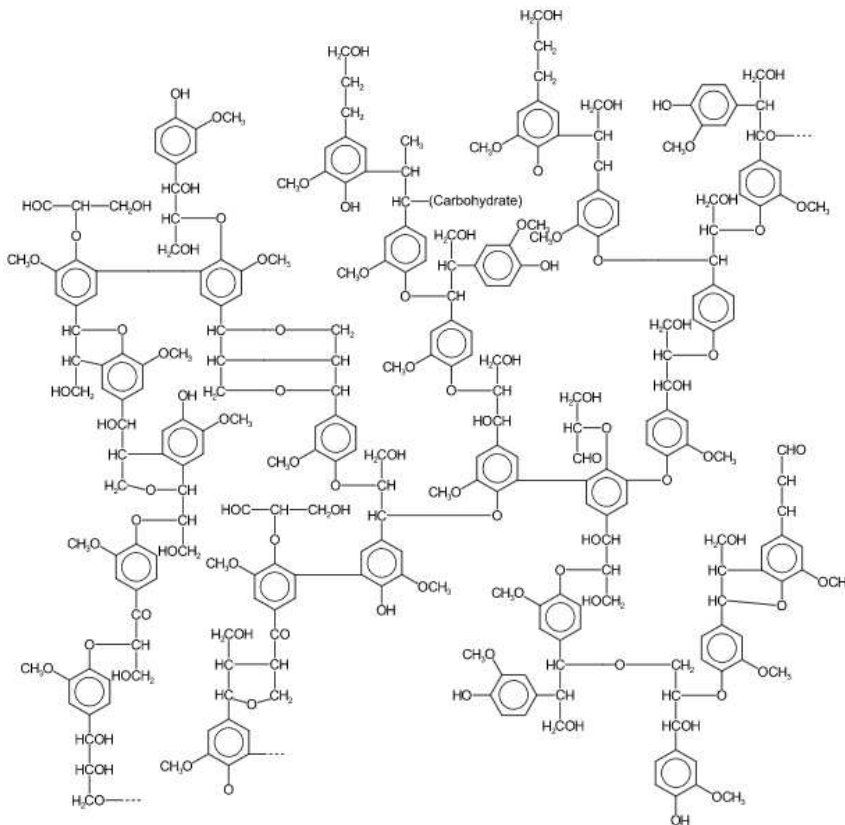
	<ul style="list-style-type: none"> • 1-2% polifenoli solubili (valore fortemente dipendente se la vinaccia è fermentata o meno) • 1-70% zuccheri solubili (valore fortemente dipendente se la vinaccia è fermentata o meno) • 60% fibre alimentari <ul style="list-style-type: none"> ○ 98.5% fibre alimentari insolubili ○ 1.5% fibre alimentari solubili • 4-6% sostanze pectiniche
<i>Semi d'uva</i>	<ul style="list-style-type: none"> • 48% fibre alimentari • 11.5% proteine • 13-15% lipidi (oli e acidi grassi) • 5-8% composti polifenolici • 60-70% carboidrati
<i>Feccia</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Fase solida: <ul style="list-style-type: none"> ○ Lieviti e batteri ○ Cellulosa, emicellulosa e lignina ○ Proteine ○ Sali organici (tartrati) ○ Sostanze pectiniche (2-6%) ○ Pigmenti (1.2%) • Fase liquida: <ul style="list-style-type: none"> ○ Etanolo (4-6%) ○ Acidi organici (tartarico, lattico e acetico)



a) Cellulosa



b) Emicellulosa



c) Lignina

Figura 3: i principali componenti degli scarti lignocellulosici: a) cellulosa; b) emicellulosa; c) lignina. La cellulosa è un polimero naturale formato da monomeri di glucosio legati tra loro da legami β 1-4 glicosidici. È un polimero lungo, lineare, cristallino e idrofobo. L'emicellulosa invece è sempre un polimero naturale ma i suoi monomeri possono essere zuccheri pentosi (come arabinosio e xilosio) ed esosi (come mannosio e galattosio) sempre legati tra di loro da legami β 1-4 glicosidici. È un polimero corto, ramificato e amorfo. La lignina è anch'essa un polimero naturale formata da un'unità fenilpropaniche (di natura acida o alcolica come alcol p-cumarilico, l'alcol coniferilico e l'alcol sinapilico) legate in modo casuale. Il polimero risulta complessivamente pesante ($MM > 10000 \text{ uma}$), strutturalmente amorfo, tridimensionale e idrofobo. Cellulosa e emicellulosa costituiscono le fibre del materiale ligneo mentre la lignina è l'interfibra che le tiene unite.

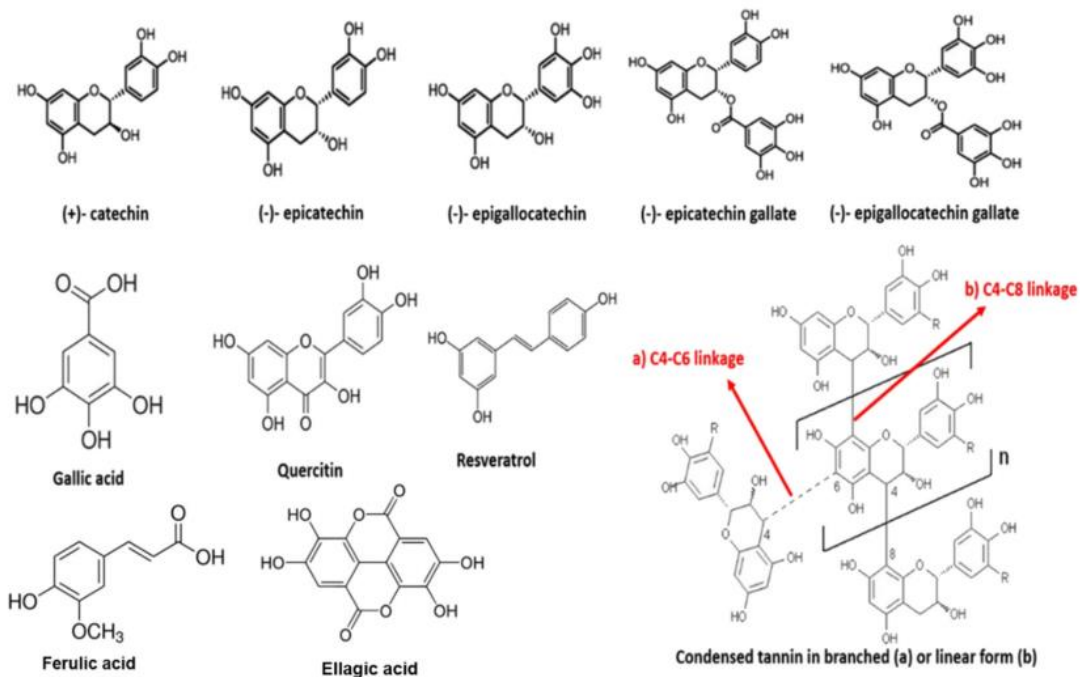


Figura 4: immagine dei principali composti polifenolici estraibili dagli scarti della produzione del vino³. Negli ultimi anni i ricercatori stanno esplorando diverse applicazioni nell'industria alimentare, farmaceutica e cosmetica dei polifenoli come agenti antiossidanti, antinfiammatori, anticancerogeni e antibiotici⁴. Questi effetti possono essere spiegati dalla struttura chimica dei polifenoli che, essendo aromatici e particolarmente abbondanti di elettroni, riescono a contenere lo stress ossidativo causato dai radicali liberi e altre composti chimici reattivi⁵.

3. I principali *building blocks* estraibili dagli scarti di filiera vitivinicola

Per l'ottenimento di biopolimeri dagli scarti di settore si possono percorrere principalmente tre possibilità:

- l'estrazione diretta di biopolimeri dai materiali di scarto;
- l'estrazione di monomeri dai materiali di scarto, che successivamente saranno trattati chimicamente per dare luogo a biopolimeri;
- la digestione dei materiali di scarto da parte di microrganismi per la produzione di biopolimeri.

Le ultime due alternative citate usano come composti di partenza amido, zucchero, olio e materiali lignocellulosici. Il primo passaggio è quello di scindere le macromolecole organiche più complesse al fine di ottenere gli zuccheri costituenti. Gli zuccheri non hanno bisogno di trattamenti preliminari di partenza e possono essere usati direttamente come substrato di lavoro. L'amido invece, che è costituito da due polimeri quali l'amilosio (macromolecola lunga e lineare formata da subunità di glucosio legate da legami α 1-4 glicosidici) e l'amilopectina (macromolecola corta e ramificata formata da subunità di glucosio legate da legami α 1-4 e α 1-6 glicosidici), necessita di un

pretrattamento con l'enzima α -amilasi per scindere le catene. Anche i materiali lignocellulosici hanno bisogno di pretrattamenti: in un primo momento vanno rotti i legami che sussistono tra cellulosa, emicellulosa e lignina e successivamente va condotta un'idrolisi che può essere acida, basica o enzimatica. Gli zuccheri ottenuti dagli scarti vitivincicoli mediante reazioni di ossidazione, disidratazione, idrolisi, idrogenazione o l'uso di catalizzatori o processi fermentativi permettono di ottenere degli importanti precursori per l'industria dei polimeri quali l'*etanolo*, l'*acido lattico* e l'*acido succinico*.

3.1. Etanolo

Come già detto, dopo la fermentazione alcolica, la *feccia* contiene ancora un'elevata percentuale di etanolo (4-6% in peso) che può essere recuperato distillando il substrato. L'*etanolo* può essere prodotto da fermentazione alcolica da substrati lignocellulosici, i quali in precedenza hanno subito pretrattamenti di defenolizzazione, delignificazione e idrolisi (i polifenoli avendo azione antibatterica possono fungere da inibitori di fermentazione). L'*etanolo* si presta ad essere un eccezionale *building block* per l'industria dei polimeri.

- Ad esempio, dall'etanolo è possibile ottenere l'etilene per disidratazione catalitica e produrre quindi bio-polietilene (PE) (**Figura 5**). Il PE è uno dei polimeri più largamente diffusi al mondo e, anche se non è biodegradabile, in questo tipo di processo la sua produzione sarebbe da fonti rinnovabili e sostenibile.

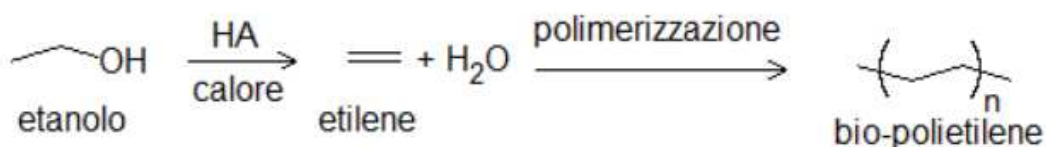


Figura 5: reazione di produzione di bio-polietilene PE (con HA acido forte)².

- L'etilene precedentemente ottenuto può reagire con cloro gassoso per formare 1,2-dicloroetano. A seguito di mono-deidrociorurazione da quest'ultimo è possibile dar luogo al vinilcloruro, monomero costituente del polivinilcloruro PVC (**Figura 6**). Il PVC è un altro polimero largamente diffuso che, pur non essendo di per sé biodegradabile, in questo processo è originato da scarti rinnovabili e *green*.

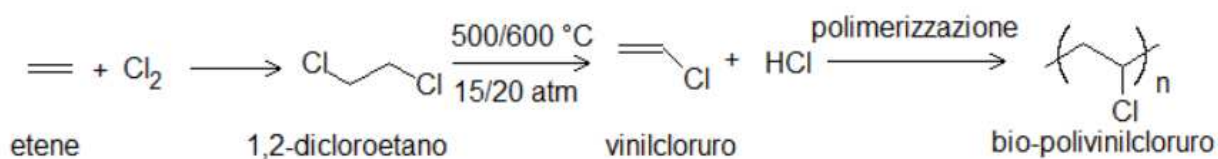


Figura 6: sintesi del bio-polivinilcloruro PVC².

- L'etilene può anche reagire con acido acetico (sempre ottenuto dall'etanolo come precursore tramite ossidazione) e ossigeno per dare vinil acetato, monomero per la sintesi di polivinilacetato e/o polivinilalcol (previa idrolisi del vinil acetato) (figura 7).

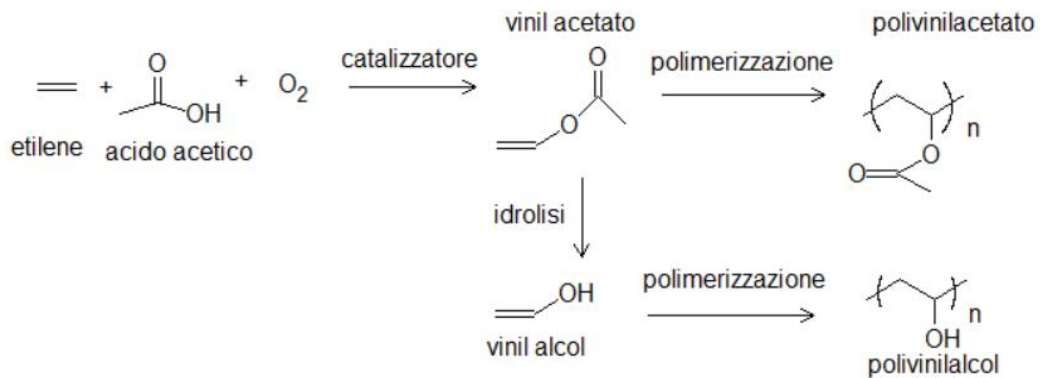
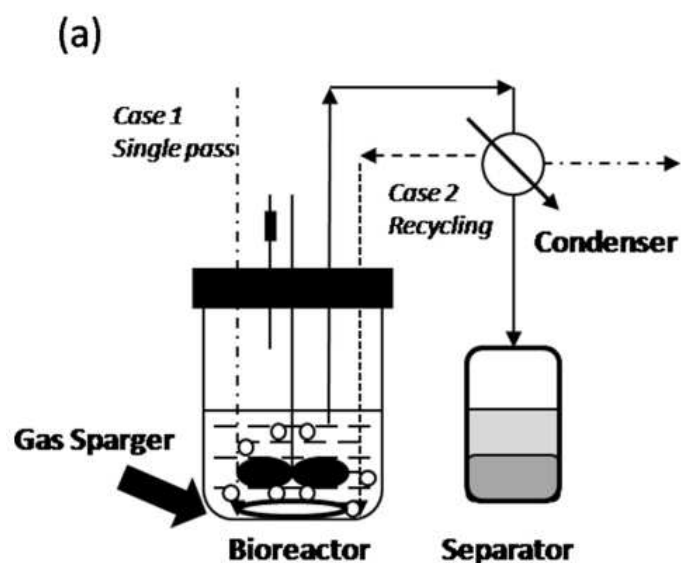


Figura 7: vie sintetiche per la sintesi di polivinilacetato e polivinilalcol².

- Gli zuccheri fermentescibili si prestano anche ad un altro tipo di fermentazione, detta *ABE fermentation*. Questo tipo di fermentazione, sfruttata per la prima volta durante la 1^a Guerra Mondiale, produce una miscela acetone : n-butanolo : etanolo (in rapporto volumetrico rispettivamente 3 : 6 : 1) utilizzando batteri anaerobi obbligatori *Clostridium acetobutylicum*. Questo microrganismo, a differenza dei lieviti responsabili della fermentazione alcolica, è in grado di digerire siero del latte, amido, cellulosa e alcuni tipi di lignina, quindi ben si sposa con la materia di scarto vitivinicola. Una delle principali problematiche di questa via fermentativa è la separazione della miscela acetone : n-butanolo : etanolo su scala industriale. Le soluzioni percorribili sono lo strippaggio dei solventi con gas e la distillazione in serie (**Figura 8**).



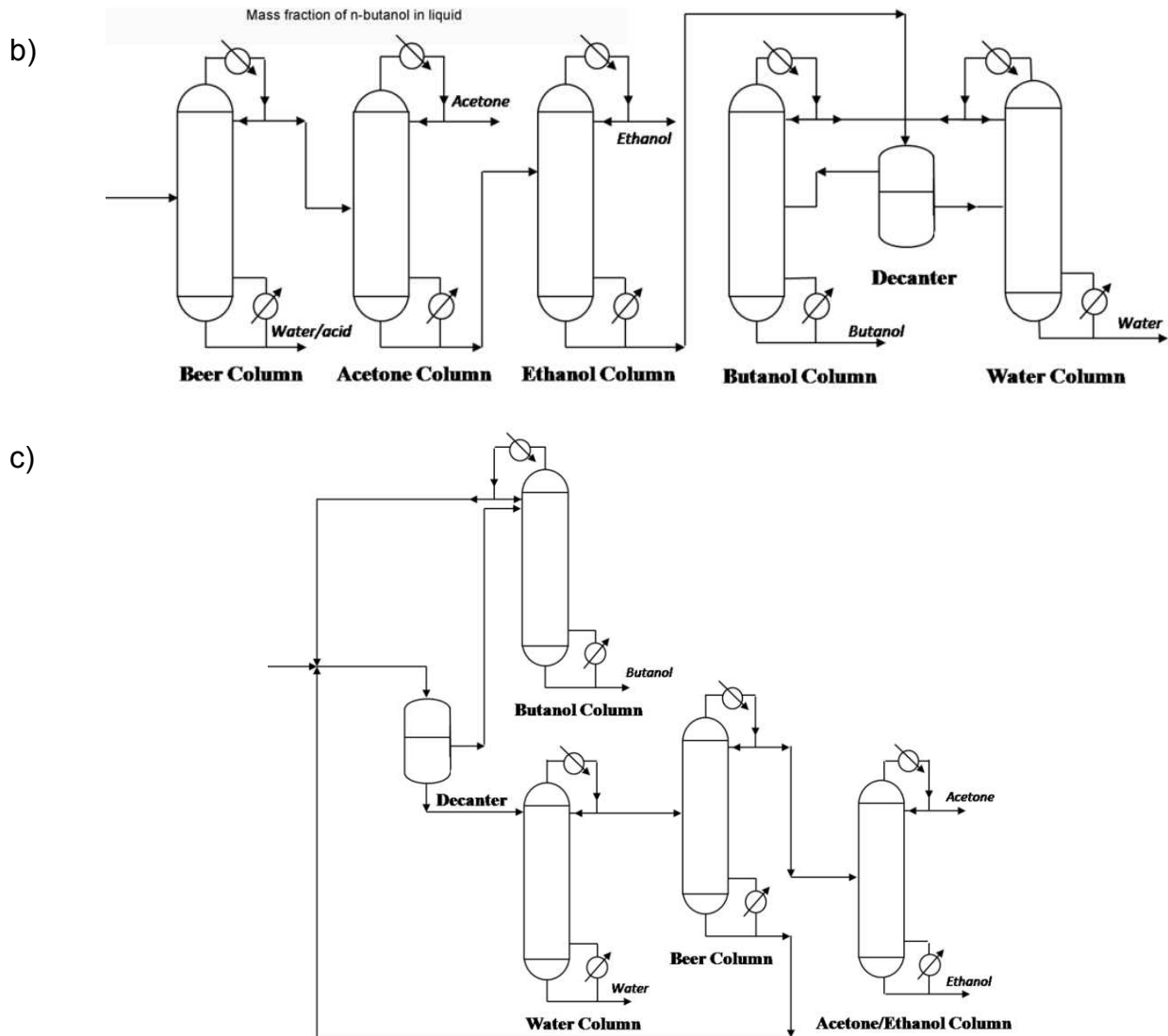


Figura 8: principali operazioni unitarie per la separazione della miscela acetone : n-butano : acqua su scala industriale, in a) gas stripping, b) distillazione in serie a temperature crescenti e c) distillazione in serie a temperature decrescenti. Nel gas stripping si sfruttano gas come H_2 , CO_2 e N_2 , in pieno accordo con le condizioni assolutamente anaerobiche della fermentazione ABE, per separare in una prima fase i solventi dal brodo di coltura. Successivamente i vapori di solvente presenti nel gas di stripping sono condensati e separati. Nello schema di impianto a) proposto sono ipotizzate 2 casistiche: nel *Case 1 Single Pass* il gas di stripping non è riciclato mentre nel *Case 2 Recycling* il gas è recuperato dopo il passaggio in condensatore per un altro ciclo di stripping. La distillazione in serie è la tecnica separativa con più risvolti industriali, nella quale si sfrutta la diversa temperatura di ebollizione dei solventi per la loro separazione, ma bisogna attenzionare la formazione di azeotropo tra n-butano e acqua al 55% in peso di n-butano. Come visibile nei due schemi di impianto b) e c), con rispettivamente b) distillazione a temperature crescenti mentre c) a temperature decrescenti, per ovviare al problema dell'azeotropo si sfrutta la bassissima miscibilità del n-butano con l'acqua inserendo un *decanter* tra la colonna di distillazione del butano e la colonna di distillazione dell'acqua. Anche la miscela etanolo : acqua forma un azeotropo ma in questo caso di distillazione seriale multicomponente vista la % di formazione dell'azeotropo al 96% in peso di etanolo si considera quest'ultimo componente come se venisse separato in purezza⁴.

I prodotti provenienti dall'ABE fermentation possono essere sfruttati come *building blocks* per l'industria dei polimeri.

- Ad esempio, l'acetone ottenuto dalla fermentazione ABE può essere ridotto in 2-propanolo che a sua volta può essere disidratato per la formazione di propene, monomero costituente del polipropilene (PP) (**Figura 9**). Infatti, il PP, insieme al PE, è una delle plastiche più diffuse mondialmente. Attualmente il suo processo di produzione parte da fonti non rinnovabili e usa i catalizzatori regioselettivi Ziegler-Natta. Con questo esempio di processo si ha un'alternativa per la sintesi di bio-polipropilene (bio-PP) più *green* e sostenibile.

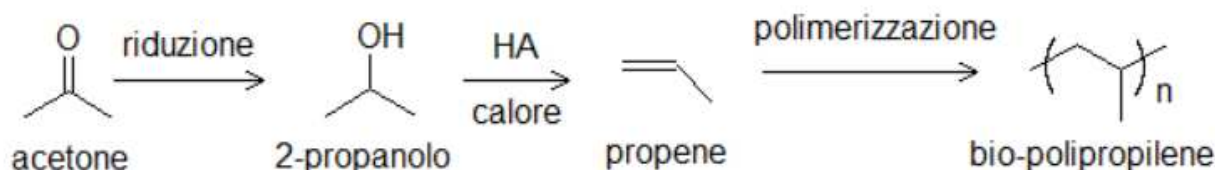


Figura 9: sintesi di bio-polipropilene PP (con HA acido forte)².

- La maggior parte del butanolo prodotto dall'ABE fermentation è n-butano, ma è presente in modo minoritario anche l'isomero isobutanolo che può rappresentare un *building block* per la produzione di poliesteri. Ad esempio, il polietilene tereftalato (PET), plastica con la quale vengono prodotte le bottiglie per l'acqua e derivante dal petrolio, può essere sintetizzata partendo da scarti della filiera vitivinicola. La reazione di polimerizzazione del PET richiede come monomeri l'acido tereftalico e l'etilen glicole.
 - L'acido tereftalico può essere ottenuto dall'isobutanolo proveniente dalla fermentazione ABE tramite deidratazione catalitica per generare isobutilene che a sua volta può dimerizzare e ciclizzare per dare p-xilene. Successivamente il p-xilene può essere ossidato ad acido tereftalico (figura 10).

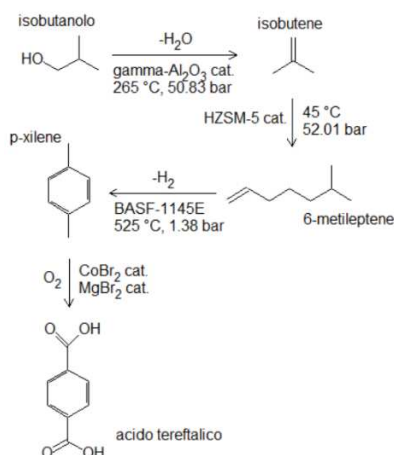


Figura 10: sintesi dell'acido tereftalico a partire dall'isobutanolo (con HZSM-5 catalizzatore zeolitico, BASF-1145E ossido misti di cromo dopati con allumina)⁵.

- L'etilen glicole può essere sempre ottenuto da sottoprodotti di filiera, in particolar modo si può partire dall'etilene ottenuto come in **Figura 5** e condurre un'ossidazione non a completamento per ottenere ossido di etilene (**Figura 11**). L'ossido di etilene, reagendo con acqua in ambiente acido, dà l'etilen glicole.



Figura 11: sintesi dell'etilen glicole da etilene².

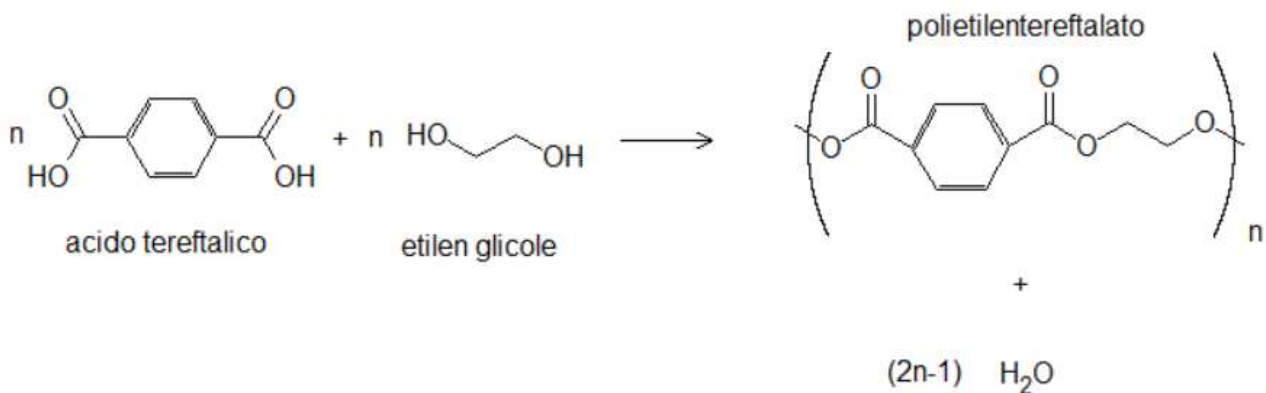


Figura 12: reazione di policondensazione per la sintesi di polietilentereftalato (PET) a partire da acido tereftalico ed etilen glicole.

In questo paragrafo sull'*Etanolo* si è visto come molte plastiche largamente in uso e di attuale provenienza da fonti fossili si possono produrre a partire dagli scarti di filiera vitivinicola, attuando un esempio di bio-raffineria su modello di quella tradizionale petrolchimica.

3.2. Acido lattico

L'*acido lattico* è uno dei biopolimeri più sintetizzato al mondo (218 kton nel 2018). Si tratta di un poliesteri lineare alifatico ottenibile dalla reazione di polimerizzazione ad apertura di anello (ROP, *ring opening polymerization*) del lattide, il lattone ciclico del di-estere che deriva dall'*acido lattico* (**Figura 13**). La molecola dell'acido lattico presenta un centro chirale, quindi può manifestarsi sotto forma dei due enantiomeri L- e D- *acido lattico*. Nel momento in cui il dimero forma il lattide sono possibili più combinazioni dei diversi enantiomeri: il D-lattide (formato da due molecole di D-*acido lattico*), l'L-lattide (formato da due molecole di L-*acido lattico*), il meso-lattide (formato da una molecola di *acido lattico* L- e una di D-) e la miscela racemica (formata da una miscela equimolare di enantiomeri L- e D- *acido lattico*).

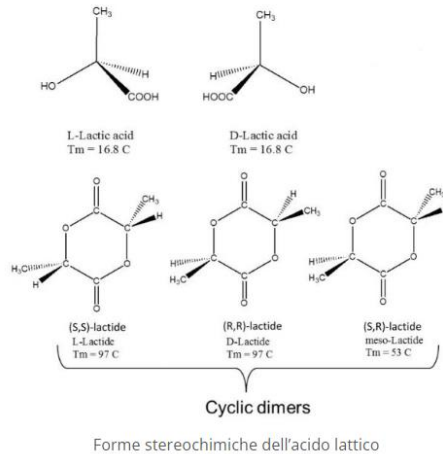


Figura 13: i due enantiomeri dell'*acido lattico* L- e D- e il lattone che formano gli analoghi dimeri: L-lattide, D-lattide e meso-lattide.

Nel momento in cui avviene la polimerizzazione con meccanismo ROP è difficile avere il controllo stereochimico del polimero che propaga. Infatti, si possono avere diversi polimeri per esempio il PLLA, il PDLA e il PDLLA tutti con diverse caratteristiche termo-meccaniche. Il PLLA, il polimero isotattico dell'*acido lattico*, è quello con più applicazioni industriali (usato per sostituire il PET e il polistirene nella produzione di contenitori rigidi, film flessibili, coppette di plastica, bottiglie, punti di sutura riassorbibili ecc...) dovute alle sue caratteristiche termo-meccaniche di pregio (temperatura di fusione pari a 165-185 °C e temperatura di transizione vetrosa pari a 55-65 °C). Dato che il PLLA è quello che si vuole ottenere privilegiatamente, la via fermentativa è preferita alla sintesi chimica. Infatti, i batteri della famiglia *Lactobacillus* lavorano principalmente con l'enantiomero L-, soprattutto se la fermentazione viene condotta in condizioni omofermentative. I materiali di scarto del settore vitivinicolo (soprattutto materiale lignocellulosico) vengono trattati in un processo a 2 stadi: nel 1° stadio si digeriscono gli scarti eseguendo reazioni di idrolisi (che possono essere acide o basiche) con il fine di rompere le macromolecole più pesanti e ottenere i monosaccaridi fermentescibili; nel 2° stadio si fa avvenire la vera propria fermentazione lattica. Dai dati sperimentali su scala laboratoriale i due metodi digestivi (pretrattamento acido che consiste in idrolisi con 1.72% $\frac{w}{w}$ di H_2SO_4 a 134 °C per 17 minuti mentre pretrattamento alcalino che consiste in idrolisi con 1.16% $\frac{w}{w}$ di $NaOH$ a 125 °C per 110 minuti) sono equivalenti in termini di monosaccaridi rilasciati da materiale lignocellulosico come i *tralci di vite* (range tra 38-43 $\frac{g}{L}$ di monosaccaridi rilasciati), ma differiscono sulla tipologia di monosaccaridi. Infatti, il trattamento alcalino libera principalmente glucosio mentre il trattamento acido soprattutto xilosio e arabinosio (pentosi). Una possibile spiegazione è che l'acido solforico digerisca meglio l'emicellulosa mentre l'idrossido di sodio digerisca meglio la cellulosa, liberando i rispettivi monosaccaridi e costituenti. Prima della vera e propria fermentazione il digestato va lavato accuratamente per rimuovere eventuali residui acidi o basici, inibitori di fermentazione. Per la fase fermentativa è stato valutato l'utilizzo di *feccia* come fonte di azoto organico e inorganico, di

carbonio e di micronutrienti in sostituzione delle fonti normalmente in commercio, dall'elevato costo. Come già detto, la *feccia* ha un elevato contenuto in lieviti morti e, previo allontanamento di alcol etilico e acido tartarico (inibitori di fermentazione), possono aiutare la crescita cellulare dei batteri responsabili della fermentazione lattica⁶.

Tabella 2: descrizione dei principali ceppi batteri coinvolti nella fermentazione lattica, tipo di fermentazione eseguita e serie di *acido lattico* sintetizzata.

Ceppo batterico	Tipo di fermentazione	Serie acido lattico
<i>Streptococcus Thermophilus</i>	Omolattica	L(+)
<i>Pediococcus</i>	Omolattica	DL o L(+)
<i>Lactobacillus Bulgaricus</i>	Omolattica	L(+)
<i>Lactobacillus Thermobacterium</i>	Omolattica	D(-), DL o L(+)
<i>Lactobacillus Betabacterium</i>	Eterolattica facoltativa	D(-), DL o L(+)
<i>Lactobacillus Streptobacterium</i>	Eterolattica	DL
<i>Leuconostoc</i>	Eterolattica	D(-)
<i>Bifidobacterium</i>	Eterolattica	L(+)

Nonostante sia preferita la via fermentativa, è possibile effettuare chimicamente la polimerizzazione dell'*acido lattico* per ottenere PLLA ad elevato interesse industriale. Date le molteplici applicazioni dell'*acido lattico* in campo biomedico, il catalizzatore metallico utilizzato non deve essere tossico per l'uomo. La sintesi sfrutta catalizzatori che sono complessi di potassio (acetofenone ossimato di potassio). La preparazione del catalizzatore prevede una sintesi in 2 stadi: nel 1° stadio si fanno reagire *in situ* i composti venduti commercialmente del legante acetofenone ossima e del precursore di potassio $KN(SiMe_3)_2$; nel 2° stadio l'intermedio appena formatosi viene fatto reagire con un etere a corona a 18 carboni e 6 ossigeni.

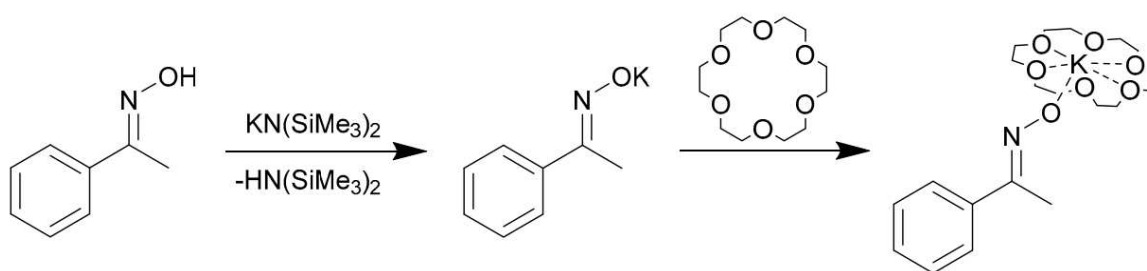


Figura 14: sintesi del catalizzatore acetofenone ossimato di potassio, svolta *in situ*⁷.

La polimerizzazione regioselettiva dell'*acido lattico*, catalizzata dal complesso di potassio acetofenone ossimato, avviene mediante meccanismo di polimerizzazione anionica ad apertura ad anello. Il legante coordinato al potassio strappa un idrogeno dal lattide, formando una carica negativa che risuonerà con il gruppo carbonilico vicinale. L'ossigeno carico negativamente attacca nucleofilamente il carbonio carbonilico di un altro lattide, causando l'apertura dell'anello e la

propagazione della catena conservando la carica negativa centrata sull'ossigeno terminale (neutralizzata da uno ione K^+) (**Figura 15**).

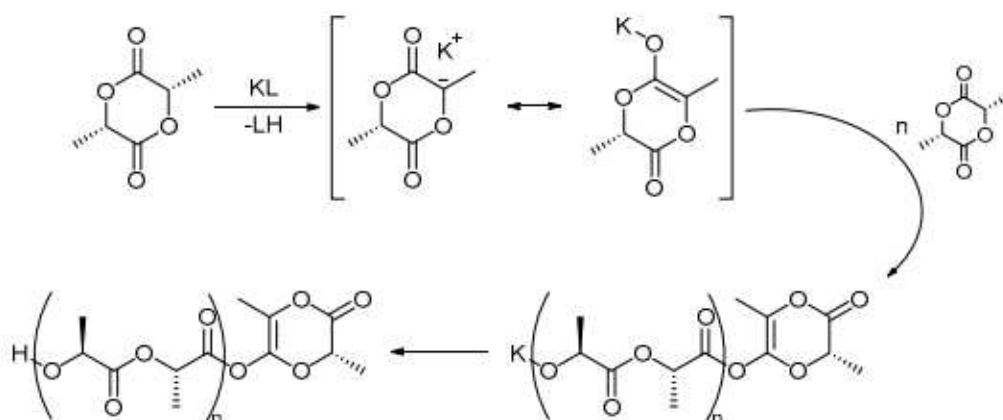


Figura 15: meccanismo di reazione della ROP dell'*L-acido lattico*, catalizzata da complesso di potassio acetofenone ossimato di potassio, per la sintesi di PLLA⁷.

È possibile effettuare un altro tipo di sintesi per la produzione di PLLA, che oltre la presenza di un catalizzatore complesso metallico sfrutta un iniziatore *BnOH* alcol benzilico, in rapporto complesso metallico : monomero : *BnOH* 1 : 1 : 1. Il complesso metallico si coordina ad un doppietto di un ossigeno carbonilico del lattide mentre l'ossigeno alcolico dell'alcol benzilico compie un attacco nucleofilo nei confronti dello stesso carbonio carbonilico. Questa doppia interazione, da parte di catalizzatore complesso metallico e iniziatore alcol benzilico, apre il lattide e attiva un primo monomero (**Figura 16**). La catena propaga con analogo meccanismo anionico, con la carica negativa neutralizzata dal complesso metallico. I due meccanismi proposti differiscono solamente nella fase di iniziazione, che ovviamente nel secondo caso risulta più veloce.

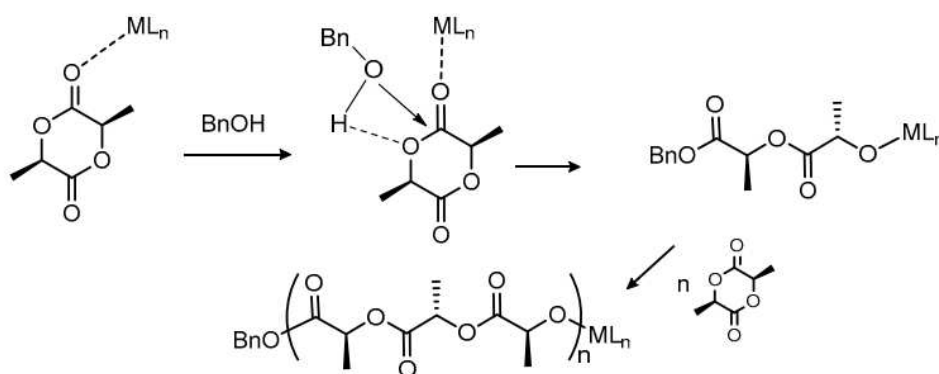


Figura 16: meccanismo di reazione della ROP dell'*L-acido lattico*, catalizzata da complesso metallico, iniziatore *BnOH* alcol benzilico e monomero in rapporto 1 : 1 : 1 per la sintesi di PLLA⁷.

In questo paragrafo si sono viste due vie sintetiche per la sintesi del monomero *L-acido lattico* per la produzione di PLLA dagli scarti lignocellulosici della filiera vitivinicola, oltre che la via fermentativa

da parte dei batteri della famiglia *Lactobacillus*. Il polimero ha una produzione totalmente circolare, sostenibile e *green*, a partire dai materiali di scarto usati come substrato per la sintesi di bioplastiche biodegradabili e compostabili.

3.3 Acido succinico

L'*acido succinico* è un acido dicarbossilico a quattro atomi di carbonio, importante *bulk chemical* per l'industria alimentare, farmaceutica, chimica. Può essere sfruttato come valida alternativa all'anidride maleica per la sintesi di importanti monomeri per l'industria polimerica come il tetraidrofurano, 1,4-butandiolo (già visto per la sintesi di PET) e polimeri biodegradabili come poli(butilene succinato) PBS e poli(butilene succinato-co-adipato) PBSA. Attualmente l'acido succinico è prodotto a partire da fonti petrolchimiche, ad esempio mediante l'ossidazione catalizzata del butano ad anidride maleica, successivamente idratata ad acido maleico e in ultima idrogenata ad acido succinico (**Figura 17**).

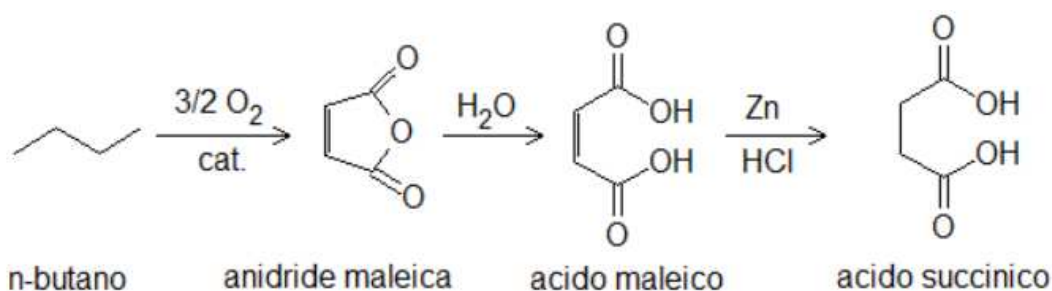


Figura 17: attuale sintesi dell'*acido succinico* a partire dal n-butano. Il n-butano proviene da fonti petrolchimiche e pertanto questo processo non è sostenibile e *green*.

Come per l'*acido lattico* è possibile ottenere *acido succinico* dagli scarti della filiera vitivinicola mediante vie fermentative e vie chimiche. La problematica della via fermentativa, come al solito, è rappresentata dalla separazione dal brodo di fermentazione del prodotto di interesse. Per la separazione sono state ingegnerizzate due membrane in serie, la prima che esegue una microfiltrazione e la seconda che esegue una nanofiltrazione, seguite da operazioni di cristallizzazione per la produzione di *acido succinico* estremamente puro. In questo caso, al contrario dell'*acido lattico*, la via chimica catalizzata è preferita⁸. Nel corso dell'ultimo decennio sono stati proposte due vie catalitiche principali per la produzione di *acido succinico* a partire dall'acido tartarico, uno degli acidi più organici presenti nell'uva e nel vino e particolarmente abbondante nella *feccia* dalla quale viene recuperato. Nel 2016 è stato proposto un processo in due step basato sul perrenato di ammonio NH_4ReO_4 in 3-pentanololo come catalizzatore per la reazione di deossiosidazione (DODH), per rimuovere due gruppi ossidrilici vicinali, e *Pt/C* catalizzatore per la successiva idrogenazione del doppio legame (**Figura 18**).

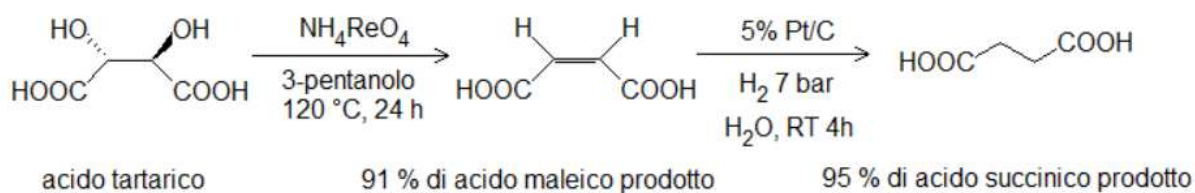
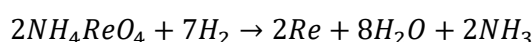


Figura 18: sintesi dell'acido succinico a partire dall'acido tartarico recuperato dagli scarti della produzione del vino, sfruttando come sistema catalitico NH_4ReO_4 in 3-pentanol per la prima reazione di deossiosidazione e Pt/C per la fase successiva di idrogenazione⁹.

Il catalizzatore perrenato di ammonio va attenzionato poiché riscaldandolo in presenza di idrogeno libera polvere di renio elementare:



In ogni caso, il riscaldamento deve essere cauto perché a 250 °C il perrenato di ammonio libera Re_2O_7 volatile mentre a 500 °C la sostanza si decompone in diossido di renio ReO_2 e ancora poco si sa del renio e dei suoi composti in termini di tossicità. Per questo motivo si è proposto un altro sistema catalitico a base di ossidi di molibdeno misti MoO_x supportati da carbone attivo e acido bromidrico in acido acetico, a condizioni di reazione di 170 °C, 37 bar di idrogeno per 24 ore. Il sistema catalitico garantisce una conversione ad acido succinico dell'86% ed inoltre consente di lavorare in fase liquida e risulta particolarmente resistente ad avvelenamenti e disattivazioni dei siti catalitici. Globalmente la reazione risulta quella rappresentata in **Figura 19** ma il meccanismo di reazione proposto coinvolge diversi intermedi di reazione e reazioni parallele.

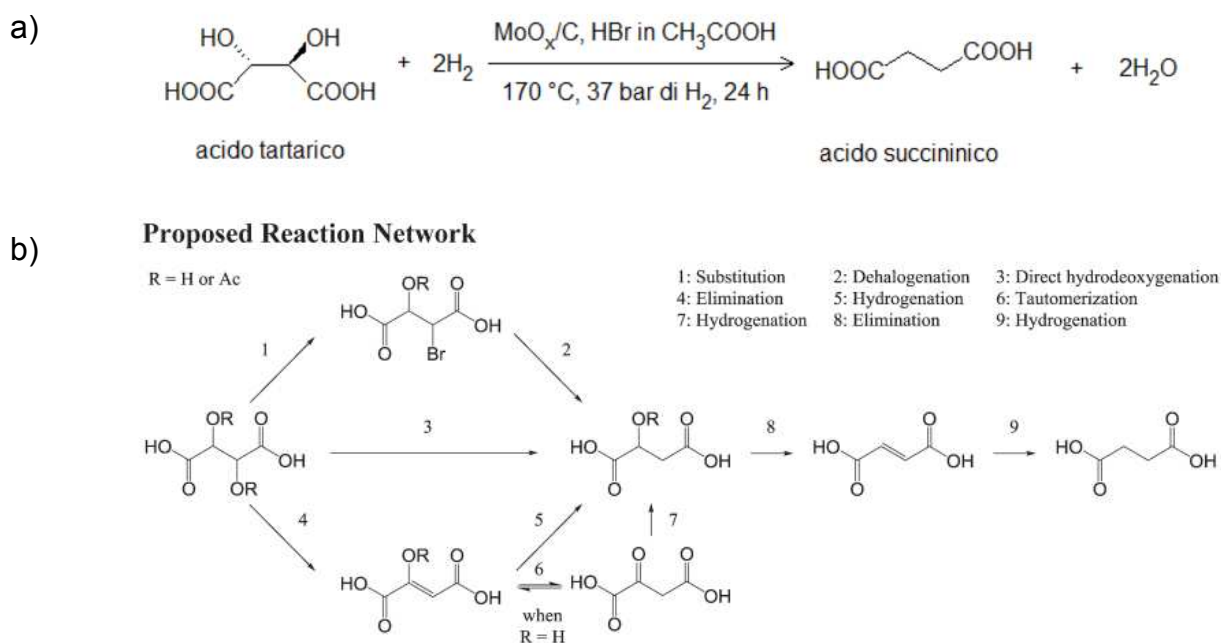
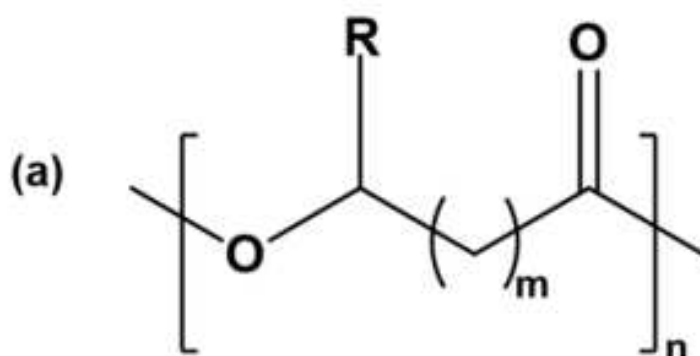


Figura 19: a) reazione globale di conversione acido tartarico in *acido succinico*; b) meccanismo di reazione proposto per la reazione catalitica, si noti la presenza di reazioni parallele e diversi intermedi¹⁰.

3.4 Poliidrossialcanoati (PHAs)

I *poliidrossialcanoati* (PHAs) sono una famiglia di polimeri completamente biodegradabili, generalmente prodotti da fermentazione batterica in assenza di determinati nutrienti come azoto, fosforo, zolfo e ossigeno come riserva carboniosa intracellulare sotto forma di granuli. Da un punto di vista chimico sono poliesteri con gruppi 3-, 4-, 5- e 6- idrossicarbossilici dall'elevata versatilità. Infatti, variando il ceppo batterico e il digestato variano le caratteristiche del monomero prodotto, che può avere un numero di atomi di carbonio da 3 a 16. Tale diversità di catena si riversa su un ampio campo di applicazioni: i PHS costituiti da 3-5 atomi di carbonio, detti a catena corta, hanno caratteristiche simili alle più comuni plastiche poliolefiniche termoplastiche (polietilene e polipropilene) mentre i PHAs costituiti da 6-14 atomi di carbonio, detti a catena medio-lunga, hanno caratteristiche simili agli elastomeri ed adesivi già normalmente in commercio. Attualmente sono stati catalogati più di 150 monomeri diversi costituenti di PHAs. Proprio per il loro ampio ventaglio di applicazione, dato dalla diversa costituzione di catena, i PHAs trovano spazio nel settore del packaging, nel settore delle cosiddette plastiche "usa e getta", nel settore agroalimentare e nel settore biomedicale. La via fermentativa non è l'unica via di produzione possibile, potendo sfruttare anche la via enzimatica e la via chimica, ma è l'unica che consente una gestione efficiente dei costi scalando il processo a livello industriale. La via enzimatica è percorribile solamente *in vitro* mentre la via chimica, come già visto nel medesimo processo ROP per l'*acido lattico*, ha bisogno di lattoni di partenza puri da un punto di vista stereochimico e un controllo regioselettivo della catena che propaga mediante catalizzatori, per lo più metallici.



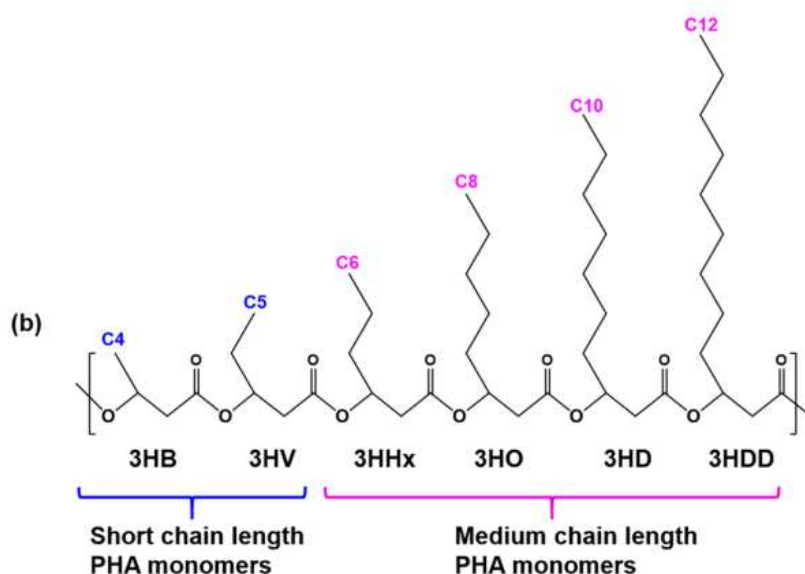


Figura 20: costituzione chimica dei PHAs: a) del singolo monomero e in b) di una catena con maggior *focus* sul gruppo laterale R. In a) è rappresentato il singolo monomero costituente di una catena polimerica del tipo PHAs, dove m può valere da 1 a 6. In b), fissando $m=3$, ci si concentra sulla catena R laterale di catene alchiliche lineari lunghe da 3 a 16 atomi di carbonio. Si evince come le combinazioni possibili sono elevate, come le possibilità applicative dei polimeri sintetizzati¹¹.

La via fermentativa sfrutta la digestione di zuccheri (ottenibili da materiali lignocellulosici che costituiscono il principale scarto del vino, come già ampiamente trattato) e di acidi grassi volatili (abbondanti nei *semi d'uva* presenti nella *vinaccia*) da parte di batteri delle famiglie *Cupriavidus*, *Pseudomonas* e *Azohydromonas*, eubatteri facenti parte della famiglia degli *Halobacteriaceae* sotto il dominio *Archaea*.

Tabella 2: principali batteri responsabili della produzione di PHAs, tipo di PHAs, concentrazione di PHAs prodotta in $\frac{g}{L}$ e contenuto percentuale di PHAs (con PHB si intende il polimero poliidrossibutirrato)¹².

Microorganismi	Tipo di PHA	Concentrazione di PHA ($\frac{g}{L}$)	Contenuto % di PHA
<i>Cupriavidus necator</i> NCIMB 11599	PHB	94.00	55.0
<i>Cupriavidus necator</i> DSM545	PHB	10.92	78.0
<i>Cupriavidus necator</i> H16	PHB	15.50	77.0
<i>Pseudomonas fluoresces</i> A2a5	PHB	22.0	70.0
<i>Azohydromonas australica</i> DSM1124	PHB	22.67	70.7

Prima della fermentazione batterica le molecole polifenoliche, alcol etilico e acido tartarico devono essere estratte dal substrato poiché inibitori di fermentazione. Come già detto la *feccia*, ricca di lieviti morti, può essere una valida fonte di carbonio e azoto per i batteri coinvolti nella fermentazione.

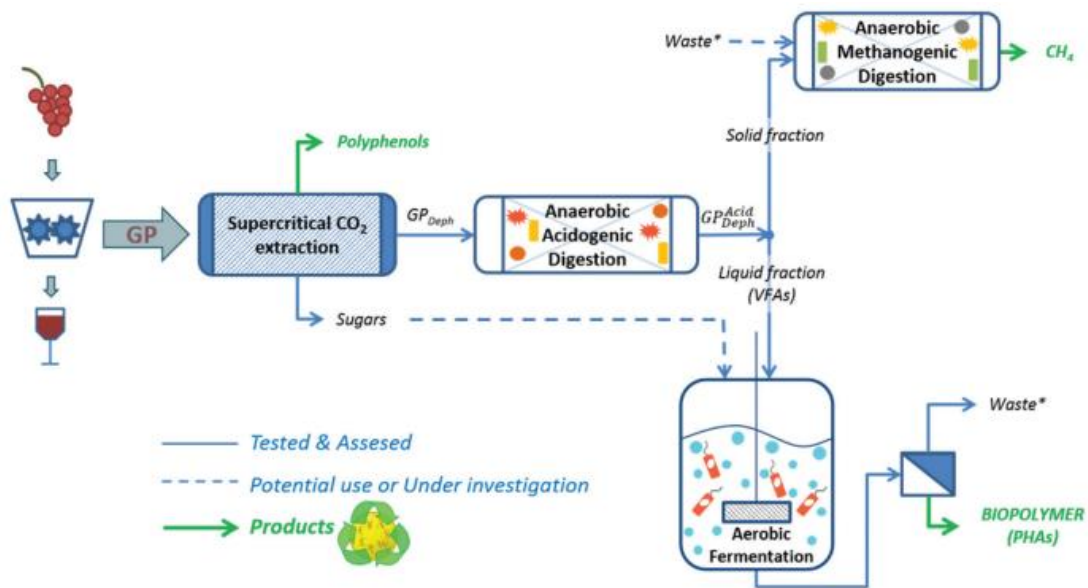


Figura 21: schema a blocchi del recupero di scarti del settore vitivinicolo per la produzione di PHAs, con un'eventuale linea per la fermentazione anaerobica da parte di batteri metanogeni per la produzione di gas per finalità energetiche¹³.

Gli stadi successivi al termine della fermentazione batterica per la produzione di PHAs sono:

- destabilizzazione e/o distruzione delle cellule batteriche,
- separazione del biopolimero dal brodo di coltura,
- purificazione del biopolimero.

Come già discusso per altri *building blocks* in precedenza, la fase separativa risulta particolarmente complessa e costosa e comporta un considerevole aumento del prezzo finale del polimero. Esistono due principali strade per la separazione e purificazione del PHAs prodotto: la prima nella quale si distruggono chimicamente o meccanicamente le cellule batteriche in modo da accedere ai cosiddetti granuli che contengono il biopolimero, e la seconda che preserva le cellule agendo con una diretta estrazione con solvente dei PHAs, sfruttando la loro idrofobicità e l'utilizzo di un anti-solvente con il fine di facilitarne la precipitazione. La via chimica consiste nel lavaggio del fermentato con una soluzione acquosa di *NaClO* oppure il trattamento con agenti surnatanti acquosi o una miscela di entrambe le soluzioni. D'altra parte, le attuali tecniche di estrazione con solvente di PHAs si basano sul cloroformio, diclorometano e 1,2-diclorometano, solventi tossici, non *eco-friendly* e dispendiosi da un punto di vista energetico perché richiedono di essere portati a bollore. Il costo dell'estrazione/purificazione sommato all'uso di *feedstock primari* rende il prezzo finale dei PHAs proibitivo per il consumatore finale, 5 volte superiore rispetto alle alternative plastiche "fossili". Per abbassare il prezzo dei PHAs e renderli più economicamente competitivi bisognerebbe utilizzare

feedstock secondari, come gli scarti della produzione del vino, e migliorare le tecniche di estrazione. Proprio in questo ambito la ricerca è volta all'indagine di solventi più *green* e più economici. Inoltre, preservando le cellule batteriche si consentirebbe il passaggio da una tecnologia *batch* ad una in continuo con biofermentatori a cascata, diminuendo i costi di processo. Alcune soluzioni possono essere rappresentate dall'estrazione con cicloesano (a 120 °C per 3 minuti), con γ -butirrolattone (a 120 °C per 3 minuti), con acetone (a 120 °C e alla pressione di 7 bar) e con etil metil chetone (a 100 °C per 5 minuti). Per causare la precipitazione dei granuli di PHAs dai solventi appena citati basta portare la soluzione a temperatura ambiente, ottenendo PHAs puro dal 91 al 97 % (con il γ -butirrolattone che si rileva essere il solvente peggiore, con purezza del polimero ottenuto del 50%). Inoltre, i solventi menzionati non causano modifiche al valore di massa molecolare del polimero e il coefficiente di dispersione delle masse molecolari è intorno all'1¹⁴. Sono possibili anche via miste, ovvero assorbimento dei PHAs su un solido inorganico inerte (per esempio un minerale di talco, filisilicato di magnesio) e successiva estrazione con diclorometano (solvente meno tossico del cloroformio ma comunque da attenzionare poiché alogenato), ottenendo un polimero puro al 65%¹⁸. Buone alternative possono essere rappresentate anche dai liquidi ionici come 1-etil-3-metilimidazolo metilfosfonato, CO₂ supercritica (anidride carbonica che si potrebbe prelevare direttamente dall'atmosfera) o lo sfruttamento di batteri che oltre la produzione di PHAs producono direttamente il solvente "estraente", ad esempio l'iso-pentano².

6. Conclusioni e prospettive

In questo elaborato si sono analizzate diverse vie chimiche sintetiche e diverse vie fermentative per la produzione sia di polimeri biodegradabili che di polimeri non biodegradabili ma di origine *green*, partendo dagli scarti del settore vitivinicolo. Ad oggi le bioplastiche non risultano economicamente competitive dato il loro elevato prezzo, superiore di 3-5 volte alle alternative "fossili". I processi produttivi proposti presentano delle fasi critiche in termini di costo complessivo su scala industriale.

- Gli impianti per una bio-raffineria basata sugli scarti del settore vitivinicolo (o più in generale su quelli agroalimentari) non esistono su larga scala; i processi proposti si basano su evidenze sperimentali su scala laboratoriale o di impianto pilota.
- Avendo teorizzato un esempio di bio-raffineria su falsariga di quella petrolchimica si richiede una serie di trasformazioni chimiche, fisiche e chimico-fisiche per l'ottenimento del polimero. In particolare, nel caso in studio bisogna ingegnerizzare un sistema di reattoristica che rispetti le condizioni di reazione spesso particolarmente impegnative ed energivore (alte temperature e pressioni). Inoltre, le reazioni proposte hanno bisogno di sistemi catalitici a base di metalli più o meno nobili/rari dall'elevato costo. Molte delle vie per l'ottenimento di biopolimeri sono fermentative. Pertanto, bisogna avviare un'intera filiera per la selezione e

la crescita dei ceppi batterici appropriati, con i relativi biofermentatori, controlli automatici e condizioni di crescita idonee.

- La fase estrattiva è quella che comporta più di tutte l'incremento del costo dell'intero processo di produzione della bioplastica; costo che si spalma sul prezzo del prodotto finale. Il ruolo dell'estrazione è triplice: in primo luogo bisogna estrarre i monomeri dai materiali di scarto, previa eventuale digestione delle macromolecole; successivamente bisogna estrarre il biopolimero di interesse dalla relativa miscela di reazione o brodo di coltura; l'estrazione di importanti molecole bioattive come i polifenoli (per giunta inibitori di fermentazione) è essenziale per estendere il concetto di bio-raffineria ad altre industrie come quelle farmaceutiche e salutistiche per le loro proprietà antibatteriche, antinfiammatorie e anticancerogene. L'ingegnerizzazione di operazioni unitarie di distillazione, gas-stripping, estrazione liquido-liquido e solido-liquido sempre più efficienti è auspicabile per l'abbattimento dei costi dell'intero processo.

Comunque, investendo capitale e pianificando gli ammortamenti nel breve-medio periodo si può qualificare uno scarto che ad oggi rappresenta un problema sia economico che ambientale, visto che i residui vitivinicoli vengono bruciati (generando CO_2 e PM) e sparsi nel terreno causando disidratazione ed erosione del suolo. La filiera vitivinicola ben si presta all'avvio di un'intera bio-raffineria, data l'abbondanza e l'omogeneità regionale degli scarti di settore in Italia. In questo modo si può diminuire il prezzo finale delle bioplastiche, rendendole economicamente appetibili, fonte di guadagno e parziale soluzione alle problematiche ambientali legate all'uso di plastiche e fonti fossili, come le microplastiche negli oceani e l'incremento della temperatura globale.

7. Bibliografia

- 1) Baroi AM; Popitiu M; Fierascu I; Sardaescu ID; Fierascu RC, *Grapevine Wastes: A Rich Source of Antioxidants and Other Biologically Active Compounds*, **ANTIOXIDANTS** 2022, 11, 2
- 2) Nanni A; Parisi M; Colonna M, *Wine By-Products as Raw Materials for the Production of Biopolymers and of Natural Reinforcing Fillers: A Critical Review*, **POLYMERS** 2021, 13, 3
- 3) Nanni A; Battezzato D; Frache A; Messori M, *Thermal and UV aging of polypropylene stabilized by wine seeds wastes and their extracts*, **POLYMER DEGRADATION AND STABILITY** 2019, 165, 49-59
- 4) Silva A; Silva V; Igrejas G; Gaivao I; Aires A; Klibi N; Dapkevicius MDE; Valentao P; Falco V; Poeta P, *Valorization of Winemaking By-Products as a Novel Source of Antibacterial Properties: New Strategies to Fight Antibiotic Resistance*, **MOLECULES** 2021, 26, 8
- 5) Maneffa A; Priecel P; Lopez-Sanchez JA, *Biomass-Derived Renewable Aromatics: Selective Routes and Outlook for p-Xylene Commercialisation*, **CHEMSUSCHEM** 2016, 9, 19, 2736-2748
- 6) Garita-Cambronero J; Hijosa-Valseiro M; Paniagua-Garcia AI; Diez-Antolinez R, *Revisiting the production of L(+)-lactic acid from vine shoots: bioconversion improvements by employing thermotolerant bacteria*, **APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY** 2021, 105, 24, 9385-9402
- 7) Rentero C; Damian J; Medel A; Fernandez-Millan M; Rusconi Y; Talarico G; Cuenca T; Sessini V; Mosquera MEG, *Ring-Opening Polymerization of L-Lactide Catalyzed by Potassium-Based Complexes: Mechanistic Studies*, **POLYMERS** 2022, 14, 15
- 8) Thuy NTH; Boontawan A, *Production of very-high purity succinic acid from fermentation broth using microfiltration and nanofiltration-assisted crystallization*, **JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE** 2017, 524, 470-481
- 9) Li XK; Zhang YG, *Highly Selective Deoxydehydration of Tartaric Acid over Supported and Unsupported Rhenium Catalysts with Modified Acidities*, **CHEMSUSCHEM** 2016, 9, 19, 2774-2778
- 10) Fu JY; Vasiliadou ES; Goulas KA; Saha B; Vlachos DG, *Selective hydrodeoxygenation of tartaric acid to succinic acid*, **CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY** 2017, 7, 21, 4944-4954
- 11) Muiruri JK; Yeo JCC; Zhu Q; Ye EY; Loh XJ; Li ZB, *Poly(hydroxyalkanoates): Production, Applications and End-of-Life Strategies-Life Cycle Assessment Nexus*, **ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING** 2022, 10, 11, 3387-3406

12) Sen KY; Baidurah S, *Renewable biomass feedstocks for production of sustainable biodegradable polymer*, **CURRENT OPINION IN GREEN AND SUSTAINABLE CHEMISTRY 2021**, 27

13) Martinez GA; Rebecchi S; Decorti D; Domingos JMB; Natolino A; Del Rio D; Bertin L; Da Porto C; Fava F, *Towards multi-purpose biorefinery platforms for the valorisation of red grape pomace: production of polyphenols, volatile fatty acids, polyhydroxyalkanoates and biogas*, **GREEN CHEMISTRY 2016**, 18, 1, 261-270

14) Jiang GZ; Johnston B; Townrow DE; Radecka I; Koller M; Chaber P; Adamus G; Kowalczyk M, *Biomass Extraction Using Non-Chlorinated Solvents for Biocompatibility Improvement of Polyhydroxyalkanoates*, **POLYMERS 2018**, 10, 7