

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Chimica e Biologia “A.Zambelli”

Dottorato in Chimica XXXIV ciclo



ENEA

Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF LIGNINS FROM WHEAT STRAW AND CARDOON BIOMASSES

Coordinatore corso di dottorato : Prof. Pellecchia Claudio

Tutor: Prof. D'Auria Maurizio

Supervisor ENEA: Dott. Liuzzi Federico

PhD: Orfeo Trezza

Academic year 2022-2023

ABSTRACT

The progressive reduction in the availability of oil resources, the unstoppable increase in their costs and the growing need for efficient environmental protection, imply an urgent development of new technologies for the exploitation of renewable energy with low environmental impact. From this point of view, lignocellulosic materials represent one of the largest reservoirs of solar energy stored in the chemical bonds of the most abundant forest biopolymers on Earth: cellulose and lignin. These resources are continuously renewed and have great potential for obtaining combustible substances and for the preparation of raw materials and intermediate molecules for the fine chemistry for industrial applications. From an environmental point of view there would be a considerable advantage to use a renewable source of raw material such as biomass, avoiding the use of fossil fuels and helping to decrease the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. The design and development of new plant biomass materials and processes requires the identification and development of new analytical techniques for the structural characterization of biopolymers and the monitoring of the extent of biopolymer degradation of lignocellulosic materials. The research project is aimed at the use of waste lignocellulosic raw materials not competing with the food supply chain to produce products or materials to be re-inserted into the production cycle as a replacement (partial) of the current products of origin fossil. All this is consistent with the industry 4.0 model, which envisages rebuilding a constructive and balanced relationship between industry and all other components of the economy through the development of a circular economy. Economic and environmentally efficient pathways for production and utilization of lignocellulose for chemical products and energy are needed to expand the bioeconomy.

The use of residual biomasses to obtain bioenergy and green chemicals is a real possibility to contribute to sustainable development. These materials are composed mainly of polycarbohydrates (cellulose, hemicellulose) and phenolic polymers (lignin) and have great potential for use.

One of the most interesting topics of the so-called "green chemistry" is the valorisation of lignin, a natural substance that can be isolated from biomass. Lignin is one of the three main components of plant cells along with cellulose and hemicelluloses (Fig.1). The development of the cellulose and hemicellulose transformation chain in biorefinery ambitions has already achieved industrial

objectives, while the study of lignin for these applications is still in a pioneering phase of experiments that hopefully will help resolve some negative aspects related to the use of fossil-based products. The particular chemical composition of lignin is potentially suitable to replace fossil sources in the production of basic chemicals and some polymers.

For many years, this macromolecule has been used almost exclusively, after isolation, for energy purposes in the pulp and paper industries. Today, lignin is considered a potential renewable precursor in the development of high-value applications such as controlled release devices, novel composites, nanoparticle applications, application devices in electronics, carbon fiber manufacturing, and absorbing and dispersing agents. Furthermore, among the various applications, lignin is currently being studied to be used in the future as a starting point for the preparation of adhesives for the production of green building panels, polyurethanes and coating surfaces. The aim of the thesis project was to isolate the lignins derived from wheat straw and cardoon residues by different extraction techniques and to characterize them to highlight the structural properties and therefore the potential applications.

RIASSUNTO

La progressiva riduzione della disponibilità delle risorse petrolifere, l'inarrestabile aumento dei loro costi e la crescente necessità di un'efficiente tutela ambientale, implicano un urgente sviluppo di nuove tecnologie per lo sfruttamento delle energie rinnovabili a basso impatto ambientale. Da questo punto di vista, i materiali lignocellulosici rappresentano uno dei maggiori serbatoi di energia solare immagazzinata nei legami chimici dei biopolimeri vegetali più abbondanti sulla Terra: cellulosa e lignina. Queste risorse vengono continuamente rinnovate e hanno un grande potenziale per l'ottenimento di sostanze combustibili e per la preparazione di materie prime e molecole intermedie per la chimica fine per applicazioni industriali. Da un punto di vista ambientale sarebbe un notevole vantaggio utilizzare una fonte rinnovabile di materia prima come la biomassa, che oltre ad evitare l'uso di combustibili fossili fissa la CO₂ contribuendo a diminuire la concentrazione di gas serra nell'atmosfera. La progettazione e lo sviluppo di nuovi materiali e processi per la biomassa vegetale richiede l'identificazione e lo sviluppo di nuove tecniche analitiche per la caratterizzazione strutturale dei biopolimeri e il monitoraggio dell'entità della degradazione dei biopolimeri dei materiali lignocellulosici. Il progetto di ricerca è finalizzato all'utilizzo di materie prime lignocellulosiche di scarto non concorrenti della filiera alimentare per produrre prodotti o materiali da reinserire nel ciclo produttivo in sostituzione (parziale) degli attuali prodotti di origine fossile. Tutto ciò è coerente con il modello industria 4.0, che prevede di ricostruire un rapporto costruttivo ed equilibrato tra l'industria e tutte le altre componenti dell'economia attraverso lo sviluppo di un'economia circolare. Per espandere la bioeconomia sono necessari percorsi economici ed efficienti dal punto di vista ambientale per la produzione e l'utilizzo della lignocellulosa per prodotti chimici ed energia.

L'utilizzo di biomasse residue per ottenere bioenergia e prodotti chimici verdi è una reale possibilità di contribuire allo sviluppo sostenibile. Questi materiali sono composti principalmente da polimeri carboidrati (cellulosa, emicellulosa) e polimeri fenolici (lignina) e hanno un grande potenziale di impiego.

Uno dei temi più interessanti della cosiddetta "chimica verde" è la valorizzazione della lignina, una sostanza naturale che può essere isolata dalla biomassa. La lignina è uno dei tre componenti principali delle cellule vegetali insieme alla cellulosa e all'emicellulosa (Fig. 1). Lo sviluppo della catena di trasformazione della cellulosa e dell'emicellulosa nelle ambizioni di bioraffineria ha già

raggiunto obiettivi industriali, mentre lo studio della lignina per queste applicazioni è ancora in una fase pionieristica che si spera possano aiutare a risolvere alcuni aspetti negativi legati all'uso di materiali fossili prodotti. La particolare composizione chimica della lignina è potenzialmente idonea a sostituire le fonti fossili nella produzione di sostanze chimiche di base e di alcuni polimeri.

Per molti anni questa macromolecola è stata utilizzata quasi esclusivamente, dopo isolamento, per scopi energetici nelle industrie della cellulosa e della carta. Oggi, la lignina è considerata un potenziale precursore rinnovabile nello sviluppo di applicazioni di alto valore come dispositivi a rilascio controllato, nuovi compositi, applicazioni di nanoparticelle, dispositivi applicativi nell'elettronica, produzione di fibre di carbonio e agenti assorbenti e disperdenti. Inoltre, tra le varie applicazioni, è attualmente allo studio la lignina da utilizzare in futuro come punto di partenza per la preparazione di adesivi per la produzione di pannelli da bioedilizia, poliuretani e superfici di rivestimento. Lo scopo del progetto di tesi era di isolare le lignine derivate da paglia di frumento e residui di cardo mediante diverse tecniche di estrazione e di caratterizzarle per evidenziarne le proprietà strutturali e quindi le potenziali applicazioni.

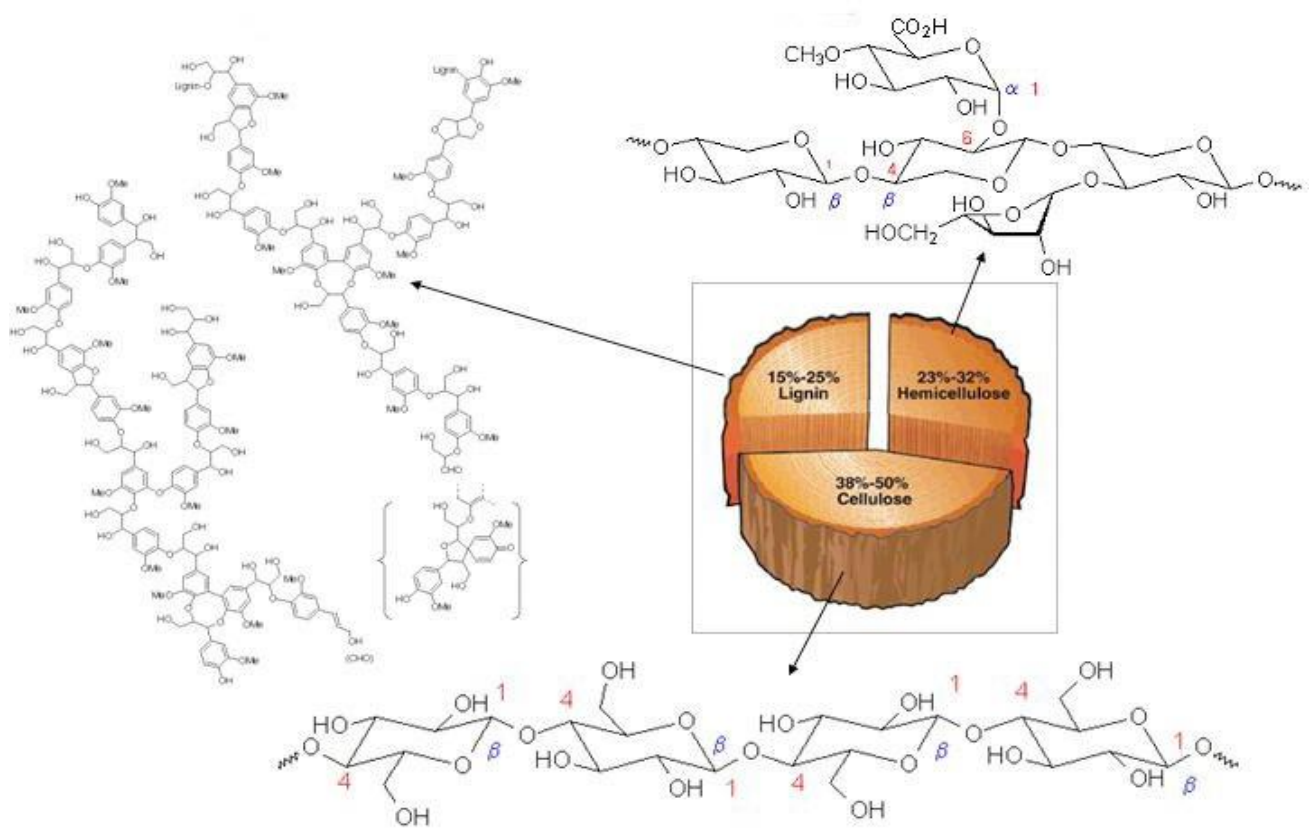


Figura 1