

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902108978A1

Publication Date

20130310

Applicant

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TORINO

Title

MATERIALI BIOPLASTICI BIODEGRADABILI CONTENENTI PRODOTTI
ISOLATI DA BIOMASSE RESIDUALI E DA FOSSILI, E/O DAI LORO DERIVATI
SOLFONATI, E PROCEDIMENTI PER LA LORO PRODUZIONE

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Materiali plastici biodegradabili contenenti prodotti isolati da biomasse residuali e da fossili, e/o dai loro derivati solfonati e procedimenti per la loro produzione"

5 a nome: Università degli Studi di Torino, di nazionalità italiana, con sede in via Verdi 8, 10124 TORINO.

Inventori designati: Enzo MONTONERI

Depositata il: al n.

DESCRIZIONE

10 La presente invenzione concerne la fabbricazione di materiali plastici filmabili biodegradabili ottenuti tramite impiego di composti isolati da biomasse residuali e da materiali fossili, o da reflui dei processi di ottenimento di pasta di cellulosa, e loro derivati. Tali
15 materiali plastici risultano idonei alla fabbricazione di oggetti per il confezionamento o il trasporto di alimenti, per la pacciamatura di suolo e la copertura di serre destinati a scopi agricoli, o di membrane per impiego in processi di separazione di gas o per il trasporto selettivo
20 di ioni in soluzione.

Numerosi brevetti e pubblicazioni scientifiche trattano la fabbricazione di materiali plastici filmabili biodegradabili idonei alla fabbricazione di oggetti per il confezionamento o il trasporto di alimenti. Tali studi

comprendono materiali ottenuti da polimeri di sintesi e da biopolimeri isolati da colture dedicate, quali amido e proteine. A conoscenza della scrivente non sono noti materiali simili ottenuti da composti isolati da biomasse
5 residuali o da reflui industriali di processi di sfruttamento di risorse di materie rinnovabili.

Sono noti invece procedimenti di produzione ed usi di biopolimeri isolati da biomasse residuali. L'utilizzo di tali prodotti per la fabbricazione di materiali plastici
10 biodegradabili è una nuova, sorprendente scoperta della Titolare della presente invenzione, che si inserisce nell'attuale tematica di sfruttamento delle risorse rinnovabili per la riduzione dell'impiego di prodotti ottenuti da carbone e petrolio. In quest'ambito, il ricorso
15 alle biomasse residuali è anche importante alternativa all'utilizzo di colture dedicate per due principali motivi:
(i) diminuzione dell'impatto ambientale e dei costi di trattamento delle crescenti quantità di rifiuti bio-organici conseguenti all'aumento dei consumi e del livello
20 di vita di Paesi di recente sviluppo e di Paesi emergenti;
(ii) diminuzione dello sfruttamento delle colture dedicate a fini industriali, con conseguente riduzione del rischio di aumento dei prezzi degli alimenti. Quanto sopra è esplicitato in maggiori dettagli come segue.

Con specifico riferimento ai costi di smaltimento e/o trattamento dei rifiuti bio-organici, occorre tener conto che l'interesse nelle biomasse come fonte di energia rinnovabile per lo sviluppo sostenibile nasce sia dalla
5 crisi delle risorse fossili, sia dalla necessità di gestire crescenti quantità di rifiuti. Poiché il principale uso di petrolio è nel settore dei combustibili, lo sfruttamento di biomasse è stato finora pensato esclusivamente a questo scopo, e comprende quattro tipi di processi: la
10 combustione, la produzione di biodiesel, e le fermentazioni per la produzione di biogas e bioetanolo. Tali tecnologie sono tuttavia ancora poco remunerative, perché i costi di trasformazione della biomassa superano i ricavi conseguiti dal valore del prodotto ottenuto. I motivi risiedono
15 nell'eccessivo contenuto di umidità delle biomasse, nella loro distribuzione su relativamente estese superfici di suolo, nelle basse conversioni di carbonio organico nel prodotto desiderato e nel mancato o scarso utilizzo della frazione non convertita nel combustibile desiderato.

20 Ciò ha fatto sorgere l'idea della bioraffineria alimentata da biomasse residuali, ovvero di uno stabilimento da gestire con la stessa logica strategica delle raffinerie petrolchimiche e carbochimiche, che persegua la valorizzazione di tutti i prodotti ottenibili

sia sul mercato energetico, sia sul mercato chimico. Alcune stime indicano che la sola biomassa residuale annualmente prodotta nel mondo potrebbe virtualmente coprire il fabbisogno energetico oggi soddisfatto dall'uso di
5 petrolio. Ne deriva la prospettiva virtuale di sfruttare la bioenergia potenzialmente contenuta nei residui di coltivazioni agricole, forestali, e di sminuzzamento o lavorazione meccanica del legno, nei residui e deiezioni animali, nei reflui dell'industria della pasta di
10 cellulosa, negli scarti dell'industria alimentare, dei macelli e della lavorazione della carne, nei fanghi di depurazione di fogne urbane, e nei rifiuti solidi urbani.

L'utilizzo sostenibile di tali biomasse residuali dipende tuttavia da un certo numero di parametri che sono
15 connessi sia alla biomassa sia alla tecnologia della sua trasformazione.

Dal punto di vista strettamente pratico, e cioè dell'efficienza di trasformazione dell'energia potenziale di tali biomasse in lavoro utile, i Rifiuti Solidi Urbani
20 (RSU) sono in partenza i più favoriti per via della loro maggior concentrazione in spazi ben delimitati e del loro più elevato contenuto di carbonio organico. La fruibilità dei residui delle coltivazioni agricole varia invece a seconda della loro posizione geografica in funzione

dell'intensità locale delle pratiche agricole.

Per quanto attiene all'aspetto tecnologico, i moderni impianti di trattamento di rifiuti sono: a) inceneritori che producono calore da utilizzare in una centrale termica o termoelettrica, b) digestori anaerobici che producono biogas ad uso energetico, c) digestori aerobici che producono materiale compostato.

Gli inceneritori incontrano l'ostilità della maggioranza dell'opinione pubblica e delle varie leghe ed associazioni pro-ambiente, mentre gli altri due impianti sono meglio accettati. Gli impianti di compostaggio sono quelli maggiormente improduttivi, per via della scarsa commerciabilità del prodotto. Gli impianti di biogas invece producono un vettore energetico facilmente vendibile. Questi tuttavia soffrono del fatto che i costi di trasformazione della biomassa superano i ricavi conseguiti dal valore del prodotto ottenuto. Tale situazione è riconducibile all'esistenza di una serie di punti critici connessi all'efficienza di fermentazione della biomassa ed alla mancata valorizzazione della frazione organica non fermentabile convenzionalmente denominata "digestato".

Tentativi di superamento di tali punti critici sono la co-fermentazione di biomasse di natura diversa, e lo sviluppo di impianti che combinano la fase di digestione

anaerobica con la fase di compostaggio posta a monte od a valle del reattore che produce biogas. Rispetto al semplice processo di compostaggio, nel processo combinato di digestione anerobica e compostaggio, la parte organica
5 solida da smaltire è minore, ma questo non capovolge il saldo negativo netto del costo di trattamento della biomassa.

Il capovolgimento della sopra descritta situazione, e perciò il futuro di una bioraffineria alimentata da
10 rifiuti, dipendono non solo dallo sviluppo di processi a basso costo per l'ottenimento di prodotti ad alto valore aggiunto, ma anche dal mercato nel quale collocare tali prodotti. I materiali bioplastici costituiscono una grande opportunità per l'industria, l'agricoltura e l'ambiente. Da
15 un lato, i materiali di partenza per la fabbricazione di bioplastiche sono ottenuti da materiali agricoli rinnovabili. Dall'altro lato, le bioplastiche trovano ampia applicazione come materiali per il confezionamento, la protezione e/o il trasporto di prodotti di largo consumo
20 sia alimentari, sia non-alimentari. Altrettanto importante è il fatto che, dopo l'uso per il quale esse sono prodotte, le bioplastiche diventano rifiuto compostabile, e perciò riciclabile in agricoltura.

Le principali bioplastiche oggi sul mercato, prodotte per estrusione e/o filmatura a bolla, sono a base di amido ricavato da colture dedicate, come i prodotti commercializzati da Rodenburg Biopolymers (Olanda),
5 Novamont SPA (Italia), Biotec GmbH (Germania), di acetato di cellulosa derivato dalla cellulosa estratta dal legno, come il prodotto commercializzato da Innovia Films (Gran Bretagna), di prodotti di fermentazione di amido o zuccheri, quali i poliidrossialcani commercializzati da
10 Kaneka (USA) ed acido polilattico commercializzato da Nature Works PLA (USA).

I materiali plastici fanno parte della nostra vita quotidiana. Il rapporto edito dalla Comunità Economica Europea Plastic EU 2009 riferisce che la domanda di
15 materiali plastici europea nel 2008 è stata di 48,5 milioni di tonnellate, composti principalmente da polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, polistirene e polietilen-tereftalato, con una proiezione di crescita del 9% su base annua.

20 La necessità di ridurre il consumo di risorse fossili e l'incremento di anidride carbonica in atmosfera derivante dall'utilizzo di tali risorse, hanno portato allo sviluppo dei materiali bioplastici. Questi sono composti di prodotti derivati da risorse fossili e di prodotti derivati

da risorse rinnovabili, nei quali i primi conferiscono le proprietà meccaniche ed i secondi conferiscono l'aumento della biodegradabilità.

Tuttavia, l'utilizzo di prodotti da risorse rinnovabili quali le colture dedicate, ha un risvolto negativo. Secondo la FAO, l'indice mondiale delle materie prime alimentari ha raggiunto il picco record di 214.7 punti nel dicembre 2010, superiore al precedente picco di 213.5 raggiunto durante la crisi alimentare del 2008. In tale scenario, l'aumento di produzione di biocarburanti ottenuti da amido e zuccheri rappresenta una ulteriore minaccia per il mercato alimentare.

Diventa perciò imperativo sviluppare processi per lo sfruttamento di biomassa non destinata ad usi alimentari allo scopo di produrre prodotti chimici e carburanti.

Tenendo in considerazione queste premesse, la presente invenzione nasce con i seguenti scopi: (i) estendere il campo di applicazione dei biopolimeri solubili isolati da biomasse residuali, d'ora in avanti richiamati con l'acronimo BPS; (ii) utilizzare BPS solfonati (BPSS) ottenuti come appresso riportato; (iii) utilizzare altri prodotti, d'ora in avanti richiamati con l'acronimo POS, i quali sono isolati dalle stesse biomasse residuali e con lo stesso procedimento dei suddetti BPS, ma hanno diversa

composizione; (iv) sviluppare materiali plastici biodegradabili utilizzando risorse non destinate a scopi alimentari, quali le suddette biomasse residuali, i prodotti da esse isolati e loro derivati, ed i sottoprodotti dell'industria della carta, quali i ligninsolfonati (LS).

In accordo con l'invenzione, i suddetti scopi sono ottenuti grazie alla soluzione specificatamente richiamata nelle rivendicazioni allegate, che costituiscono parte integrale della presente descrizione.

In generale, la presente invenzione si riferisce alla fabbricazione di materiali plastici biodegradabili comprendenti BPS, BPSS, POS ed LS, e loro miscele, insieme a polimeri di sintesi aventi gruppi funzionali reattivi quali COOH, OH, NH₂, CONH, COOR, ove R = alchile o arile, tra i quali, ma non solamente, tipici esempi sono copolietilene-polivinil alcool (PETPVA), co-poliesteri, polilattoni, poliammidi, polialcoli.

I BPS sono ottenibili mediante un procedimento comprendente:

- a. provvedere una biomassa o un materiale fossile contenente una componente organica;
- b. idrolizzare a pH basico la biomassa o il materiale fossile ottenendo una fase solida residua

contenente residuo organico insolubile (ROI) ed una fase liquida; e

c. separare la fase liquida mediante:

5 i. precipitazione a pH acido ottenendo una fase liquida ed un precipitato, il precipitato contenendo la miscela di biopolimeri in forma solida; oppure

10 ii. filtrazione a membrana ottenendo un ritentato ed un permeato, il ritentato contenendo la miscela di biopolimeri in forma di soluzione o gel.

d. Nella presente invenzione, oltre ai suddetti BPS, vengono utilizzati altri componenti ottenibili come segue. I POS sono contenuti nella fase liquida separata dal precipitato di cui al superiore punto c.i. e/o contenuti nel permeato di cui al superiore punto c.ii., utilizzato tal quale o acidificato a pH < 4, e/o dalla fase solida residua contenente ROI separata dalla fase liquida mediante decantazione, centrifugazione e/o filtrazione, e poi sottoposta a successiva idrolisi per ottenere prodotti organici solubili.

I BPSS sono ottenuti per solfonazione dei BPS o delle biomasse residuali. Gli LS sono prodotti

commerciali derivati dai reflui dell'industria di produzione della pasta di cellulosa.

Ciò premesso, i materiali biodegradabili oggetto dell'invenzione vengono ottenuti, dopo opportuna
5 miscelazione dei BPS, BPSS, POS ed LS, o loro miscele, con il polimero di sintesi, per evaporazione da solvente o per estrusione.

Nella seguente descrizione, sono presentati numerosi dettagli specifici per fornire una comprensione completa
10 delle forme di realizzazione della presente invenzione. Le forme di realizzazione possono essere attuate in pratica senza uno o più dei dettagli specifici, o con altri procedimenti, componenti, materiali, ecc. In altri casi, strutture, materiali, od operazioni ben noti non sono
15 mostrati o descritti in dettaglio per evitare di oscurare certi aspetti delle forme di realizzazione.

In tutto il presente documento, il riferimento ad "una forma di realizzazione" o "forma di realizzazione" significa che una particolare peculiarità, struttura, o
20 caratteristica descritta in connessione con la forma di realizzazione è inclusa in almeno una forma di realizzazione. Quindi, la comparsa delle espressioni "in una certa forma di realizzazione" o "in una forma di realizzazione" in vari siti in tutto il presente documento

non fa necessariamente sempre riferimento alla stessa forma di realizzazione. Inoltre, le particolari peculiarità, strutture, o caratteristiche possono essere combinate in qualsiasi modo adatto in una o più forme di realizzazione.

5 I titoli qui utilizzati servono semplicemente per convenienza e non interpretano lo scopo o il significato delle forme di realizzazione.

La presente descrizione dimostra che sostanze organiche di vario peso molecolare e composizione, quali
10 BPS o POS isolati da biomasse residuali di varia origine, derivati solfonati dei BPS e ligninsolfonati isolati dai reflui dell'industria della cellulosa, possono essere impiegate per preparare materiali plastici biodegradabili. Tali materiali plastici hanno il vantaggio, rispetto a
15 quelli attualmente in commercio contenenti sostanze derivate da colture dedicate, di contribuire alla diminuzione dell'impatto ambientale dei materiali plastici tradizionali impieganti esclusivamente polimeri di sintesi derivati da petrolio e carbone, senza produrre alcun
20 impatto negativo sulle risorse alimentari, ma anzi di alleviare il peso della gestione dei rifiuti, specialmente quelli di origine urbana ed agricola. Poiché POS hanno composizione simile a quella degli zuccheri, gli stessi materiali biodegradabili sono ottenibili utilizzando anche

zuccheri/o oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte. L'invenzione comprende perciò anche la produzione dei suddetti materiali plastici biodegradabili utilizzando POS isolati da biomasse residuali, ed in generale zuccheri/o
5 oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte.

Il procedimento di ottenimento dei BPS e POS consiste in più fasi, di seguito denominate fasi di idrolisi e fasi di separazione dei prodotti di idrolisi. Le biomasse residuali (BMR) trattate a tale scopo sono di origine
10 urbana, agricola, forestale, agroindustriale, zootecnica (ad esempio deiezioni animali) ed industriale (quale, ad esempio, la lignina proveniente dai processi di produzione di pasta di cellulosa, i residui della lavorazione meccanica del legno, gli scarti dell'industria alimentare e
15 dei macelli, i fanghi derivanti dalla depurazione delle acque di fogna), e da materiali fossili, quali leonardite, lignite, torba.

Le fasi idrolitiche sono due, eseguite a pH alcalino ed a pH acido, come di seguito meglio esplicitato. Nella
20 fase idrolitica alcalina, la BMR o il materiale fossile viene trattato con acqua a pH 8-13 per 2-4 ore con un rapporto solido-liquido 1:4-1:8 ed a temperatura compresa tra 60 e 200 °C. Al termine, la fase solida residua contenente il residuo organico insolubile (ROI) viene

decantata dalla fase liquida surnatante contenente le sostanze organiche solubili (SOS) prodotte dall'idrolisi della BMR iniziale.

La separazione dei SOS avviene mediante uno di due
5 processi ai quali ci si riferisce di seguito con gli acronimi SP o SM.

Nel processo SP, la fase SOS viene acidificata a pH < 4 per precipitare i BPS, che in tal caso vengono recuperati come solidi per filtrazione o centrifugazione ed
10 opportunamente lavati ed essiccati. La fase liquida filtrata contiene i POS.

Nel processo SM, la fase SOS viene pompata attraverso moduli di membrane di microfiltrazione (MF), ultrafiltrazione (UF), nano filtrazione (NF) o dialisi, per
15 ottenere un ritentato (RF) e un permeato (PF).

Il ritentato (RF) consiste in una soluzione o gel di BPS a concentrazione fino al 17% ed al pH desiderato, senza necessità di aggiungere altri reagenti per correggere il pH. Tale ritentato potrà essere utilizzato tal quale,
20 oppure opportunamente essiccato per produrre BPS in forma solida. Il permeato (PF) contiene i POS. La concentrazione di POS nel PF dipende dal tipo di biomassa residuale idrolizzata. Se la concentrazione dei POS è troppo bassa per rendere economicamente sostenibile il suo utilizzo

nella preparazione dei materiali plastici di seguito descritta, il PUF, eventualmente addizionato di alcali per raggiungere il pH desiderato, è riciclato al reattore di estrazione per l'estrazione del successivo lotto di BMR.

5 All'aumentare del numero di ricicli, il PF si arricchisce di sostanza organica con peso molecolare inferiore a 5000 D fino a saturazione. Quando la concentrazione di tale sostanza organica nel PF è prossima al suo valore di solubilità, il PF viene sottoposto a dialisi per produrre
10 acqua da riciclare al reattore di estrazione ed una soluzione concentrata di organico, dalla quale per evaporazione dell'acqua si otterrà la sostanza organica solida con peso molecolare inferiore a 5000 D.

Nella fase acida idrolitica, una parte in peso di ROI,
15 separato dal SOS per decantazione, centrifugazione e/o filtrazione, viene sospesa in 3-10 parti in peso di una soluzione acquosa contenente un acido minerale a concentrazione compresa tra 4 e 72 %, e scaldato a temperatura compresa tra 25 e 240 °C, a pressione
20 atmosferica o sotto pressione autogena, in uno o più stadi, fino a portare in soluzione tutta o almeno 50 % della fase organica insolubile. L'idrolizzato viene successivamente separato dal residuo insolubile (RI) per decantazione, centrifugazione e/o filtrazione. La fase acida liquida

viene pompata attraverso moduli di membrane ultrafiltrazione (UF), nano filtrazione (NF) o dialisi, per ottenere un ritentato (RF) e un permeato (PF). Il ritentato viene ripreso con acqua e ripompato attraverso la membrana.

5 L'operazione viene ripetuta più volte, ad ogni passaggio ottenendo 30 % della fase acida liquida iniziale come ritentato e 70 % come permeato, finche il ritentato raggiunge pH maggiore o uguale a 3. Il ritentato finale viene infine concentrato fino al 20 % di sostanza secca

10 mediante evaporazione dell'acqua o separazione di solvente da soluto mediante filtrazione attraverso membrana di ultrafiltrazione, nano filtrazione o dialisi, in materiale organico come, ma non solamente, polisolfone, o in

15 materiale ceramico, applicando una pressione di alimentazione tale da stabilire un idoneo gradiente di pressione attraverso la membrana, generalmente, ma non esclusivamente compreso tra 4 e 14 atmosfere.

I BPS e POS ottenuti come sopra hanno un contenuto di ceneri variabile dal 5 al 50%.

20 Si possono anche ottenere BPS con ridotto contenuto di elementi minerali mediante ripetuti lavaggi con HCL ed HF. POS con ridotto contenuto di elementi minerali possono essere ottenuti per scambio ionico su opportune resine.

BPS solfonati (BPSS) sono ottenuti facendo reagire i

BPS o la biomassa residuale di cui sopra con agenti solfonanti, quali acido solforico concentrato, oleum, anidride solforica liquida o complessi dell'anidride solforica con molecole donatori di elettroni, quali
5 diossano e dimetilsolfossido, e con sodio solfito a pH variabile tra 2,5 e 11, a temperature comprese tra 25 e 200 °C, eventualmente sotto pressione autogena, ed isolati come nell'esempio appresso riportato.

Le sostanze impiegate per l'ottenimento dei materiali
10 plastici oggetto della presente invenzione sono quindi le seguenti:

(i) biopolimeri solubili in acqua (BPS) a $\text{pH} > 4$, che hanno peso molecolare compreso tra 5 e 500 kDalton, indice di polidispersione 6-53, e sono caratterizzati dalla
15 seguente composizione chimica in % in peso di sostanza secca: $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$; ceneri ≤ 30 ; $Si \leq 3,0$; $Fe \leq 0,9$; $Al \leq 0,8$; $Mg \leq 1,2$; $Ca \leq 6,5$; $K \leq 10$; $Na \leq 10$; $Cu \leq 0,03$; $Ni \leq 0,01$; $Zn \leq 0,05$; $Cr \leq 0,003$; $Pb \leq 0,01$. Nella suddetta composizione, N e C significano azoto e carbonio
20 organico distribuiti tra i seguenti tipi di atomi di carbonio e gruppi funzionali con la seguente composizione espressa come frazione molare del carbonio organico totale: $0,3 \leq C_{al} \leq 0,6$; $CN \leq 0,1$; $OMe \leq 0,1$; $0,3 \leq OR \leq 0,6$; $0,02 \leq OCO \leq 0,08$; $0,07 \leq Ph \leq 0,30$; $0,02 \leq PhOH \leq 0,06$; $PhOR/Ar$

$\leq 0,09$; $0,04 \leq \text{COOH} \leq 0,12$; $\text{CON} \leq 0,12$; $\text{C=O} \leq 0,05$ per la quale C_{al} = carbonio alifatico legato ad idrogeno e/o ad altro carbonio alifatico e/o a carbonio aromatico, CN = carbonio legato a gruppo amminico, OMe = carbonio in gruppo metossilico; OR = carbonio in gruppo alcossilico, OCO = carbonio anomero, Ph = carbonio aromatico legato ad idrogeno e/o ad altro carbonio aromatico e/o a carbonio alifatico, PhOH = carbonio fenolico, PhOR/Ar = carbonio fenossilico, COOH = carbonio in gruppi acidi carbossilici, CON = carbonio ammidico, C=O = carbonio chetonico. Tali prodotti sono ottenuti mediante idrolisi a pH alcalino di biomasse residuali di origine urbana, agricola, agroalimentare ed animale, e successiva ultrafiltrazione per dare un ritentato utilizzato tal quale e/o per acidificazione a $\text{pH} < 4$ per dare un precipitato;

(ii) biopolimeri solfonati solubili in acqua con composizione relativa simile a quella dei BBS sopra descritti, ma contenenti anche gruppi solfonici fino a concentrazione di 5 meq/g;

(iii) prodotti organici solubili (POS) contenenti 5-50 % di elementi minerali e sostanza organica di composizione C, H, O simile agli zuccheri, caratterizzata da spettro di risonanza magnetica nucleare ^{13}C contenenti il segnale di carbonio anomero OCO tra 95 e 100 ppm

rispetto al tetrametilsilano utilizzato come riferimento e i segnali di carbonio legato ad ossigeno COR, con R = alchile o H tra 63 e 110 ppm rispetto al tetrametilsilano utilizzato come riferimento, in rapporto OCO/COR compreso
5 tra 1/5 ed 1/4. Tali prodotti sono ottenuti come sopra descritto mediante idrolisi a pH alcalino ed acido, e successiva separazione con membrane di ultra- e nano filtrazione, e/o dialisi, partendo da biomasse residuali di origine urbana, agricola, agroalimentare ed animale. I POS
10 si differenziano dai BPS sia per la loro composizione, sia per il metodo di isolamento, come sopra descritto.

(iv) zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte.

(v) ligninsolfonati commerciali isolati dai reflui
15 dell'industria della pasta di cellulosa;

(vi) polimeri di sintesi aventi gruppi funzionali reattivi quali COOH, OH, NH₂, CONH, COOR, ove R = alchile o arile, in qualunque concentrazione. Tipici, ma non unici, esempi di tali polimeri sono co-polietilene-polivinil
20 alcool (PETPVA), co-poliesteri, polilattone, poliammidi, polialcoli. Tali polimeri comprendono sia quelli attualmente in commercio che altri che eventualmente possano divenire commerciali a seguito di modifiche operate sulla loro struttura chimica, fatto salvo che essi

contengano i suddetti gruppi reattivi.

La determinazione analitica della composizione dei
suddetti BPS, POS, BPSS ed LS, e dei materiali plastici con
essi ottenuti, è articolata in misura i) degli elementi
5 minerali realizzate mediante assorbimento atomico e ii) di
C, N ed S elementari realizzate mediante microanalizzatore,
titolazione potenziometrica dei gruppi SO₃H, COOH e PhOH,
risonanza magnetica nucleare del ¹³C allo stato solido, e
in un metodo di elaborazione dei dati descritti
10 dettagliatamente nel seguente capitolo relativo agli Esempi.

Una prima forma di attuazione della presente
invenzione è relativa al suddetto procedimento di
ottenimento e composizione dei POS.

Una seconda forma di attuazione della presente
15 invenzione concerne il metodo di ottenimento dei BPSS
mediante reazione di solfonazione dei BPS, o della biomassa
residuale di cui sopra, con agenti solfonanti quali acido
solforico concentrato, oleum, anidride solforica liquida o
complessi dell'anidride solforica con molecole donatori di
20 elettroni, quali diossano e dimetilsolfossido, e con sodio
solfito a pH variabile tra 2,5 e 11, a temperature comprese
tra 25 e 200 °C, eventualmente sotto pressione autogena, ed
isolati come nell'esempio appresso riportato.

Una terza forma di attuazione della presente

invenzione concerne l'utilizzo di BPS, POS, zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte, BPSS ed LS per la fabbricazione dei materiali plastici biodegradabili per deposizione da solvente.

5 Una quarta forma di attuazione della presente invenzione concerne il procedimento di fabbricazione dei materiali plastici biodegradabili contenenti i suddetti BPS, POS, zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte, BPSS ed LS. Tale procedimento è attuabile
10 in due modi: per deposizione di film polimerico da solvente e per estrusione. Il procedimento per deposizione da solvente consiste nella preparazione di una soluzione del polimero di sintesi in opportuno solvente, quale dimetilsolfossido, diossano, alcool, N metil pirrolidone, o
15 altro, nel quale il polimero è meglio solubile, e di una soluzione di BPS, POS, BPSS o LS in acqua al pH al quale il prodotto è meglio solubile, e nell'aggiunta della soluzione di BPS, POS, BPSS, zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte, o LS alla soluzione di polimero di
20 sintesi, eventualmente distillando il solvente più basso bollente fino ad ottenere una soluzione omogenea contenente il polimero di sintesi ed il BPS, POS, BPSS, zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte, o LS. Tale soluzione viene depositata su piastra di materiale

metallico, preferibilmente acciaio inox. La piastra contenente la soluzione viene infine scaldata a 105 °C fino ad ottenere un residuo costituito da un film distaccabile dalla piastra di deposizione per immersione in acqua. Il

5 procedimento per estrusione consiste nell'alimentare ad un estrusore, operante con profilo di temperatura compreso tra 60 e 180 °C, una miscela contenente il polimero di sintesi, ed il BPS e/o POS e/o zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte e/o LS, oltre ad acqua o

10 altri opportuni plasticizzanti, quali glicoli, poliglicoli, dioli e polioli, in quantità sufficiente per ottenere una pasta di BPS, POS, e/o zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte, BPSS o LS e favorire la formazione di legami H o reazioni di condensazione tra i

15 gruppi funzionali del polimero di sintesi ed i gruppi funzionali dei suddetti composti. Il profilo di temperatura dell'estrusore andrà ottimizzato in funzione dei materiali alimentati al fine di limitare l'evaporazione di solventi con punto di ebollizione maggiore di quello dell'acqua, ed

20 ottenere un prodotto finale omogeneo che, immesso in acqua, rilascia la minima quantità di prodotti solubili in acqua. Il film può essere piegato a 180 °C o arrotolato senza subire rottura.

Una quinta forma di attuazione concerne la composizione dei suddetti materiali biodegradabili contenenti polimeri di sintesi (A) in qualunque concentrazione ed almeno uno o più dei seguenti componenti (B), BPS e/o POS e/o zuccheri ed oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte e/o LS, presenti in qualunque concentrazione, preferibilmente 5-35 % in peso.

ESEMPI

La presente invenzione sarà descritta ulteriormente in seguito utilizzando esempi non limitativi del suo utilizzo.

Processo di ottenimento di POS.

Una parte in peso di biomassa residuale costituita da piante di pomodoro ciliegino estirpate a fine raccolta (BMRPPC) e triturate a dimensione $\leq 0,5$ mm viene trattato con 5 parti in peso di acqua a pH 13 a 80 °C per 4 ore sotto costante agitazione. Al termine della reazione, si lascia decantare la sospensione per 1-4 ore, finché la fase liquida surnatante scorre liberamente attraverso un setaccio di 0,125 mm. Ciò consente di raccogliere in un vaso di prestito un volume di liquido, pari al 70 % del volume di acqua alcalina inizialmente aggiunta, che contiene sostanza organica solubile (SOS), prodotto dell'idrolisi della sostanza organica lignocellulosica iniziale contenuta nella BMRPPC. La restante parte

dell'acqua alcalina iniziale resta assorbita dalla fase solida iniziale che al termine della reazione si presenta come una fanghiglia depositata al fondo del reattore. Questa fanghiglia contiene il residuo organico insolubile (ROI), insieme al SOS contenuto nella fase liquida assorbita. Il ROI viene poi lavato con un volume di acqua fresca pari al 30 % del volume di acqua alcalina inizialmente aggiunta, tenendo la sospensione risultante sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora, quindi lasciando sedimentare per 1 ora e separando la fase liquida surnatante per decantazione. La fase solida decantata costituente il ROI viene trattato con una soluzione acquosa di acido solforico al 72 % per 4 ore a temperatura ambiente. Successivamente, la miscela di reazione è versata in acqua in modo da diluire l'acido fino al 4 %. Dalla sospensione risultante la fase solida viene separata per decantazione, centrifugazione e/o filtrazione, lavata con acqua fino a pH 5-6, e poi trattata con HCl al 15% a ricadere per 8 ore. Al termine, la miscela di reazione viene decantata, centrifugata e/o filtrata, per separare il residuo insolubile dalla fase liquida acida. Il residuo insolubile può essere ritrattato più volte con HCl al 15% a ricadere per 8 ore, al fine di aumentare la conversione della fase organica insolubile in POS. La fase liquida

finale risultante contenente POS si evapora a secco per ottenere POS solido che viene seccato ulteriormente su KOH e P₂O₅. Il prodotto così ottenuto contiene 50 % di sostanze minerali. La componente organica viene caratterizzato dalla
5 composizione elementare corrispondente a formula bruta di C₆H₁₁O₅, e da spettro di risonanza magnetica nucleare ¹³C contenenti il segnale di carbonio anomeroico OCO tra 95 e 100 ppm rispetto al tetrametilsilano utilizzato come riferimento e i segnali di carbonio legato ad ossigeno COR,
10 con R = alchile o H tra 63 e 110 ppm rispetto al tetrametilsilano utilizzato come riferimento, in rapporto COR/OCO 5,5. Lo spettro IR del prodotto è caratterizzato, oltre che da un'ampia banda assegnata alla vibrazione di stretching del gruppo funzionale OH che copre la zona tra
15 3600 e 2400 cm⁻¹ e dalla banda a 1650 assegnata alla vibrazione di bending del gruppo funzionale OH, anche le bande a 1437, 1022 e 915 cm⁻¹, quella a 1437 assegnata alla vibrazione in-plane bending del gruppo OH e quella a 1022 assegnata alla vibrazione C-OH stretching. Il materiale si
20 presenta in forma cristallina che comincia a fondere a 70 °C ed arriva a completa fusione a 145°C.

Processo di ottenimento di BPSS.

Un campione di 600 g di compost ottenuto da una miscela di residui urbani verdi e di digestato recuperato

dall'impianto di produzione di biogas dalla frazione organica umida dei residui urbani, contenente 44,6% H₂O, 26,61% di sostanza organica e 28,79% di ceneri, è stato fatto reagire con 3 litri di una soluzione acquosa di solfito sodico 0.64 M a 100 °C per 4 ore.

Alla fine della reazione, la soluzione è stata centrifugata per separare il residuo insolubile (ROI) dalla sostanza solubile (SOS). Il SOS viene acidificato, a caldo, con HCl fino a pH < 1,5 per eliminare la SO₂ proveniente dal solfito non ha reagito. La soluzione è stata quindi centrifugata per separare il precipitato a pH acido (HAp), che è stato seccato a 105 °C.

Si sono ottenuti 40 g di BPSS. Il prodotto contiene il 5.5% di zolfo, corrispondente a 1.7 meq/g di gruppi solfonici. Mediante titolazione potenziometrica si è determinata la concentrazione di gruppi carbossilici e fenolici pari a 3.0 e 1.7 meq/g rispettivamente.

La soluzione di SOS dopo separazione del precipitato HAp è stata alimentata ad una colonna contenente resina a scambio ionico. Si è raccolta la soluzione in uscita dalla colonna. L'acqua è stata fatta evaporare a 60 °C sotto vuoto. Il residuo è stato essiccato a 105°C.

Si sono ottenuti 45 g di prodotto (HAsc) contenente il 13% di zolfo, corrispondente a 4.2 meq/g di gruppi solfonici. I gruppi carbossilici e fenolici, determinati mediante titolazione potenziometrica, risultano 1.3 ed 1.1
5 meq/g rispettivamente. Si sono ottenuti pertanto due tipi di BPSS, uno insolubile a pH acido, l'altro solubile in tutto il campo di pH, caratterizzati dal diverso contenuto di gruppi solfonici idrofili.

Processo di ottenimento di film plastici di PETPVA-BPS
10 biodegradabili per deposizione da solvente.

Ad una soluzione in dimetilsolfossido (DMSO) contenente 20% di co-polietilene polivinil alcol (PETPVA), avente 0,6 unità ripetitive etileniche (ET) per ogni unità ripetitiva di alcol vinilico (VA), si è aggiunta una
15 soluzione di BPS al 5% in acqua, goccia a goccia, distillando l'acqua durante l'aggiunta. Al termine, quando si è ottenuta una soluzione omogenea, la soluzione è stata posta su un lastra di alluminio e lasciata evaporare all'aria per 24 ore fino a consistenza semisolida-pastosa.

20 La lastra di alluminio contenente il residuo dell'evaporazione è stata posta in una stufa a 105 °C per 24 ore per dare un film. Il film si è staccato facilmente dalla lastra, dopo immersione della stessa in acqua per un'ora. Il film è stato infine lavato ripetutamente con

acqua per eliminare il DMSO rimasto assorbito e poi seccato nuovamente prima a 105 °C, e poi in essiccatore su P₂O₅. A seconda della quantità di soluzione depositata, si sono ottenuti film di spessore compreso tra 7 e 20 micron. Il
5 prodotto è stato analizzato per il contenuto di carbonio ed azoto. Si è determinata la concentrazione di BPS in base alla quantità di azoto trovato, nota la quantità di azoto nel BPS utilizzato per la preparazione del film.

In Tabella 1 vengono riportati i risultati ottenuti
10 per vari film preparati con diversi BPS, ossia FORSUD ottenuto dal digestato della frazione organica umida di rifiuti solidi urbani prelevato dal reattore di produzione di biogas dell'impianto di Acea Pinerolese a Pinerolo (Torino), CV ottenuto da compost di residui di giardinaggio
15 e potatura di parchi prelevato dal suddetto impianto, e CVDF ottenuto da compost di miscela dei suddetti digestato e residui di giardinaggio e potatura di parchi con aggiunta di fanghi di depurazione di acque civili.

I risultati mostrano la concentrazione di BPS
20 trovata a fronte della concentrazione di BPS attesa, in base al rapporto di alimentazione delle soluzioni di copolimero e di BPS. I film così ottenuti sono stabili in acqua ed in alcali a caldo.

Gli spettri IR eseguiti sui suddetti film depositati da solvente, e prima del trattamento a 105 °C, mostrano forti assorbimenti a 1437 e 1022 assegnati rispettivamente alla vibrazione in-plane bending del gruppo OH ed a quella di stretching del legame C-OH nel PETPVA. Dopo trattamento a 105 °C, il prodotto presenta una forte diminuzione della intensità relativa delle suddette bande, ed un aumento di intensità di bande a 1081 e 1124 cm⁻¹ tipiche di gruppi funzionali eterei. I dati indicano che a 105 °C avviene una reazione di condensazione tra i gruppi OH del PETPVA ed i gruppi OH dei BPS, con formazione di gruppi funzionali eterei.

I risultati ottenuti nelle prove di compostaggio eseguite sui suddetti film secondo le norme UNI EN 14995:2007, UNI EN ISO 20200:2005 e ISO 16929 dimostrano che, dopo 15 giorni, il film ottenuto con il solo polimero di sintesi (PETPVA) non mostra segni di degradazione, essendo rinvenuto integro nel mezzo di compostaggio; i film contenenti 12-14% BPS mostrano parziale degradazione, i film contenenti 15-32% BPS vengono vistosamente degradati, presentando tracce di film residuo corrispondenti al 1-2% del peso iniziale.

I risultati delle analisi termiche eseguite mediante DSC e TGA con velocità di riscaldamento 10°C/minuto in aria

mostrano quanto segue. Il polimero di sintesi PVAPET ha contenuto di umidità del 3,7% (perdita in peso a 105 °C), temperatura di transizione vetrosa (Tg) di 61 °C, temperatura di fusione (Tf) di 176 °C, temperatura di
5 cristallizzazione (Tc) di 152 °C. La decomposizione termica del PVAPET inizia a 270 °C. La decomposizione termica è quasi totale a 520 °C. La curva perdita in peso verso temperatura mostra un netto punto di inflessione a 388 °C.

I BPS presentano perdita in peso del 15% nel primo
10 riscaldamento fino a 200 °C, e nessuna perdita in peso nel secondo riscaldamento, mostrando una più forte interazione con l'acqua rispetto al polimero di sintesi. I BPS tuttavia non mostrano Tg, Tf e Tc, ed iniziano a decomporsi a 260 °C. La decomposizione termica è quasi totale a 800 °C. La
15 curva perdita in peso verso temperatura mostra un netto punto di inflessione a 715 °C.

I materiali in Tabella 1, contenenti PVAPET e BPS, non mostrano variazione della Tg al variare della composizione rispetto alla Tg del PVAPET. La decomposizione
20 termica di tali materiali avviene in due stadi ben distinti, tra 220 e 400 °C con punto di inflessione a 280 °C caratterizzato da perdita in peso di circa 50% e tra 400 e 540 °C con punto di inflessione a 498 °C caratterizzato dalla perdita del peso residuo. All'aumentare della

concentrazione di BPS, si osserva però diminuzione della T_m fino a 160 °C per i materiali contenenti oltre 30% di BPS e della T_c fino a 117 °C.

5

Tabella 1

Concentrazione (% in peso) teorica e trovata nel materiale plastico contenente PVAPET e BPS, isolati da biomasse residuali diverse, tal quali (FORSUD, CVDF, CVT230) o decenerizzati (FORSUDEDEC e CVDFDEC): concentrazione teorica
 10 calcolata in base al rapporto in peso BPS/ PVAPET utilizzato nella preparazione del materiale e concentrazione trovata in base all'analisi dell'azoto elementare.

Concentrazione teorica, %	Concentrazione trovata, %				
	FORSUD DEC	CVDF DEC	FORSUD	CVDF	CVT230
10	5,99	9,04	7,02	10,55	7,30
20	12,68	14,42	12,40	13,71	15,45
30	15,40	17,47	13,50	17,72	18,03
40	14,36	27,94	10,19	23,00	19,10
70	14,10	31,87	18,87	31,22	23,39
90		31,71	19,42		35,84

15

Processo di ottenimento di films plastici biodegradabili di PVAPET-BPS per estrusione.

Una miscela contenente 34% BPS, 52% PVAPET, 14% acqua
5 è stata alimentata ad un estrusore bi-vite controrotante,
operante con profilo di temperatura compreso tra 60 e 180
°C, a 300 rpm. Gli spaghetti estrusi sono stati
pellettizzati e i pellets sono stati preconditionati per 60
10 ore in un essiccatore contenente una soluzione satura di
cloruro di litio, in modo da garantire un tenore di umidità
del 15%. I pellets così essiccati sono stati alimentati ad
una macchina Ghioldi, D = 40 mm, L/D = 30, operante tra 70
e 200 °C a 40-60 rpm, per ottenere il prodotto in forma di
film. Il film è stato infine lavato ripetutamente con acqua
15 per eliminare eventuali tracce di componenti solubili e poi
seccato prima a 105 °C e poi in essiccatore su P₂O₅. Le
prove di compostaggio condotte come sopra hanno confermato
i dati sopra riportati, anche per i prodotti ottenuti per
estrusione.

20

Processo di ottenimento di film plastici di PETPVA-POS biodegradabili per deposizione da solvente.

POS ottenuti da BMRPPC come sopra descritto vengono
disciolti in acqua a concentrazione di 50 g/L o più, ed

aggiunti ad una soluzione di PETPVA in dimetilsolfossido, procedendo poi come descritto per il film di PETPVA-BPS. Gli spettri IR eseguiti sui suddetti film depositati da solvente, e prima del trattamento a 105 °C, mostrano forti
5 assorbimenti a 1437 e 1022 assegnati rispettivamente alla vibrazione in-plane bending del gruppo OH ed a quella di stretching del legame C-OH nel PETPVA. Dopo trattamento a 105 °C, il prodotto presenta una forte diminuzione della intensità relativa delle suddette bande, ed un aumento di
10 intensità di bande a 1081 e 1124 cm^{-1} tipiche di gruppi funzionali eterei. I dati indicano che a 105 °C avviene una reazione di condensazione tra i gruppi OH del PETPVA ed i gruppi OH dei POS con formazione di gruppi funzionali eterei. All'aumentare della concentrazione di POS nel film
15 si osserva una progressiva diminuzione della temperatura di fusione, fino a 165 °C per il film contenente 33 % di POS. Le caratteristiche meccaniche e la compostabilità dei film di PETPVA-POS sono simili a quelle dei film PETPVA-BPS.

20 Caratterizzazione dei materiali plastici.

Le concentrazioni degli elementi minerali sono state ottenute dopo mineralizzazione del campione $\text{HNO}_3\text{-HF}$ in rapporto v/v 1:3 ed analisi mediante assorbimento atomico. Le analisi di C e N sono state ottenute con

microanalizzatore elementare del tipo C. Erba NA-2100.

Il contenuto di gruppi acidi carbossilici è stato ottenuto come segue. Si è immerso il campione da analizzare in un volume noto di soluzione di HCl a concentrazione nota e si è lasciata la soluzione a contatto con il campione per 5 24 ore. Si è estratto poi il campione dalla soluzione e lo si è lavato con porzioni di acqua deionizzata contenente metilarancio, raccogliendo le porzioni di soluzione di lavaggio fino a decolorazione del metilarancio. Si è 10 titolato con NaOH e fenolftaleina il volume totale di soluzione acida e lavaggi riuniti fino a viraggio dell'indicatore. Si è calcolato il contenuto di gruppi acidi carbossilici del campione di materiale plastico dalla differenza tra il contenuto di ioni H^+ nella soluzione 15 iniziale e nella soluzione recuperata dopo contatto con il campione da analizzare.

Le determinazioni dei tipi di carbonio organico e gruppi funzionali sono state effettuate utilizzando i dati acquisiti con spettroscopia NMR ^{13}C allo stato solido a 20 67,9 MHz, utilizzando la tecnica "Cross-Polarization Magic Angle Spinning (CPMAS)" e, per ciascun spettro, le seguenti condizioni: " 10^4 free induction decays were accumulated; the pulse repetition rate was set at 0.5 s, the contact time at 1 ms, the sweep width was 35 KHz and MAS was

performed at 5 kHz". I chemical shift (δ , ppm) dei segnali NMR, riferiti al tetrametilsilano, ottenuti in queste condizioni, sono stati assegnati ai tipi di C e gruppi funzionali, identificati dalle abbreviazioni sopra
5 riportate, in funzione dei seguenti intervalli di risonanza: 0-53 ppm C_{al} , 53-63 ppm O-Me or CN, 63-95 ppm OR, 95-110 ppm OCO, 110-140 ppm Ph, 140-160 ppm PhOH e PhOR/Ar, 160-185 ppm COOH e CON, 185-215 ppm C=O.

Dall'integrazione dei segnali NMR, si è ottenuta la
10 distribuzione molare percentuale dei suddetti tipi di C e gruppi funzionali.

In base alla distribuzione del C ed N elementare tra i suddetti gruppi funzionali ed i tipi di atomi di C, ed ai dati ottenuti dall'analisi elementare di C ed N e dalla
15 titolazione potenziometrica, si sono calcolati, mediante un semplice sistema di equazioni basato sul principio del bilancio di massa del carbonio e dell'azoto, i dati che caratterizzano il campione di materiale plastico analizzato. Il confronto tra i dati ottenuti sui polimeri
20 di sintesi, BPS e POS tal quali e sui materiali plastici ottenuti, è servito a determinare il tipo di interazione tra i suddetti componenti nella fase solida della membrana.

Il peso molecolare è stato determinato mediante misure viscosimetriche.

La presente invenzione riguarda un'ampia varietà di materiali, la cui composizione dipende dai tipi di polimeri di sintesi e di BPS o POS utilizzati. Seguendo le linee guida della presente invenzione e gli esempi tipici sopra
5 descritti, l'esperto del ramo potrà ottimizzare composizione e proprietà dei materiali plastici a seconda degli usi ai quali essi sono destinati, in funzione del tipo di BPS, POS e polimero di sintesi da utilizzare.

La presente invenzione riguarda inoltre una miscela di
10 biopolimeri solubili in acqua atta ad essere utilizzata nel materiale plastico biodegradabile sopra descritto. Tale miscela comprende una frazione organica ed una frazione minerale; la frazione organica comprende molecole polimeriche organiche aventi un peso molecolare compreso
15 tra 5 e 500 kDA ed un indice di polidispersione compreso tra 6 e 53, in cui la frazione organica contiene in % in peso di sostanza secca $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$, in cui N e C significano azoto e carbonio organico e sono distribuiti tra i seguenti tipi di atomi di carbonio e gruppi
20 funzionali con la seguente composizione espressa come frazione molare del carbonio organico totale: $0,3 \leq C_{al} \leq 0,6$; $CN \leq 0,1$; $OMe \leq 0,1$; $0,3 \leq OR \leq 0,6$; $0,02 \leq OCO \leq 0,08$; $0,07 \leq Ph \leq 0,30$; $0,02 \leq PhOH \leq 0,06$; $PhOR/Ar \leq 0,09$; $0,04 \leq COOH \leq 0,12$; $CON \leq 0,12$; $C=O \leq 0,05$. Inoltre, la

frazione minerale contiene in % in peso di sostanza secca:
ceneri ≤ 30 ; Si $\leq 3,0$; Fe $\leq 0,9$; Al $\leq 0,8$; Mg $\leq 1,2$; Ca $\leq 6,5$; K ≤ 10 ; Na ≤ 10 ; Cu $\leq 0,03$; Ni $\leq 0,01$; Zn $\leq 0,05$; Cr $\leq 0,003$; Pb $\leq 0,01$.

5 L'invenzione riguarda inoltre un procedimento per produrre una miscela di biopolimeri solubili in acqua come sopra descritta, in cui tale procedimento comprende le fasi di:

- 10 - prevedere una biomassa o un materiale fossile contenente una componente organica;
- idrolizzare a pH basico la biomassa o il materiale fossile ottenendo una fase solida residua ed una fase liquida; e
- 15 - separare la fase liquida mediante precipitazione a pH acido ottenendo una fase liquida ed un precipitato, il precipitato contenendo la miscela di biopolimeri in forma solida.

In alternativa, la miscela di biopolimeri solubili sopra descritta può essere prodotta tramite un procedimento
20 comprendente le fasi di:

- prevedere una biomassa o un materiale fossile contenente una componente organica;
- idrolizzare a pH basico la biomassa o il materiale fossile ottenendo una fase solida residua ed una

fase liquida; e

- separare la fase liquida mediante filtrazione a membrana ottenendo un ritentato ed un permeato, il ritentato contenendo la miscela di biopolimeri in forma di soluzione o gel.

Entrambi i procedimenti di cui sopra possono inoltre comprendere la fase di sottoporre la miscela di biopolimeri ad un'ulteriore fase di lavaggio con una soluzione a pH acido, preferibilmente a base di HCl e/o HF, preferibilmente a pH inferiore a 3, ottenendo una miscela di biopolimeri con un contenuto ridotto della frazione minerale.

Tale miscela di biopolimeri si presta all'uso in un ampio campo di procedimenti tra i quali si citeranno i seguenti.

a) un procedimento per la bonifica di suoli contaminati da sostanze organiche e/o metalli inquinanti, comprendente le fasi di:

- prevedere una soluzione acquosa contenente una miscela di biopolimeri come sopra descritta;
- porre a contatto almeno una volta il suolo contaminato con la soluzione; e
- separare il suolo dalla soluzione, la soluzione contenendo le sostanze organiche e/o i metalli

inquinanti, ottenendo un suolo decontaminato;

b) un procedimento per la bonifica e/o l'abbattimento di COD di acque contaminate da sostanze organiche e/o metalli inquinanti, comprendente le fasi di:

- 5 - prevedere una miscela di biopolimeri come sopra descritta;
- aggiungere la miscela di biopolimeri all'acqua contaminata ottenendo una soluzione; e
- separare le sostanze organiche e/o i metalli
- 10 inquinanti dalla soluzione mediante precipitazione o ultrafiltrazione, ottenendo acqua purificata.

c) un procedimento per inibire la mineralizzazione di azoto organico in processi di fermentazione anaerobica di una biomassa, comprendente le fasi di:

- 15 - prevedere una miscela di biopolimeri come sopra descritta;
- aggiungere la miscela di biopolimeri alla biomassa, la biomassa essendo preferibilmente sotto forma di sospensione acquosa; e
- 20 - sottoporre a fermentazione anaerobica la biomassa addizionata della miscela di biopolimeri, ottenendo un digestato ed un biogas con ridotto contenuto di ammoniacale.

Infine, l'invenzione riguarda gli usi di tale miscela

di biopolimeri, anch'essi svariati, e tra i quali si possono citare:

1) uso della miscela di biopolimeri descritta, per la bonifica di e/o l'abbattimento di COD in suoli o acque
5 contaminati da sostanze organiche e/o metalli, preferibilmente metalli pesanti;

2) uso della miscela di biopolimeri descritta, per l'inibizione della mineralizzazione di azoto organico in processi di fermentazione anaerobica di sostanze organiche;

10 3) uso della miscela di biopolimeri descritta, per l'alimentazione animale, la miscela di biopolimeri essendo addizionata ad un mangime animale per ridurre la mineralizzazione dell'azoto proteico contenuto nel mangime durante la digestione del mangime da parte di un animale.

15 4) uso della miscela di biopolimeri descritta, per promuovere la fotosintesi clorofilliana in piante, preferibilmente in piante destinate all'alimentazione umana e/o animale; ed

20 5) uso della miscela di biopolimeri descritta, quali agenti leganti nella fabbricazione di manufatti, in cui i manufatti contengono una componente organica oppure una componente a base di ossidi inorganici.

RIVENDICAZIONI

1. Materiale plastico biodegradabile costituito da un polimero di sintesi (A) avente gruppi funzionali reattivi quali COOH, OH, NH₂, CONH, COOR, ove R = alchile o arile,
5 in qualunque concentrazione; e almeno uno o più dei seguenti componenti (B):

- biopolimeri solubili, BPS, isolati da biomasse residuali;
- biopolimeri solubili solfonati, BPSS;
- prodotti organici solubili, POS, con composizione chimica
10 simile agli zuccheri isolati da biomasse residuali;

- zuccheri e/o oligosaccaridi provenienti da qualsiasi fonte;

- ligninsolfonati, LS, isolati dai reflui dell'industria della pasta di cellulosa;

15 in cui detti componenti B sono presenti in qualunque concentrazione, preferibilmente 5-35 % in peso, rispetto alla somma A + B.

1. Materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 1, in cui il polimero di sintesi è
20 costituito da co-polietilene-polivinil alcool, co-poliesteri, polilattone, poliammidi e polialcoli.

2. Materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui i biopolimeri isolati da biomasse residuali, BPS, sono biopolimeri solubili in acqua

a pH > 4, aventi peso molecolare compreso tra 5 e 500 kDalton ed indice di polidispersione da 6 a 53.

3. Materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 3, in cui i biopolimeri BPS hanno la seguente composizione chimica in % in peso di sostanza secca: $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$; ceneri ≤ 30 ; $Si \leq 3,0$; $Fe \leq 0,9$; $Al \leq 0,8$; $Mg \leq 1,2$; $Ca \leq 6,5$; $K \leq 10$; $Na \leq 10$; $Cu \leq 0,03$; $Ni \leq 0,01$; $Zn \leq 0,05$; $Cr \leq 0,003$; $Pb \leq 0,01$.

4. Materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 1, in cui i biopolimeri solubili solfonati, BPSS, sono solubili in acqua ed hanno una composizione chimica in % in peso di sostanza secca: $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$; ceneri ≤ 30 ; $Si \leq 3,0$; $Fe \leq 0,9$; $Al \leq 0,8$; $Mg \leq 1,2$; $Ca \leq 6,5$; $K \leq 10$; $Na \leq 10$; $Cu \leq 0,03$; $Ni \leq 0,01$; $Zn \leq 0,05$; $Cr \leq 0,003$; $Pb \leq 0,01$, e contengono inoltre gruppi solfonici fino a concentrazione di 5 meq/g.

5. Materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui N e C significano azoto e carbonio organico distribuiti tra i seguenti tipi di atomi di carbonio e gruppi funzionali con la seguente composizione espressa come frazione molare del carbonio organico totale: $0,3 \leq C_{al} \leq 0,6$; $CN \leq 0,1$; $OMe \leq 0,1$; $0,3 \leq OR \leq 0,6$; $0,02 \leq OCO \leq 0,08$; $0,07 \leq Ph \leq 0,30$; $0,02 \leq PhOH \leq 0,06$; $PhOR/Ar \leq 0,09$; $0,04 \leq COOH \leq 0,12$; $CON \leq 0,12$; $C=O$

$\leq 0,05$ per la quale C_{al} = carbonio alifatico legato ad idrogeno e/o ad altro carbonio alifatico e/o a carbonio aromatico, CN = carbonio legato a gruppo amminico, OMe = carbonio in gruppo metossilico; OR = carbonio in gruppo alcossilico, OCO = carbonio anomero, Ph = carbonio aromatico legato ad idrogeno e/o ad altro carbonio aromatico e/o a carbonio alifatico, PhOH = carbonio fenolico, PhOR/Ar = carbonio fenossilico, COOH = carbonio in gruppi acidi carbossilici, CON = carbonio ammidico, C=O = carbonio chetonico.

6. Materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 1, in cui i prodotti organici solubili, POS, hanno fase organica di composizione C, H, O simile agli zuccheri, sono caratterizzati da uno spettro di risonanza magnetica nucleare ^{13}C contenente il segnale di carbonio anomero OCO tra 95 e 100 ppm rispetto al tetrametilsilano utilizzato come riferimento e i segnali di carbonio legato ad ossigeno COR, con R = alchile o H tra 63 e 110 ppm rispetto al tetrametilsilano utilizzato come riferimento, in rapporto OCO/COR compreso tra 1/5 ed 1/4, e/o sono caratterizzati da un spettro di assorbimento nell'infrarosso con bande a 1437, 1022 e 915 cm^{-1} .

7. Procedimento per fabbricare un materiale plastico biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni

da 1 a 7, comprendente la miscelazione del polimero di sintesi e di almeno uno tra biopolimeri solubili BPS, biopolimeri solubili solfonati BPSS, prodotti organici solubili POS, zuccheri e/o oligosaccaridi da qualsiasi fonte e ligninsolfonati LS; e la deposizione da un solvente o una miscela di solventi.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 8, in cui la deposizione da solvente consiste nelle fasi di:

- preparare una soluzione del polimero di sintesi in un solvente, quale dimetilsolfossido, diossano, alcool, o N metil pirrolidone, nel quale il polimero è meglio solubile;
- preparare una soluzione di BPS, BPSS, POS, zuccheri, oligosaccaridi, o LS in acqua al pH al quale il prodotto è meglio solubile;
- aggiungere la soluzione di BPS, BPSS, POS, zuccheri, oligosaccaridi o LS alla soluzione di polimero di sintesi, eventualmente distillando il solvente più basso bollente fino ad ottenere una soluzione omogenea contenente il polimero di sintesi ed il BPS, BPSS, POS, zuccheri, oligosaccaridi, o LS;
- depositare tale soluzione su una piastra di alluminio o altro materiale metallico; e

· scaldare la piastra contenente la soluzione a 105 °C fino ad ottenere un residuo costituito da un film distaccabile dalla piastra di deposizione per immersione in acqua.

5 9. Procedimento per fabbricare un materiale plastico biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, comprendente la miscelazione del polimero di sintesi e di almeno uno tra biopolimeri solubili BPS, biopolimeri solubili solfonati BPSS, prodotti organici
10 solubili POS, zuccheri, oligosaccaridi, e ligninsolfonati LS; e l'estrusione di miscele dei suddetti componenti.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui l'estrusione consiste nell'alimentare ad un estrusore, operante con profilo di temperatura compreso tra 60 e 180
15 °C, una miscela contenente il polimero di sintesi, ed il BPS e/o POS e/o zuccheri e/o oligosaccaridi, e/o LS contenente acqua o altri opportuni plasticizzanti, quali glicoli, poliglicoli, dioli e polioli, in quantità sufficiente per ottenere una pasta di BPS, BPSS, POS,
20 zuccheri e/o oligosaccaridi, o LS e favorire la formazione di legami H o reazioni di condensazione tra i gruppi funzionali del polimero di sintesi ed i gruppi funzionali dei suddetti composti, all'uscita dell'estrusore il materiale plastico biodegradabile essendo sotto forma di

film atto ad essere piegato a 180 °C o arrotolato senza subire rottura.

11. Procedimento per produrre biopolimeri solubili solfonati, BPSS, tramite solfonazione dei biopolimeri solubili, BPS, secondo la rivendicazione 3, o di una
5 biomassa residuale, con agenti solfonanti quali acido solforico concentrato, oleum, anidride solforica liquida o complessi dell'anidride solforica con molecole donatori di elettroni, quali diossano e dimetilsolfossido, e con sodio
10 solfito a pH variabile tra 2,5 e 11, a temperature comprese tra 25 e 200 °C, eventualmente sotto pressione autogena, ed opportunamente isolati dal mezzo di solfonazione.

12. Procedimento per la produzione di biopolimeri solubili, BPS, secondo la rivendicazione 3 o prodotti
15 organici solubili, POS, secondo la rivendicazione 7, comprendente le fasi di: idrolisi; e separazione dei prodotti di idrolisi, le biomasse residuali BMR trattate a tale scopo essendo di origine urbana, agricola, forestale, agroindustriale, zootecnica ed industriale, o derivanti da
20 materiali fossili.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui, la fase di idrolisi comprende le sotto-fasi di:

- trattamento della BMR o del materiale fossile con acqua a pH 8-13 per 2-4 ore con un rapporto solido-

liquido 1:4-1:8 ed a temperatura compresa tra 60 e 200 °C; e

- decantazione della fase solida residua contenente il residuo organico insolubile, ROI, dalla fase liquida surnatante contenente le sostanze organiche solubili, SOS, prodotte dall'idrolisi della BMR iniziale.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 14, in cui la fase di separazione dei prodotti di idrolisi comprende le sotto-fasi di:

- acidificare la fase SOS a pH < 4 per precipitare i BPS, che in tal caso vengono recuperati come solidi per filtrazione o centrifugazione ed opportunamente lavati ed essiccati, la fase liquida filtrata contenendo i POS; oppure
- pompare la fase SOS attraverso moduli di membrane di microfiltrazione, MF, ultrafiltrazione, UF, nano filtrazione, NF, o dialisi, per ottenere un ritentato, RF, e un permeato, PF, il ritentato, RF, consistendo in una soluzione o gel di BPS a concentrazione fino al 17% ed al pH desiderato, senza necessità di aggiungere altri reagenti per correggere il pH, il permeato, PF, contenendo i POS.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui la concentrazione di POS nel PF dipende dal tipo di biomassa residuale idrolizzata, e, se la concentrazione dei POS non permette la preparazione dei materiali plastici, il PUF è
5 riciclato al reattore di estrazione per l'estrazione del successivo lotto di BMR, e, all'aumentare del numero di ricicli, il PF si arricchisce di sostanza organica con peso molecolare inferiore a 5000 D fino a saturazione, mentre, quando la concentrazione di tale sostanza organica nel PF è
10 prossima al suo valore di solubilità, il PF viene sottoposto a nano-filtrazione e/o dialisi per produrre acqua da riciclare al reattore di estrazione ed una soluzione concentrata di organico, dalla quale per evaporazione dell'acqua si ottiene la sostanza organica
15 solida con peso molecolare inferiore a 5000 D.

16. Procedimento di ottenimento di POS secondo la rivendicazione 1, da PUF, nel quale il PUF viene prima separato dal SOS a seguito della idrolisi alcalina della biomassa residuale iniziale, viene poi concentrato da
20 ulteriori ricicli al reattore di idrolisi, ed infine separato per concentrazione attraverso membrana ed essiccazione.

17. Procedimento di ottenimento di POS secondo la rivendicazione 1, da ROI, nel quale il ROI separato dal SOS

al termine della idrolisi alcalina della biomassa residuale iniziale, viene trattato con acido minerale in uno o più stadi per ottenere un prodotto solubile in acqua, che viene poi separato e concentrato mediante filtrazione attraverso
5 membrana di ultra- e/o nano e/o dialisi, ed infine seccato per utilizzo come solido, o in alternativa utilizzato come si trova nel ritentato al termine della filtrazione su membrana.

19. Miscela di biopolimeri solubili in acqua atta ad
10 essere utilizzata nel materiale plastico biodegradabile secondo la rivendicazione 1, detta miscela comprendendo una frazione organica ed una frazione minerale, la frazione organica comprendendo molecole polimeriche organiche aventi un peso molecolare compreso tra 5 e 500 kDA ed un indice di
15 polidispersione compreso tra 6 e 53, in cui la frazione organica contiene in % in peso di sostanza secca $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$, in cui N e C significano azoto e carbonio organico e sono distribuiti tra i seguenti tipi di atomi di carbonio e gruppi funzionali con la seguente composizione
20 espressa come frazione molare del carbonio organico totale:
 $0,3 \leq C_{al} \leq 0,6$; $CN \leq 0,1$; $OMe \leq 0,1$; $0,3 \leq OR \leq 0,6$; $0,02 \leq OCO \leq 0,08$; $0,07 \leq Ph \leq 0,30$; $0,02 \leq PhOH \leq 0,06$; $PhOR/Ar \leq 0,09$; $0,04 \leq COOH \leq 0,12$; $CON \leq 0,12$; $C=O \leq 0,05$, in cui la frazione minerale contiene in % in peso di sostanza

secca: ceneri ≤ 30 ; Si $\leq 3,0$; Fe $\leq 0,9$; Al $\leq 0,8$; Mg $\leq 1,2$;
Ca $\leq 6,5$; K ≤ 10 ; Na ≤ 10 ; Cu $\leq 0,03$; Ni $\leq 0,01$; Zn $\leq 0,05$;
Cr $\leq 0,003$; Pb $\leq 0,01$.

20. Procedimento per produrre una miscela di biopolimeri
5 solubili in acqua secondo la rivendicazione 19,
comprendente le fasi di:

- prevedere una biomassa o un materiale fossile
contenente una componente organica;
- idrolizzare a pH basico la biomassa o il materiale
10 fossile ottenendo una fase solida residua ed una
fase liquida; e
- separare la fase liquida mediante precipitazione a
pH acido ottenendo una fase liquida ed un
precipitato, il precipitato contenendo la miscela
15 di biopolimeri in forma solida.

21. Procedimento per produrre una miscela di biopolimeri
solubili in acqua secondo la rivendicazione 19,
comprendente le fasi di:

- prevedere una biomassa o un materiale fossile
20 contenente una componente organica;
- idrolizzare a pH basico la biomassa o il materiale
fossile ottenendo una fase solida residua ed una
fase liquida; e
- separare la fase liquida mediante filtrazione a

membrana ottenendo un ritentato ed un permeato, il ritentato contenendo la miscela di biopolimeri in forma di soluzione o gel.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 20 o 21, 5 comprendente inoltre la fase di sottoporre la miscela di biopolimeri ad un'ulteriore fase di lavaggio con una soluzione a pH acido, preferibilmente a base di HCl e/o HF, preferibilmente a pH inferiore a 3, ottenendo una miscela di biopolimeri con un contenuto ridotto della frazione 10 minerale.

23. Procedimento per la bonifica di suoli contaminati da sostanze organiche e/o metalli inquinanti, comprendente le fasi di:

- prevedere una soluzione acquosa contenente una 15 miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19;
- porre a contatto almeno una volta il suolo contaminato con la soluzione; e
- separare il suolo dalla soluzione, la soluzione 20 contenendo le sostanze organiche e/o i metalli inquinanti, ottenendo un suolo decontaminato.

24. Procedimento per la bonifica e/o l'abbattimento di COD di acque contaminate da sostanze organiche e/o metalli inquinanti, comprendente le fasi di:

- prevedere una miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19;
 - aggiungere la miscela di biopolimeri all'acqua contaminata ottenendo una soluzione; e
- 5 - separare le sostanze organiche e/o i metalli inquinanti dalla soluzione mediante precipitazione o ultrafiltrazione, ottenendo acqua purificata.

25. Procedimento per inibire la mineralizzazione di azoto organico in processi di fermentazione anaerobica di una
10 biomassa, comprendente le fasi di:

- prevedere una miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19;
- aggiungere la miscela di biopolimeri alla biomassa, la biomassa essendo preferibilmente sotto
15 forma di sospensione acquosa; e
- sottoporre a fermentazione anaerobica la biomassa addizionata della miscela di biopolimeri, ottenendo un digestato ed un biogas con ridotto contenuto di ammoniaca.

20 26. Uso di una miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19 per la bonifica di e/o l'abbattimento di COD in suoli o acque contaminati da sostanze organiche e/o metalli, preferibilmente metalli pesanti.

27. Uso di una miscela di biopolimeri secondo la

rivendicazione 19 per l'inibizione della mineralizzazione di azoto organico in processi di fermentazione anaerobica di sostanze organiche.

28. Miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19
5 per uso come additivi nell'alimentazione animale, la miscela di biopolimeri essendo addizionata ad un mangime animale per ridurre la mineralizzazione dell'azoto proteico contenuto nel mangime durante la digestione del mangime da parte di un animale.

10 29. Uso di una miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19 per promuovere la fotosintesi clorofilliana in piante, preferibilmente in piante destinate all'alimentazione umana e/o animale.

15 30. Uso di una miscela di biopolimeri secondo la rivendicazione 19 quali agenti leganti nella fabbricazione di manufatti.

31. Uso secondo la rivendicazione 30, in cui i manufatti contengono una componente organica oppure una componente a base di ossidi inorganici.

CLAIMS

1. Biodegradable plastic material composed of a synthesis polymer (A) having reactive functional groups like COOH, OH, NH₂, CONH, COOR, where R = alkyl or aryl, in any concentration; and at least one or more of the following components (B):

- soluble biopolymers, BPS, isolated from residual biomasses;
- sulfonated soluble biopolymers, BPSS;
- 10 - soluble organic products, POS, with chemical composition similar to sugars isolated from residual biomass;
- sugars and/or oligosaccharides from any source;
- lignin-sulfonates, LS, isolated from cellulose pulp production waste streams;

15 wherein component B, with respect to A + B, is present in any concentration, preferably 5-35 % by weight.

2. Biodegradable plastic material according to claim 1, wherein the synthesis polymer is composed of co-polyethylen-polyvinyl alcohol, co-polyesters, polylactones, polyamides and polyalcohols.

3. Biodegradable plastic material according to claim 1 or 2, wherein the biopolymers isolated from residual biomasses, BPS, are soluble biopolymers in water at pH > 4, having molecular weight included between 5 and 500 kDalton

and polydispersion index from 6 to 53.

4. Biodegradable plastic material according to claim 3, wherein the biopolymers, BPS, have the following chemical composition in % in weight of dry substance: $37 \leq C \leq 65$; 3
5 $\leq N \leq 7$; ashes ≤ 30 ; $Si \leq 3.0$; $Fe \leq 0.9$; $Al \leq 0.8$; $Mg \leq 1.2$; $Ca \leq 6.5$; $K \leq 10$; $Na \leq 10$; $Cu \leq 0.03$; $Ni \leq 0.01$; $Zn \leq 0.05$; $Cr \leq 0.003$; $Pb \leq 0.01$.

5. Biodegradable plastic material according to claim 1, wherein the sulfonated soluble biopolymers, BPSS, are
10 soluble in water and have a chemical composition in % in weight of dry substance: $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$; ashes ≤ 30 ; $Si \leq 3.0$; $Fe \leq 0.9$; $Al \leq 0.8$; $Mg \leq 1.2$; $Ca \leq 6.5$; $K \leq 10$; $Na \leq 10$; $Cu \leq 0.03$; $Ni \leq 0.01$; $Zn \leq 0.05$; $Cr \leq 0.003$; $Pb \leq 0.01$, and further contain sulfonic groups at a
15 concentration up to 5 meq/g.

6. Biodegradable plastic material according to claim 4 or 5, wherein N and C mean nitrogen and organic carbon distributed among the following types of carbon atoms and functional groups with the following composition expressed
20 as molar fraction of the total organic carbon: $0.3 \leq C_{al} \leq 0.6$; $CN \leq 0.1$; $OMe \leq 0.1$; $0.3 \leq OR \leq 0.6$; $0.02 \leq OCO \leq 0.08$; $0.07 \leq Ph \leq 0.30$; $0.02 \leq PhOH \leq 0.06$; $PhOR/Ar \leq 0.09$; $0.04 \leq COOH \leq 0.12$; $CON \leq 0.12$; $C=O \leq 0.05$ for which C_{al} = aliphatic carbon linked to hydrogen and/or to another

aliphatic carbon and/or to aromatic carbon, CN = carbon
linked to an aminic group, OMe = carbon in a methoxy group;
OR = carbon in an alkoxy group, OCO = anomeric carbon, Ph =
aromatic carbon linked to hydrogen and/or to another
5 aromatic carbon and/or to aliphatic carbon, PhOH = phenolic
carbon, PhOR/Ar = phenoxy carbon, COOH = carbon in carboxy
acid groups, CON = amidic carbon, C=O = chetonic carbon.

7. Biodegradable plastic material according to claim 1,
wherein the soluble organic products, POS, have an organic
10 composition phase C, H, O similar to sugars, are
characterized by a nuclear magnetic resonance spectrum ^{13}C
containing the anomeric carbon signal OCO between 95 and
100 ppm with respect to the tetramethylsilane used as
reference and the signals of carbon linked to oxygen COR,
15 with R = alkyl or H between 63 and 110 ppm with respect to
tetramethylsilane used as reference, in a ratio OCO/COR
included between 1/5 and $\frac{1}{4}$, and/or also are characterized
by an infrared spectrum containing absorption bands at
1437, 1022 e 915 cm^{-1} .

20 8. Process for producing a biodegradable plastic material
according to any one of claims 1 to 7, comprising mixing
the synthesis polymer and at least one among soluble
biopolymers BPS, sulfonated soluble biopolymers BPSS,
soluble organic products POS, sugars and/or

oligosaccharides from any source, and ligninsulfonates LS; and depositing from a solvent or a mixture of solvents.

9. Process according to claim 8, wherein depositing from a solvent consists in the steps of:

- 5 - preparing a solution of the synthesis polymer in a solvent, like dimethylsulphoxide, dioxane, alcohol, or N methyl pyrrolidone, in which the polymer is best soluble;
- preparing a solution of BPS, BPSS, POS, sugars
10 and/or oligosaccharides, or LS in water at the pH at which the product is best soluble;
- adding the solution of BPS, BPSS, POS, sugars and/or oligosaccharides, or LS to the solution of
15 synthesis polymer, possibly distilling the lower boiling solvent till an homogeneous solution is
 obtained, containing the synthesis polymer and the BPS, BPSS, POS, sugars and/or oligosaccharides, or
 LS;
- depositing such solution on a plate made of
20 aluminium or other metallic material; and
- heating the plate containing the solution at 105 °C till a residual is obtained, composed of a film that can be detached from the deposition plate through immersion in water.

10. Process for producing a biodegradable plastic material according to any one of claims 1 to 7, comprising mixing the synthesis polymer and at least one among soluble biopolymers BPS, sulfonated soluble biopolymers BPSS,
5 soluble organic products POS, sugars and/or oligosaccharides, and ligninsulfonates LS; and extruding mixtures of the above components.

11. Process according to claim 10, wherein extruding consists in feeding to an extruder, operating with a
10 temperature profile included between 60 and 180 °C, a mixture containing the synthesis polymer, and the BPS and/or POS, and/or sugars and/or oligosaccharides, and/or LS, containing water or other suitable plasticizers, like glycols, polyglycols, diols and polyols, in an enough
15 amount to obtain a paste of BPS, BPSS, POS, sugars and/or oligosaccharides, or LS and enabling the formation of H links or condensation reactions between the functional groups of the synthesis polymer and the functional groups of the above composites, upon exiting the extruder the
20 biodegradable plastic material being as a film suitable to be bent at 180 °C or wound without being broken.

12. Process for producing sulfonated soluble biopolymers, BPSS, by sulfonating the soluble biopolymers, BPS, according to claim 3, or a residual biomass, with

sulfonating agents like concentrated sulfuric acid, oleum, liquid sulfuric anhydride or complexes of sulfuric anhydride with electron-donor molecules, like dioxane and dimethylsulfoxide, and with sulfite sodium at a pH ranging
5 between 2.5 and 11, at temperatures included between 25 and 200 °C, possibly under autogenous pressure, and adequately isolated from the sulfonating reaction medium.

13. Process for producing soluble biopolymers, BPS, according to claim 3 or soluble organic products, POS,
10 according to claim 7, comprising the steps of: hydrolyzing; and separating the hydrolysis products, the residual biomasses BMR treated for such purpose being of urban, agricultural, forest, agro-industrial, zoo-technical and industrial origin, or deriving from fossil materials.

15 14. Process according to claim 13, wherein the step of hydrolyzing comprises the sub-steps of:

- treating the BMR or the fossil material with water at a pH 8-13 for 2-4 hours with a solid-liquid ratio 1:4-1:8 and at a temperature included between
20 60 and 200 °C; and

- decanting the residual solid phase containing the insoluble organic residual, ROI, from the floating liquid phase containing the soluble organic substances, SOS, produced by hydrolyzing the

initial BMR.

15. Process according to claim 14, wherein the step of separating the hydrolysis products comprises the sub-steps of:

- 5 - acidifying the SOS phase at $\text{pH} < 4$ to precipitate the BPS, that in such case are recovered as solids by filtration or centrifugation and suitably washed and dried, the filtered liquid phase containing the POS; or
- 10 - pumping the SOS phase through membrane modules for micro-filtration, MF, ultra-filtration, UF, nano-filtration, NF, or dialysis, to obtain a retentate, RF, and a permeate, PF, the retentate, RF, consisting in a BPS solution or gel at a
15 concentration up to 17% and at the desired pH, without the need of adding other reagents for correcting the pH, the permeate, PF, containing the
 POS.

16. Process according to claim 15, wherein the
20 concentration of POS in PF depends on the type of residual hydrolyzed biomass, and, if the concentration of POS does not allow preparing the plastic materials, the PUF is recycled to the extraction reactor for extracting the following batch of BMR, and, when the number of recycles

increases, the PF is enriched with an organic substance with molecular weight lower than 5000 D till saturation, while, when the concentration of such organic substance in PF is near its solubility value, the PF is subjected to
5 nanofiltration and/or dialysis to produce water to be recycled to the extraction reactor and a concentrated solution of organic material, from which, through water evaporation, the solid organic substance is obtained, with molecular weight lower than 5000 D.

10 17. Process for obtaining POS according to claim 1, from PUF, wherein PUF is first separated from SOS following alkaline hydrolysis of residual biomass, and then concentrated through repeated recycling to the hydrolysis reactor, and finally separated and concentrated through
15 membrane filtration and dried.

18. Process for obtaining POS according to claim 1, from ROI, wherein ROI, previously separated from SOS after the hydrolysis step of the residual biomass, is treated with a mineral acid in one or more stages to yield a water soluble
20 product which is separated and concentrated by ultra- and/or nanofiltration and/or dialysis using membranes, and finally dried for use in solid form, or alternatively used as it is in the retentate water solution at the end of the membrane filtration step.

19. Mixture of soluble biopolymers in water adapted to be used in the biodegradable plastic material according to claim 1, said mixture comprising an organic fraction and a mineral fraction, the organic fraction comprising polymer
5 molecules having a molecular weight included between 5 and 500 kDA and a polydispersion index included between 6 and 53, wherein the organic fraction contains in % in weight of dry substance $37 \leq C \leq 65$; $3 \leq N \leq 7$, wherein N and C mean nitrogen and organic carbon and are distributed among the
10 following types of carbon atoms and functional groups with the following composition expressed as molar fraction of the total organic carbon: $0.3 \leq C_{al} \leq 0.6$; $CN \leq 0.1$; $OMe \leq 0.1$; $0.3 \leq OR \leq 0.6$; $0.02 \leq OCO \leq 0.08$; $0.07 \leq Ph \leq 0.30$; $0.02 \leq PhOH \leq 0.06$; $PhOR/Ar \leq 0.09$; $0.04 \leq COOH \leq 0.12$; CON
15 ≤ 0.12 ; $C=O \leq 0.05$, wherein the mineral fraction contains in % in weight of dry substance: ashes ≤ 30 ; Si ≤ 3.0 ; Fe ≤ 0.9 ; Al ≤ 0.8 ; Mg ≤ 1.2 ; Ca ≤ 6.5 ; K ≤ 10 ; Na ≤ 10 ; Cu ≤ 0.03 ; Ni ≤ 0.01 ; Zn ≤ 0.05 ; Cr ≤ 0.003 ; Pb ≤ 0.01 .

20. Process for producing a mixture of soluble biopolymers
20 in water according to claim 19, comprising the steps of:

- providing a biomass or a fossil material containing an organic component;
- hydrolyzing at basic pH the biomass or the fossil material obtaining a residual solid phase and a

liquid phase; and

- separating the liquid phase by precipitating at acid pH obtaining a liquid phase and a precipitate, the precipitate containing the mixture of biopolymers in solid form.

21. Process for producing a mixture of soluble biopolymers in water according to claim 19, comprising the steps of:

- providing a biomass or a fossil material containing an organic component;

- hydrolyzing at basic pH the biomass or the fossil material obtaining a residual solid phase and a liquid phase; and

- separating the liquid phase by membrane filtration obtaining a retentate and a permeate, the retentate containing the mixture of biopolymers as a solution or gel.

22. Process according to claim 20 or 21, further comprising the step of subjecting the mixture of biopolymers to a further washing step with a solution at acid pH, preferably based on HCl and/or HF, preferably at a pH lower than 3, obtaining a mixture of biopolymers with a reduced content of the mineral fraction.

23. Process for cleaning soil contaminated by organic substances and/or polluting metals, comprising the steps

of:

- providing a water solution containing a mixture of biopolymers according to claim 19;
- contacting at least one the contaminated ground with the solution; and
- separating the ground from the solution, the solution containing the organic substances and/or the polluting metals, obtaining a decontaminated ground.

24. Process for cleaning and/or lowering COD of water contaminated by organic substances and/or polluting metals, comprising the steps of:

- providing a mixture of biopolymers according to claim 19;

- adding the mixture of biopolymers to the contaminated water obtaining a solution; and

- separating the organic substances and/or the polluting metals from the solution through precipitation or ultrafiltration, obtaining purified water.

25. Process for inhibiting the mineralization of organic nitrogen in anaerobic fermentation processes of a biomass, comprising the steps of:

- providing a mixture of biopolymers according to

claim 19;

- adding the mixture of biopolymers to the biomass,
the biomass being preferably as a water suspension;
and

5 - subjecting to anaerobic fermentation the biomass
added with the mixture of biopolymers, obtaining a
digestate and a biogas with reduced content of
ammonia.

26. Use of a mixture of biopolymers according to claim 19
10 for cleaning and/or lowering the COD in soil or water
contaminated by organic substances and/or metals,
preferably heavy metals.

27. Use of a mixture of biopolymers according to claim 19
for inhibiting the mineralization of organic nitrogen in
15 anaerobic fermentation processes of organic substances.

28. Mixture of biopolymers according to claim 19 to be
used as supplement for animal feed, the mixture of
biopolymers being added to animal food to reduce the
mineralization of protein nitrogen contained in the food
20 when the food is digested by an animal.

29. Use of a mixture of biopolymers according to claim 19
for promoting the chlorophyll photosynthesis in plants,
preferably aimed to be used in feeding humans and/or
animals.

30. Use of a mixture of biopolymers according to claim 19 as binding agents in manufacturing products.

31. Use according to claim 28, wherein the manufactured products contain an organic component or a component based

5 on inorganic oxides.