Authors/Autori
Dušica Banduka
NOVA-INSTITUTE
Francesca Di Bartolomeo e
Alexander Wentzel
SINTEF

Painting a bio-based future with microbially produced alginates, xylans, lipids and pigments

Dipingere un futuro bio con gli alginati, xilani, lipidi e pigmenti prodotti microbicamente

To add to the pursuit of a climate-neutral Europe and a truly circular economy, the PERFECOAT project develops and validates a new generation of industrial wood and decorative coatings with significantly more than 25% bio-based components. The European paints and coatings market is projected to grow from USD 37.2 billion in 2023 to USD 41.6 billion by 2028 (Markets and Markets, 2023). While a majority of currently used ingredients are fossil-based, prospects show an increasing demand for sustainable paints and coatings, especially in the professional and DIY (Do it yourself) industries. To enable a smooth transition from fossil to sustainable products, the industry is in desperate need for high performance bio-based solutions especially for bio-polymers and lipids, binders, fillers, pigments and additives like functional nanomaterials. These major component groups combined account for nearly 70% of the ingredients (American Coatings Association, 2023). In the first two years of examination, the EU funded research project PERFECOAT successfully developed innovative bio-based solutions, from bio-waste and agricultural residues. These will be tested in the formulation of three use-cases: UV-curable clear coatings for wood, waterborne trim paints for DIY, and waterborne wall paints.

Production of bio-based binders in reactor
Produzione di leganti bio nel reattore

FROM ALGINATE, XYLAN, CHITOSAN TO YEAST – A COLOURFUL BUFFET OF BIO-BASED BINDERS

Being one of the largest ingredient groups, binders represent one of the main challenges in paint formulations. Not only do they define the paint texture and maintain the grip between

Per entrare a far parte delle società che perseguono l'obiettivo di un'Europa a neutralità climatica e di una vera economia circolare, il progetto PERFECOAT sviluppa e convalida una nuova generazione di legno e di rivestimenti decorativi d'uso industriale con una quantità di componenti bio superiore al 25%. Il mercato europeo delle pitture e dei rivestimenti registrerà una crescita variabile dai 37,2 bilioni di USD nel 2023 ai 41,6 bilioni entro il 2028 (Markets and Markets, 2023). Mentre la maggior parte degli ingredienti usati attualmente è di origine fossile, per il futuro si prospetta un aumento della domanda di pitture e rivestimenti sostenibili, in particolare nelle industrie dei settori professionale e Fai-da-te. Per attuare una transizione lineare dai prodotti di origine fossile a quelli sostenibili, l'industria ha l'esigenza di reperire soluzioni bio di alta prestazione, specialmente bio-polimeri e lipidi, leganti, riempitivi, pigmenti e additivi come nanomateriali funzionali. Questi principali gruppi di componenti uniti rappresentano il 70% degli ingredienti (American Coatings Association, 2023). Nei primi due anni dell'attività di ricerca, nell'ambito del progetto di ricerca PERFECOAT, finanziato dall'UE, sono state messe a punto soluzioni bio innovative, derivate dai prodotti residui dell'agricoltura e da altri prodotti di scarto. Questi stessi vengono analizzati nella formulazione di tre prodotti in uso: vernici trasparenti reticolabili a UV, pitture di rifinitura a base acquosa per il settore Fai-da-te e pitture murali a base acquosa.

DAGLI ALGINATI, XILANI, CHITOSANI AL LIEVITO – UN BUFFET ECOLOGICO DI LEGANTI BIO

Come principale gruppo di componenti, i leganti lanciano una delle maggiori sfide alle formulazioni. Questi non

pigments and application surface, but they also more so determine the decorative and functional paint characteristics like clarity, flexibility, UV resistance (non-yellowing), as well as drying and curing time. To evaluate different alternatives, the partners examined and generated various bio-based binder samples of, e.g., modified alginates (SINTEF), xanthan (Technical University Munich), and xylans (Celignis) derived from different biomass resources like agricultural residues, e.g., poplar wood, beech wood, wheat straw, and late cut grass. All alginate samples showed a high solubility in water, but also good film forming properties. Microorganisms transform the feedstock into alginate, lipids, and terpenes, while xylan and chitin are directly extracted from biomass residues. For the xylan recovery, the team favours an approach that combines enzyme treatment and chemical extraction. This process leads to pure xylan with little or no side chains. Further tests focused on the extraction of chitosan from Dublin Bay prawn shells. This process requires demineralisation, deproteinization and decolouration of the prawn shells, while an alkali treatment is converting chitin into chitosan.

Production of functional nanomaterial POSS
Produzione di nanomateriali funzionali POSS

The team also investigated the conversion of poly-unsaturated microbial lipids into binders. Here, unconventional Oleaginous yeasts convert and modify the poly-unsaturated oils and fatty acids into bio-based binders for UV-curing applications. Both yeasts were able to provide biomass with a lipid content of > 50% and > 20%.

At this project stage, xylan, microbial alginates, oils and microbial lipids show the most promising results as binder components and are steadily tested with regard to their yield, feasibility and use in formulations.

An additional path involves the functionalization of exo-polysaccharides and other biopolymer and lipid-based compounds into new, bio-based binders. With a focus on UV-curable binder compounds, the team successfully developed a microbial terpene production route, examining the terpenes limonene, pinene, and sabinene produced by engineered strains of the yeast *Yarrowia lipolytica*. The chemical character and reactivity of these compounds render them interesting with respect to this specific use case. To functionalise them into UV-curable binders, the researchers use bio- and/or chemo-catalysis.

INNOVATIVE NATURAL PIGMENTS PRODUCED FROM YEAST AND FUNGI

The project set the goal to develop and produce at least two different formulations for red pigments and dyes as well as

soltanto definiscono la composizione della pittura mantenendo la coesione fra i pigmenti e l'adesione alla superficie di applicazione, ma determinano anche le caratteristiche funzionali e decorative della pittura, come la trasparenza, la flessibilità, la resistenza agli UV (non ingiallimento) così come i tempi di essiccazione e di reticolazione. Per valutare le diverse alternative, i partner del gruppo di ricerca hanno esaminato e generato vari campioni di leganti bio, ad esempio degli alginati modificati (SINTEF), degli xantani (Technical University Munich) e degli xilani (Celignis), ricavati da differenti risorse di biomassa come i residui di colture, il legno del pioppo, del faggio, della paglia di grano e del taglio dell'erba. Tutti i campioni di alginati hanno presentato una elevata solubilità in acqua, ma anche buone proprietà di filmazione. I microorganismi trasformano la materia prima in alginati, lipidi e terpeni mentre gli xilani e le chitine vengono estratti direttamente dai residui della biomassa. Per il recupero dello xilano, il team preferisce un approccio che non unisca il trattamento degli enzimi all'estrazione chimica. Questo processo fornisce xilano puro con poche o nessuna catena laterale. Ulteriori test sono stati eseguiti esclusivamente sull'estrazione dei chitosani dalle conchiglie di gamberetti della Baia di Dublino. Questo processo richiede la demineralizzazione, deproteinizzazione e decolorazione del guscio del gamberetto mentre il trattamento alcalino converte la chitina in chitosano.

Il team ha compiuto ricerche anche sulla conversione dei lipidi microbici polinsaturi in leganti. In questo caso i lieviti oleosi non convenzionali convertono e modificano gli oli poli-insaturi e gli acidi grassi in leganti bio per applicazioni di reticolazione a UV. Entrambi i lieviti hanno fornito la biomassa con un contenuto di lipidi pari a > 50% e > 20%. In questa fase del progetto, lo xilano, gli alginati microbici, gli oli e i lipidi microbici forniscono i risultati più promettenti come componenti leganti e vengono costantemente analizzati per verificarne il rendimento, la fattibilità e l'utilizzo nelle formulazioni.

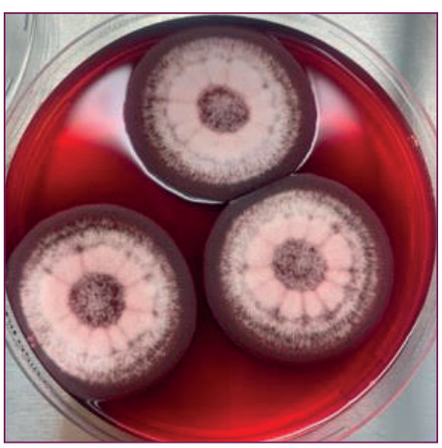
Un ulteriore percorso concerne la funzionalizzazione degli exo-polisaccaridi e di altri biopolimeri e composti a base di lipidi in nuovi leganti bio. Con un'attenzione particolare ai composti di leganti reticolabili a UV, il team ha messo a punto con successo la produzione del terpene microbico esaminando il limonene, pinene e sabinene, prodotti con ceppi appositamente realizzati del lievito Yarrowia lipolytica. La natura chimica e la reattività di questi composti li rendono interessanti relativamente al caso studio

other colours. Here, Danish project partner Chromologics Aps proved to be ahead of the game and developed and patented innovative new pigments. Water-soluble dye is produced by combining atrorosin using maltodextrin as a binder, while pigments are produced by complexation with aluminium supplemented with magnesium. Initial results look promising in terms of yield, colour and performance, with impressive results for the aluminium variant for paints and coatings. The team further identified great potential for the production of red and orange pigments from the fungus Talaromyces atroroseus.

Alternative strategies for carotenoids used the yeasts R. toruloides and Y. *lipolytica*, which also allow the extraction of the violet pigment violacein.

Violacein is a naturally occurring anticancer therapeutic compound with a deep purple colour. The intermediates of the violacein biosynthetic pathway also show other colours such as green from prodeoxyviolacein or pink from deoxyviolacein.

Fungi-based pigment dried and grounded
Pigmento a base di funghi essiccato e macinato



Production of fungi-based pigments
Produzione di pigmenti a base di funghi

PROTECTING PROPERTIES THROUGH FUNCTIONAL NANO MATERIALS AND FILLERS

Constituting between 10-40% of the paint ingredients, fillers are an important paint component. Developing fillers from microbial biomass therefore shows impactful prospects for the bio-based industries. Here, micro-fibrillated cellulose (MFC), also known as Exilva®, developed by PERFECOAT partner Borregaard showed great product performance.

Exilva® is an insoluble MFC consisting of an entanglement of cellulose fibres, which can interact both physically through their extreme surface area and chemically through hydrogen bonding. Its rheological and mechanical functionalities, as an additive, impart a unique combination of properties in finished product systems. To enhance and add different properties, the project team further investigated functional nano materials, e.g., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). POSS is a hybrid organic-inorganic nanomaterial, composed of a silica cage with eight organic functional groups on its corners. The polyfunctional additive is expected to increase the crosslinking density and therefore scratch resistance of coatings, while also offering improved

specifico. Per funzionalizzarli in leganti reticolabili a UV, i ricercatori utilizzano la bio e/o la chemo-catalisi.

PIGMENTI NATURALI INNOVATIVI RICAVATI DAL LIEVITO E DAI FUNGHI

Il progetto persegue l'obiettivo di sviluppare e produrre almeno due formulazioni differenti per pigmenti e coloranti rossi, e di altri colori. Uno dei partner del progetto, Chromologics Aps ha dimostrato di aver fatto passi avanti e ha sviluppato e brevettato nuovi pigmenti innovativi. Il colorante idrosolubile viene prodotto unendo l'atrorosina con l'ausilio della maltodestrina come legante, mentre i pigmenti vengono prodotti per complessazione con l'alluminio integrato con il magnesio. I risultati iniziali sono stati promettenti in termini di resa, colore e prestazione, con risultati molto significativi per la variante dell'alluminio per pitture e rivestimenti. Il team ha poi individuato le notevoli potenzialità produttive dei pigmenti rossi e arancio ricavati dal fungo Talaromyces atroroseus. Le strategie alternative ai carotenoidi utilizzati nei lieviti R. toruloides e Y. lipolytica, permettono anche l'estrazione del pigmento viola violaceina. La violaceina è un composto terapeutico contro il cancro presente in natura dal colore porpora scura. Le fasi intermedie del percorso di biosintesi della violaceina mostrano altre tinte come il verde della prodeoxy violaceina o rosa della deoxy violaceina.

PROPRIETÀ PROTETTIVE GRAZIE AI NANOMATERIALI FUNZIONALI E RIEMPITIVI

Ingredienti costitutivi per il 10-40% nelle pitture, i riempitivi sono un importante componente della pittura. Lo sviluppo dei riempitivi dalla biomassa microbica offre quindi prospettive importanti alle industrie che lavorano prodotti bio. In questo caso, la cellulosa micro-fibrillata (MFC), nota anche come Exilva®, messa a punto dal partner di PERFECOAT Borregaard ha dato prova di una prestazione elevata. Exilva® è una MFC insolubile costituita da un intreccio di fibre di cellulosa, che possono interagire sia fisicamente con l'area superficiale superiore, che chimicamente mediante legame all'idrogeno. Le caratteristiche funzionali reologiche e meccaniche, come additivo, forniscono una combinazione unica di proprietà nei sistemi finiti. Per migliorare e aggiungere altre proprietà, il team del progetto ha approfondito il tema dei materiali nanofunzionali, ad esempio i Silsesquioxani oligomerici poliedrici (POSS). Si tratta di un nanomateriale ibrido organico-inorganico,

thermal and fire resistance properties. This component might also introduce new functionalities like self-cleaning and fire retardancy and hereby improve the overall performance of the end product. A wide range of water-based POSS derivatives was developed, including a UV-curing POSS.

SUSTAINABLE, SAFE AND TOP PERFORMING PAINT COMPONENTS

All ingredients are tested with regard to their performance, requirements and properties in formulations. The best performing ingredient combinations of binders, additives, pigments and fillers will be used to create at least one demonstrator-paint per each of the three use-cases: high-volume UV-curable clear coatings, waterborne trim paints for DIY, and waterborne wall paints. A top priority in the project marks the safety and sustainability of bio-based paint and coating products for users and environment. The project will therefore quantitatively demonstrate the sustainability improvements achieved with bio-based solutions compared to conventional fossil-based paints and coatings. This will be done by establishing a framework for life cycle assessment (LCA), life cycle costing (LCC), end-of-life strategy, and societal impact of the developed products and processes on specific communities and society at large.

Production of functional nanomaterial POSS
Produzione di nanomateriali funzionali POSS

A social impact assessment and market study started early in the project and secure that all solutions match the criteria of economic feasibility and societal acceptance.

The PERFECOAT project receives funding from the Bio-based Industries Joint Undertaking (JU) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 101022370. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the Bio-based Industries Consortium.

REFERENCES

American Coatings Association, 2023 https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/demand-coatings-raw-materials-to-2022/

European Paints and Coatings Markets by Resin Type; in Markets and Markets https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/european-paint-coating-market-124411528.html (visited on 30. August 2023)

composto da una gabbia silicica e otto gruppi funzionali organici ai lati. Si ritiene che l'additivo polifunzionale aumenti la densità di reticolazione e quindi la resistenza alla scalfittura dei rivestimenti, fornendo nello stesso tempo superiore resistenza termica e alla fiamma. Il componente potrebbe presentare nuove funzionalità quali le proprietà autopulente e ritardante di fiamma migliorando così la prestazione generale del prodotto finale. È stata messa a punto un'ampia serie di derivati POSS a base acquosa, fra cui POSS reticolabile a UV.

COMPONENTI DELLA PITTURA SOSTENIBILI, SICURI E DI PRESTAZIONE ECCELLENTE

Tutti i componenti vengono analizzati per quanto riguarda le prestazioni, i requisiti e le proprietà delle formulazioni. La migliore combinazione performante di leganti, pigmenti e riempitivi verrà impiegata per produrre almeno una pittura dimostrativa per ciascuno dei tre casi di utilizzo: rivestimenti trasparenti reticolabili a UV di alto volume, pitture per rifiniture per il settore Fai-da-te a base acquosa e le pitture murali a base acquosa. Un'importante priorità nel progetto definisce la sicurezza e la sostenibilità delle pitture e dei rivestimenti bio per gli utilizzatori e per l'ambiente. Il progetto dimostrerà quantitativamente i miglioramenti in fatto di sostenibilità raggiunti con le soluzioni bio rispetto ai prodotti di rivestimento di origine fossile. Ciò verrà fatto definendo un quadro di valutazione del ciclo di vita (LCA), dei costi del ciclo di vita (LCC) delle strategie del termine della vita utile, dell'impatto sulla comunità dei prodotti e processi sviluppati, specifici e sulla società in generale. La valutazione dell'impatto sociale e le indagini di mercato sono iniziate nelle prime fasi del progetto e rassicurano sul fatto che tutte le soluzioni soddisfano i criteri di fattibilità economica e di accettazione da parte delle comunità.

Il progetto PERFECOAT ha ricevuto finanziamenti da Bio-based Industries Joint Undertaking (JU) nell'ambito del programma per la ricerca e l'innovazione Horizon 2020 dell'Unione Europea grazie all'accordo di finanziamento No. 101022370. JU ha ricevuto il sostegno dal programma per la ricerca e l'innovazione Horizon 2020 dell'Unione Europea e dal consorzio delle Industrie operanti nel settore bio.