

# DAGLI SCARTI DELLE UVE UNA RISORSA PER L'INDUSTRIA CHIMICA: IL PROGETTO VALSOVIT

*Alessandro Massi*

*Gianni Sacchetti*

*Terra&Acqua Tech*

*Il progetto Valsovit - Valorizzazione sostenibile degli scarti della filiera vitivinicola per l'industria chimica e salutistica, è finanziato sul Bando POR FESR Emilia-Romagna ed è finalizzato alla valorizzazione di seconda generazione dei sottoprodotti per la produzione di sostanze ad alto valore aggiunto (bioplastiche, intermedi di sintesi, biogas) sfruttando tecnologie a basso impatto ambientale.*

### **From Grape Pomaces a Resource for the Chemical Industry: the Valsovit Project**

The Valsovit project - Sustainable valorization of grape pomaces for the chemical and health industries - is funded by the Emilia-Romagna Region (POR-FESR) and is aimed at the second-generation valorization of by-products for the production of high added-value molecules by sustainable methodologies.

Il progetto Valsovit - Valorizzazione sostenibile degli scarti della filiera vitivinicola per l'industria chimica e salutistica -, finanziato sul Bando POR FESR Emilia-Romagna 2014-2020 è stato proposto come strumento propulsivo e d'innovazione tecnologica per la valorizzazione degli scarti della filiera

vitivinicola per la produzione di sostanze ad alto valore aggiunto utilizzando tecnologie sostenibili. La ricerca svolta dai laboratori accreditati dalla Regione Emilia-Romagna Terra&AcquaTech, CIRI-EA, LEAP e CRPA LAB ha previsto lo sviluppo parallelo di studi per la valorizzazione degli scarti (vinaccioli, bucce, raspi freschi, vinaccia bianca, feccia, teste e code di distillazione etanolo) sia in ambito chimico ed energetico, sia nel settore nutraceutico, cosmetico, della biostimolazione e della difesa delle piante. Nella presente rassegna, vengono riportati i principali risultati ottenuti nella prima linea di ricerca, svolta in collaborazione con l'azienda Caviro Distillerie, che ha riguardato la produzione di poliidrossialcanoati, polimeri termoplastici biodegradabili, bio-anidride maleica (bio-AM), un importante intermedio di sintesi per l'industria chimica, di biogas da utilizzare come fonte di energia sostenibile e i relativi studi di sostenibilità economica dei processi.

A conclusione del percorso effettuato il prossimo 22 maggio si svolgerà un workshop riassuntivo delle attività svolte ([http://www.valsovit.it/nqcontent.cfm?a\\_id=17197](http://www.valsovit.it/nqcontent.cfm?a_id=17197)).





» Workshop conclusivo

## Valorizzazione degli scarti agro-alimentari: opportunità e prospettive in un'ottica di economia circolare



Martedì 22 maggio 2018 - Ore 9:30



Sala Convegni  
Tecnopolo di Reggio Emilia  
Piazzale Europa 1

Le aziende partecipanti al progetto saranno presenti con propri punti di informazione

"Valorizzazione sostenibile degli scarti della filiera vitivinicola per l'industria chimica e salustistica - VALSOVIT" è cofinanziato dal Fondo europeo per lo sviluppo regionale (Por Fesr Emilia-Romagna 2014-2020) e realizzato dai laboratori Terra&Acqua Tech assieme a CIRI-EA, CRPA Lab e LEAP della Rete Alta Tecnologia della Regione Emilia-Romagna

Con il patrocinio di



Il workshop è riconosciuto evento formativo per l'assegnazione di **4 crediti** dall'Ordine dei Chimici di Reggio Emilia.

Gli interessati, oltre alla registrazione al workshop devono iscriversi sul portale Formazione chimici all'indirizzo:

<http://formazione.chimici.it>

Evento realizzato in collaborazione con



Andrea Poluzzi, [a.poluzzi@crpa.it](mailto:a.poluzzi@crpa.it)  
Tel. 0522 436 999

[www.valsovit.it](http://www.valsovit.it)

Partecipazione gratuita previa registrazione su [www.valsovit.it](http://www.valsovit.it)



9:30 Saluti istituzionali

Giuseppe VENERI, *Presidente CRPA*  
Giuseppe CASTALDELLI, *Vice-direttore Tecnopolo Terra&Acqua Tech*  
Attilio RAIMONDI, *Regione Emilia-Romagna*  
Sara PICONE, *Aster - Economia circolare: il contesto*

10:00

Risultati del progetto di ricerca VALSOVIT

**Introduzione alle finalità del progetto**  
Alessandro MASSI, *Responsabile Scientifico del progetto, Terra&Acqua Tech*  
**Gli scarti agroalimentari esaminati e loro caratteristiche**  
Mariangela SOLDANO, Sergio PICCININI, *CRPA Lab*  
**Trasformazione di bio-etanolo in butanolo, design di processo e scale-up di impianto**  
Rita MAZZONI, *CIRI-EA*, Antonio CONVERSANO, *LEAP*

**Valorizzazione sostenibile degli scarti di filiera vitivinicola: produzione di acidi grassi volatili e polioidrossialcanoati**  
Chiara SAMORI, Lorenzo BERTIN, *CIRI-EA*

**Valutazioni di sostenibilità dei processi di produzione di butanolo e polioidrossialcanoati**  
Luciano VOGLI, Esmeralda NERI, *CIRI-EA*

**Estrazioni, caratterizzazione degli estratti e valutazioni di attività biologica: ricadute salustistiche della valorizzazione degli scarti**  
Massimo TACCHINI, *Terra&Acqua Tech*, Cristiana CALICETI, *CIRI-EA*

11:50

La valorizzazione degli scarti agro-alimentari: sostenibilità e ricadute

**Un esempio di successo di bioraffineria: Caviro Distillerie**  
Rosa PRATI, *Responsabile QA e R&S Caviro Distillerie*  
**L'industria chimica basata sui bio-alcoli: alcuni esempi**  
Fabrizio CAVANI, *Direttore Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", UniBO*

**Potenzialità di applicazione clinica degli scarti dell'uva nella prevenzione e cura delle malattie croniche e degenerative**  
Enrico RODA, *Direttore Fondazione Scienze della Salute, FISS*

**Contaminazione e controllo di filiera: la rete europea dei Laboratori di riferimento**  
Raffaella RAFFAELLI, *Presidente dell'Ordine Interprovinciale dei Chimici dell'Emilia-Romagna*

13:00

Discussione e conclusioni a cura di Alessandro MASSI

9:00 - 9:30  
Registrazione

13:30 Light lunch

Progetto cofinanziato dai Fondi europei 2014-2020 della Regione Emilia-Romagna



Laboratori partner



Imprese





aerobica per produrre PHA. Inoltre, sono stati studiati diversi pre-trattamenti delle matrici di scarto utilizzate: i) processi pirolitici e ii) processi per l'estrazione di componenti antiossidanti per quanto riguarda, rispettivamente, le colture batteriche miste e pure.

Inizialmente, gli scarti in studio sono stati caratterizzati in termini di polisaccaridi totali (metodo Dubois), acidi grassi, composizione elementare e contenuto di umidità e solidi volatili. Per quanto riguarda l'impiego di colture miste, le matrici sono state successivamente pirolizzate a 500 °C per ottenere bio-oli e biochar. La trasformazione termochimica delle matrici in bio-olio permette di rendere più fermentescibili matrici la cui digestione anaerobica può essere limitata da macromolecole, quali la lignina (vinaccia) o l'elevato contenuto di C inorganico (fanghi di depurazione). Le matrici e i relativi bio-oli sono stati quindi sottoposti a digestione anaerobica per la produzione di VFA. I test sono stati effettuati su scala di laboratorio con micro-reattori batch mantenuti in condizioni di mesofilia (37 °C). I test hanno previsto l'uso di digestato anaerobico come inoculo batterico. Tale substrato, posto all'interno del reattore a 37 °C, è stato alimentato con le matrici di interesse o con bio-olio ad una concentrazione di circa il 5%. Dai micro test batch preliminari gli oli di pirolisi da fango e feccia sono risultati essere le matrici che hanno mostrato i migliori risultati in termini di rese di conversione in VFA con valori intorno al 20% e una concentrazione di circa 4 g/L. Una seconda fase sperimentale ha invece previsto la fermentazione aerobica con reattori batch da 5 L per la produzione di PHA intracellulare utilizzando colture batteriche miste. Il brodo batterico è stato alimentato con una soluzione di VFA alla concentrazione di 4 g/L caratterizzata da acidi grassi C2 (acetico) fino a C6 (caproico). Infine, il PHA intracellulare prodotto è stato estratto con dimetil carbonato (DMC) ottenendo un co-polimero con un grado di purezza intorno al 98% con rese intorno al 15%. Infine, sono stati condotti ulteriori test di digestione anaerobica al fine di aumentare le rese di conversione di VFA. È stato osservato che un pretrattamento termico a 120 °C dell'inoculo batterico consente di massimizzare le rese di VFA, ottenendo rese intorno al 30% da fanghi di depurazione.

Per quanto riguarda l'impiego di colture pure, è stata valutata l'influenza di diversi parametri operativi nell'indirizzare la produzione di specifici acidi organici in grado di favorire la produzione dei PHA target menzionati in precedenza. È stato dimostrato che è possibile ottenere un'alta concentrazione di VFA (>20 g/L) ad alto contenuto relativo di VFA a media catena (con alto contenuto di acido esanoico, ottenuto in concentrazione superiore a 15 g/L). La possibilità di utilizzare i VFA come substrato per la produzione biotecnologica di PHA a media catena mediante impiego di una coltura pura di *Pseudomonas putida* è stata prima dimostrata in beuta e quindi verificata in fermentatore da banco del volume di 1 L. È stata inoltre verificata la possibilità di ottenere un polimero amorfo ad alto contenuto di polioidrossiesanoato per potenziali applicazioni non convenzionali. Al termine del processo è stata ottenuta una biomassa contenente il 61% del polimero (in larga parte polioidrossiesanoato) in peso secco, con una resa di conversione di VFA in PHA pari al 35% in peso.

### BIOANIDRIDE MALEICA E SCALE UP

*Fabrizio Cavani, Rita Mazzoni, Cristiana Cesari, Tommaso Tabanelli, Valerio Zanotti*

*CIRI-EA*

*Federico Viganò, Antonio Conversano*

*LEAP*

Uno degli obiettivi del progetto Valsovit ha riguardato la messa a punto di un processo per la trasformazione di bio-etanolo da scarti di lavorazione della filiera vitivinicola in bio-anidride maleica (bio-AM), come prodotto a maggior valore aggiunto. Un'analisi preliminare ha

identificato un processo in due stadi, che vede dapprima la trasformazione di bio-etanolo in butanolo e successivamente la trasformazione di questo in anidride maleica. Essendo il secondo stadio già definito fra le competenze fornite dal gruppo operante presso il CIRI-EA, l'attenzione si è concentrata soprattutto verso la sfida più difficile e interessante: migliorare rese e selettività del primo stadio del processo, ovvero della reazione da tempo nota come reazione di Guerbet, utilizzata per l'omologazione di alcoli a catena corta in alcoli a catena superiore (Fig. 2).

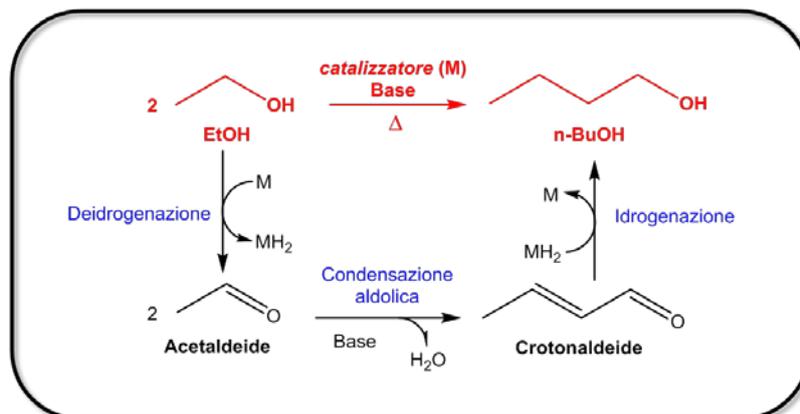


Fig. 2 - Meccanismo proposto per la reazione di omologazione di alcoli a catena corta ad alcoli a catena superiore (reazione di Guerbet) in fase omogenea

Tale reazione, utilizzata anche industrialmente, presenta però scarse rese e selettività quando viene utilizzata a partire da etanolo. Impiegando catalizzatori eterogenei il gruppo si è inizialmente allineato con i dati di letteratura, scontrandosi però con la difficoltà di rendere il processo conveniente dal punto di vista dell'economia atomica ed energetica. L'attenzione si è quindi spostata verso l'impiego di catalizzatori omogenei, che hanno consentito di ottenere rese in 1-butanol e alcoli superiori anche maggiori dei valori massimi riportati in letteratura. Valutazioni sulla fattibilità del processo da un punto di vista energetico e ambientale (LCA), in collaborazione con altre unità di ricerca, hanno implementato i dati sperimentali verso la possibilità di realizzare uno scale-up del processo. Più in generale i risultati ottenuti durante il progetto pongono le basi per lo sviluppo di catalizzatori di nuova generazione, con caratteristiche bifunzionali o ibride, nei quali un ruolo nel meccanismo potrà essere giocato dal supporto eterogeneo, di concerto con il complesso metallorganico supportato: un nuovo paradigma per favorire lo scale-up della reazione.

In questo contesto il design di un processo industriale che permetta di realizzare il meccanismo descritto in Fig. 2 rappresenta una proposta concreta sul tema della circular bio-economy poiché mira a favorire lo sviluppo di tecnologie produttive integrabili con bio-raffinerie attualmente in esercizio. Sulla base dei dati forniti dal laboratorio CIRI-EA, il LEAP-PoliMi ha definito uno schema di processo preliminare di tipo batch. Tre sono le sezioni fondamentali: unità di reazione, sezione di separazione ed unità di purificazione (distillazione). La reazione comporta la formazione di prodotti di interesse allo stato liquido e di un precipitato (sodio acetato) lavato con etanolo al fine di minimizzare la perdita di catalizzatore e di prodotti utili. Il lavaggio in etanolo, preferito all'acqua, garantisce l'introduzione di un componente a più basso calore latente di ebollizione, in cui il sodio acetato è poco solubile; inoltre l'etanolo, in quanto reagente, può essere recuperato ed integrato nella carica successiva. La frazione liquida estratta dal reattore dovrà essere ulteriormente trattata al fine di isolare il catalizzatore in essa presente, permettendone il riutilizzo nei successivi cicli produttivi. Per tale ragione sono state predisposte opportune unità di riscaldamento che inducano l'evaporazione di prodotti ed

etanolo non convertito con conseguente recupero del catalizzatore. La corrente gassosa così generata può essere direttamente convogliata in una colonna di distillazione dedicata per consentire il frazionamento dei componenti. Partendo dai bilanci di massa su scala di laboratorio, la corrente di etanolo in ingresso al reattore è stata considerata *scale-up stream* del processo. Successivamente, il bilancio di materia su scala industriale è stato definito attraverso l'introduzione di un opportuno fattore di resa. Nota la configurazione impiantistica si è proceduto, quindi, alla definizione dei bilanci energetici della singola unità di distillazione e globali, al fine di fornire una stima di massima dei consumi di processo in termini di potenza termica ed elettrica richieste. L'analisi preliminare ad oggi disponibile fornisce una stima di cooling/heat duty compresa nell'intervallo 10-13 MJ/kg butanolo prodotto, ed un consumo di energia elettrica pari a 1,0-1,2 MJ<sub>ele</sub>/kg butanolo.

### SOSTENIBILITÀ DEI PROCESSI

*Serena Righi*

*Fabrizio Passarini*

*CIRI-EA*

Nell'ambito del progetto, il CIRI-EA si è occupato della valutazione di sostenibilità ambientale dei processi di valorizzazione degli scarti vitivinicoli attraverso la metodologia LCA (Life Cycle Assessment). Sono state misurate sia le performances ambientali dei processi innovativi studiati dai laboratori di ricerca, sia le performances dei processi attualmente messi in atto da Caviro Distillerie, azienda partner del progetto.

Per quanto riguarda quest'ultima, l'azienda sta adottando già da tempo una valorizzazione a cascata dei sottoprodotti della filiera vitivinicola, raggiungendo l'autosufficienza nei consumi energetici, oltre a produrre un ampio spettro di prodotti per l'industria alimentare e farmaceutica, e per il settore agricolo. L'analisi LCA mostra risultati complessivamente buoni per la maggior parte degli indicatori, in particolare in termini di riduzione delle emissioni di gas serra e di minore utilizzo di energia e risorse in confronto a precedenti modalità di smaltimento dei residui. I maggiori impatti derivano dalla produzione di energia elettrica e termica dai sottoprodotti e rifiuti della filiera, ma questi impatti sono più che compensati dall'evitato consumo di energia prodotta da fonti fossili e non rinnovabili.

Per quanto riguarda i processi innovativi, è stata effettuata l'analisi LCA della valorizzazione della feccia e dei fanghi di depurazione per la produzione di PHA. In termini di emissioni di gas serra, i PHA mostrano risultati dello stesso ordine di grandezza rispetto ad altre plastiche più diffuse sul mercato, in particolare rispetto ad una plastica a base fossile (il polipropilene, PP) e a due plastiche a base biologica (il bio-polipropilene, Bio-PP, e l'acido polilattico, PLA). I PHA mostrano performance migliori in tutte le altre categorie di impatto. I principali impatti derivano dall'estrazione del polimero dalla biomassa microbica, fase particolarmente energivora; difatti, la produzione di energia elettrica e termica, insieme alla produzione dei nutrienti necessari alla crescita della biomassa, ed alla produzione del solvente per l'estrazione, risultano essere i processi maggiormente impattanti. Per questo processo innovativo sono tuttavia ancora possibili ampi margini di miglioramento, poiché la tecnologia adottata non ha ancora raggiunto un buon grado di maturità, in particolare se confrontata con quella relativa alla produzione di polipropilene.

Un'ulteriore analisi è stata condotta per il processo di sintesi di bio-anidride maleica. L'impatto ambientale di questo processo alternativo è stato confrontato con quello degli altri processi già esistenti sul mercato ed in letteratura, ottenendo anche in questo caso risultati discordanti, a seconda degli aspetti considerati: posto che il processo innovativo non è stato ancora studiato su scala industriale, per cui si possono solamente stimare alcuni flussi di materia ed

energia coinvolti nella reazione, esso appare preferibile in termini di recupero di residui industriali, mentre l'impiego di catalizzatori metallici complessi e di altri additivi coinvolti potrebbe comportare un maggiore consumo di altre risorse e di energia (soprattutto nella fase di purificazione).

Sono state inoltre eseguite una valutazione dell'impatto economico per confrontare il bio-butano ottenuto tramite questo processo innovativo con il butano normalmente commercializzato, ed un'analisi dell'impatto sociale per valutare il vantaggio dato dal recupero e dalla valorizzazione di un prodotto che diversamente costituirebbe uno scarto di produzione. Complessivamente, si può evidenziare l'elevato valore economico attribuibile alla valorizzazione di quella frazione di etanolo altrimenti non recuperabile, per via delle concentrazioni di diverse impurezze che ne impediscono una vendita diretta, a causa degli stretti vincoli della legislazione europea sulle sostanze chimiche (Fig. 3).

Rimane comunque da approfondire ulteriormente, per quanto riguarda il processo innovativo messo a punto dalle altre unità operative, l'incidenza del costo del catalizzatore e delle operazioni di purificazione in fase di scale-up industriale. Tenuto conto di queste considerazioni e degli ulteriori sforzi in termini di ricerca che saranno necessari nelle diverse fasi della realizzazione del processo, questi primi risultati risultano promettenti anche in visione di perseguire gli obiettivi delle linee guida stipulate a livello europeo per una spinta sempre maggiore verso la realizzazione di processi che perseguano i principi dell'economia circolare e del recupero dell'energia e delle risorse.

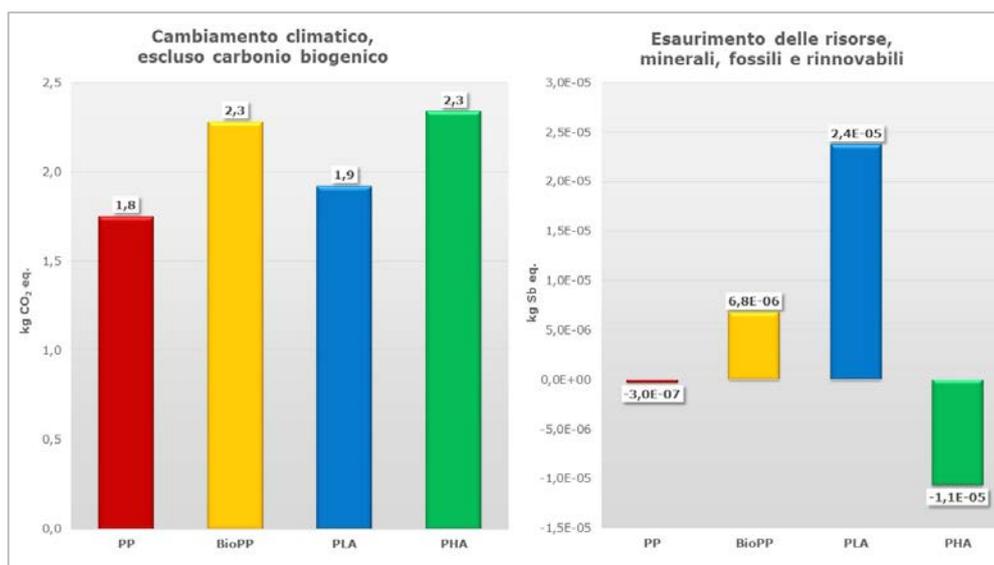


Fig. 3 - Confronto tra gli impatti causati da produzione e smaltimento di 1 kg di ciascun polimero; PP=polipropilene, BioPP=bio-polipropilene; PLA=acido polilattico; PHA=polidrossialcanoati

### BIOMETANO

Mariangela Soldano

Nicola Labartino

CRPA Lab

Il recupero di scarti della filiera vitivinicola per la valorizzazione energetica tramite biotecnologie quali la digestione anaerobica necessita, oltre la conoscenza dei quantitativi e della diffusione nel territorio, la valutazione della loro qualità attraverso l'analisi della composizione chimica e la misura del potenziale metanigeno, per poi essere utilizzati come co-

substrati nella codigestione di effluenti zootecnici, colture dedicate e/o fanghi di depurazione in impianti di produzione di biogas.

Il CRPA LAB ha caratterizzato chimicamente diverse matrici di scarto provenienti da Caviro Distillerie e, tramite il proprio sistema di determinazione del potenziale metanigeno in batch

(Fig. 4) ne ha analizzato la potenzialità produttiva con il test BMP (Biochemical Methane Potential). La Tab. 1 riporta i risultati di alcuni dei parametri analizzati e il dato di BMP degli scarti recuperati nell'ambito del progetto.



Fig. 4 - Sistema di determinazione del potenziale metanigeno (BMP) in batch

Tab. 1 - Analisi chimiche e risultati dei test BMP degli scarti vitivinicoli

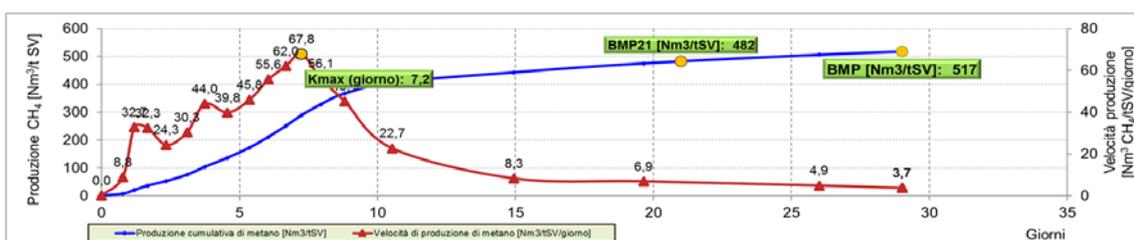
Parametro	Unità di misura	Feccia di vino		Vinaccia tal quale	Vinaccia esausta dopo dealcolazione		Vinaccia fresca		Vinacciolo fresco	Vinacciolo da vinaccia fermentata	Enciainina da uve RR
		Liquida	Pasta		Con vinaccioli	Senza vinaccioli	Da uva rossa	Da uva bianca			
pH	[-]	3,9	3,6	3,8	3,9	5	3,1	4	4,5	4,8	2,1
Solidi totali - ST	[%tq]	15	36,9	42,3	30,4	26,5	47,4	31	91,5	92,4	31,5
Solidi volatili - SV	[%ST]	78,7	49,9	95,3	95,7	94,2	96,4	93	96,8	96,3	93,6
Azoto totale Kjeldahl - NTK	[%ST]	3,2	2,4	1,6	1,9	1,5	1,5	1,7	1,9	1,8	1,1
NDF*	[%ST]	-	-	64,3	63,8	62,6	47,2	47,2	64,8	66,5	-
ADF*	[%ST]	-	-	62,5	55,5	55,3	40,5	36,9	56,9	61,1	-
ADL*	[%ST]	-	-	48,7	39	30,6	29,1	21,9	47,9	51,2	-
BMP**	[Nm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /tSV]	517	387	67	111	142	127	166	94	65	29
CH <sub>4</sub> nel biogas	[%]	63%	59%	65%	55%	55%	49%	53%	58%	59%	19%

\*NDF: è la fibra insolubile al detergente neutro, costituita da tutti i componenti della parete cellulare, cioè emicellulose più ADF. ADF: è la fibra insolubile al detergente acido, costituita principalmente da cellulosa, lignina e una quantità variabile di silice. ADL: è il residuo dell'ADF sottoposto a un attacco acido molto forte, si tratta della lignina, polimero di composti fenolici che fa parte della parete cellulare. La lignina lega fibre e proteine rendendoli indisponibili alla digestione.

\*\*Il test BMP misura la produzione massima di metano ottenibile per degradazione anaerobica della sostanza organica contenuta nelle biomasse ed espressa in Nm<sup>3</sup> per kg solidi volatili. I test sono stati svolti ad una temperatura di processo di 38 °C e per una durata di 27 giorni.

La dotazione di materia organica potenzialmente degradabile durante il processo di digestione anaerobica è elevata per la maggior parte dei campioni ma imputabile soprattutto ad una significativa presenza di frazioni fibrose e lignina difficilmente degradabili. Questo si osserva soprattutto nei vinaccioli la cui resa in metano è mediamente  $79 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{tSV}$ , tale da renderli poco idonei alla produzione di biogas. Per il loro utilizzo si potrebbe valutare l'applicazione di un pretrattamento per determinarne benefici sia in termini di produzione di biogas che di miglioramento della miscelazione nell'impianto di biogas, come conseguenza dell'effetto disgregativo.

Le vinacce mostrano una degradabilità influenzata soprattutto dalla tipologia delle stesse e anche dal trattamento di distillazione a cui sono sottoposte; i campioni analizzati hanno un rendimento medio in metano di  $123 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{tSV}$ . Risultati interessanti invece si osservano per le fecce, soprattutto quella liquida con una resa in metano pari a  $517 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{tSV}$ , dovuta alla presenza di lieviti e residui della fermentazione del vino (Fig. 5).



*Fig. 5 - Produzione cumulativa del metano (curva rossa) e velocità di produzione di metano (curva blu) della feccia liquida*