



Nicola Di Fidio  
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Università di Pisa  
[nicola.difidio@unipi.it](mailto:nicola.difidio@unipi.it)

# NUOVI SCHEMI DI BIORAFFINERIA

***Il progetto di ricerca dal titolo “Innovative process for the conversion of residual biomass into high added-value products combining chemical and biological catalysis” ha avuto come obiettivo l’ideazione, lo sviluppo e l’ottimizzazione di innovativi processi di bioraffineria per la conversione completa di due biomasse lignocellulosiche di scarto in biodiesel di nuova generazione. I processi a cascata sono stati realizzati grazie alla combinazione sinergica tra catalisi chimica (omogenea ed eterogenea) e biologica (enzimatica e su cellula intera).***

La transizione da un’economia e da un modello di società basati sullo sfruttamento di risorse fossili a una bioeconomia circolare è un obiettivo globale quantomai attuale e urgente [1]. Tale transizione è volta a contrastare alcune importanti problematiche ambientali e sociali, come i cambiamenti climatici e le varie forme di inquinamento ambientale, e a ridurre la dipendenza delle attività antropiche dalle fonti non rinnovabili, in accordo con il concetto di sostenibilità. Pertanto, la sostituzione di combustibili, prodotti e materiali di origine petrolchimica con biocarburanti, bioprodotto e biomateriali biodegradabili rappresenta una strategia chiave per il raggiungimento di tale obiettivo.

La piattaforma tecnologica, intesa come l’insieme di conoscenze, tecnologie, impianti e processi, in grado di trasformare una risorsa naturale rinnovabile, quale la biomassa, in energia, sostanze e/o materiali prende il nome di “bioraffineria”.

La raffinazione di biomasse di seconda e terza generazione (lignocellulosiche e rifiuti agro-industriali), non in competizione con la filiera alimentare e contenenti in misura variabile le frazioni di cellulosa, emicellulosa e lignina, genera monosaccaridi esosi e pentosi (glucosio, fruttosio, xilosio, arabinosio, mannosio) e composti aromatici (vanillina, gualiacolo, siringolo ecc.), che possono trovare diretta applicazione in processi industriali o che possono essere convertiti in una serie di biocarburanti, bioprodotto e/o biomateriali finali a valore aggiunto [2].

Tra i biocarburanti, il biodiesel rappresenta una delle fonti di energia rinnovabile più promettenti poiché non richiede nuove tecnologie e motori per il suo utilizzo e, inoltre, rappresenta una soluzione ideale per le diverse tipologie di trasporto pesante che non sono, ad oggi, facilmente elettrificabili [3]. Il biodiesel tradizionale viene prodotto su scala industriale partendo da oli vegetali ottenuti dalla spremitura dei semi di colture oleaginose (colza, girasole, soia). Tuttavia, la maggior parte delle specie vegetali oleaginose sono colture alimentari, in quanto i rispettivi oli vegetali sono edibili. Per cui, la competizione tra l’industria chimico-energetica e la filiera agro-alimentare inerente all’utilizzo di queste risorse rinnovabili ha determinato un dibattito e un conflitto di natura etico-sociale, soprattutto in Paesi in via di sviluppo o in Paesi caratterizzati da una limitata disponibilità di terreni coltivabili con colture dedicate per scopi energetici [4].

In questo contesto, una soluzione promettente e innovativa è rappresentata dal biodiesel di nuova generazione, sintetizzato a partire dagli oli di origine microbiologica, definiti “single cell oils” (SCO) o “oli di singola cellula”. Infatti, alcune specie di lievito, definite appunto “oleaginose”, possono accumulare trigliceridi intracellulari, all’interno di organelli cellulari definiti “corpi lipidici”, al di sopra del 20% del proprio peso cellulare secco [5]. Inoltre, il profilo lipidico tipico degli SCO è molto simile a quello dei principali oli vegetali usati

A Nicola Di Fidio è stato assegnato il Premio “Adolfo Parmaliana” 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.

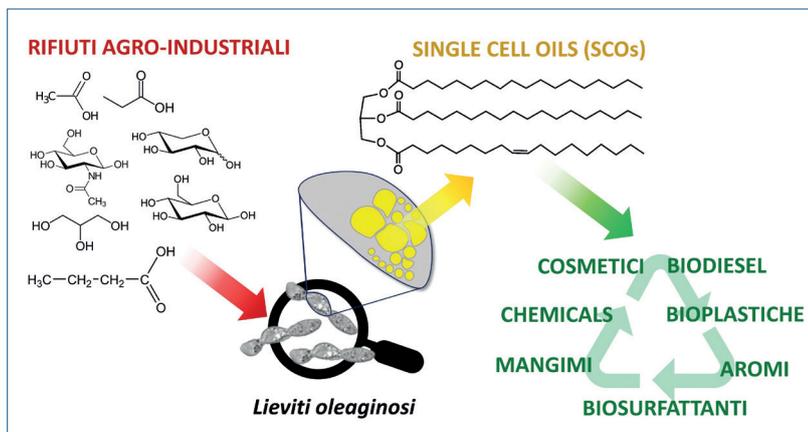


Fig. 1 - Schema di processo per la sintesi di bio-oli di nuova generazione (single cell oils) a partire da rifiuti agroindustriali e loro applicazioni nella sintesi di vari bioprodotto a valore aggiunto



Fig. 2 - Fotografia di una coltivazione di canna gigante (*Arundo donax* L.)

per la produzione del biodiesel tradizionale [6]. Le caratteristiche di questo bio-olio da lieviti oleaginosi lo rendono anche un'ottima piattaforma chimica per la sintesi di innumerevoli altri prodotti a base biologica, tra cui biosurfattanti, biolubrificanti, biopolimeri, additivi per cosmetici e additivi alimentari per la mangimistica animale.

Tuttavia, gli attuali prezzi elevati della maggior parte delle fonti di carbonio convenzionali, come gli zuccheri, pongono dei seri limiti alla competitività economica degli SCOs rispetto alla controparte di origine fossile. Pertanto, la principale strategia per ridurre i costi di produzione di questi bio-oli e favorire la transizione verso una bioeconomia circolare è rappresentata dall'utilizzo di biomasse di scarto derivanti da altri processi agro-industriali (Fig. 1). Quest'ultime, infatti, sono caratterizzate da una produzione elevata, una disponibilità costante e un costo estremamente basso o addirittura negativo. Il progetto di ricerca oggetto della tesi di dottorato dal titolo "Innovative process for the conversion of residual biomass into high added-value products combining chemical and biological catalysis" ha avuto come obiettivo l'ideazione, lo sviluppo e l'ottimizzazione di innovativi processi di bioraffineria per la conversione completa di due biomasse lignocellulosiche in varie molecole a valore aggiunto, adottando i principi della chimica verde e dell'economia circolare. In particolare, i processi a cascata sono stati realizzati grazie alla combinazione sinergica tra la catalisi chimica, omogenea ed eterogenea, e la biocatalisi, enzimatica e su cellula intera.

Le biomasse strategiche selezionate come materia prima sono state la canna gigante o *Arundo donax* L. e gli scarti di cartiera ottenuti dal processo di produzione della carta tissue. Tra le biomasse lignocellulosiche, l'*A. donax* L. (Fig. 2), una pianta erbacea perenne, è una delle colture più promettenti per le bioraffinerie di seconda generazione, in quanto presenta un elevato contenuto di carboidrati strutturali (fino al 60% in peso secco), un'elevata produttività (35-45 tonnellate/ettaro/anno), e la capacità di crescere in un'ampia gamma di habitat climatici e su terreni impoveriti, sottoutilizzati o inquinati, ossia suoli non idonei per la coltivazione di specie vegetali appartenenti alla filiera agro-alimentare.

La polvere di cellulosa (Fig. 3) è una biomassa di scarto derivante dalla produzione industriale di carta tissue, destinata ad essere trasformata in prodotti di carta per l'igiene e per applicazioni mediche. Questi scarti cellulósici si formano nella fase di *converting* del processo di produzione e si

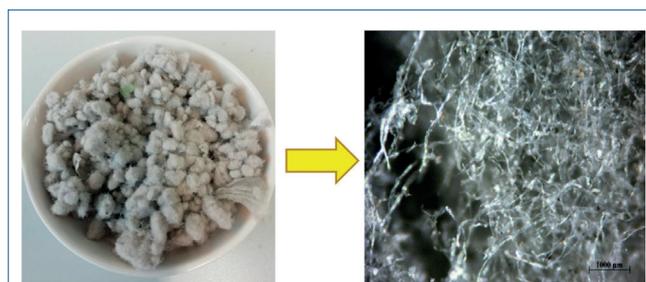


Fig. 3 - Fotografia della polvere di cellulosa (a sinistra) e sua osservazione al microscopio ottico (a destra)

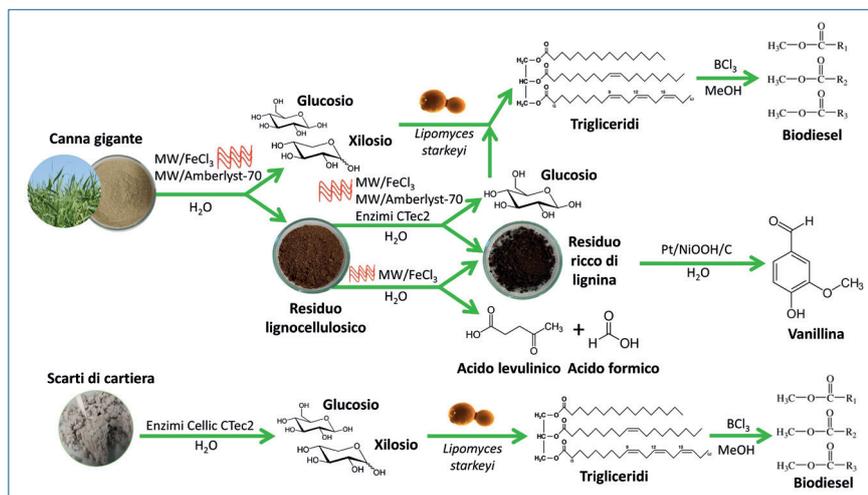


Fig. 4 - Schemi integrati di bioraffineria implementati

depositano lungo l'intera filiera produttiva. A causa della sua struttura porosa e della sua bassa densità questo materiale non può essere riciclato per la produzione della carta. Per cui, ad oggi, esso viene smaltito in discarica o incenerito. Tuttavia, la polvere di cellulosa è una materia prima seconda molto pregiata, grazie al suo elevato contenuto di cellulosa (circa il 75% in peso) e lo scarso contenuto di lignina (meno del 5%), ed estremamente idonea per la produzione di biocarburanti e bioprodotti.

Gli schemi di bioraffineria sono stati sviluppati ed ottimizzati sulla base di alcune strategie mirate ad incrementare la sostenibilità economica e ambientale dei processi proposti e la loro potenziale applicabilità su scala industriale. Innanzitutto, è stato realizzato un approccio multi-stadio a cascata volto a massimizzare lo sfruttamento di ogni frazione della materia prima di partenza, grazie all'adozione di condizioni di reazione e di approcci catalitici specifici per la depolimerizzazione di emicellulosa, cellulosa e lignina (Fig. 4).

In secondo luogo, a partire dalle due biomasse selezionate è stato ottenuto un ampio numero di molecole target di interesse commerciale, quali glucosio, xilosio, acido levulinico, acido formico, tri-

eterogenea, basata sulla resina acida commerciale Amberlyst-70. In entrambi gli approcci sono state ottenute rese di xilosio superiori al 95 mol% [7, 8]. Il residuo solido ottenuto, ricco di cellulosa e lignina, viene utilizzato come substrato della seconda reazione di idrolisi della cellulosa finalizzata, da un lato, alla produzione di glucosio, e, come alternativa, alla produzione di acido levulinico e acido formico. Nel primo scenario, è stata studiata sia la catalisi chimica assistita da microonde, basata nuovamente su  $FeCl_3$  e Amberlyst-70 riciclato, sia la biocatalisi, basata sull'impiego della miscela enzimatica commerciale Cellic CTec2, costituita da cellulasi, emicellulasi e glucosidasi. In tutti i casi è stata ottenuta una resa compresa nel range 40-55 mol% [8, 9]. Per la produzione degli acidi organici è stato utilizzato con successo e per la prima vol-

gliceridi (SCOs), metilesteri di acidi grassi (biodiesel), e una serie di molecole aromatiche (es. vanillina, acido vanillico, ecc.), grazie alla combinazione di approcci di catalisi chimica, biocatalisi ed elettrocatalisi.

Per la valorizzazione della canna gigante, il processo proposto prevede una prima reazione di idrolisi acido-catalizzata dell'emicellulosa in xilosio. Essa è stata ottimizzata adottando l'acqua come solvente, un sistema di riscaldamento a microonde e una catalisi sia omogenea, basata sul sale  $FeCl_3$ , sia

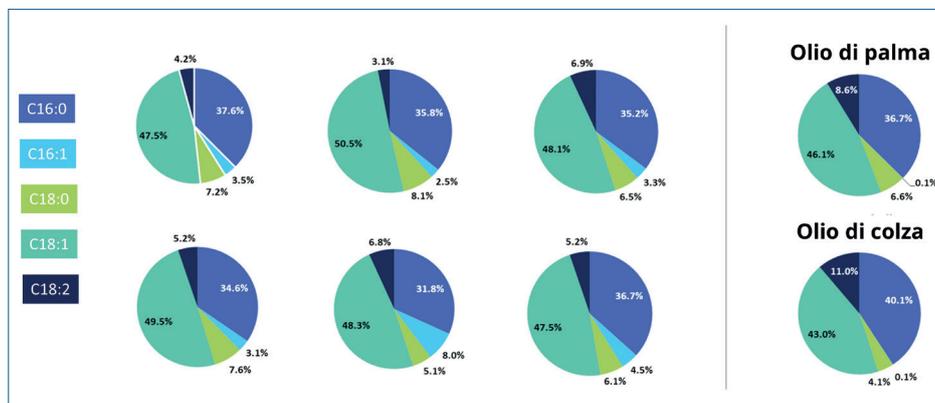
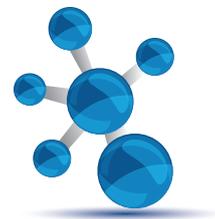


Fig. 5 - Profilo lipidico del biodiesel ottenuto nei vari schemi di bioraffineria realizzati e confronto con quello del biodiesel tradizionale



ta  $\text{FeCl}_3$  come catalizzatore acido, ottenendo una resa di acido levulinico del 60 mol% circa [7]. Il terzo passaggio del processo prevede la depolimerizzazione elettro-ossidativa della lignina residua catalizzata da un elettrodo di Ni ricoperto da un sottile strato di  $\text{NiOOH}$ , in acqua, a temperatura e pressione ambiente [10]. Quattordici differenti molecole aromatiche ad elevato valore aggiunto sono state ottenute con una resa complessiva dell'1,2 p/p%. Infine, gli idrolizzati ricchi di xilosio e glucosio ottenuti, rispettivamente, nel primo e secondo step sono utilizzati come substrato per la produzione di SCO da parte del lievito oleaginoso *Lipomyces starkeyi* [11]. Tale biocatalizzatore è stato selezionato sulla base della sua capacità di convertire anche lo xilosio in lipidi, di accumulare fino al 40% in peso di olio e di resistere agli inibitori della crescita (5-idrossimetilfurfurale, furfurale, acidi organici) ottenuti come sottoprodotti nelle reazioni di idrolisi con catalisi chimica. A seconda del tipo di idrolizzato fermentato (ricco in xilosio o glucosio) e della rispettiva composizione in termini di inibitori, sono state ottenute rese di produzione di SCO comprese tra il 15 e il 24 p/p%, ossia valori molto vicini al massimo teorico ottenibile per questo lievito oleaginoso pari al 27,6 p/p%.

Per la valorizzazione della polvere di cellulosa è stata ottimizzata un'idrolisi enzimatica catalizzata dalla miscela Cellic CTec2, ottenendo delle rese del 95 mol% sia di xilosio sia di glucosio in sole 48 ore [12]. L'idrolizzato ricco di xilosio e glucosio è poi utilizzato per la sintesi di SCO grazie alla biocatalisi su cellula intera mediante il lievito *L. starkeyi*, ottenendo una resa di trigliceridi pari al 20,2 p/p%. I bio-oli ottenuti dalle due biomasse sono stati utilizzati per la sintesi di un biodiesel di nuova generazione caratterizzato da un profilo lipidico estremamente simile al biodiesel tradizionale ottenuto dagli oli edibili di palma e colza (Fig. 5) [11, 12].

In conclusione, lo sviluppo di moderni schemi di bioraffineria di seconda e terza generazione basati sulla combinazione sinergica della catalisi chimica e biologica e sul completo sfruttamento della materia prima offre delle importanti opportunità per la sintesi sostenibile di intermedi chimici a base biologica, come zuccheri, acidi organici e trigliceridi,

in grado di favorire la transizione da un'economia lineare fossile ad una bioeconomia circolare, in accordo con i principi della chimica verde.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Zilberman, B. Gordon *et al.*, *Applied Economic Perspectives and Policy*, 2018, **40**, 22.
- [2] I. De Bari, D. Cuna, N. Di Fidio, *Biorefineries: Biofuels, Biochemicals, and Bioproducts in Biofuels Production and Processing Technology*, M.R. Riazi, D. Chiaramonti (Eds.), CRC Press, Boca Raton, 2017, 533.
- [3] R. Mohsin, Z.A. Majid *et al.*, *Energy Conversion and Management*, 2014, **88**, 821.
- [4] J. Tomei, R. Helliwell, *Land use policy*, 2016, **56**, 320.
- [5] A. Caporusso, A. Capece *et al.*, *Fermentation*, 2021, **7**, 50.
- [6] N. Di Fidio, F. Minonne *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11**, 1291.
- [7] N. Di Fidio, C. Antonetti *et al.*, *Bioresource Technology*, 2019, **293**, 122050.
- [8] N. Di Fidio, A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Catalysts*, 2020, **10**, 79.
- [9] N. Di Fidio, S. Fulignati *et al.*, *Bioresource Technology*, 2020, **313**, 123650.
- [10] N. Di Fidio, J.W. Timmermans *et al.*, *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**, 9647.
- [11] N. Di Fidio, G. Ragolini *et al.*, *Bioresource Technology*, 2021, **325**, 124635.
- [12] N. Di Fidio, F. Dragoni *et al.*, *Bioresource Technology*, 2020, **315**, 123790.

### New Biorefinery Schemes

The research project entitled "Innovative process for the conversion of residual biomass into high added-value products combining chemical and biological catalysis" aimed at the design, development and optimisation of innovative biorefinery processes for the complete conversion of two waste lignocellulosic biomasses to new generation biodiesel. The cascade processes were implemented by means of the synergistic combination of chemical (homogeneous and heterogeneous) and biological (enzymatic and whole-cell) catalysis.