



UNIVERSITÀ DI PISA



Dottorato in Scienze Chimiche e dei Materiali

XXXIII ciclo (2018-2020)

Tesi di dottorato

Innovative process for the conversion of residual biomass into high added-value products combining chemical and biological catalysis

Supervisor: Prof. Anna Maria Raspolli Galletti (UniPi)

Prof. Giorgio Ragolini (UniMi)

Candidato: Nicola Di Fidio

Sintesi della tesi

La transizione da un'economia basata su risorse di origine fossile ad una bioeconomia è un obiettivo globale attuale, volto a contrastare alcune importanti problematiche ambientali e sociali, come i cambiamenti climatici e l'inquinamento, ma anche a ridurre la dipendenza delle attività antropiche dalle fonti non rinnovabili. Pertanto, la sostituzione di combustibili e materiali di origine fossile con biocarburanti e bioprodotto rappresenta una soluzione chiave. La bioraffinazione delle biomasse lignocellulosiche, contenenti frazioni di cellulosa, emicellulosa e lignina, genera zuccheri e composti aromatici, che possono essere convertiti in una serie di bioprodotto a valore aggiunto. Tra i biocarburanti, il biodiesel rappresenta una delle fonti di energia rinnovabile più promettenti poiché non richiede nuove tecnologie e nuovi motori a combustione interna per il suo utilizzo. Il biodiesel tradizionale viene prodotto su scala industriale a partire da oli vegetali ottenuti da colture oleaginose. Tuttavia, la maggior parte delle specie vegetali oleaginose sono colture alimentari, determinando così una competizione tra la filiera energetica e la filiera alimentare nell'utilizzo di tali risorse rinnovabili, con gravi rischi e percussioni da un punto di vista sociale ed economico.

In questo contesto, una soluzione innovativa e promettente è rappresentata dal biodiesel di nuova generazione, prodotto da oli ottenuti per fermentazione, ossia dal cosiddetto "olio di singola cellula" (OSC). Alcuni lieviti oleaginosi possono accumulare olio fino al 60-70% del loro peso cellulare secco e il profilo lipidico tipico dell'OSC è molto simile a quello dei principali oli vegetali (palma, colza e girasole). Inoltre, l'OSC da lieviti oleaginosi può fungere da piattaforma chimica per la sintesi di diversi prodotti a base biologica, come tensioattivi, lubrificanti, additivi alimentari, plastica, vernici e detersivi. Tuttavia, gli attuali prezzi elevati della maggior parte delle fonti di carbonio convenzionali come gli

zuccheri pongono limiti alla competitività economica di questo bio-olio rispetto al petrolio. La strategia principale per ridurre i costi di processo e favorire la transizione economica, sociale e tecnologica verso una bioeconomia sostenibile consiste nell'uso di rifiuti o di biomasse non edibili come fonte di carbonio per i processi fermentativi. Tali rifiuti sono abbondantemente e costantemente disponibili nel mercato e sono caratterizzati da un costo basso o addirittura negativo. Tra le biomasse lignocellulosiche, la canna gigante o *Arundo donax* L., una pianta erbacea perenne ed infestante, è una delle colture più promettenti per le bioraffinerie per il suo alto contenuto di carboidrati strutturali, l'elevata produttività, la sua capacità di crescere in un ampio ventaglio di habitat climatici, compresi i terreni di qualità marginale, sottoutilizzato e/o inquinati, nonché il suo basso fabbisogno agronomico. Pertanto, la canna gigante è stata selezionata come materia prima di partenza per la produzione di zuccheri di seconda generazione nel presente studio. Inoltre, in accordo con il nuovo concetto di economia circolare, la carta da macero è una materia prima molto interessante per la produzione di biocarburanti e bioprodotti in quanto è più prontamente disponibile alla conversione in zuccheri rispetto ad altri substrati lignocellulosici. Nonostante l'attuale promozione del modello economico del riciclo in Europa, e soprattutto in Italia, un'ingente quantità di carta non più riciclabile finisce ancora in discarica. Pertanto, nel presente lavoro, è stato sviluppato un processo sostenibile per la valorizzazione degli scarti non riciclabili di cartiera, derivanti dal processo industriale di produzione della carta tissue.

L'obiettivo principale di questa tesi è stato lo studio e l'ottimizzazione di combinazioni sinergiche di approcci catalitici chimici e biologici, al fine di sviluppare diversi modelli di bioraffineria basati sui principi della chimica verde e caratterizzati da una potenziale applicazione industriale.

Il processo sviluppato prevede più fasi: (i) l'idrolisi selettiva acido-catalizzata dell'emicellulosa in xilosio assistita da microonde (MW); (ii) l'idrolisi selettiva

della cellulosa in glucosio o acido levulinico; (iii) la depolimerizzazione elettro-ossidativa della lignina; (iv) la conversione degli zuccheri di seconda generazione in bio-olio e biodiesel di nuova generazione.

In particolare, il Capitolo 2 della tesi descrive il frazionamento e la conversione assistita da MW dell'emicellulosa della canna gigante in xilosio mediante l'adozione di catalizzatori omogenei (FeCl_3) o eterogenei (Amberlyst-70).

Il capitolo 3 descrive la conversione a cascata assistita da MW della cellulosa in glucosio o acido levulinico. La produzione di glucosio è stata implementata sia mediante idrolisi enzimatica sia mediante idrolisi chimica assistita da MW catalizzata da FeCl_3 o Amberlyst-70 riciclato.

Il Capitolo 4 descrive l'idrolisi enzimatica diretta e contemporanea sia dell'emicellulosa che della cellulosa contenute nei rifiuti di cartiera, la quale è stata ottimizzata al fine di produrre idrolizzati ricchi di glucosio e xilosio.

La valorizzazione della lignina mediante elettrocatalisi è stata descritta nel Capitolo 5. Uno studio preliminare è stato svolto sulle prestazioni di tre diversi elettrodi (nichel, platino e grafite) per la depolimerizzazione elettro-ossidativa della lignina, in diverse condizioni di reazione. L'elettrodo più efficiente e le condizioni di reazione ottimali sono state poi adottate nell'elettrolisi della lignina per la produzione di vanillina e altri composti aromatici ad elevato valore aggiunto. Nei Capitoli 6 e 7 è stata descritta l'ultima fase del processo, ossia la fermentazione delle soluzioni acquose ricche di zuccheri, derivanti dall'idrolisi sia della canna gigante che della carta da macero. Tali soluzioni sono state utilizzate come substrato per la crescita del lievito oleaginoso *Lipomyces starkeyi*, che è in grado di accumulare elevate concentrazioni intracellulari di olio (fino al 50% del peso secco). La fase di bioconversione è stata seguita dall'estrazione dei lipidi e dalla loro transesterificazione in biodiesel.

Infine, il Capitolo 8 riassume e descrive tutti i possibili modelli di bioraffineria sviluppati grazie alla combinazione dei vari approcci catalitici implementati, riportando, per ciascuno, condizioni e bilancio di massa.

In conclusione, i principali aspetti innovativi del progetto di ricerca oggetto della presente tesi di dottorato possono essere riassunti nei seguenti punti: (i) la produzione di glucosio e xilosio mediante l'adozione di catalizzatori *green* omogenei (FeCl_3) ed eterogenei (Amberlyst-70) in combinazione con il riscaldamento a microonde (più efficiente ed economico del riscaldamento convenzionale), a partire dalla canna gigante; (ii) la produzione assistita da MW di acido levulinico catalizzata da FeCl_3 a partire da canna gigante; (iii) l'uso di idrolizzati lignocellulosici non detossificati ottenuti da canna gigante e rifiuti di cartiera come substrato di fermentazione; (iv) la completa valorizzazione di due promettenti risorse rinnovabili secondo il modello dello "sfruttamento a cascata della biomassa"; (v) l'implementazione di un *layout* di processo integrato e personalizzato; e (vi) la notevole versatilità degli schemi di bioraffineria implementati sia in termini di approcci catalitici sia in termini di bioprodotto ad alto valore aggiunto ottenuti, come glucosio, xilosio, acido levulinico, acido formico, trigliceridi e biodiesel.