

FILIERE INNOVATIVE: IL BIOETANOLO DAI REFLUI ZOOTECCNICI

13 dicembre 2012

[Il progetto ZOOTANOLO](#)

[Gli effluenti zootecnici nella filiera dei biocarburanti](#)

[Il processo di produzione di bioetano-lo da reflui zootecnici](#)

[Idrolisi](#)

[Fermentazioni](#)

[Conclusioni](#)

È ormai nota e formalmente prevista nella famosa direttiva europea denominata “20–20–20” la necessità di sostituire i carburanti fossili con una percentuale di biocarburanti pari al 10%. Il decreto legislativo 3 marzo 2011 n. 28, infatti, fissa per l’Italia una quota minima di sostituzione degli attuali combustibili di origine fossile con biocarburanti, calcolata sulla base del tenore energetico, pari ad un 5% da conseguire entro il 2014.

La problematica maggiore che ruota attorno al settore dei biocarburanti è quella legata alla competizione tra *food* e *no-food* e alla sostenibilità ambientale, oltre che energetica ed economica delle filiere di produzione. Sempre nel decreto legislativo 3 marzo 2011 n. 28 viene introdotto un sistema di certificazione di sostenibilità e rintracciabilità al fine di promuovere lo sviluppo di filiere agro energetiche sostenibili sia rispetto alle emissioni, sia rispetto all’origine delle materie prime e la contestuale salvaguardia di terreni ad alto valore di biodiversità.

Su questa linea, la **Commissione Europea** ha pubblicato, lo scorso 17 ottobre 2012, una proposta di **Direttiva** volta a limitare a livello mondiale la **conversione dei terreni per la produzione di biocarburanti** e stimolare, contestualmente, lo sviluppo di prodotti alternativi, detti anche di seconda generazione, derivati da materie prime non alimentari.

L’obiettivo è di individuare **filiera di produzione che aumentino gli effetti benefici sul clima** grazie alla riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra e che, nel contempo, **non interferiscano direttamente con la produzione alimentare mondiale**.

In questo contesto si inserisce il lavoro del progetto ZOOTANOLO: da una parte la ricerca di filiere di produzione di biocarburanti alternative e dall’altra il ricorso a matrici di scarto, che non siano in competizione con il settore alimentare.

Il progetto ZOOTANOLO

Il progetto ZOOTANOLO “La produzione di bioetano-lo come valorizzazione energetica innovativa dei reflui zootecnici”, della durata di tre anni (2010-2013) è co-finanziato dal Ministero italiano dell’Agricoltura ed ha come oggetto di studio la definizione delle modalità di utilizzo della frazione lignocellulosica presente nelle deiezioni animali per la produzione di biocarburanti di seconda generazione. I dati ottenuti durante l’attività sperimentale verranno utilizzati per stimare la sostenibilità tecnica, economica ed ambientale di questa filiera di produzione. Tre sono i partners di progetto: FEM (Fondazione Edmund Mach) di San Michele all’Adige (TN), coordinatore del progetto; CETA (Centro Ecologia Teorica ed Applicata) di Gorizia e un istituto del CRA (Centro per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura, Istituto per lo Studio delle Relazioni tra Pianta e Suolo) sempre di Gorizia.



Il piano sperimentale si compone di diversi passaggi. I risultati presentati sono: la caratterizzazione delle diverse tipologie di effluenti; l'individuazione di specifici pretrattamenti chimici e meccanici; l'idrolisi enzimatica delle fibre di cellulosa ed emicellulosa e la fermentazione alcolica dell'idrolizzato ottenuto da parte di lieviti. Sono attività di progetto tuttora in corso anche la gestione, ed eventuale ulteriore valorizzazione, degli effluenti di scarto prodotti dalla filiera (borlande) attraverso processi di digestione anaerobica e sistemi di recupero/rimozione dell'azoto, così come l'impiego di tecniche di immobilizzazione dei lieviti con l'obiettivo di migliorare le rese di fermentazione e l'utilizzo di *Trichoderma reesei* in sostituzione degli enzimi commerciali.

Le aree rurali considerate sono quelle della regione **Friuli Venezia-Giulia** e della **Provincia di Trento**; in particolare liquami e letami bovini sono stati campionati e studiati in Trentino, mentre polline e liquami suini sono stati campionati e studiati in provincia di Udine e Gorizia.

Gli effluenti zootecnici nella filiera dei biocarburanti

Gli effluenti zootecnici rappresentano una risorsa interessante in quanto contengono ancora buone quantità di sostanza organica e nutrienti.

La composizione di liquami e letami dipende ovviamente dal tipo di alimentazione adottato, dalla digeribilità e dalla capacità dell'animale di assimilare più o meno i nutrienti contenuti nel cibo. Nelle deiezioni troviamo, quindi, sostanze organiche poco decomposte, altre molto complesse, composti minerali di scarto (urea, ammoniacale, solfati e fosfati di calcio e magnesio) e ovviamente acqua. La composizione degli escrementi varia moltissimo in funzione di specie, età, stato di salute dell'animale e indirizzo produttivo dell'azienda (carne, latte, lana, lavoro). Pertanto gli effluenti zootecnici contengono diverse tipologie di molecole di interesse: polisaccaridi di riserva e strutturali, proteine e grassi (Perelli et al., 2009).



Attualmente gli effluenti zootecnici rappresentano la principale fonte di sostanza organica per il mantenimento della fertilità dei suoli e per l'apporto di nutrienti alle colture, ma vengono sfruttati anche in ambito energetico per la produzione di biogas attraverso processi di digestione anaerobica.

Un approccio alternativo alla **valorizzazione energetica in biogas** è legato all'idrolisi delle fibre lignocellulosiche in zuccheri fermentescibili che possano poi essere successivamente impiegati nella produzione di etanolo o altri prodotti (Sun and Cheng, 2002; Chen et al., 2003). Cellulosa, emicellulosa, lignina e pectine sono le principali molecole di interesse; tra queste la cellulosa e l'emicellulosa possono essere utilizzate per la produzione di etanolo in quanto potenziali fornitori di zuccheri fermentescibili.

L'idrolisi dei materiali lignocellulosici è stata molto studiata a partire dagli anni '70 (Wen et al., 2004) e i due metodi maggiormente utilizzati sono **idrolisi acida ed enzimatica** (Sun and Cheng, 2002; Galbe and Zacchi, 2007). Va considerato che gli **effluenti zootecnici** hanno un contenuto di azoto di circa 2,5 %, molto più alto rispetto ad altre biomasse di origine vegetale. La presenza di molecole azotate può compromettere la resa in termini di zuccheri fermentescibili perché possono reagire con i monosaccaridi presenti nell'idrolizzato, soprattutto in presenza di acidi ed elevate temperature.

Nella tabella vengono riportati i campioni utilizzati nella sperimentazione.

Campioni	Descrizione	SS [%]	SV [% ss]	Ceneri [% ss]
Liquame manze	Bovini da ingrasso, gestiti a liquame su grigliato	11,90	87,80	12,20
Liquame VdL SS	Vacche da latte, gestite a liquame su grigliato	10,00	79,80	20,20
Letame VdL	Vacche da latte, gestite a letame con paglia	19,90	82,20	17,80
Liquame VdL SS	Vacche da latte, gestite a liquame su grigliato, separazione S/L con	21,10	91,10	8,90
Pollina Broiler 1	Paglia	65,00	80,60	19,40
Pollina Broiler 2	Segatura	58,00	89,00	11,00
Pollina ovalole	Senza lettiera, allevamento in batteria	23,00	61,40	38,60
Liquame suino 1	Pavimento totalmente fessurato	24,30	82,90	17,10
Liquame suino 2	Pavimento parzialmente fessurato	14,90	84,50	15,50
Liquame suino 3	Allevamento a terra	19,60	72,70	27,30

Tabella 1 – Campioni utilizzati nella sperimentazione e dati di caratterizzazione preliminare

Campioni	Cellulosa % ss	Emicellulosa % ss	Lignina % ss	Amido % ss	β -glucani % ss
Liquame manze	14,40	16,10	13,10	nd	nd
Liquame VdL	9,30	19,80	9,20	nd	nd
Letame VdL	26,80	17,40	7,90	nd	nd
Liquame VdL SS	28,30	22,10	17,80	nd	nd
Pollina Broiler 1	18,60	17,70	3,70	nd	nd
Pollina Broiler 2	47,40	21,40	4,60	nd	nd
Pollina ovaiole	11,40	23,20	2,00	nd	nd
Liquame suino 1	11,50	21,10	1,60	3,20	1,50
Liquame suino 2	15,20	28,40	2,20	2,50	2,10
Liquame suino 3	18,50	18,50	1,20	3,90	1,90

Tabella 2 - Composizione in carboidrati strutturali e di riserva dei campioni utilizzati nella sperimentazione. Per la determinazione di amido e β -glucani, non sono state ritrovate quantità significative nella maggior parte dei campioni analizzati a causa, probabilmente, della bassa concentrazione delle suddette sostanze.

Il processo di produzione di bioetanolo da reflui zootecnici

Il trattamento di queste matrici per l'ottenimento di bioetanolo si caratterizza per alcuni pretrattamenti a monte dell'intero processo, quali diluizione e omogeneizzazione (soprattutto per i campioni palabili). Successivamente è stata introdotta l'idrolisi enzimatica con enzimi commerciali α -amilasi e β -glucanasi, cellulasi ed emicellulasi utilizzati seguendo le specifiche fornite.

Il processo idrolitico si è protratto in totale per 70 ore (Bona et al., 2011 b). Le fermentazioni sono state effettuate alla temperatura di 30 °C e pH di 4,5 grazie all'azione combinata di *Saccharomyces cerevisiae* e *Pichia stipitis* (DSMZ e collezione NRRL), per ottenere etanolo sia dagli zuccheri esosi, sia da quelli pentosi. Durante la sperimentazione, per migliorare le rese ottenute è stata introdotta una pre-idrolisi acida (sono state condotte diverse prove, sui campioni più promettenti, divisi in bottiglie da 1000 ml e quindi portati in autoclave per 20 minuti a una temperatura di 121 °C. La concentrazione migliore di acido solforico individuata è di 3.5 % in rapporto 1:5 p/p. Per ognuna delle filiere indagate sono stati individuati i trattamenti più performanti e sono state calcolate rese di idrolisi e di fermentazione.

Idrolisi

Le performance migliori ottenute sono dipendenti da una diluizione preliminare dei campioni con acqua (nella maggior parte dei casi 1:1 p/p) fino a raggiungere una concentrazione di sostanza secca del substrato compresa tra 30 g/l e 50 g/l, seguita da una fase di omogeneizzazione e triturazione per rendere il campione più uniforme, ma anche per favorire la sfibratura delle paglie e dei residui fibrosi contenuti nei reflui.

Dall'analisi dei dati ottenuti, riportati nelle tabelle che seguono (3 e 4), si evidenzia l'importanza dell'introduzione di una fase di pre-idrolisi acida per riuscire a degradare le fibre più recalcitranti ed ottenere buone rese idrolitiche complessive. Nei campioni di liquame suino, diversamente ad esempio dai campioni bovini, sono state ottenute buone rese anche con l'utilizzo dei soli enzimi commerciali e sono state individuate piccole quantità di amidi e β -glucani (tab. 2), che hanno quindi contribuito con maggior facilità al rilascio degli zuccheri fermentescibili.

Tabella 3 - Rese idrolitiche dei campioni dopo

Campione	Rese idrolitiche
----------	------------------

sola idrolisi con enzimi commerciali.

Tabella 4 – Rese idrolitiche dei campioni dopo pre-idrolisi acida e successiva idrolisi enzimatica.

Fermentazioni

Le fermentazioni sono state condotte sia sui campioni sottoposti a sola idrolisi enzimatica sia su campioni sottoposti a idrolisi acida seguita da idrolisi enzimatica.

Nel primo caso (tabella 5) le rese sono piuttosto basse; l'introduzione della pre-idrolisi acida ha un effetto positivo anche sulla fermentazione con un incremento delle rese complessive di trasformazione degli zuccheri in alcool. Solo i liquami suini hanno registrato valori più promettenti anche senza pre-idrolisi acida, questo grazie alla maggior quantità di zuccheri presenti nel campione.

Le rese non superano il 50 % circa della resa teorica. La motivazione probabilmente risiede nella difficoltà di crescita del lievito *Pichia stipitis* coinvolto nella fermentazione degli zuccheri pentosi, di fatto quindi non utilizzati (Bona et al., 2011 a).

	%
Letame VdL	6,78
Liquame VdL	4,97
Liquame Manze	-
Liquame VdL SS	-
Pollina broiler 1	7,34
Pollina broiler 2	7,14
Pollina ovaiole	7,35
Liquame suino 1	18,63
Liquame suino 2	8,36
Liquame suino 3	20,93

Campioni	Rese idrolitiche totali %
Letame VdL	44,19
Liquame VdL	35,76
Liquame Manze	46,01
Liquame VdL SS	44,55
Pollina broiler 1	33,63
Liquame suino 2	27,47

	Rese di fermentazione %	Rese ottenute rispetto alla resa teorica (51,4%) %
Letame VdL	7,80	15,18
Liquame VdL	5,56	10,81
Liquame Manze	5,15	10,03
Liquame VdL SS	-	-
Pollina broiler 1	8,90	17,32
Pollina broiler 2	28,50	55,45
Pollina ovaiole	3,33	6,47
Liquame suino 1	4,30	8,37
Liquame suino 2	45,04	87,62
Liquame suino 3	1,05	2,04

Tabella 5 – Rese di fermentazione dei campioni sottoposti a sola idrolisi enzimatica.

	Rese di fermentazione %	Rese ottenute rispetto alla resa teorica (51,4%) %
Letame VdL	24,69	48,03
Liquame VdL	30,35	58,05
Liquame Manze	22,15	43,09
Liquame VdL SS	26,69	51,94
Pollina broiler 1	23,20	45,14
Liquame suino 2	0,95	1,84

Tabella 6 – Rese di fermentazione dei campioni sottoposti a pre-idrolisi acida e successiva idrolisi enzimatica.

Conclusioni

L'importante risultato raggiunto, ovvero l'ottenimento di alcool dalla degradazione della fibra presente negli effluenti zootecnici, è ancora migliorabile. Le rese di idrolisi dimostrano nuovamente come la decristallizzazione delle fibre lignocellulosiche sia, di fatto, lo step limitante dell'intero processo di produzione di etanolo da fibre lignocellulosiche (Chen et al., 2003).

Un altro passaggio cardine dell'intero processo è quello della fermentazione degli zuccheri pentosi. *Pichia stipitis* mostra una ridotta efficienza nella trasformazione degli zuccheri pentosi in etanolo nei liquami. Pertanto, al fine di migliorare le rese fermentative verrà testato il ricorso a tecniche di immobilizzazione dei lieviti e l'utilizzo di altri microorganismi che siano in grado di fermentare gli zuccheri pentosi.



L'ultima **fase sperimentale** prevista dal progetto, attualmente in corso di svolgimento riguarda la **valorizzazione energetica ed agronomica delle borlande di distillazione** ottenute a valle della trasformazione imposta.

I risultati ottenuti forniranno interessanti indicazioni che contribuiranno alla **definizione della filiera nella sua totalità**. Inoltre, completeranno lo studio fin qui fatto anche i bilanci economici ed ambientali e le conseguenti valutazioni sulla **sostenibilità tecnica economica ed ambientale di questa filiera di produzione**.

Anche se difficilmente si realizzeranno le condizioni necessarie per lo sviluppo di impianti a scala industriale di produzione di bioetanolo da soli effluenti zootecnici, grazie alle attività sperimentali condotte, sono state esplorate strade alternative ed interessanti sia nello studio del processo di produzione di bioetanolo di seconda generazione, sia nella conoscenza della composizione e del comportamento degli effluenti, che potrà tradursi in un loro più efficiente utilizzo a fini agronomici ed energetici.

Autori: Daniela Bona, Alessia Vecchiet, Flavio Fornasier, Silvia Silvestri, Michela Pin, Raffaele Guzzon

Bibliografia

D. Bona, A. Vecchiet, S. Silvestri, M. Pin, F. Fornasier, R. Guzzon, (a) Experimental approach for the bioethanol production from animal manure, (2011) Visual Presentation and Conference Proceedings – 19th European Biomass Conference and Exhibition, From Research to Industry and Markets, 2011; 6th – 9th June, 2011 – Berlin, Germany.

D. Bona, A. Vecchiet, S. Silvestri, F. Fornasier, R. Guzzon, (b) Slurry and manure as a source of bioethanol for sustainable mobility in rural areas, (2011) Oral presentation and Proceedings – XIX° ISAF (International Symposium on alcohol fuels); 10th-14th, October, 2011 – Verona, Italy.

S. Chen, W. Liao, C. Liu, Z. Wen, R. L. Kincaid, J.H. Harrison, D.C. Elliott, M.D. Brown, A.E. Solana, D.J. Stevens, Value-Added Chemicals from Animal Manure, (2003) Final Technical Report.

W. Liao, Y. Liu, C. Liu, S. Chen, Optimizing dilute acid hydrolysis of hemicellulose in a nitrogen-rich cellulosic material – dairy manure, (2004) Bioresource Technology vol. 94 (1), pp. 33-41.

M. Galbe, G. Zacchi, Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production, (2007) Advances in Biochemical Engineering /Biotechnology vol. 108, pp. 41 – 65.

M. Perelli, R. Calzavara, C. Cattivello, M. Centemero, P.L. Graziano, F. Pimpini, G. Trinchieri, Trattato di scienza dei fertilizzanti, (2009) Arvan s.r.l.

Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, (2002) Bioresource Technology vol. 83, pp. 1-11.

Z. Wen, Liao W, S. Chen, Hydrolysis of animal manure lignocellulosics for reducing sugar production, (2004) Bioresource Technology vol. 91, pp. 31-39.

Si autorizza la riproduzione a fini non commerciali, con citazione obbligatoria della fonte e inserimento link a www.energheiamagazine.eu .