

PRODUZIONE E UTILIZZO DI BIOMATERIALI



UNIVERSITÀ
di VERONA

di **David Bolzonella, Federico Battista, Nicola Frison**
Dipartimento di Biotecnologie, Università di Verona

Gli oltre 1500 impianti di digestione anaerobica oggi operanti sul territorio nazionale possono rappresentare l'ossatura per lo sviluppo della chimica verde attraverso la realizzazione di catene del valore a corto-medio raggio, in grado di creare benessere sociale ed economico in territori circoscritti.

L'impianto di digestione anaerobica è, già nella sua attuale configurazione, una piccola bioraffineria in cui le biomasse alimentate vengono trasformate in biogas che, a seconda dello schema incentivante prevalente, viene utilizzato per l'alimentazione di gruppi di cogenerazione e produzione di energia elettrica oppure viene sottoposto ad upgrading per la produzione di biometano. Il residuo della digestione, il digestato, ricco in azoto, fosforo, ed altri macro- e micro-nutrienti, ma anche carbonio in forma stabilizzata (circa il 40-50% del carbonio alimentato) è poi utilizzato a fini agronomici.

Le recenti modifiche del quadro delle politiche europee e nazionali, dettate dalla necessità di accelerare la transizione dell'attuale modello produttivo da lineare a circolare, offrono una straordinaria opportunità per il potenziamento di queste tipologie di impianti. Attraverso opportune implementazioni, infatti, gli impianti di digestione anaerobica possono essere convertiti in piccole bioraffinerie per la produzione di ulteriori prodotti di forte interesse per la bioeconomia italiana (Bioeconomy in Italy 2021) in particolare nell'ambito della cosiddetta "chimica verde". Appartengono alla "chimica verde" quell'insieme di processi biologici, chimici, fisici e termochimici capaci di convertire biomasse dedicate, sottoprodotti e scarti dell'agricoltura, degli allevamenti e dell'industria alimentare nonché forme gassose quali H_2 , CO , CO_2

o il CH_4 stesso in prodotti chimici (bio-based chemicals) di interesse.

Tra questi risultano di primario interesse, come già accennato, i nutrienti sotto forma di "fertilizzanti rinnovabili" derivanti dalla valorizzazione del digestato. Nell'ultimo decennio, inoltre, un crescente interesse si sta sviluppando attorno alla produzione di intermedi chimici quali acidi grassi volatili, acido lattico, acido succinico, poliesteri (quali ad esempio i poli-idrossi-alcanoati, precursori delle bioplastiche) e, ancor più in prospettiva, di materiale proteico microbico. Questo "portfolio" di prodotti risulta di interesse primario in un contesto in cui si dovranno trovare forme sostenibili per la produzione chimica e la produzione alimentare per soddisfare le esigenze di una popolazione che conta attualmente 7 miliardi di persone e che raggiungerà i 8.5 miliardi nel 2030.

Produzione di fertilizzanti rinnovabili

In Italia e all'estero, sono molteplici gli esempi applicativi in larga scala di tecnologie per il recupero e la concentrazione dei nutrienti dal digestato. Le tecnologie a membrana, di stripping e di essiccazione, ad esempio, permettono di



Membrane per abbattimento azoto nel digestato con osmosi inversa
Membranes for nitrogen removal in digestate with reverse osmosis.

poter recuperare i nutrienti in forme concentrate e trasportabili a costi sostenibili in aree a forte richiesta di apporto di nutrienti rispetto a quelle di produzione zootecnica. Inoltre, le stesse tecnologie consentono il recupero di acqua in forma pulita, utilizzabile per la gestione del digestore anaerobico consentendo di operare su parametri quali la concentrazione dell'azoto ammoniacale, dei solidi sospesi e della viscosità, quindi sulla miscelazione e i suoi costi.

Tra i principali prodotti derivanti da questi approcci tecnologici occorre citare il solfato ammonico, anche a buoni livelli di concentrazione (fino al 30-40%), e il separato solido ben disidratato (25-35% in sostanza secca) o anche essiccato (attorno al 90% ed oltre in sostanza secca).

Tra le tecnologie più innovative degli ultimi anni come alternative green allo stripping dell'ammoniaca si stanno emergendo i processi a membrana, poiché non richiedono l'uso di reagenti chimici. Questi processi consistono in una serie di separazioni sequenziali della frazione liquida del digestato, tra cui l'ultrafiltrazione e l'osmosi inversa. Alla fine del processo si ottengono una frazione concentrata (ritentato) e una liquida, che passa attraverso la membrana, chiamata permeato. Come prodotti finali, dalla frazione concentrata si può ottenere una fase concentrata ricca di azoto (fino a 12 kg/on) e fosforo (fino a 10 ton/m³ come P₂O₅).

Una ulteriore possibilità di miglioramento nell'uso agronomico del digestato, per quanto oggi ancora agli albori nelle applicazioni in piena scala, consiste poi nella miscelazione e/o produzione di biochar ottenuto mediante la conversione termochimica della frazione solida del digestato stesso. Il biochar, infatti, può migliorare le proprietà fisiche, chimiche e biologiche di un suolo agendo in particolare sulla sua struttura ma anche contribuendo ad aumentare la sua capacità di ritenzione idrica e di scambio di nutrienti. Inoltre, consente lo stoccaggio a lungo termine del carbonio nel suolo operando favorevolmente in termini di mitigazione dei fenomeni responsabili del cambiamento climatico.

Produzione di acidi carbossilici e poli-idrossi-alcanoati

Le biomasse normalmente utilizzate per l'alimentazione dei digestori se fermentate anaerobicamente portano alla produzione di elevate concentrazioni di acidi organici carbossilici. Tra questi risultano di elevato interesse gli acidi grassi volatili, ovvero acidi carbossilici costituiti da 2 fino a 5 atomi di carbonio.

GLI IMPIANTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA POSSONO ESSERE CONVERTITI IN PICCOLE BIORAFFINERIE

La produzione biologica di acidi grassi volatili prevede l'applicazione di un processo di digestione anaerobica a doppio stadio, che consiste nella separazione delle fasi di acidogenesi e di metanogenesi in due reattori distinti che lavorano a diverse condizioni operative. La fase acidogenica, che porta alla produzione di un fermentato ricco in acidi grassi volatili, richiede tempi di ritenzione idraulica minori e maggiori carichi organici rispetto alla fase di metanogenesi. La presenza del gruppo carbossilico (-COOH) rende gli acidi grassi volatili elementi indispensabili nell'industria chimica. Rappresentano, infatti, dei precursori di

sostanze chimiche quali esteri, chetoni, aldeidi, alcoli e alcani. La loro vasta applicazione li rende, pertanto, molecole ad alto valore economico. Comunemente, l'acido acetico viene commercializzato a circa 800 €/tonnellata, mentre

l'acido propionico e butirrico raggiungono prezzi tra i 1650 e 2500 €/tonnellata.

Al giorno d'oggi, la produzione biologica di acidi grassi volatili è una tecnologia ormai consolidata anche su scale industriali. La sfida principale, tuttavia, consiste nella separazione e purificazione degli acidi grassi volatili dal mezzo di fermentazione.

I poli-idrossi-alcanoati sono poliesteri di origine microbica: questi possono essere prodotti dalla conversione di acidi grassi volatili a catena corta prodotti dalla fermentazione delle biomasse o anche da metano.

Come riportato sopra, le biomasse normalmente utilizzate per l'alimentazione dei digestori, se fermentate anaerobicamente portano alla produzione in elevate concentrazioni di acidi organici carbossilici. Questi, una volta separati dalla fase solida residua, possono essere alimentati in reattori dedicati e in condizioni aerobiche (presenza di ossigeno) dove consorzi microbici misti li convertono in polimeri a diverso peso molecolare che presentano caratteristiche termo-meccaniche paragonabili a quelle del poli-etilene di origine fossile. Il biopolimero si accumula internamente alle cellule microbiche e deve, quindi, essere estratto e purificato prima del suo utilizzo industriale.

Studi preliminari condotti a scala pilota, alcuni dei quali ancora in corso, come progetto AGRILLOOP, hanno permesso di evidenziare come partendo da 1 tonnellata di sostanza secca sia possibile ottenere circa 120-150 kg di PHA con un costo di produzione stimato attorno ai 2 Euro per kg ed un valore commerciale di 5-6 Euro per kg. Per approfondimento Biogas Informa 25/2018, 46-50.



Impianto di strippaggio dell'azoto da digestato
Nitrogen stripping plant from digestate

Utilizzo o conversione del biogas e delle sue componenti

Il costante aumento della popolazione mondiale (8,5 miliardi al 2030) pone un'importante sfida globale sul tema dell'approvvigionamento di maggiori fonti proteiche alternative a soia e farine di pesce, ma prodotte con ridotto impatto ambientale. In questo scenario, i principali prodotti della digestione anaerobica, come il metano e l'anidride carbonica possono diventare substrati per l'attuazione di fermentazioni da parte di microrganismi (alghe, batteri e funghi) in grado di convertire i nutrienti minerali del digestato (azoto e fosforo) in proteine microbiche. Quest'ultime risultano a tutti gli effetti ingredienti proteici di qualità tale da essere impiegabili per l'alimentazione animale a supplemento delle fonti proteiche convenzionali, le quali presentano un'impronta ecologica e geografica molto impattante. Ad oggi, esistono tecnologie già consolidate per la conversione, con produttività fino a 4 kg/m³h, del gas naturale in proteine microbiche, che risultano approvate e certificate per la commercializzazione e utilizzo per l'alimentazione animale nell'Unione Europea (es., Uniprotein®, FeedKind®, ecc).

In prospettiva, una delle applicazioni di maggior interesse è forse la conversione in molecole organiche della CO₂ contenuta nel biogas.

Questa può essere utilizzata per l'alimentazione di fotobioreattori di alghe unicellulari in cui la CO₂ potrà essere convertita a biomassa da utilizzare come alimentazione del digestore, per la produzione di molecole ad elevato valore aggiunto o per la produzione di biomassa cellulare (batteri).

Il settore della digestione anaerobica potrà avere ampi margini di sviluppo nel prossimo futuro grazie alla sua caratteristica adattabilità e capacità di integrare ed integrarsi nei cicli produttivi. La differenziazione nella produzione non solo di biogas/biometano ma anche di nuove molecole ad alto valore aggiunto sarà un ulteriore passo verso il pieno efficientamento del sistema in un'ottica di bioraffineria a favore della bioeconomia circolare. In questo modo l'impianto biogas si pone all'interno del perimetro del sistema bioeconomico come piattaforma capace di sfruttare appieno il valore delle biomasse e dei sottoprodotti come produttore di molecole di base per processi più complessi, come produttore di biofertilizzanti e, infine, come produttore di energia rinnovabile e/o biocarburanti completamente integrato nelle reti.

PRODUCTION AND USE OF BIOBASED MATERIALS

The 1500 anaerobic digestion plants currently operating on the national territory can represent the backbone for the development of green chemistry through the creation of short-medium value chains, capable of creating social and economic well-being in rural areas.

The anaerobic digestion plant is, already in its current configuration, a small biorefinery in which the biomass fed is transformed into biogas which, depending on the prevailing incentive scheme, is then used to generate power in cogeneration units or it is subjected to upgrading to produce biomethane. The digestion residue, the digestate,

rich in nitrogen, phosphorus, and other macro- and micro-nutrients, but also carbon in stabilized form (about 40-50% of the fed carbon) is then used for agronomic purposes.

The recent changes in the framework of European and national policies, dictated by the need to accelerate the transition of the current production model from linear to circular, offer an extraordinary opportunity for the enhancement of anaerobic digesters. Through appropriate implementations, in fact, the anaerobic digestion plants can be converted into small biorefineries for the production of bio-based products of interest in the context of the so-called "green chemistry", an approach where biological, chemical, physical and thermo-chemical processes are used to convert dedicated biomass, by-products and waste from agriculture, livestock and food industry as well as gaseous forms such as H_2 , CO , CO_2 or CH_4 into bio-based chemicals of interest.

ANAEROBIC DIGESTION PLANTS CAN BE CONVERTED INTO SMALL BIOREFINERIES

Among these products, as already mentioned, the nutrients in the form of "renewable fertilizers" deriving from the treatment of the digestate are of primary interest. Moreover, in the last decade, a growing interest has been developing around the production of chemical intermediates such as volatile fatty acids, lactic acid, succinic acid, poly-esters, such as poly-hydroxy-alkanoates, precursors of bioplastics, and, even more in perspective, of microbial protein material.

This "portfolio" of biobased products is of primary interest in a context in which sustainable forms of chemical production and food production will have to be found to meet the needs of a world population that will heat 9 billion in 2050.

Production of renewable fertilizers

There are many application examples, on a large scale, in Italy and abroad, of technologies for the recovery and concentration of nutrients from digestate. Membrane, stripping and drying technologies, for example, enables the recovery of nutrients in concentrated and transportable forms at sustainable costs in areas with a high demand for nutrient input compared to area of livestock production. In addition, the same technologies allow for the recovery of water in a clean form, which can be used for the management of the anaerobic digester, allowing to operate on parameters such as the concentration of ammonia nitrogen, the suspended solids, thus viscosity, and therefore on mixing and its costs.

Among the main products deriving from these technological approaches, it is necessary to mention the ammonium sulphate, even at good concentration levels (up to 30-40%), and the solid fraction of digestate (25-35% in dry matter) or

even dried (content around 90%, or more, in dry matter).

Membrane processes are among the most innovative technologies of recent years, which are emerging as green alternatives to ammonia stripping, as they do not require the use of chemical reagents. These processes consist of a series of sequential separations of the liquid fraction of the digestate, including ultrafiltration and reverse osmosis. At the end of the process, a concentrated (retentate) and a liquid fraction are obtained, which passes through the membrane, called permeate. As final products, a concentrated phase rich in nitrogen (up to 12 kg / ton) and phosphorus (up to 10 ton / m^3 as P_2O_5) can be obtained from the concentrated fraction.

A further possibility of improvement in the agronomic use of digestate, although still in its infancy in full-scale applications, consists in the production of biochar obtained through the thermochemical conversion of biomasses or

the solid fraction of the digestate itself. Biochar, in fact, can improve the physical, chemical, and biological properties of a soil by acting in particular on its structure but also by helping to increase its water retention and nutrients exchange capacity. Furthermore, it allows the long-term storage of carbon in the soil, operating favourably in terms of mitigation of the phenomena responsible for climate change (carbon sink).

Production of carboxylic acids and poly-hydroxy-alkanoates

The biomass normally used to feed the digesters if fermented anaerobically lead to the production in high concentrations of organic carboxylic acids. Among these, short chain volatile fatty acids, carboxylic acids consisting of 2 to 5 carbon atoms, are of great interest.

The biological production of volatile fatty acids involves the application of a two-stage anaerobic digestion process, which consists in the separation of the phases of acidogenesis and methanogenesis in two distinct reactors operating under different operating conditions. The acidogenic phase, which leads to the production of a fermented product rich in volatile fatty acids, requires shorter hydraulic retention times and higher organic loads compared to the methanogenesis phase. Volatile fatty acids are indispensable elements in the chemical industry: in fact, they are precursors of chemical substances such as esters, ketones, aldehydes, alcohols and alkanes. Their wide application therefore make them interesting molecules of high economic value. Commonly, acetic acid is marketed at around € 800 / ton, while propionic and butyric acid reach prices between € 1650 and € 2500 / ton.

Nowadays, the organic production of volatile fatty acids is a well-established technology even on industrial scales. The main challenge, however, is the separation and purification of the volatile fatty acids from the fermentation medium.

Poly-hydroxy-alkanoates are polyesters of microbial origin: these can be produced by the conversion of short-chain volatile fatty acids produced by the fermentation of biomass or even from methane.

As reported above, the biomass normally used to feed the digesters is fermented anaerobically so to obtain high concentrations of carboxylic organic acids which, once separated from the residual solid phase, can be fed into dedicated reactors and in aerobic conditions (presence of oxygen) where they are converted by mixed microbial consortia into polymers of different molecular weight which have thermo-mechanical characteristics comparable to those of polyethylene of fossil origin. The polymer, collected inside the microbial cells, must be extracted, and purified before its industrial use.

Preliminary studies conducted on a pilot scale, some of which are still in progress (AGRILoop project), have made it possible to highlight how starting from 1 ton of dry organic matter it is possible to obtain about 120-150 kg of PHA with an estimated production cost of around 2 Euro per kg and a commercial value of 5-6 Euros per kg.

Use or conversion of biogas and its components

The constant increase in the world population (9 billion by 2030) poses an important global challenge on the issue of finding alternative protein sources to soy and fishmeal and produced with a reduced environmental impact. In this scenario, the main products of anaerobic digestion, such as methane and carbon dioxide, can become substrates for the implementation of fermentation

by microorganisms (algae, bacteria, and fungi) capable of converting the mineral nutrients of the digestate (nitrogen and phosphorus) in microbial proteins. The latter are protein ingredients of high-quality grade that can be used for animal feed as a supplement to conventional protein sources, which have a very impactful ecological footprint. To date, there are already consolidated technologies for the conversion of natural gas into microbial proteins in reactors with a productivity up to 4 kg/m³ h, which have been approved and certified for marketing and use for animal feed in the European Union (e.g., Uniprotein®, FeedKind®, etc.).

Looking forward, perhaps one of the most interesting applications is the conversion of CO₂ contained in biogas into organic molecules.

This can be used to feed unicellular algae photobioreactors in which the CO₂ can be converted to biomass for use as digester feed, for the production of high value-added molecules or for the production of cellular biomass (bacteria).

The anaerobic digestion sector will develop soon thanks to its characteristic adaptability and ability to integrate into production cycles.

The different approaches in the production not only of biogas / biomethane but also of new molecules with high added value will be a further step towards the full efficiency of the system from a biorefinery perspective in favour of the circular bioeconomy.

In this way, the biogas plant is placed within the perimeter of the bioeconomic system as a platform capable of fully exploiting the value of biomass and by-products as a producer of basic molecules for more complex processes, as a producer of biofertilizers and, finally, as a producer of renewable energy and / or biofuels.