



Dipartimento 3A

EXTRAVALORE

Progetto MiPAAF Bando Settore Bioenergetico DM 246/07

Convegno

I SOTTOPRODOTTI AGROFORESTALI E INDUSTRIALI A BASE RINNOVABILE

Normativa, recupero, conservazione, impiego, trasformazione e aspetti economici

2.

LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI NELL'AMBITO AGRO-ZOOTECNICO, INDUSTRIALE ED ENERGETICO

Ancona - Università Politecnica delle Marche
26 e 27 Settembre 2013

Convegno

**I SOTTOPRODOTTI AGROFORESTALI E
INDUSTRIALI A BASE RINNOVABILE**

Normativa, recupero, conservazione, impiego, trasformazione e aspetti economici

Volume 2

**LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI
NELL' AMBITO AGRO - ZOOTECNICO,
INDUSTRIALE ED ENERGETICO**

Ancona – Università Politecnica delle Marche

26 e 27 Settembre 2013

Convegno “I Sottoprodotti Agroforestali e Industriali a Base Rinnovabile”

Ancona, 26-27 Settembre 2013

Iniziativa sviluppata nell’ambito Progetto Extravalore del MiPAAF

DM 246/2007, GU n. 94 del 27/11/2007

www.extravalore.it

Volume 2 – La valorizzazione dei sottoprodotti nell’ambito agro-zootecnico, industriale ed energetico

Coordinamento:

Prof. Giovanni Riva, Università Politecnica delle Marche

Segreteria:

Chiara Mengarelli, Università Politecnica delle Marche

Comitato scientifico:

Fabrizio Cavani, Università di Bologna

Andrea Del Gatto, CRA - Centro di Ricerca per le Colture Industriali

Ester Foppa Pedretti, Università Politecnica delle Marche

Giacomo Pirlo, CRA - Centro di Ricerca per le produzioni Foraggere e Lattiero-Casearie

Giovanni Riva, Università Politecnica delle Marche

Giuseppe Toscano, Università Politecnica delle Marche

Massimo Zaccardelli, CRA - Centro di Ricerca per l'Orticoltura

Annalisa Zezza, INEA - Istituto Nazionale di Economia Agraria

Comitato organizzatore (Università Politecnica delle Marche):

Carla De Carolis, Daniele Duca, Ester Foppa Pedretti, Marco Giustozzi, Chiara Mengarelli,

Angela Palumbo, Andrea Pizzi, Giovanni Riva, Giorgio Rossini, Giuseppe Toscano

ISBN: 978 - 88 - 906186 - 5 - 9

© 2013 CTI, Milano

Riproduzione vietata.

Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte di questo documento può essere riprodotta o diffusa con un mezzo qualsiasi, fotocopie, microfilm o altro, senza consenso.

Per informazioni: segreteria@extravalore.it

PREMESSA

La normativa europea e nazionale negli ultimi anni ha dato sempre più spazio al recupero dei residui di lavorazione, intendendo con tale termine sia i rifiuti che i sottoprodotti.

La motivazione di base è tanto semplice quanto importante: aumentare la sostenibilità dei processi sia in termini fisico-chimici (diminuzione degli impatti sull'ambiente in senso generale) che economici (maggiori opportunità di valore aggiunto per servizi e prodotti). Un esempio di interesse del comparto agro-forestale è costituito dai biocarburanti (tradizionalmente prodotti a partire da comuni commodities agricole, in particolare semi oleaginosi o amilacei), introdotti in Europa con la Direttiva 30/2003 che fissava obiettivi di interesse economico per sostituire i combustibili fossili per la trazione. Tale percorso è stato poi confermato dalla Direttiva 28/2009 che già definisce un regime di favore per i biocombustibili ottenuti da residui e rifiuti (attraverso il "doppio conteggio" del risparmio di CO₂_{eq}), per poi aprire la strada alle odierne proposte di correzione della Direttiva 28 del Parlamento Europeo che, se attuate, vedranno una netta riduzione dell'uso delle citate commodities per lasciare ancora più spazio al recupero produttivo di residui e rifiuti. Questa tendenza è stata ampiamente colta anche dalla normativa nazionale: ad esempio, sempre in tema energetico, il decreto 6/7/2012 premia maggiormente, in certe condizioni, l'elettricità prodotta da biomasse residuali rispetto a quella ottenuta da biomasse principali (o "biomasse-prodotto").

L'evoluzione culturale vuole quindi favorire un utilizzo completo delle risorse indirizzando i vari flussi di materiali, principali e residuali, a diversi settori di utilizzo, minimizzando e possibilmente azzerando i secondi.

Tale chiave di lettura è in buona misura alla base del progetto Extravalore del MiPAAF il cui obiettivo è la valorizzazione dei residui della filiera tradizionale del biodiesel attraverso il loro reimpiego agricolo, zootecnico, energetico e industriale.

Il reimpiego dei flussi residuali, tuttavia, è legato alla distinzione tra rifiuti e sottoprodotti e alla conoscenza di processi e tecnologie per la loro utilizzazione.

In questo quadro, il presente volume raccoglie i contributi presentati nella parte pubblica del Convegno di chiusura del progetto Extravalore (presentato nel dettaglio nella terza parte) che trattano di aspetti di carattere normativo, tecnico ed economico legati in modo particolare al riutilizzo dei sottoprodotti a base rinnovabile che caratterizzano in modo importante tutte le filiere agro-forestali, trasformazioni industriali incluse.

INDICE

Sessione B:

LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI NELL' AMBITO AGRO-ZOOTECNICO.....	1
Uso del pannello di girasole nell'alimentazione di bovini all'ingrasso: performance in vita, alla macellazione e qualità della carne. <i>M. Iacurto, F. Vincenti</i>	3
Impiego del pannello di girasole nell'alimentazione della bovina da latte. <i>G. Pirlo, M. Capelletti, F. Abeni, L. Migliorati, L. Degano, A. Bruni, M. Povolo, G. Cabassi, G. Contarini</i>	9
I sottoprodotti del biodiesel (glicerina grezza e pannello di girasole) nell'alimentazione del suino pesante. <i>M. Comellini, G. Marchetto, D. Bochicchio, V. Faeti, A. Marino, G. Della Casa</i>	19
Impiego agrochimico delle farine di <i>Brassica carinata</i> per lo sviluppo di un biofungicida multicomponente. <i>C. Pane, D. Villecco, M. Zaccardelli</i>	29
Valutazione dei sottoprodotti della filiera del biodiesel come ammendanti organici in orticoltura. <i>M. Zaccardelli, D. Ronga, R. Scotti, G. Ragosta, C. Pane</i>	37
Uso del digestato: aspetti tecnici e normativi. <i>A. Bordoni, E. Maldini</i>	45
Il ruolo dei coprodotti nella sostenibilità di filiere bioenergetiche: confronto tra filiere di colza e carinata. <i>L. D'Avino, R. Dainelli, L. Lazzeri, P. Spugnoli</i>	51

Sessione C:

LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI NELL' AMBITO INDUSTRIALE ED ENERGETICO	61
Valorizzazione dei sottoprodotti e analisi della filiera agro-energetica legnosa: esempio applicativo di una centrale di trasformazione energetica. <i>S. Corsi, G. Sguazzini, G. Tononi, S. Ferraris, G. Ferrazzi</i>	63
Agripellet quale soluzione per il riutilizzo energetico dei sottoprodotti agricoli. <i>G. Toscano</i>	75
L'Utilizzo dei Sottoprodotti della Filiera Viti-Vinicola per la Produzione di Bioenergie: Studio della Cellulosa, Emicellulosa e Monosaccaridi Estraibili dai Sarmenti di Vite e dalle Vinacce per la Produzione di Bioetanolo di Seconda Generazione. <i>R. Flamini, M. Gardiman, A. Zanzotto, A. Dalla Vedova, M. Giust</i>	85
Valorizzazione dei residui colturali e del pannello di Brassicaceae mediante trasformazione industriale in molecole bioattive. <i>L. Bardi, F. Rosso, F. Zoppellari</i>	93
Effetto di alcoli sulla crescita di <i>Citrobacter freundii</i> DSM 15979 e sulla fermentazione del glicerolo grezzo scarto dell'industria del biodiesel in 1,3- propanediolo. <i>N. Raddadi, L. Bertin, F. Fava</i>	105
Valorizzazione dei sottoprodotti della filiera del biodiesel: la trasformazione di glicerolo ad acroleina e acido acrilico. <i>F. Cavani, A. Chierigato, C. Trevisanut</i>	115
Gli incentivi normativi ed economici per i sottoprodotti agroforestali ed industriali a base rinnovabile nella più recente normativa nazionale. <i>P. Lattanzi</i>	125
APPENDICE – Programma del Convegno.....	135

LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI NELL'AMBITO AGRO-ZOOTECNICO

USO DEL PANNELLO DI GIRASOLE NELL'ALIMENTAZIONE DI BOVINI ALL'INGRASSO: PERFORMANCE IN VITA, ALLA MACELLAZIONE E QUALITÀ DELLA CARNE.

Miriam Iacurto, Federico Vincenti

Consiglio per la Ricerca e la sperimentazione in Agricoltura-Centro per la Produzione della Carne e il Miglioramento genetico. Rome Italy Via Salaria 31, 00015 Monterotondo (RM), Italy; e-mail: miriam.iacurto@entecra.it.

Abstract

The aim of this work was to evaluate the effect of sunflower cake in beef cattle diet. The work was carried out on 11 Friesian young bulls: 6 fed with a diet based on corn silage and soybean (Group C); 5 fed as the group C but the protein source was partially replaced (13.5% of diet) by sunflower cake (Group G). Both diets were formulated with an average of 0.96 UFV/kg on dry matter basis. Animals were slaughtered at 540 kg of average body weight. Anatomical dissection was performed on 10th and 12th thoracic vertebra. After 7 and 14 days of aging time (7d-14d), on the Longissimus Thoracis muscle, were performed the following physical analysis: colour; water losses and tenderness. Data were analyzed with analysis of variance with a single fixed factor. No significant differences were found on growing, slaughter, anatomical dissection of rib performances. Significant differences were found on meat quality of 14d samples: Drip losses (C= 1.15% vs G= 0.60%), red index (C = 12.14 vs G = 7.49) and Chroma (C= 17.07 vs G= 11.90). Results point out that it is possible to use sunflower cake, as protein source, without compromising growing and slaughter performances but improving some physical parameters of meat quality (colour and water losses).

Introduzione

Molti sono ormai i prodotti che vengono usati per produrre la cosiddetta “energia verde” ed anche le tecnologie utilizzate negli ultimi anni sono diventate sempre più diversificate; molti di questi prodotti coinvolgono l'industria zootecnica intesa come utilizzatrice dei sottoprodotti [1]. La parte che interessa questo lavoro è l'utilizzazione di questi prodotti provenienti dalla produzione del biodiesel.

La produzione del biodiesel avviene partendo da piante oleaginose o da prodotti di scarto come oli fritti o grassi animali e l'obiettivo nazionale è usarlo nell'ordine del 10% dei carburanti entro il 2010 [2]. Le piante maggiormente utilizzate sono: la soia, il girasole e il colza ma, a livello mondiale si sta studiando anche l'uso di altre piante come il Cartamo, Arachide, il Cotone, la Jatropa, la *Madhuca longifolia*, la Senape, il Lino, la Palma da olio, la Canapa, la *Thlaspi arvense*, la Patagonia pinnata e le alghe [3] [4].

Per quanto riguarda il nostro territorio, una delle piante più utilizzate è il Girasole, dalla cui lavorazione fuoriesce come sottoprodotto un “panello grasso”. Tale prodotto sembrerebbe avere delle ottime potenzialità nell'alimentazione animale; in modo particolare le varietà cosiddette “alto oleico” in quanto sembrano avere una elevata capacità di contrastare i radicali liberi e migliorare la composizione acidica della carne.

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di valutare l'effetto del pannello grasso di girasole come fonte proteica nell'alimentazione di bovini all'ingrasso.

Metodologia

La prova è stata condotta su 11 vitelloni di razza Frisona: 6 alimentati con una razione a base di insilato di mais e nucleo proteico al 33% (Gruppo C); 5 alimentati come il gruppo C ma la fonte proteica è stata parzialmente sostituita (13,5% sulla razione totale) con pannello grasso di girasole (Gruppo G). Entrambe le razioni sono state formulate con una media di 0,96 UFV/kg s.s. (Tabella 1). I valori nutrizionali sono stati stimati partendo sia dall'analisi sull'alimento (Pannello di girasole e insilato di mais) sia dai dati tabellari [5].

Tabella 1 Composizione alimentare (% sulla sostanza secca) e valori nutritivi della razione

Ingredienti	Gruppo controllo	Gruppo girasole
Fieno polifita	18,55	18,01
Insilato di mais	17,81	17,36
Mais schiacciato	28,52	25,50
Orzo	12,90	12,56
Nucleo proteico al 33%	22,23	9,53
Pannello di girasole	----	17,05
Valori nutritivi		
Kg ss capo giorno	13,73	14,13
Proteina grezza % ss	14,82	14,52
Estratto etereo % ss	2,97	4,96
Fibra grezza % ss	13,83	17,02
NDF	32,23	39,99
ADF	20,78	26,13
ADL	3,60	5,60
UFV/ kg ss	0,97	0,95

Il pannello di girasole è stato prodotto dall'azienda Komaros - Agroenergie (Osimo-Italy) e dalle analisi svolte dal Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali dell'Università Politecnica delle Marche è risultato un contenuto in proteina grezza del 26,1%, un estratto etereo del 14,6% ed una fibra grezza del 25%.

La prova è durata 140 giorni, gli animali sono stati pesati in media ogni 20 giorni per il calcolo degli Incrementi Medi Giornalieri (IMG) e sono stati macellati al raggiungimento della maturità commerciale ad un peso medio di 540 kg (Tabella 2).

Tabella 2 Valori di riferimento della prova

	Peso iniziale (kg)	Età iniziale (mesi)	Tempo della prova (giorni)	Peso macellazione (kg)	Età macellazione (mesi)
Controllo	380	11,8	138	536	16,4
Girasole	352	12,0	142	546	16,7
Media	367,5	11,9	140	540,5	16,6
R-MSE	33,44	0,77	34,5	22,21	0,92

Il giorno della macellazione è stato rilevato il pH all'altezza della 10^a vertebra con pHmetro Hanna Instruments HI98240 con elettrodo HI1618D a compensazione automatica della temperatura ed è stata fatta la valutazione SEUROP. Il giorno dopo la macellazione è stato prelevato una porzione del tronco (dalla 10^a alla 12^a vertebra), divisa in due parti (11^a-12^a e 10^a) ed entrambe messe sottovuoto. Sempre a 24 ore sono state rilevate le misurazioni sulla carcassa [6].

Dopo 7 e 14 giorni di frollatura (7d; 14d) del campione sottovuoto, sul muscolo *Longissimus Thoracis*, sono state eseguite le seguenti analisi fisiche: colore con

colorimetro Minolta CM-3600d dopo l'esposizione della fettina all'aria per 1 ora a 4°C. I dati sono stati ripetuti tre volte usando il metodo CIE L*a*b* a luce D65 con un'apertura di 7 mm di diametro. Le coordinate generate sono state la Luminosità (L), l'indice del rosso (a), indice del giallo (b), Cromo (C) e Tinta (H).

Sono state calcolate le perdite di liquidi sia sulla carne cruda che cotta calcolate per differenza percentuale [7] e infine, sempre sulla carne cruda e cotta è stata analizzata la durezza, espressa in kg/cm² su 4 tasselli di un cm di lato, usando la lama Warner Blatzler Shear montata su Instron 5543. I dati sono stati analizzati con analisi di varianza ad un solo fattore fisso (formulazione della razione) usando la procedura GLM del SAS, versione 9.3 per Windows.

Risultati

Gli accrescimenti medi giornalieri (IMG) non sono risultati differenti fra i due gruppi (P=0,14) anche se il gruppo G ha dato un IMG più alto del 13,2% (G=1,36 kg/d vs C=1,18 kg/d). Differenze non significative sono state riscontrate anche su tutti i parametri di macellazione (Tabella 3) dove il peso medio della carcassa è stato di 294 kg, la resa lorda del 54,5% e la valutazione SEUROP della carcassa O2.

Tabella 3 IMG e performance alla macellazione

	IMG (kg/giorno)	Peso carcassa (kg)	Resa lorda (%)	Conformazione* (Classe)	Ingrassamento* (Classe)
Controllo	1,18	292,73	54,63	O (1,8)	2 (2,0)
Girasole	1,36	296,64	54,34	O (1,6)	2 (2,4)
Media	1,26	294,51	54,50	O (1,72)	2 (2,18)
R-MSE	0,186	13,745	1,248	0,669	0,596

*I numeri fra parentesi sono decodificati per P=1...S=6

Non sono state riscontrate differenze significative neanche sulle misurazioni morfologiche della carcassa (Tabella 4).

Tabella 4 Rilievi morfologici sulla carcassa.

	Lunghezza carcassa (cm)	Profondità torace (cm)	Lunghezza coscia (cm)	Massima larghezza coscia (cm)	Minima larghezza coscia (cm)
Controllo	133	44	76	27	26
Girasole	133	44	76	27	26
Media	133	44	76	27	26
R-MSE	1,89	1,82	1,62	1,35	1,12

Per quanto riguarda, la dissezione del taglio campione, l'incidenza percentuale dei tessuti è praticamente sovrapponibile con il 60% di carne, il 13% di grasso e il 26% di osso ma il taglio campione è risultato più pesante negli animali alimentati con il pannello di girasole facendo risultare 635 gr in più (tabella 5). La differenza significativa è stata rilevata anche nel contenuto percentuale in altra carne con una differenza di 3,81 punti percentuali a favore degli animali alimentati con il girasole.

Tabella 5 Peso del taglio campione e incidenza tissutale.

	Peso campione (kg)	Longissimus thracis (%)	Altra carne (%)	Grasso interno (%)	Grasso esterno (%)	Osso (%)
Controllo	4.138 b	40,56	18,58 b	8,69	4,86	26,11
Girasole	4.773 a	38,02	22,39 a	7,82	4,02	26,58
Media	4.427	39,40	20,31	8,30	4,48	26,32
R-MSE	462,72	3,181	1,537	2,257	0,984	1,735

Dal punto di vista della qualità della carne il pH non ha fatto rilevare differenze significative (Figura 1).

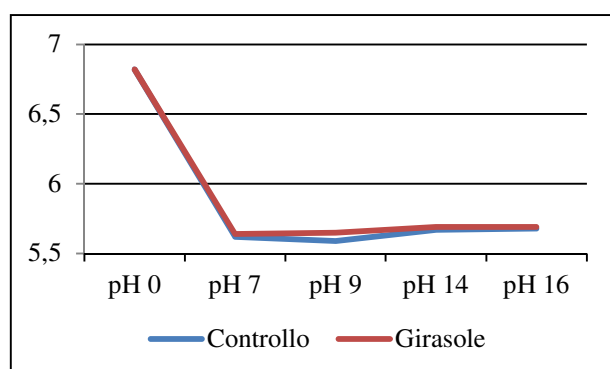


Figura 1 Andamento del pH

Le uniche differenze significative sono state rilevate a 14d, per la perdita di liquidi sulla carne cruda, l'indice del rosso (a*) e il Cromo. Per la perdita di liquidi (Tabella 6) il gruppo Girasole ha fatto rilevare un valore inferiore (C=1,15% vs G=0,60%), questo trend si è verificato anche a 7d anche se non in modo significativo (C=0,94% vs G=0,79%; P=0,46). Mentre non sono state rilevate differenze significative per quanto riguarda la durezza della carne

che, come era lecito attendersi, per effetto della frollatura risulta più tenera a 14 giorni dalla macellazione.

Tabella 6 Perdita di liquidi su carne cruda (drip loss) e cotta (cooking loss) e durezza (WBS) su carne cruda e cotta.

	Drip loss 7 giorni (%)	Cooking loss 7 giorni (%)	Drip loss 14 giorni (%)	Cooking loss 14 giorni (%)	WBS crudo 7 giorni (kg/cm ²)	WBS cotto 7 giorni (kg/cm ²)	WBS crudo 14 giorni (kg/cm ²)	WBS cotto 14 giorni (kg/cm ²)
Controllo	0,94	26,86	1,15 a	27,49	5,35	7,38	5,66	4,68
Girasole	0,79	27,22	0,60 b	27,31	5,67	7,91	5,21	5,86
Media	0,87	27,02	0,90	27,41	5,49	7,62	5,45	5,21
R-MSE	0,328	0,996	0,375	1,484	2,183	3,756	1,477	1,572

Le coordinate colorimetriche rilevate a 7 giorni non hanno fatto risultare differenze significative fra le alimentazioni (Tabella 7).

Tabella 7 Valori delle coordinate colorimetriche a 7 giorni

	Luminosità	a*	b*	Croma	Tinta
Controllo	33,75	10,16	10,56	14,70	46,35
Girasole	32,78	7,52	9,21	11,91	50,24
Media	33,31	8,96	9,94	13,43	48,11
R-MSE	3,867	2,133	2,431	3,070	4,155

Mentre, dalle coordinate colorimetriche rilevate a 14 giorni (Tabella 8) risulta che l'indice del rosso (a*) (C=12,14 vs G=7,49) e il Cromo (C=17,07 vs G=11,90) presentano

differenze significative facendo risultare la carne proveniente da animali alimentati con girasole meno satura di rosso quindi più chiara; questa tendenza però si può rilevare già a 7 giorni dove la differenza fra le due alimentazioni è del 25,9% per l'indice a* (P=0,07) e del 18,9% per il Cromo (P=0,16).

Tabella 8 Valori delle coordinate colorimetriche a 14 giorni

	Luminosità	a*	b*	Croma	Tinta
Controllo	35,12	12,14 a	11,95	17,07 a	44,96
Girasole	33,29	7,49 b	9,21	11,90 b	50,14
Media	34,28	10,03	10,70	14,72	47,31
R-MSE	4,680	2,882	2,803	3,867	4,142

Discussione

Per quanto riguarda gli IMG nessuna differenza statistica era già stata riscontrata da Metii *et al.*, (2009) [8] su vitelloni di razza Marchigiana dove il pannello grasso di girasole era stato completamente sostituito dalla soia, mentre Mapiye *et al.*, (2010) [9], su vitelloni Nguni, hanno rilevato che l'uso del pannello di girasole comportava IMG e pesi alla macellazione più alti ma le rese lorde non hanno fatto rilevare differenze significative. Turki *et al.*, (2011) [10] confrontando l'effetto di vari sottoprodotti su bovini Western Bagarra ha rilevato che il pannello di girasole è quello che ha dato i migliori IMG insieme al pannello di semi di cotone.

Mir *et al.*, (2002) [11], somministrando olio di girasole a soggetti di razza Limousine, Wagyu e loro incroci, hanno rilevato differenze negli IMG a favore degli animali alimentati con olio di girasole rispetto al controllo ed hanno rilevato differenze significative anche nei pesi di macellazione e nella carcassa ma solo negli incroci, mentre nelle razze pure non sono state trovate differenze significative, deducendo, in questo modo, un importante ruolo del fattore razza.

Gibb *et al.*, (2004) [12] usando il seme di girasole su varie razze di bovini da carne allevati in *feed-lot* per un periodo di finissaggio di 100 giorni hanno rilevato un effetto positivo crescente all'aumentare del quantitativo di girasole, mentre Mir. *et al.*, (2008) [13] su bovini alimentati individualmente hanno rilevato un decremento dell'IMG per i primi 84 giorni di finissaggio mentre fino a 157 giorni le differenze non sono state significative anche se sono sempre risultati più bassi gli animali supplementati con seme di girasole.

Per quanto riguarda la qualità fisica della carne prodotta con immissione nella dieta del pannello grasso di girasole non sono stati trovati molti lavori in bibliografia. Per quanto riguarda le perdite di liquidi sulla carne cruda Matii *et al.* [8] non riportano differenze significative su vitelloni marchigiani, mentre hanno rilevato differenze significative per quanto riguarda tutti i valori colorimetrici, facendo rilevare valori più alti nel gruppo trattato, ma comunque in linea con il colore della carne della razza bovina Marchigiana, che in valore assoluto mostra valori più alti rispetto a quanto rilevato nel presente lavoro sulla razza Frisona.

Anche Mapiye *et al.* [9], utilizzando il pannello di girasole sulla razza Nguni non hanno rilevato differenze nel valore di *drip loss*, mentre hanno rilevato una maggiore perdita di liquidi per cottura a due giorni dalla macellazione. Tale dato non viene però confermato dopo 21 giorni dalla macellazione. Per quanto riguarda i valori colorimetrici, è stato rilevato un valore di L più alto nel gruppo girasole e valori di a* e Cromo più bassi rispetto agli animali che venivano alimentati con *Acacia karroo* ma uguali al controllo. Per quanto riguarda i valori assoluti riportati, anche quelli della razza Nguni, sono più elevati di

quanto rilevato nel presente lavoro ma ciò era prevedibile in quanto il colore è stato rilevato dopo due giorni dalla macellazione.

Conclusioni

Da quanto rilevato si evidenzia che è possibile usare il pannello di girasole come alimento proteico senza compromettere le *performances* di allevamento e macellazione. Anche in base a quanto riportato da altri autori, il pannello di girasole potrebbe rappresentare una fonte proteica alternativa alla soia. È comunque da chiarire il suo effetto sulla qualità fisica della carne, perché la bibliografia a disposizione è poca e i valori si scostano da quanto rilevato nel presente lavoro, inoltre sembra che ci sia un effetto legato al fattore razza. A seguito dei dati rilevati sembra che la carne sia più chiara e con meno perdite di liquidi sulla razza Frisona.

Ringraziamenti

Si ringraziano i Sig.ri Stefano Ferri, Riccioni Cesare e Valentini Antonio per aver seguito l'allevamento degli animali badando giornalmente alla loro alimentazione e alla loro crescita e il Sig. Maurizio Mormile per aver seguito e svolto le analisi fisiche della carne.

Bibliografia

- [1] Lywood W. and Pinkney J., An outlook on EU biofuel production and its implications for the animal feed industry. In: "*Biofuel co-products as livestock feed-Opportunities challenges*". Ed. FAO, Rome **2012**.
- [2] Di Somma M.R., I biocarburanti, sostenibilità e sviluppo. 2012. Convegno Energia 2012, Pisa [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Biofuel#Biodiesel>
- [4] http://www.crupa.it/media/documents/crupa_www/Progetti/Sequence/Documentazione/oli_vegetali.pdf
- [5] Martillotti F, Bartocci S, Terramocchia S, Guida all'alimentazione dei ruminanti da latte-Tavole dei valori nutritivi degli alimenti di interesse zootecnico, **1996**, Ed INEA
- [6] Commissione di valutazione della produzione quanti-qualitativa della carne, "Metodologie relative alla macellazione degli animali di interesse zootecnico e alla valutazione e dissezione della loro carcassa" **1991** Ministero dell'Agricoltura e Foreste-ASPA Ed, ISMEA
- [7] Commissione di studio Valutazione della produzione quanti qualitativa della carne ASPA "Metodiche per la determinazione delle caratteristiche qualitative della carne" **1996**, Ed, Università degli Studi di Perugia
- [8] Mattii S., Priori S., Trombetta M.F., *Italian Journal of Animal Science* **2009**, 8 (Suppl. 2), 513-515.
- [9] Mapiye C., Chimonyo M., Dzama K., Muchenje V., Strydom P.E., *Meat Science*, **2010**, 84, 621-627.
- [10] Turki I.Y, Elkadier O.A., Amin E.EL. Hassabo A.A., *Veterinary Science Research*, **2011**, 2 (Issue 1), 8-12.
- [11] Mir P.S., Mir Z., Kuber P.S., Gaskins C.T., Martin E.L., Dodson M.V., Elias Calles J.A., Johnson K.A., Busboom J.R., Wood A.J., Pittenger G.J. Reeves J.J., *Journal of Animal Science*, **2002**, 80, 2996-3004.
- [12] Gibb D.J., Owens F.N., Mir P.S., Mir Z., Ivan M., NcAllister T.A., *Journal of Animal Science*, **2004**, 82: 2679-2692.
- [13] Mir P.S., Dugan M.E.R., He M.L., Entz T., Yip B., *Journal of Animal Science*, **2008**, 86, 3125-3136.

IMPIEGO DEL PANNELLO DI GIRASOLE NELL'ALIMENTAZIONE DELLA BOVINA DA LATTE

Giacomo Pirlo, Maurizio Capelletti, Fabio Abeni, Luciano Migliorati, Luigi Degano, Antonio Bruni, Milena Povolo, Giovanni Cabassi, Giovanna Contarini

Consiglio per la ricerca e sperimentazione in agricoltura, Centro di ricerca per le produzioni foraggere e lattiero-casearie (CRA-FLC), Lodi; giacomo.pirlo@entecra.it.

Abstract

There is little information about the use of sunflower cake (SC) in lactating dairy cow diet. Two groups of sixteen Italian Holstein cows were kept in two experimental farms for evaluating the effect of partial substitution of soybean meal (SBM) with SC, obtained from squeezing. All cows were of 2nd or 3rd lactation and of early or late stage of lactation. In both farms cows were allotted to two groups, according to age and lactation stage; cows of half a group were fed SBM, and the others were fed SC. Diets were isoenergetic and isonitrogenous and 2 kg of SC substituted 1 kg of SBM. The experimental design was a change-over, replicated in two farms, with periods of 3 weeks; the first two for adaptation and the third week for sample collection. Data were processed with GLM procedure of SAS. Partial substitution of SBM with SC did not influence milk production. However, SC decreased milk protein concentration (3.52 vs 3.43, $P < 0.001$). Sunflower cake increased percentage of stearic acid (8.66 vs 10.31, $P < 0.001$), oleic acid (21.3 vs 22.9, $P < 0.001$), vaccenic acid (0.87 vs 1.21, $P < 0.001$), CLA (0.47 vs 0.63, $P < 0.001$), linoleic acid (2.59 vs 2.95, $P < 0.005$), monounsaturated and polyunsaturated fatty acids (25.6 vs 27.1 and 4.39 vs 4.90 respectively, $P < 0.001$). Treatment did not influence proportion of arachidonic acid and n-3 fatty acids. Fat globule size was not affected. Introduction of SC has some beneficial effects on nutritional characteristics of milk, in particular CLA and polyunsaturated fatty acids concentration.

Introduzione

Il biodiesel viene ottenuto da piante oleaginose, come la soia, il colza e il girasole. Altre fonti sono l'olio di palma oppure i grassi animali di scarto o residui di cottura.

Il suo impiego è stato indicato come una delle strategie per ridurre la dipendenza dai combustibili fossili e diminuire la concentrazione di gas serra nell'atmosfera [1]. In Europa, a partire dal 2006, in conseguenza di alcune misure politiche adottate dall'Unione Europea, è stato registrato un forte aumento della produzione, dei consumi e dell'importazione di questo combustibile [2].

Nel caso del biodiesel da colture oleaginose, la sostenibilità della filiera può essere garantita solo attraverso la valorizzazione dei sottoprodotti. Tra le principali forme di valorizzazione si possono considerare (a) la combustione dei residui colturali, (b) l'impiego come alimento zootecnico delle farine di estrazione, (c) l'uso delle farine di estrazione come ammendanti ed anticrittogamici, (d) l'uso della glicerina per l'alimentazione animale, la produzione energetica ed industriale.

Il girasole è una coltura particolarmente adatta alle condizioni ambientali ed agronomiche dell'area del Mediterraneo. Rispetto ad altri oli di origine vegetale, quello di girasole è ricco di acido oleico e linoleico [3]. Il contenuto di grasso della farina è molto variabile e dipende dal processo di estrazione, che può essere semplicemente meccanica o effettuata mediante solventi chimici [4] [5].

È noto da tempo che l'integrazione della dieta di bovine con olii vegetali presenta alcuni aspetti negativi riguardanti il grasso e la proteina del latte [6]. Rispetto a diete prive di integrazione lipidica, oppure con l'aggiunta di sego, la loro somministrazione causa, secondo Clapperton e Steele (1985) [7], una riduzione della concentrazione di grasso del latte ed un aumento dell'acido stearico e degli acidi polinsaturi. Una modificazione della composizione degli acidi grassi, con un incremento del C18:0, *cis*-9C18:1, *trans*-11C18:1 (acido vaccenico), *cis* 9, *trans* 11C18:2(CLA) è stata osservata anche da Zengh et al. (2005) [8] e Larsen et al. (2012) [9].

La riduzione del grasso di latte e lo spostamento verso acidi grassi a lunga catena sono stati osservati anche nel caso della somministrazione di semi schiacciati di girasole a bovine da latte [10] [11] [12]. Rego et al. (2009) [13] hanno osservato che la somministrazione di olio di girasole a vacche da latte ha determinato una riduzione della concentrazione di grasso, mettendo in evidenza una riduzione lineare degli acidi grassi saturi a corta o media catena ed un incremento dei *trans* C18:1 totali e dei CLA. Infine, Murphy et al. (2008) [14] hanno mostrato che l'integrazione della dieta con 255g/d di olio di girasole ha determinato un aumento della produzione di latte, una diminuzione della concentrazione di grasso, proteina, *trans* 9C18:1, *trans* 11C18:1 e CLA. Risultati simili sono stati ottenuti da Coakley et al. (2007) [15] ad esclusione della concentrazione di proteina che è aumentata in seguito alla somministrazione di olio di girasole.

C'è una grande attenzione sui problemi riguardanti la salute umana legati alla assunzione di alimenti con un elevato contenuto di grassi saturi. La dieta dovrebbe caratterizzarsi per una maggiore presenza di acidi polinsaturi rispetto a quelli saturi. L'aumento nel latte degli acidi polinsaturi e dei CLA, a seguito dell'introduzione del girasole nella dieta delle bovine, è di conseguenza un aspetto positivo [16].

A fronte di questi vantaggi nutrizionali, vi sono alcune remore, spesso non giustificate, riguardanti l'aumento dei rischi di ossidazione o lo sviluppo di "*off-flavour*" [17].

Scopo del seguente lavoro è stato di valutare la possibilità di sostituire un chilogrammo di farina di estrazione di soia con due chilogrammi di pannello di girasole (SC), nella ipotesi che questa quantità non sia tale da ridurre la produzione di latte o peggiorarne la qualità.

Materiali e metodi

Due gruppi di sedici bovine di razza ItalianHolstein sono state tenute in due aziende sperimentali (Porcellasco e Baroncina, del CRA-FLC), per valutare l'effetto della sostituzione parziale della farina di estrazione di soia (SBM) con il SC ottenuto per spremitura meccanica. Tutte le bovine erano di seconda o terza lattazione ed erano nella fase iniziale (tra 80 e 160 d dal parto) o finale (tra 160 e 240 giorni) della lattazione. In tutte e due le aziende, le vacche sono state suddivise in due gruppi omogenei, per ordine di parto e stadio di lattazione; metà gruppo ha ricevuto la SBM, l'altra metà il SC. Le diete erano isoenergetiche e isoproteiche e 2 kg/capo di SC hanno sostituito 1 kg/capo di SBM. Gli alimenti sono stati somministrati mediante miscelata completa.

Il disegno sperimentale era un *change-over*, replicato in due aziende, con periodi di tre settimane: le prime due di adattamento e la terza per la raccolta dei dati e dei campioni.

Le diete somministrate alle bovine nelle due aziende sperimentali sono riportate nella tabella 1. Il SC proveniva da girasole regolare (tabella 2). L'analisi gascromatografica degli alimenti è stata effettuata mediante la procedura descritta da Moioli et al. (2012) [18]. La composizione dell'olio del SC è riportata nella tabella 3.

La composizione del latte è stata stimata mediante spettrofotometria NIR. Il grasso del latte è stato estratto secondo lo standard ISO 14156 (2001) [19].

Tabella 1. Composizione delle diete di controllo e sperimentali

Alimento	Dieta	
	SBM	SC
Insilato di mais	24	26
Fieno di medica	2	2
Fieno di graminacee	2	2
Semi di cotone	1	1
Concentrato	3,6	3,6
Farina di estrazione di soia	1	-
Pannello di girasole	-	2
Farina di mais	4,8	4,8
Integratore vitaminico e minerale	0,2	0,2
Sodio bicarbonato	0,1	0,1
Farina di estrazione di soia totale	2,5	0,5
Pannello di girasole totale	-	2

Gli esteri metilici degli acidi grassi sono stati ottenuti secondo l'ISO 15884 (2002) [20], per analizzarli con una colonna 100 m GC. Le dimensioni dei globuli di grasso del latte sono state stimate mediante granulometria laser, secondo la metodologia seguita da Cabassi et al. (2012) [21].

Tabella 2. Composizione chimica del pannello di girasole

Sostanza secca	%	95.2
Estratto etereo	% SS	13.4
Fibra	“	31.7
Proteina grezza	“	25.3
Estrattivo inazotato	“	23.2
Ceneri	“	5.9

Tabella 3. Acidi grassi del pannello di girasole

Acido grasso	% sul totale degli acidi
C14	0.12
C16	6.57
C17I	0.02
C17AI	0.12
C17	0.03
C18	3.32
C18:1	32.30
C18:2	56.48
C20	0.20
C18:3	0.20
C23	0.01
C24	0.15

La normalità della distribuzione dei dati è stata verificata mediante stima della skewness e della kurtosis; l'omogeneità della varianza è stata stimata mediante il test F (Kamps e Lamberson, 2009) [22]. I dati sono stati analizzati mediante procedura GLM del SAS (Release 9.2; SAS InstituteInc., Cary NC), utilizzando il seguente modello: trait = farm period(farm) cow(farm) stage treatment stage*treatment. Le differenze tra le medie sono considerate significative o altamente significative ad un livello di probabilità inferiore a 0.05 oppure 0.001 rispettivamente.

Risultati

L'analisi statistica ha evidenziato che non ci sono interazioni tra il trattamento alimentare e lo stadio di lattazione, se si eccettua la concentrazione del grasso del latte e la percentuale di C10:1, C18 e C20-C22 sugli acidi grassi totali.

La sostituzione parziale della SBM con SC non ha influenzato la produzione di latte ed il contenuto di grasso; al contrario ha causato una significativa ($P < 0.05$) riduzione del contenuto in proteina (tabella 4). Per quanto riguarda la concentrazione di grasso, l'effetto della somministrazione di CS risente dello stadio di lattazione (figura 1). Con il proseguire della lattazione, infatti, la SBM tende a far produrre un latte con una concentrazione di grasso superiore a quella che si ottiene con il SC.

Tabella 4 Produzione di latte e concentrazione di grasso e proteina di bovine alimentate con SBM o con SC

		Dieta		SE
		SBM	SC	
		Media		
Produzione di latte	kg/d	36.5	37.3	0.37
Concentrazione di grasso§	%	4.03	3.82	0.01
Concentrazione di proteina**	%	3.52	3.42	0.01

**Significatività dell'effetto principale ($P < 0.001$); § interazione significativa tra trattamento e stadio di lattazione ($P < 0.05$)

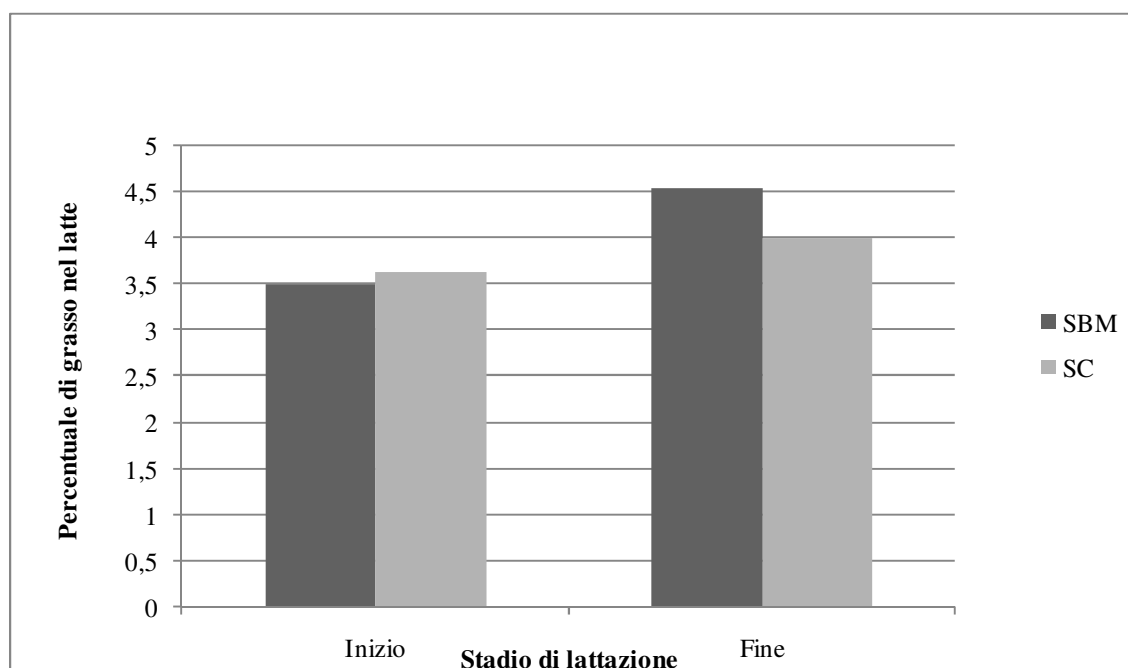


Figura 1. Percentuale di grasso del latte di bovine alimentate con SBM o SC nella fase iniziale o finale della lattazione

La composizione in acidi grassi del latte è riportata nella tabella 5. La sostituzione parziale della SBM con il SC ha modificato la percentuale di diversi acidi grassi sul totale. Il SC ha determinato un incremento ($P < 0.001$) della percentuale di C10:1 – C14:1, *cis*-7+ *cis*-9C16:1, acido stearico (C18), acido oleico (C18:1), acido vaccenico (*trans*-11C18:1), acido linoleico coniugato (CLA, *cis*-9,*trans*-11C18:2), C20 – C22, degli acidi insaturi totali, dei monoinsaturi e di polinsaturi. Invece, la somministrazione del SC non ha influito sulla

presenza relativa dei C4 – C14 e C13 – C19, del C17:1, dell'acido arachidonico (C20:4n6), degli acidi grassi polinsaturi della serie n3 (ω -3).

Tabella 5. Percentuale degli acidi grassi sul totale degli acidi grassi del latte delle bovine alimentate con SBM o con SC

		Dieta		SE
		SBM	SC	
		Media		
C4 – C14	%	26.4	26.1	0.28
C13 – C19	“	3.28	3.16	0.05
C10:1 – C14:1**§	“	1.15	1.36	0.01
C16**	“	31.5	28.2	0.20
<i>Cis</i> -7 C16:1 e <i>cis</i> -9 C16:1**	“	1.70	1.39	0.23
C17:1	“	0.15	0.19	0.02
C18**§	“	8.66	10.31	0.12
C18:1**	“	21.3	22.9	0.24
<i>trans</i> 11- C18:1 (VA) **	“	0.87	1.21	0.04
<i>cis</i> -9 <i>trans</i> -11C18:2 (CLA)**	“	0.47	0.63	0.02
<i>cis</i> -9 <i>cis</i> -12 C18:2 (LA)**	“	2.59	2.95	0.04
C20 – C22**§	“	0.11	0.13	0.002
C20:4n6 (ARA)	“	0.13	0.13	0.002
Saturitotali**	“	70.0	67.9	0.31
Insaturitotali**	“	30.0	32.1	0.31
Monoinsaturitotali**	“	25.61	27.2	0.27
Polinsaturitotali**	“	4.39	4.90	0.50
ω -3 acids	“	0.39	0.38	0.05

**Effetto principale significativo (P<0.001); § interazione significativa tra trattamento e stadio di lattazione (P<0.05)

VA=acido vaccenico; CLA=acido linoleico coniugato; LA=acido linoleico; ARA=acido arachidonico

L'analisi della varianza ha anche messo in evidenza una significativa interazione tra il trattamento alimentare e lo stadio di lattazione per i C10:1 – C14:1 (figura 2), C18 (figura 3) e C20 – C22 (figura 4).

Nessun effetto del trattamento alimentare è stato, invece, rilevato in merito al rapporto tra volume e superficie (d_{32}) dei globuli di grasso (tabella 6).

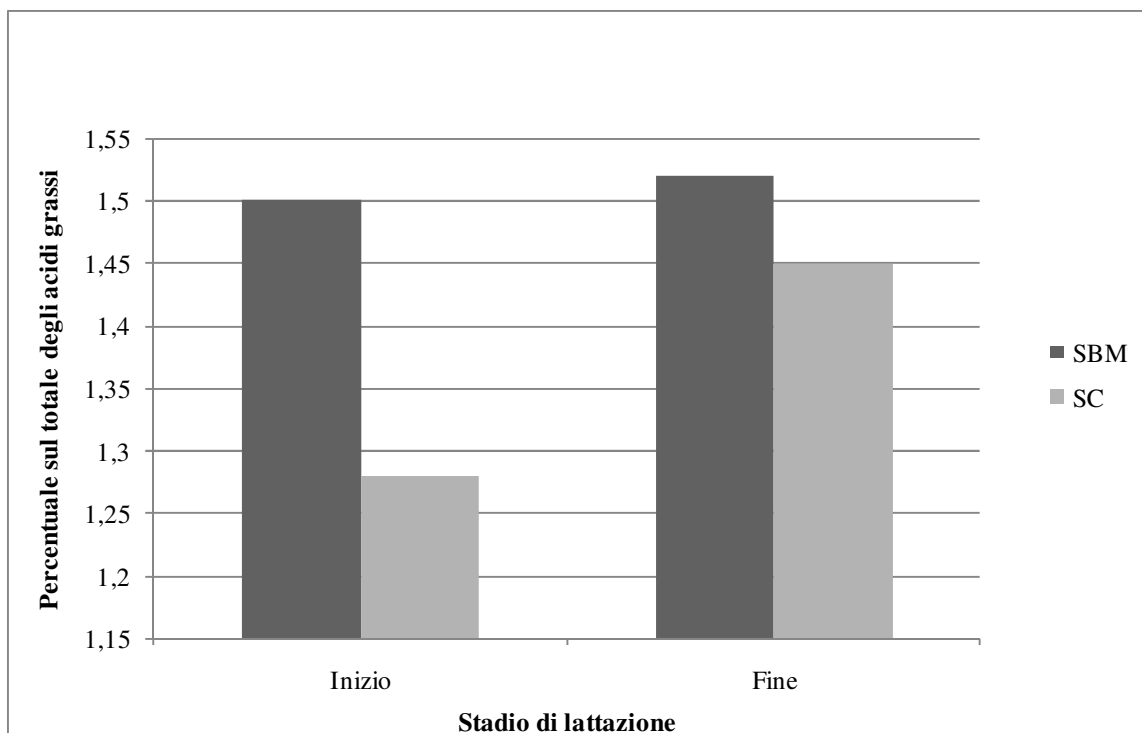


Figura 2. Percentuale di C10:1 – C14:1 sugli acidi grassi totali del latte di bovine alimentate con SMB o SC nella fase iniziale o finale della lattazione

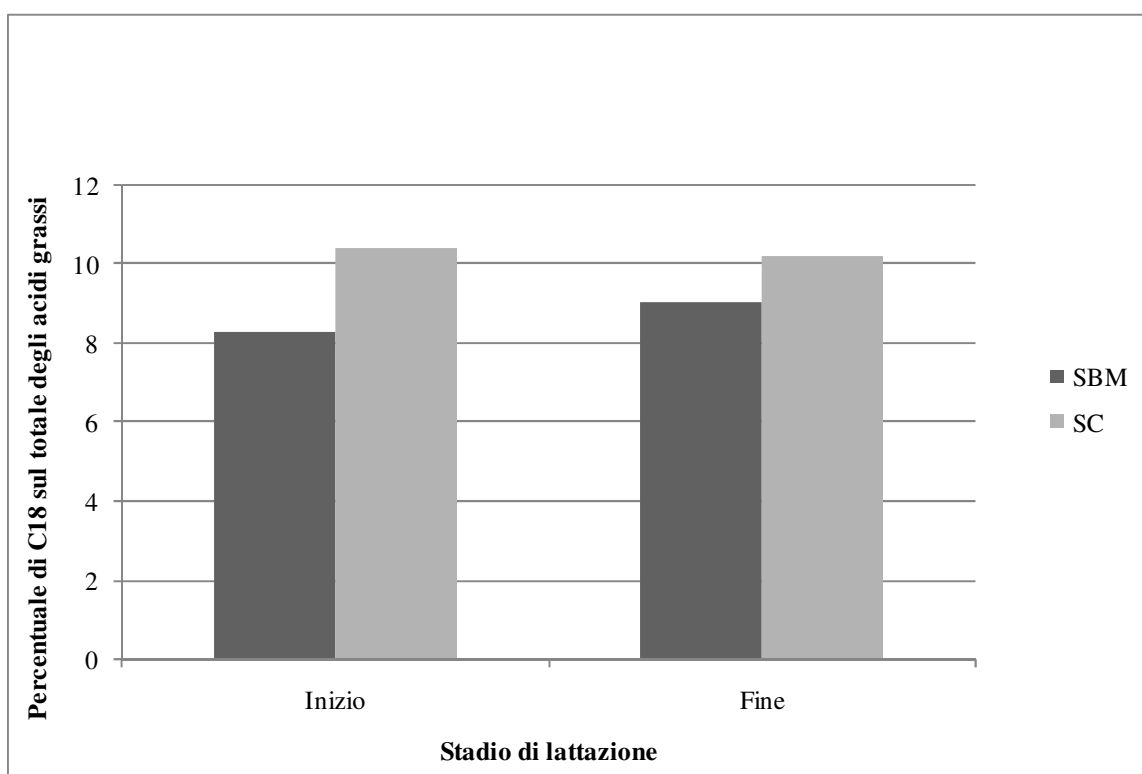


Figura 3. Percentuale di C18 sugli acidi grassi totali del latte di bovine alimentate con SMB o SC nella fase iniziale o finale della lattazione

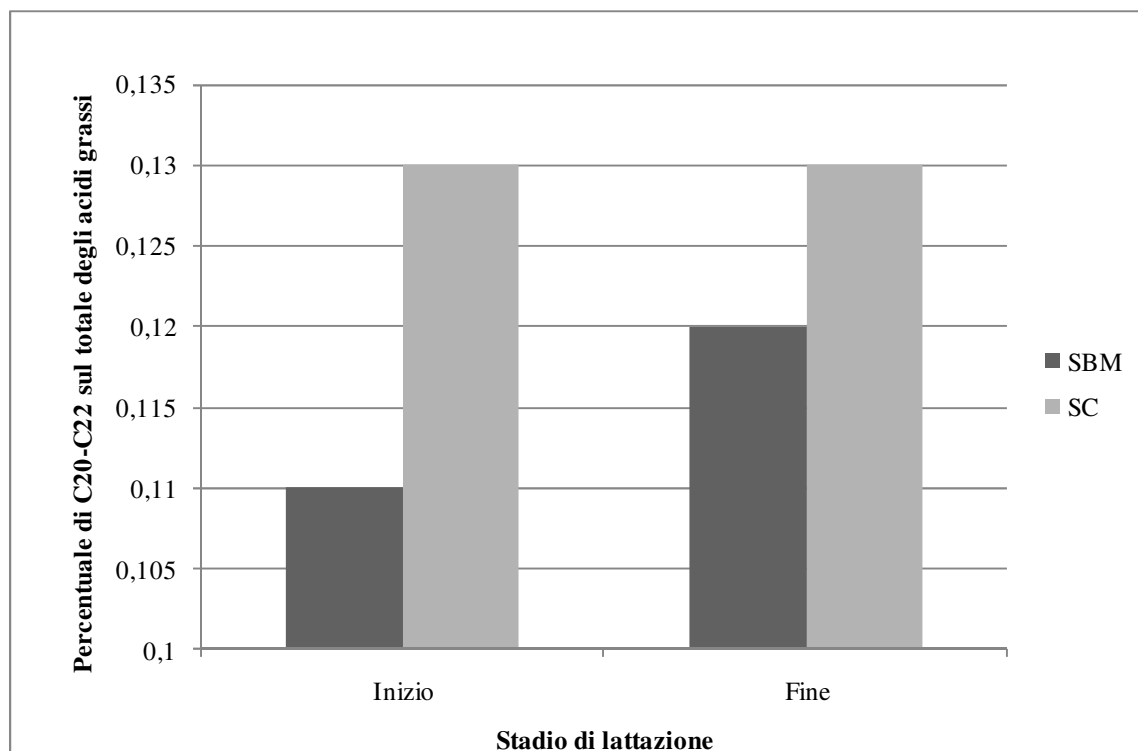


Figura 4. Percentuale di C20 – C22 sugli acidi grassi totali del latte di bovine alimentate con SMB o SC nella fase iniziale o finale della lattazione

Tabella 6. Dimensione dei globuli di grasso del latte delle bovine alimentate con SBM o SC

		Dieta		SE
		SBM	SC	
Volume – superficie (d_{32})	μm	3.24	3.22	0.7

Discussione

Con la sostituzione di parte della SMB con il SC alle bovine è stata somministrata una quantità giornaliera di lipidi pari a circa kg 0,2.

La produzione di latte è condizionata da molti fattori di carattere genetico, ambientale e nutrizionale. Poiché non c'è stato un effetto negativo sulla quantità di latte prodotta è da ritenere che non vi sia stata né una depressione dell'ingestione di sostanza secca né una modifica delle fermentazioni ruminali a scapito della produzione di aminoacidi ruminali, che rappresentano le due vie principali attraverso le quali la dieta può deprimere la produzione.

La diminuzione del tenore in proteina del latte a seguito dell'aggiunta di lipidi è un fenomeno abbastanza atteso, osservato in vari esperimenti in cui sono state somministrate diverse fonti di lipidi non protetti [23].

La somministrazione di olii vegetali, ricchi di acido linoleico, alle bovine da latte è stata sovente associata ad una riduzione del grasso [24]. Il risultato ottenuto nella nostra prova non va visto come un risultato fuori della norma, perché gli stessi autori [24] hanno messo in evidenza che i risultati degli esperimenti sono molto diversi e la depressione del contenuto in grasso, associata all'integrazione con semi o pannelli di semi oleaginosi, è il risultato di una serie di diversi fattori concomitanti, non ancora del tutto chiariti.

L'interazione tra stadio di lattazione e trattamento alimentare ha messo in evidenza che nella fase iniziale non c'è differenza tra i due gruppi, mentre nella fase finale le bovine

alimentate con SBM hanno fornito un latte con maggior contenuto in grasso (figura 1), facendo ritenere che ci sia stato un effetto predominante della mobilitazione a carico del tessuto adiposo degli animali, come suggerisce il maggior contributo dell'acido stearico alla composizione del grasso del latte degli animali alimentati con SC nella fase iniziale (figura 3).

L'aumento di acidi grassi polinsaturi nella dieta induce, nel latte, un incremento degli acidi monoinsaturi e polinsaturi. Tra questi, un particolare interesse è rivestito dall'acido linoleico. In precedenti esperimenti era già stato registrato un aumento di questo acido [13] [14] [15] [25] a seguito della somministrazione di olio di girasole. Nel nostro esperimento ciò è avvenuto mediante l'impiego del pannello.

Un'altra interessante osservazione è quella relativa al CLA, significativamente maggiore negli animali alimentati con SC. Questo fenomeno era stato osservato da Coakley et al. (2007) [15] e Murphy et al. (2008) [14] con l'olio di girasole; in questo caso l'effetto è stato ottenuto con il pannello di estrazione.

La dimensione dei globuli di grasso riveste una notevole importanza tecnologica perché influenza la reologia e le caratteristiche organolettiche del formaggio [26] ed è positivamente correlata all'affioramento del grasso, fenomeno di grande importanza per le trasformazioni casearie come quelle a grana [27]. L'esperimento ha messo in evidenza che, pur con un aumento degli acidi polinsaturi, la curva di distribuzione dei globuli e il diametro medio non risultano modificati, permettendo quindi di ritenere che la modifica apportata alla dieta non causa modificazioni significative alle attitudini tecnologiche dei globuli di grasso.

Conclusioni

In precedenti esperimenti era stato evidenziato che la somministrazione dell'olio di girasole a bovine da latte determina un aumento del contributo dell'acido linoleico nel grasso del latte ed una maggiore presenza di CLA. Questo esperimento ha consentito di verificare che questa modifica avviene anche con la somministrazione di pannello e che tale effetto è costante nell'arco della lattazione.

Il latte acquista caratteristiche nutrizionali positive senza che venga modificato un importante parametro fisico, quale la dimensione media dei globuli di grassi, che influenza l'affioramento del grasso e la trasformazione casearia.

La sostituzione di anche un solo chilogrammo di SBM con due chilogrammi di SC fornisce un contributo quantitativamente importante alla valorizzazione di questo sottoprodotto della filiera del biodiesel.

Bibliografia

- [1] Chum H., Faaj A., Moreira J., Berndes G., Dhamija P., Dong H., Gabrielle B., Gros Eng A., Lucht W., Mapako M., Masera Cerutti O., McIntyre O., Minowa T., Pingoud K. Bioenergy. In IPCC Special report on renewable energy sources and climate change mitigation (Edenhofer O., Pichs-Madruga R., Sokona Y., Seyboth K., Matschoss P., Kadner S., Zwickel T., Eickemeier P., Hansen G., Schlömer S., von Stechow C., Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2011**.
- [2] GAIN, EU annual biofuel report. Global Agricultural Information network. GAIN report number: NL 0019, **2010**.
- [3] National Research Council. Nutrient requirements of dairy cattle. 7th revised edition. National Academic Press, Washington, D.C. **2001**.

- [4] Südekum KH. By-products from biodiesel production: glycerine and rapeseed products in rations for farm animals. In *Biofuels: implications for the feed industry* Doppenberg J., van der Aar J. (Eds.). Wageningen Academic Publishers, **2007**.
- [5] Trombetta M.F., Matti S., Falaschini A. *Ital. J. Anim. Sci.*, 6, 165-173, **2007**.
- [6] Sutton J.D.. *J. Dairy Sci.*, 72, 2801-2814, **1989**.
- [7] Clapperton J.L., Steele W.. *J. Dairy Sci.*, 68, 2908-2913, **1985**.
- [8] Zheng H.C., Liu J.X., Yao J.H., Yuan Q., Ye H.W., Ye J.A., Wu Y.M. *J. Dairy Sci.*, 88, 2037-2042, **2005**.
- [9] Larsen M.K., Hymøller L., Brask-Pedersen D.B., Weisbjerg M.R. *J. Dairy Sci.*, 95, 3569-3578, **2012**.
- [10] McGuffey R.K., Schingoethe D.J. *J. Dairy Sci.*, 65, 1479-1483, **1982**.
- [11] Casper D.P., Schingoethe D.J., Middaugh R.P., Baer R.J.. *J. Dairy Sci.*, 71, 1267-1274, **1988**.
- [12] Sarrazin P., P., Mustafa A.F., Chouinard P.Y., Raghavan G.S.V., Sotocinal S.A. *J. Sci. FoodAgric.*, 84, 1179-1185, **2004**.
- [13] Rego O.A., Alves S.P., Antunes L.M.S., Rosa H.J.D., Alfaia C:F.M., Prates J.A.M., Cabrita A.R.J., Fonseca A.J.M., Bessa R.J.B. *J. Dairy Sci.*, 92, 4530-4540, **2009**.
- [14] Murphy J.J., Coakley M., Stanton C. *Livest. Sci.*, 116, 332-337, **2008**.
- [15] Coakley M., Barrett E., Murphy J.J., Ross R.P., Devery R., Stanton C. *J. dairy Sci.*, 90, 2095-2104, **2007**.
- [16] Shingfield K.J., Chilliard Y., Toivonen V., Kairenius P., Givens D.I., *Advanced in experimental medicine and biology*, 606, 3-65, **2008**.
- [17] Woods V.B., Fearon A.M. *Livest. Sci.*, 126, 1-20, **2009**.
- [18] Moioli B., Contarini G., Pariset L., Marchitelli C., Crisà A., Catillo G., Napolitano F. *Small Rum. Res.*, 103, 187-193, **2012**.
- [19] ISO (International Organization for Standardization). Standard 14156. Milk and milk products. In: *Extraction methods for lipids and liposoluble compounds*. ISO, Geneva, Switzerland, **2001**.
- [20] ISO (International Organization for Standardization). Standard 15884. Milk fat. In: *Preparation of fatty acid methyl esters*. ISO, Geneva, Switzerland, **2002**.
- [21] Cabassi G., Profaizer M., Marinoni L., Cattaneo T.M.P. *Proc. 15th Inter. Conf., Near Infrared Spectrometry*. Manley M., McGoverin C.M., Thomas D.B., Downey G. (Eds.). Cape Town, South Africa, pp 214-218, **2012**.
- [22] Kamps M., Lamberson W. *Biostatistics for animal science*, 2nd Edition. CABI, **2009**.
- [23] DePeters E.J., Cant J.P. *J. Dairy Sci.*, 75: 2043-2070, **1992**.
- [24] Bauman D.E., Grinari J.M. *Livest. Prod. Sci.*, 70, 15-29, **2001**.
- [25] Zened A., Enjalbert F., Nicot M.C., Troegeler-Meynadier A. *J. Dairy Sci.*, 96: 451-459, **2013**.
- [26] Michalski M.C., Camier B., Briard V., Leconte N., Gassi J.Y., Goudédranche H., Michel F., Fauquant J. *Lait*, 84, 4, **2004**.
- [27] Walstra P. *Physical chemistry of milk fat globules*. In *Advanced Dairy Chemistry*. Vol. 2: Lipids, P.E., pp 131-178 Fow, ed. Chapman and Hall, London, UK, **1994**.

I SOTTOPRODOTTI DEL BIODIESEL (GLICERINA GREZZA E PANNELLO DI GIRASOLE) NELL'ALIMENTAZIONE DEL SUINO PESANTE

Comellini M., Marchetto G., Bochicchio D., Faeti V., Marino A., Della Casa G.

C.R.A. Consiglio per la ricerca e la sperimentazione in agricoltura. Unità di ricerca per la suinicoltura. San Cesario sul Panaro (MO). giacinto.dellacasa@entecra.it

Abstract

Forty-eight Italian Duroc x Large White pigs (body weight 53 Kg) were used to determinate the effect of crude glycerin and sunflower cake, derived from high oleic sunflower partially dehulled seeds, on growth performances and meat quality of heavy pigs. Pigs were divided into three groups: control (conventional diet); glycerin (5% of crude glycerin in substitution for the same dry matter of corn; sunflower cake (15% of sunflower cake as total replacement of soybean meal). The pigs were slaughtered at approximately 165 Kg of BW. The rearing and slaughtering performances were not significantly influenced by diets. The backfat from pigs fed the sunflower cake showed a higher content of MUFA and a lower content of SFA than the control and glycerin groups. Sensory analysis showed the meat from the glycerin group less juiciness than the other thesis.

Introduzione

La nascita del biodiesel nell'Unione Europea è da ricondursi alla Direttiva sulla promozione dell'uso di biocarburanti dell'8 Maggio 2003 [1]. Tale normativa aveva raccomandato agli stati membri di provvedere ad immettere sui loro mercati percentuali minime di biocarburanti, indicando come primo obiettivo il 2% su tutta la benzina ed il gasolio utilizzati per trasporto immessi sul mercato entro il 31 Dicembre 2005 con l'incremento al 5% entro il 31 Dicembre 2010 (recepita in Italia con la Legge Finanziaria 2007 che ha fissato tali obiettivi al 2%) fino a prevedere una copertura del 20% entro il 2020. La coltura oleaginosa tradizionalmente coltivata in Italia è rappresentata dal girasole, coltura dotata di notevole adattabilità climatica e quindi idonea alla coltivazione su gran parte del territorio nazionale. Il processo produttivo prevede la formazione di due sottoprodotti che possono rappresentare una valida fonte alimentare per la nutrizione degli animali da reddito: i pannelli grassi, residui dopo l'estrazione dell'olio e la glicerina grezza, prodotto della reazione tra trigliceride e metanolo. La valorizzazione di tali sottoprodotti rappresenta un interessante opportunità per incrementare e ottimizzare la sostenibilità economica dell'intera filiera energetica. Il glicerolo compare nel metabolismo del glucosio di cui può essere precursore o derivato. È la base per la formazione dei glicerolipidi, trigliceridi e fosfolipidi. Quando l'organismo utilizza le riserve lipidiche, rappresentate dai trigliceridi, dapprima le scinde in acidi grassi e glicerolo, quest'ultimo viene trasformato nel fegato in glucosio diventando una fonte di energia per il metabolismo cellulare. Il glicerolo ricopre quindi una funzione strettamente energetica nel metabolismo animale. Il glicerolo è assorbito rapidamente dopo l'ingestione e una volta completata la fase di assimilazione se ne trovano tracce solamente nelle feci [2]. Lammers [3] attribuisce al glicerolo grezzo un valore di ED pari a 3350 Kcal/kg.

La crescita ottimale nei suini leggeri in fase di ingrasso si osserva con livelli di integrazione di glicerolo nella dieta tra il 5 e il 10%, della sostanza secca somministrata,

sia per quanto concerne il glicerolo puro [2] [3] che per la glicerina grezza [4], vero sottoprodotto della produzione di biodiesel. I rari studi disponibili sul suino pesante [5] considerano ottimale una percentuale di inclusione pari al 5% della sostanza secca somministrata. Utilizzando percentuali d'inclusione più alte si osserva infatti un incremento della quota di glicerolo non trattenuta eliminata attraverso la via renale e pertanto una riduzione del valore nutritivo del glicerolo [6]. Diversi studi [7] [8] hanno evidenziato inoltre che inclusioni nel mangime destinato a suini leggeri pari al 5% della sostanza secca dell'intera razione porta ad incrementare in modo significativo la ritenzione idrica nei tessuti riducendo quindi le perdite per gocciolamento (*drip loss*) e quelle dovute alla cottura (*cooking loss*). Di particolare importanza, impiegando il prodotto nell'alimentazione animale, risulta la qualità chimica della glicerina utilizzabile in termini di impurità in essa contenute. L' EFSA nel Dicembre 2010 attraverso il "parere scientifico sui rischi abiotici per la salute pubblica e degli animali connessi alla glicerina come co-prodotto della produzione di biodiesel a partire dai sottoprodotti di origine animale" [9] indica che concentrazioni fino allo 0,5% di metanolo nella glicerina non esercita effetti avversi sulla salute degli animali. Più recentemente l'Unione Europea attraverso il Regolamento (UE) N. 575/2011 [10] consente la presenza di metanolo fino allo 0,2%. Il pannello che residua dall'estrazione dell'olio può rappresentare un mangime con caratteristiche nutrizionali assai diverse, strettamente dipendenti dal grado di decorticazione a cui vengono sottoposti i semi prima della spremitura e dall'efficienza della spremitura stessa. Un maggiore grado di decorticazione corrisponde ad una qualità superiore del prodotto con alti tenori proteici ed un minore quantitativo di fibra grezza e lignina [11], quest'ultima presente nei pannelli di semi interi in quantità tali da ostacolarne la digeribilità nelle specie monogastriche [12]. Di fondamentale importanza risulta l'efficienza di spremitura, aumentando la quale aumenta il tenore proteico del prodotto e diminuisce il valore energetico. Alla luce di queste variabili non esistono in letteratura studi comparabili sull'utilizzazione in alimentazione animale del pannello grasso di girasole, il livello di inclusione nella razione risulta strettamente dipendente dalla qualità del pannello impiegato. L'utilizzazione dei pannelli grassi di girasole nell'alimentazione del suino pesante trova un forte limite nel contenuto e nella qualità della frazione lipidica in essi presente, risulta caratterizzata da un elevato grado di insaturazione (soprattutto a causa dell'alta concentrazione di acido linoleico) che potrebbe comportare un peggioramento delle caratteristiche del grasso di deposito [13] con inaccettabili problematiche legate soprattutto alla stagionatura dei prodotti. Recenti studi [14] hanno messo in luce la possibilità di utilizzare l'olio di girasole ottenuto da ibridi alto oleico nell'alimentazione del suino pesante. Tali ibridi, considerati in passato meno produttivi, hanno raggiunto oggi rese equiparabili alle varietà convenzionali [15]. Scopo del presente lavoro è stato quello di valutare l'impiego della glicerina grezza e del pannello di girasole, derivato da ibridi alto oleico e basso linoleico, nell'alimentazione del suino pesante e verificarne l'effetto sulle prestazioni produttive e sulla qualità delle carni prodotte.

Metodologia

Il pannello di girasole utilizzato nella sperimentazione è stato ottenuto attraverso la spremitura, in uguali proporzioni, di due ibridi di girasole alto oleico (NK Camen e Oleko) già parzialmente decorticate. Sul prodotto così ottenuto sono state condotte, in accordo con le metodiche indicate dalla Commissione Valutazione degli Alimenti [16], le seguenti analisi chimiche-bromatologiche: sostanza secca, proteina grezza, estratto etereo, ceneri,

fibra grezza, fibra neutro detersa (NDF), fibra acido detersa (ADF), lignina (ADL) (Tabella 1).

Tabella 1 Caratteristiche nutrizionali del pannello di girasole ottenuto (% sul tal quale)

Campione	Pannello di girasole
Umidità in stufa a 65 °C	9,37
Proteina greggia	32,40
Grassi greggi	11,44
Ceneri	5,41
Fibra grezza	14,06
NDF	23,91
ADF	20,65
ADL	6,05
ED (Kg/cal)	3839

Tabella 2 Composizione acidica dell'olio estratto dalla miscela di due varietà alto oleico(% sul totale degli acidi grassi)

Acido miristico	0,04
Acido palmitico	3,80
Acido palmitoleico	0,16
Acido stearico	2,31
Acido oleico	87,99
Acido linoleico	4,07
Acido linolenico	0,04
Acido arachidonico	0,20
Acido eicosaenoico	0,21
Acido behenico	0,69
Acido lignocerico	0,29
Altri	0,21

L'energia digeribile del pannello di girasole è stata stimata sulla base dell'equazione di Perez [17]. Sulla frazione lipidica è stata eseguita l'analisi gascromatografica [18] [19] per evidenziarne il contenuto acidico (Tabella 2). La glicerina grezza è stata sottoposta ad analisi per accertarne i principali parametri qualitativi, in particolare la quantità di metanolo presente [20] (Tabella 3).

Tabella 3 Parametri qualitativi del glicerolo utilizzato (% sul tal quale).

Campione	Glicerolo	Riferimento Normativo
Umidità in stufa a 65 °C x	6,68	-
Glicerolo presente	90,92	-
Ceneri	3,20	-
Metanolo	< 0,01	0,2% S.S*

*Regolamento (UE) N. 575/2011

Lo studio è stato realizzato attraverso l'utilizzo di 48 suini (Duroc x Large White) distribuiti in maniera omogenea in base al peso, al sesso e alla nidiata di provenienza, in tre tesi sperimentali (Controllo, Glicerina, Pannello) ognuna costituita da 4 ripetizioni di 4 animali ciascuna. Gli animali, del peso vivo iniziale di 53 kg, macellati dopo 138 giorni di prova al raggiungimento di circa 165 kg, sono stati alimentati con mangimi (Tabella 4) formulati in base all'età e aventi lo stesso rapporto Lisina/ED (Tabella 5). Le miscele utilizzate sono state sottoposte ad analisi chimica [16] per determinare il contenuto di proteine e di lipidi grezzi, inoltre è stata valutata la qualità della frazione lipidica attraverso analisi gascromatografica [18] [19] (Tabella 5). La razione iniziale di 1,6 kg/capo/d è stata incrementata di 200 g/capo/d per le prime tre settimane e successivamente di 100 g/capo/d ogni settimana fino al raggiungimento della dose massima di 3,4 kg/capo/d. La formulazione del mangime per il gruppo alimentato con glicerina grezza è stata modificata in modo tale che la razione giornaliera apportasse la stessa quantità di tutte le materie prime apportate al gruppo di controllo ad eccezione della farina di mais. La glicerina grezza ha sostituito nel gruppo Glicerina il 10% della sostanza secca apportata dal mais cioè il 5% della sostanza secca dell'intera dieta. La glicerina grezza è stata aggiunta

all'acqua di borlanda al momento della somministrazione del pasto. Le quantità di glicerina grezza per capo e per giorno è cresciuta quindi dagli 80 g iniziali ad un massimo di 170 g. L'alimento è stato somministrato in forma umida con rapporto acqua : mangime di 2,5 : 1. Il pannello di girasole parzialmente decorticato è stato incluso nella razione alimentare in ragione del 15% (tesi Pannello) in totale sostituzione della farina di estrazione di soia. Poiché la proteina del girasole è di minor valore biologico rispetto a quella della farina di estrazione di soia, la dieta è stata integrata con una maggior quantità di lisina treonina e triptofano di sintesi.

Tabella 4 Formulazione dei mangimi

	da 40 a 80 kg		da 80 a 120 kg		Oltre 120 kg	
	Controllo	Pannello	Controllo	Pannello	Controllo	Pannello
Farina di mais	50,00	50,00	52,00	52,00	54,00	54,00
Farina di orzo	24,80	22,50	25,80	20,70	26,80	18,80
Crusca di grano tenero	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
F. e. soia proteica	13	-	10,00	-	7,00	-
Pannello di girasole	-	15,00	-	15,00	-	15,00
L-lisina HCl	0,20	0,48	0,15	0,34	0,09	0,19
L-treonina	-	0,04	-	-	-	-
L-triptofano	-	0,03	-	0,01	-	-
Carbonato di calcio	1,20	1,15	1,25	1,15	1,31	1,21
Fosfato bicalcico	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Cloruro di sodio	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Integratore	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabella 5 Composizione chimica dei mangimi

	da 40 a 80 kg		da 80 a 120 kg		Oltre 120 kg		
	Controllo	Pannello	Controllo	Pannello	Controllo	Pannello	
Valori calcolati (s.t.q.)							
Protidi grezzi	%	14,06	13,04	12,90	12,84	11,74	12,67
Lipidi grezzi	"	2,86	4,30	2,90	4,34	2,94	4,37
Energia digeribile	Kcal/kg	3085	3111	3074	3122	3064	3131
Acido linoleico	%	1,33	1,29	1,35	1,32	1,38	1,34
Lisina	"	0,79	0,80	0,68	0,69	0,55	0,57
Lisina/E.D.	g/Mcal	2,58	2,58	2,20	2,21	1,79	1,81
Valori analizzati (s.t.q.)							
Protidi grezzi	%	14,12	13,50	12,88	12,67	11,42	12,79
Lipidi grezzi	"	2,53	4,38	2,92	4,53	2,77	4,56
Ac. Miristico	"	0,18	0,09	0,17	0,09	0,17	0,09
Ac. Palmitico	"	21,91	12,07	21,53	12,12	21,35	12,23
Ac. Palmitoleico	"	0,14	0,15	0,14	0,15	0,14	0,15
Ac. Stearico	"	3,55	2,48	3,53	2,51	3,36	3,42
Ac. Oleico	"	28,19	53,47	28,88	52,99	28,65	52,91
Ac. Cis-vaccenico	"	0,35	0,04	0,29	0,04	0,25	0,04
Ac. Linoleico	"	42,74	30,02	42,69	30,43	43,41	30,48
Ac. Linolenico	"	2,43	1,32	2,31	1,32	2,22	1,28
Ac. Eicosenoico	"	0,51	0,35	0,44	0,33	0,44	0,34

Gli animali, pesati ogni 28 giorni, sono poi stati macellati dopo 138 giorni di prova, al raggiungimento del peso vivo medio di circa 165 kg. In sede di macellazione è stato

rilevato il peso della carcassa per il calcolo della resa lorda ed è stato stimato il tenore in carne magra con la strumentazione F.O.M. Successivamente le carcasse sono state sezionate e sono stati rilevati il peso delle cosce, il peso dei lombi (taglio Bologna senza costole e senza vertebre sacrali) ed il pH dei muscoli semimembranoso e bicipite femorale a 45' dalla macellazione. A 24 ore dalla macellazione è stato rilevato il pH dei muscoli semimembranoso e bicipite femorale ed il peso dei prosciutti a freddo. Un prosciutto per ogni suino è stato rifilato, pesato ed avviato alla stagionatura in uno stabilimento aderente al Consorzio del Prosciutto di Parma. Contemporaneamente è stato prelevato un campione di grasso di copertura della coscia a tutto spessore per l'analisi della composizione acidica [18] [19] e per la determinazione del numero di iodio [16]. Sono stati selezionati 18 lombi, tre di maschi e tre di femmine per ogni tesi sperimentale, dai quali sono stati prelevati tranci costituiti dalla porzione del *Longissimus dorsi* sovrastante le prime 3-4 vertebre lombari da sottoporre all'analisi centesimale (sostanza secca, protidi grezzi, lipidi grezzi, ceneri) [16] e alla valutazione sensoriale [21]. Il *Longissimus dorsi* sovrastante la successiva vertebra lombare è stato prelevato per la determinazione della perdita di liquido (*drip loss*) e del calo di cottura (*cooking loss*) [22].

I dati rilevati sono stati analizzati con l'analisi della varianza con SAS [23], secondo il seguente modello: $y_{ijl} = M + C_i + D_j + CD_{(ij)} + e_{ijl}$ dove y_{ijl} = variabile dipendente osservata sull' i^{mo} soggetto del ij^{mo} sottogruppo; M = media generale; C_i = trattamento alimentare ($i = 1,3$); D_j = sesso ($j=1,2$); $CD_{(ij)}$ = interazione dieta x sesso; e_{ijl} = errore residuo. Le variabili che differivano per $P \leq 0.05$ sono state testate con il test di Bonferroni rispettivamente con $\alpha = 0.05$ e $\alpha = 0.01$. Le medie pubblicate sono state calcolate attraverso LSMEANS della procedura GLM. La cella minima è il box di 4 animali per i dati in vita, ed il singolo animale per i dati di macellazione e composizione acidica del grasso dorsale.

Per quanto concerne l'analisi statistica sensoriale, le diverse tesi sono state sottoposte all'analisi della varianza, con la metodologia SPSS [24], le medie sono state distinte attraverso il test di Duncan di separazione delle medie ($\alpha = 0.05$) per identificare i descrittori utili alla differenziazione delle tesi. Infine, è stata eseguita, sulle medie dei descrittori per ogni lombo in esame, l'analisi delle componenti principali per verificare quali fossero i descrittori che distinguevano meglio le tre tipologie di studio.

Risultati

Dai valori riportati in Tabella 1 si evince l'alta qualità della decorticazione ottenuta dai semi di girasole (PG 32,4%, FG 14,06%) con valori nutrizionali che rispecchiano i parametri ottimali indicati da Piccioni [25] per il prodotto destinato all'alimentazione della specie suina. La glicerina utilizzata risulta conforme al Regolamento (UE) N. 575/2011 [10].

Durante la prova sperimentale non si sono registrate patologie o episodi clinici acuti o cronici ascrivibili alla razione utilizzata o in particolare ai sottoprodotti utilizzati. L'appetibilità dei mangimi è risultata normale; gli animali dei gruppi Pannello e Glicerina non hanno lasciato residui né impiegato per l'ingestione delle razioni tempi maggiori di quelli del gruppo Controllo. Le prestazioni produttive in vita (Tabella 6) sono risultate sovrapponibili nelle tre tesi alimentari in tutte le fasi della carriera produttiva degli animali. I principali parametri produttivi, incremento ponderale e conversione degli alimenti, non hanno messo in evidenza differenze significative tra i gruppi sperimentali considerati; l'analisi statistica rileva solamente differenze significative ($P < 0,01$) negli accrescimenti delle femmine rispetto ai maschi nei primi 55 giorni di prova.

Tabella 6 Prestazioni produttive in vita

	Alimentazione			Sesso		EMS		
	Controllo	Pannello	Glicerolo	Maschi	Femmine			
Peso:								
Iniziale	kg	53,4	53,2	53,2	54,0	52,6	12,360	
Dopo 55	d.	"	96,5	96,2	96,7	96,3	96,7	9,710
Finale (138 d)	"	165,5	163,6	164,4	164,2	164,8	9,780	
Accrescimento:								
Da 1 a 55	d	g/d	783	782	790	769 b	801 a	144,130
Da 56 a 138	d	"	832	812	816	818	821	346,250
Da 1 a 138	d	"	813	800	806	799	813	233,170
Indice di conversione:								
Da 1 a 55	d		2,76	2,77	2,74	2,81 a	2,70 b	0,002
Da 56 a 138	d		3,64	3,73	3,73	3,71	3,69	0,006
Da 1 a 138	d		3,30	3,35	3,34	3,37	3,30	0,003

A, B, C indicano differenze significative per $P < 0,001$; a, b, c indicano differenze significative per $P < 0,05$

Dai risultati registrati in fase di macellazione (Tabella 7) e sezionatura (Tabella 8) come pure dai rilievi condotti su campioni di muscolo *Longissimus dorsi* (Tabella 9) non sono emerse differenze significative tra le diverse tesi sperimentali.

Tabella 7 Risultati di macellazione e sezionatura

	Alimentazione			Sesso		EMS	
	Controllo	Pannello	Glicerolo	Maschi	Femmine		
Peso finale	kg	165,5	163,6	164,4	164,2	164,8	9,780
Peso della carcassa	"	136,8	136,1	135,1	136,3	135,7	52,07
Resa lorda ⁽¹⁾	%	82,6	83,2	82,2	83,0	82,3	1,440
Carne magra	"	48,2	47,8	48,1	48,3	47,7	5,886
Peso cosce a caldo	kg	34,06	33,83	33,98	33,94	33,97	3,205
Resa cosce ⁽²⁾	%	24,9	24,9	25,2	24,9	25,0	0,290
Peso lombi	Kg	15,54	14,95	15,15	15,28	15,15	0,977
Resa lombi	%	11,4	11,1	11,1	11,22	11,17	0,340

(1) calcolata sul peso vivo (2) calcolata sul peso a caldo della carcassa

Tabella 8 Caratteristiche delle cosce

	Alimentazione			Sesso		EMS	
	Controllo	Pannello	Glicerolo	Maschi	Femmine		
pH a 45':							
Semimembranoso		5,93	5,87	5,94	5,93	5,90	0,020
Bicipite femorale		6,01	6,03	6,01	5,99	6,04	0,028
pH a 24 ore:							
Semimembranoso		5,78	5,78	5,74	5,81	5,73	0,012
Bicipite femorale		5,81	5,77	5,78	5,84	5,74	0,012
Peso cosce a 24 ore	kg	33,62	33,43	33,57	33,53	33,56	3,130
Calo raffreddamento	%	1,26	1,18	1,20	1,21	1,23	0,007
Peso coscia sinistra:							
a freddo	kg	16,82	16,76	16,74	16,79	16,76	0,809
rifilata	"	13,92	13,71	13,69	13,78	13,77	0,478
Calo rifilatura	%	17,0	18,2	18,2	17,8	17,8	2,280

Tabella 9 Caratteristiche del muscolo Longissimus dorsi

		Alimentazione			Sesso		EMS
		Controllo	Pannello	Glicerolo	Maschi	Femmine	
Sostanza secca	%	27,39	27,98	27,40	27,66	27,52	0,459
Proteine grezze	"	23,15	23,15	23,32	23,27	23,15	0,231
Lipidi grezzi	"	3,18	3,33	2,89	2,96	3,30	1,279
Ceneri	"	1,12	1,10	1,13	1,12	1,11	0,001
Drip loss	"	3,52	3,64	3,89	3,91	3,47	1,243
Cooking loss	"	35,68	35,59	36,64	36,82	35,12	1,594

L'analisi gascromatografica rileva differenze significative nella composizione acidica del grasso di copertura derivato dai tre gruppi sperimentali (Tabella 10).

In particolare la frazione lipidica del gruppo alimentato con pannello di girasole mette in luce una più alta componente monoinsatura rispetto ai gruppi Controllo e Glicerolo (53,10 vs 47,63; 49,30) grazie ad un più alto contenuto di acido oleico (49,52 vs 43,96; 45,06) a scapito della componente satura (36,17 vs 40,75; 39,78). Nel gruppo Pannello risultano infatti significativamente inferiori i contenuti percentuali di acido palmitico (21,26 vs 23,03; 22,96) e di acido stearico (13,68 vs 16,47; 15,57). Il contenuto in acidi grassi polinsaturi, pur tendenzialmente inferiore in Pannello e Glicerolo rispetto al controllo, non risulta significativamente diverso.

Tabella 10 Composizione acidica del grasso dorsale (%)

		Alimentazione			EMS
		Controllo	Pannello	Glicerolo	
Ac. Miristico	C 14:0	1,25	1,22	1,26	0,009
Ac. Palmitico	C 16:0	23,03 A	21,26 B	22,96 A	1,212
Ac. Palmitoleico	C 16:1	1,66	1,61	1,82	0,655
Ac. Stearico	C 18:0	16,47 A	13,68 B	15,57 A	1,483
Ac. Oleico	C 18:1n-9	43,96 B	49,52 A	45,06 B	2,115
Ac. Cis-Vaccenico	C 18:1n-7	1,09	1,02	1,39	0,123
Ac. Linoleico	C 18:2n-6	11,01	10,35	10,43	1,013
Ac. Linolenico	C 18:3n-3	0,51 A	0,38 B	0,49 A	0,002
Ac. Eicosenoico	C 20:1	0,92	0,96	1,03	0,013
Σ SFA		40,75 A	36,17 B	39,78 A	2,394
Σ MUFA		47,63 B	53,10 A	49,30 B	2,446
Σ PUFA		11,61	10,73	10,92	1,097
N. Iodio		60,80 B	63,35 A	60,81 B	2,807

A, B, C indicano differenze significative per $P < 0,001$; a, b, c indicano differenze significative per $P < 0,05$

In conseguenza delle variazioni della composizione acidica, il numero di iodio risulta significativamente più alto nel gruppo pannello rispetto al gruppo controllo e glicerolo (63,35 vs 60,80; 60,81) (Tabella 10). La valutazione sensoriale ha messo in evidenza differenze tra le tre tesi sperimentali esclusivamente per la succosità ($P < 0,001$), per la quale si distingue la minor succosità della tesi con glicerolo e per il colore, mediamente più intenso ($P < 0,05$) nella tesi controllo rispetto alle altre tipologie di lombo.

Tabella 11 Analisi sensoriale

Descrittori	Controllo	Pannello	Glicerolo	EMS
Colore	5,1 a	4,7 b	4,7 b	0,306
Marezzatura	5,3	5,5	5,0	1,444
Tenerezza iniziale	5,5	5,6	5,5	0,446
Tenerezza di frammentazione	5,1	5,1	5,1	0,507
Succosità	3,9 A	4,0 A	3,4 B	0,419
Residuo finale	2,5	2,6	2,5	0,204
Masticabilità	5,4	5,4	5,2	0,316
Intensità aroma	5,7	5,6	5,5	0,288
Aroma di burro	2,8	2,9	2,6	0,320
Altri aromi	2,2	2,2	2,2	0,173

A, B, C indicano differenze significative per $P < 0,001$; a, b, c indicano differenze significative per $P < 0,05$

Discussione

L'utilizzazione del 15% di pannello grasso di girasole, in sostituzione integrale della farina di estrazione di soia ha consentito di mantenere i medesimi livelli produttivi sia in termini di accrescimento che in termini di utilizzazione dell'alimento. Questo ovviamente è stato reso possibile dalla disponibilità di aminoacidi di sintesi (lisina, treonina e triptofano) che hanno consentito di equilibrare gli apporti amminoacidici. Infatti l'inclusione di L-lisina nella formulazione del mangime per gli animali da 40 a 80 kg è stata dello 0,48%, un livello molto più alto di quello usuale. Sono stati inseriti anche L- treonina ed L- triptofano che sono stati in passato utilizzati (a causa del loro costo) solamente nei mangimi ad alto valore biologico e nutritivo destinati ai suinetti nelle prime fasi di vita. La tendenza all'aumento dei prezzi delle farine proteiche di origine vegetale e una maggior disponibilità (associata a prezzi minori) degli aminoacidi di sintesi dischiude oggi la possibilità di rinunciare, nell'alimentazione dei suini, alle farine vegetali di maggior valore biologico (fra cui prima la farina di estrazione di soia). Con l'utilizzazione di aminoacidi di sintesi è infatti tecnicamente possibile equilibrare nella dieta gli apporti in aminoacidi essenziali anche partendo da proteine di relativamente scarso valore biologico quale il girasole.

In questo caso la sostituzione è stata resa possibile anche dall'alto valore nutritivo del pannello utilizzato, dovuto ad una parziale decorticatura e ad una spremitura non particolarmente spinta. Questo ha reso non necessario l'uso di fonti lipidiche al fine di riequilibrare il rapporto fra energia digeribile e lisina. In base alle diverse caratteristiche qualitative dei pannelli presenti oggi sul mercato, dovute principalmente alla differente intensità di decorticazione e alla diversa efficienza di spremitura, risulta difficile comparare i risultati avuti con i pochi studi disponibili in letteratura. In suini leggeri Henry *et al.* [26], hanno ottenuto le medesime prestazioni produttive impiegando mangimi con farina di estrazione di soia o pannello decorticato di girasole integrato con lisina di sintesi; questi mangimi erano a base di frumento ad alto contenuto proteico (13,5%); Da Costa Ribeiro *et al.* [27] invece, utilizzando un pannello di girasole non decorticato e integrando la dieta con lisina e metionina di sintesi sono stati in grado di sostituire circa la metà della farina di estrazione di soia. Non risultano studi sull'utilizzo del pannello decorticato nell'alimentazione del suino pesante. Trombetta [12] rileva un calo significativo nelle prestazioni (accrescimento medio giornaliero ed indice di conversione) del suino pesante alimentato con pannello di girasole non decorticato evidenziando bassi coefficienti digestivi delle frazioni fibrose in esso contenute. Allo stesso modo la sostituzione di una pari quantità di sostanza secca di mais con glicerina grezza non ha provocato alcun tipo di

peggiore degli indici produttivi. Naturalmente questo risultato è riferibile ad una glicerina grezza di ottima qualità (90% di glicerolo e solamente 3,3% di sali) nella misura del 5% della sostanza secca della dieta. In passato Kijora [2], dopo diverse sperimentazioni che includevano fino al 30% di glicerolo nella dieta degli animali, indicava come crescita ottimale livelli di integrazione di glicerolo tra il 5% e il 10% su suini leggeri in accrescimento. Studi più recenti [5] sull'alimentazione del suino pesante indicano cali produttivi in termini di conversione dell'alimento quando il glicerolo raggiunge livelli di inclusione pari al 10% della sostanza secca della razione. È risaputo infatti che al di sopra di una percentuale di circa il 7% di glicerina nella dieta, aumenta in modo significativo la perdita di glicerolo per via urinaria. Pertanto inclusioni nella dieta di oltre il 7-10% di glicerolo superano le potenzialità di ritenzione dell'organismo e ne determinano una riduzione del valore nutritivo a causa delle perdite per via urinaria. Probabilmente tale limite è imputabile alla saturazione dell'enzima glicerolchinasasi, enzima citoplasmatico che trasforma il glicerolo in glicerolo 3-fosfato (via della gluconeogenesi) all'interno del citoplasma cellulare [6] impedendone l'uscita negli spazi extracellulari quando il glicerolo non venga immediatamente utilizzato per la sintesi lipidica.

L'utilizzazione sia della glicerina grezza che del pannello di girasole non ha peggiorato l'attitudine alla trasformazione delle cosce in prosciutti tipici. Infatti il contenuto in acido linoleico è risultato tendenzialmente inferiore rispetto al controllo, ed il numero di Iodio, pur significativamente superiore nel gruppo Pannello, rimane abbondantemente al di sotto del limite di accettabilità (70) individuato dal Disciplinare del Prosciutto di Parma.

Dalla valutazione sensoriale dei lombi esaminati infine non emergono differenze tra le tre diverse tesi tali da sconsigliare l'impiego della glicerina grezza e del pannello di girasole nell'alimentazione del suino pesante. I prosciutti sono giunti a termine stagionatura e sono in corso le analisi qualitative sul prodotto stagionato.

Conclusioni

Entrambi i sottoprodotti presi in esame sono interessanti per l'alimentazione del suino pesante. La possibilità di sostituire la farina di estrazione di soia con il pannello grasso parzialmente decorticato di girasole potrebbe consentire, al di là delle fluttuazioni di mercato delle materie prime, una minore dipendenza dai paesi extraeuropei nell'approvvigionamento proteico e minori rischi di presenza indesiderata di OGM. Il girasole inoltre costituisce una coltivazione sostenibile in molte zone del territorio nazionale. La glicerina grezza, nei limiti utilizzati nella presente ricerca, può costituire una fonte energetica sostitutiva dei cereali, in particolare del mais, cereale per il quale è crescente la competizione fra uomo ed animali, in particolare a motivo degli scenari climatici che vengono prospettati nei quali sarà sempre più ridotta la disponibilità idrica; d'altra parte il limite di inclusione della glicerina del 5-7% sulla sostanza secca della dieta, essendo legato alla rapidità con la quale il glicerolo è assorbito e perso per via urinaria qualora sia in eccesso a livello cellulare, potrebbe essere superato con opportuni accorgimenti relativi alla tecnica di somministrazione degli alimenti.

Bibliografia

- [1] Direttiva (CE) N. 2003/30/CE. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* **2003**, L 123/42
- [2] Kijora C, Bergner H, Kupsch RD, Hagemann L. *Arch. Anim. Nutr.* **1995**, 47, 345-360.

- [3] Lammers PJ, Kerr TE, Weber K, Bregendahl S, Lonergan SM, Prusa KJ, Ahn DU, Stoffregen WC, Dozier WA, Honeyman MS. *J. Anim. Sci.* **2008**, 86, 2962-2970.
- [4] Hansen CF, Hernandez A, Mullan BP, Moore K, Trezona- Murray M, King RH, Pluske JR. *Anim. Prod. Sci.* **2009**, 49, 154-161.
- [5] Della Casa G, Bochicchio D, Faeti V, Marchetto G, Poletti E, Rossi A, Garavaldi A, Panciroli A, Brogna N. *Meat Sci.* **2009**, 81, 238-244.
- [6] Rossi A, Della Casa G. *Rivista di Suinicoltura* **2008**, 12, 88-94.
- [7] Mourot J, Aumaitre A, Mounier A, Peiniau P, Francois AC. *Livestock Prod. Sci.* **1994**, 38, 237-243.
- [8] Cerneau P, Mourot J, Peyronnet C. *Journ. Rech. Porcine Fr.* **1994**, 26,193-198.
- [9] EFSA. Home page address: <http://www.europass.parma.it> **2010**, consultato il 15/06/2013
- [10] Regolamento (UE) N. 575/2011. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea*, **2011**, L 159/25.
- [11] Pistoia A, Ferruzzi G, Greppi G, Secchiari P. *Agr. Med.* **2002**, 132, 139-147.
- [12] Trombetta MF, Mattii S. *Ital. J. Anim. Sci.* **2005**, 4 (Suppl. 2), 461-463.
- [13] Milinsk MC, Matsushita M, Visentainer, JV, Silva, CA, RibeiroCosta, MC, Bridi, AM, De Souza NE. *Semina: Ciências Agrárias* **2007**, 28(4), 753-760.
- [14] Della Casa G, Bochicchio, D, Faeti, V, Marchetto, G, Poletti, E, Rossi, A, Panciroli A, Mordenti AL, Brogna N. *Meat Sci.*, **2010**, 84, 152-158.
- [15] Del Gatto A, Pieri, S, Mangoni L. *Terra e Vita* **2012**, 9,66-69.
- [16] Martillotti F, Antongiovanni M, Rizzi L, Santi E, Bittante G. *Metodi di analisi per la valutazione degli alimenti d'impiego zootecnico*, **1987**, IPRA, Padova, Italia.
- [17] Perez JM, Bourdon D. *Journ. Rech. Porcine Fr.* **1984**, 16, 293-300.
- [18] De Pedro E, Casillas M, Miranda CM. *Meat Science* **1997**, 45, 45-51.
- [19] Stoffel W, Chu F, Ahrens, EH Jr. *Anal. Chem.* **1959**, 31, 307-308.
- [20] Knothe GJ. *Am. Oil. Chem. Soc.* **2006**, 83, 10, 823-833
- [21] UNI. Norma italiana, Ente Nazionale Italiano di Unificazione **2003**. Metodo per la definizione del profilo sensoriale degli alimenti e delle bevande. UNI 10957
- [22] Honikel KO. *Meat Sci.* **1998**, 49, 447-457.
- [23] SAS, **1997**. SAS User Guide Statistics, Version 6.12. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.
- [24] SPSS, **2008**. Statistics 16.0, SPSS Inc., Chicago, IL, USA.
- [25] Piccioni M. *Dizionario degli alimenti per il Bestiame*, **1960**, Calderini, Bologna, Italia.
- [26] Henry Y., Bourdon D., Palisse- Roussel M., Wabnitz P. *Ann. Zootech.* **1973**, 22, 147-155.
- [27] Da Costa Ribeiro MC, Da Silva Abercio C, Pinheiro JW, Fonseca NAN, De Souza NE, Visentainer JV, Belè JC, Borosky JC, Mourinho FL, Da Silva AR. *Bras. Zootec* **2005**, 5, 1581-1588.

IMPIEGO AGROCHIMICO DELLE FARINE DI *BRASSICA CARINATA* PER LO SVILUPPO DI UN BIOFUNGICIDA MULTICOMPONENTE

Catello Pane, Domenica Vилlecco, Massimo Zaccardelli

Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura, Centro di Ricerca per l'Orticoltura, via dei Cavalleggeri 25, 84098, Pontecagnano (SA).

Abstract

Tissues from Crucifer plants are suitable for biofumigation uses because they release a large amount of toxic compounds by myrosinase-mediated glucosinolate hydrolysis. An *in-vitro* strategy was used to develop a *B. carinata* meal-based biofungicide to control three soil-borne pathogens, *Rhizoctonia solani*, *Sclerotinia minor* and *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*. *B. carinata* seed meal showed a synergic antifungal effect, in a dose-dependent manner, with essential oils of thyme and oregano and certain antagonistic strains of *Bacillus*. Results of combined use of these three components indicate that *B. carinata* seed meal concurs to fortify the formulate by improving the *in-vivo* control ability of selected antagonists. These findings suggest that *B. carinata* seed meal can be used in the formulation of low-impact multicomponent fungicides.

Introduzione

Il biodiesel rappresenta una promettente alternativa ai derivati del petrolio essendo possibile la sua produzione a partire da risorse naturali e rinnovabili come i semi di piante oleaginose, di cui oggi si dispone di una vasta gamma di specie e varietà. Tra queste, in Italia, la crucifera *Brassica carinata* sta ricevendo grande attenzione e trova collocazione tra le oleaginose con il maggiore potenziale di utilizzazione per questo tipo di applicazioni. Questo, grazie alle sue buone capacità adattative agli ambienti mediterranei di cui questa specie è dotata, nonché alle rese in semi superiori alla media ed alla migliore composizione acidica dell'olio estratto [1]. Il biodiesel di *B. carinata* è prodotto attraverso il processo di transesterificazione dell'olio estratto dai semi [2]. Questo processo industriale determina la formazione di sottoprodotti che sono destinati allo smaltimento qualora non trovassero altra destinazione più nobile. A causa dei suoi elevati costi di produzione il biodiesel non riesce a competere con i derivati del petrolio, pertanto al fine di supportare la competitività della catena di produzione è necessario intervenire sulla massimizzazione della valorizzazione dei sottoprodotti. La trasformazione dei semi esausti di *B. carinata* in farine o pellet per un loro riuso sostenibile in agricoltura potrebbe essere una parte della soluzione del problema. Recentemente, le farine di *B. carinata* sono state proposte come ammendanti del suolo al fine di migliorare le produzioni orticole ed aumentare la fertilità biologica dei suoli [3, 4], o come fattore tecnologico efficiente da impiegare per il disinquinamento dei suoli contaminati [5]. Inoltre, questo tipo di farine, a causa del loro contenuto in glucosinolati, sono state proposte anche come agenti di biofumigazione tellurica per il controllo delle malattie delle piante [6]. Difatti, i tessuti delle crucifere sono ampiamente riportati come ottimi materiali per la biofumigazione, (tecnica eco-compatibile di disinfezione dei suoli dai patogeni tellurici), in virtù della loro capacità di rilasciare grandi quantità di composti fungitossici attraverso l'idrolisi dei glucosinolati mediata dall'enzima mirosinasi di acqua. I prodotti di tale reazione biochimica che ha luogo in presenza di acqua libera, in particolare, gli isotiocianati, sono oggetto di particolare

interesse a causa delle loro manifeste proprietà agrochimiche [7]. La biofumigazione mediata dalle farine di *B. carinata*, infatti, potrebbe essere un metodo promettente e sicuro sotto il profilo ambientale per il controllo dei patogeni cosiddetti soilborne, in alternativa ai fumiganti chimici. Tra l'altro, l'entrata in vigore della direttiva della Comunità Europea 2009/128/EC presuppone una drastica riduzione dell'impiego di questo tipo di fungicidi di sintesi. Pane et al. [8], recentemente, ha riportato l'uso di farine di *B. carinata* in combinazione con la solarizzazione, in una prospettiva di lotta integrata, per il controllo del marciume basale della lattuga, causato dal fungo patogeno *Sclerotinia spp.* in coltura protetta. Nella corrente ricerca, è stata sviluppata una strategia di screening per valutare l'impiego di farine di *B. carinata* come cofattore di implementazione di formulati bioagrochimici comprendenti altri strumenti di lotta come oli essenziali e batteri antagonisti. Lo studio ha focalizzato l'attenzione su tre patogeni soil-borne molto dannosi poiché potenziale causa di perdite ingenti in termini di produzione lorda vendibile in diverse specie ortive. Tali funghi sono i polifagi *Rhizoctonia solani* e *Sclerotinia minor*, agenti causali del damping-off e *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*, agente specifico della tracheofusariosi del pomodoro.

Metodologia

La sensibilità dei funghi fitopatogeni agli isotiocianati, prodotti per degradazione enzimatica dei glucosinolati, è stata saggiata in esperimenti di crescita miceliare *in vitro* in presenza delle farine. In particolare, le piastre Petri contenenti PDA (Potato Dextrose Agar) sono state inoculate al centro con un tassello di micelio fungino in pieno sviluppo, quindi rovesciate al fine di porre al di sotto di questo una capsula contenente la farina di *B. carinata* inumidita con acqua sterile (1:5 in peso). Le piastre sono state inoculate in tre repliche, chiuse ermeticamente ed incubate a 25 °C. Il diametro della colonia fungina è stato misurato quotidianamente fino al raggiungimento del bordo, nel controllo senza farina.

Inoltre, sono stati condotti degli esperimenti aggiuntivi al fine di valutare la compatibilità delle farine di *B. carinata* con l'attività degli oli essenziali derivati da piante officinali e di quella di batteri antagonisti appartenenti al genere *Bacillus*, per un loro possibile impiego combinato nel controllo delle malattie delle piante. Innanzitutto, è stata determinata la capacità inibitoria degli oli essenziali nei riguardi dei funghi studiati. Allo scopo, sono stati condotti saggi in piastre petri contenenti PDA ammendato con un'emulsione acquosa di olio essenziale. Sono stati saggiati gli oli di timo, origano, melissa, carvi, rosmarino, salvia e maggiorana a 5 differenti concentrazioni (2, 1, 0.5, 0.25 and 0.125% vol.). Successivamente è stato valutato l'effetto dell'impiego congiunto di farine ed oli mediante una combinazione dei due esperimenti.

Al fine di inserire nel formulato biocida complesso anche un antagonista appartenente al genere *Bacillus* alcuni ceppi batterici sono stati selezionati per la loro tolleranza ai composti antimicrobici rilasciati sia dalle farine di *B. carinata* che dagli oli essenziali mediante saggi di crescita. Successivamente in prove di biocontrollo in piastra condotte mediante co-cultura del fungo e dell'antagonista, anche in presenza delle sostanze naturali testate, è stata valutata l'influenza reciproca dei fattori sull'efficacia di controllo dell'antagonista.

Infine, la migliore combinazione di olio essenziale e ceppo antagonista è stata impiegata assieme alla farina di *B. carinata* in saggi di biocontrollo *in vivo* nei sistemi *R. solani*/fagiolo, *S. minor*/Lattuga e *F. oxysporum* f.sp. *lycopersici*/pomodoro. I biosaggi sono stati condotti in vaso (5 repliche) contenente substrato inoculato artificialmente

mediante aggiunta di grani di miglio infetto (0,5% in peso), in cui sono state poste 5 piantine/vaso. I trattamenti a confronto sono stati olio esse

Risultati

I composti volatili rilasciati dalle farine hanno inibito la crescita fungina in tutti i tre casi studiati. Gli esperimenti hanno mostrato come l'attività delle farine abbia seguito una modalità dose-dipendente. La crescita di *F. oxysporum* f. sp. *lycopersici* e di *R. solani* è stata completamente inibita con 100 mg di farina, mentre *S. minor* è apparsa essere più sensibile essendo stata bloccata addirittura con appena metà della dose (Fig. 1).

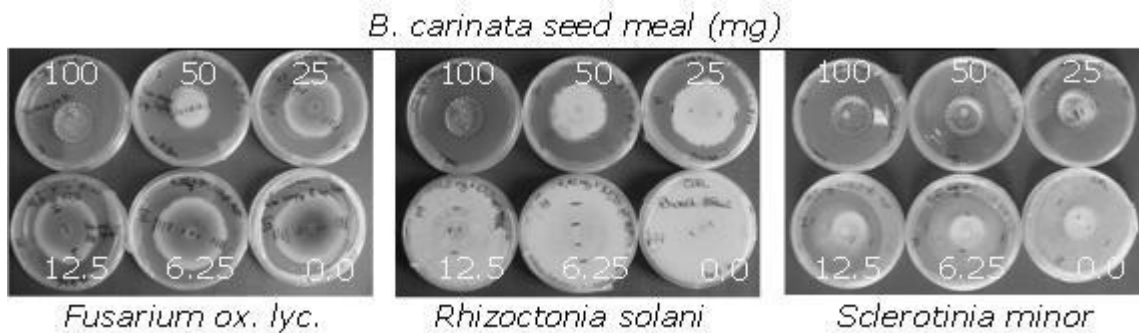


Figura 1 Saggio di inibizione in piastra dei funghi fitopatogeni *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*, *Rhizoctonia solani* e *Sclerotinia minor* in presenza di 100, 50, 25, 12,5 e 6,25 mg di farina di *B. carinata*.

I risultati dei saggi *in vitro* con gli oli essenziali hanno mostrato l'effetto inibente la crescita fungina in maniera dose-dipendente, anche per gli oli essenziali. Tra questi, quelli di timo ed origano hanno determinato la maggiore inibizione di *R. solani* e *S. minor*, mentre timo e melissa sono stati i più attivi nei riguardi di *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*. (Fig. 2)



Figura 2 Saggio di inibizione in piastra dei funghi fitopatogeni *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*, *Rhizoctonia solani* e *Sclerotinia minor* in presenza del 2, 1, 0,5, 0,25 e 0,125% vol. di olio essenziale.

Inoltre, le prove condotte con l'uso combinato delle due sostanze hanno indicato che i tessuti contenenti glucosinolati possono aumentare i livelli di inibizione dei patogeni suggerendo un effetto sinergico tra le molecole tossiche (Tab. 1).

Tabella 1 Sinergismo tra oli essenziali e farina di *B. carinata* nell'attività antifungina. Effetto sinergico (+), effetto competitivo (-).

Oli Essenziali (in combinazione con la farina)	Patogeni Fungini		
	<i>F. oxy. lycopersici</i>	<i>R. solani</i>	<i>S. minor</i>
Timo	-	+	++
Origano	-	+	+
Carvi	+	-	-
Melissa	++	-	-
Maggiorana	-	-	-
Salvia	-	-	-

Una collezione di 13 ceppi batterici termoresistenti appartenenti al genere *Bacillus* è stata saggiata per l'attività antagonista e la tolleranza ai composti antimicrobici rilasciati sia dalle farine di *B. carinata* che dagli oli essenziali (Fig. 3).

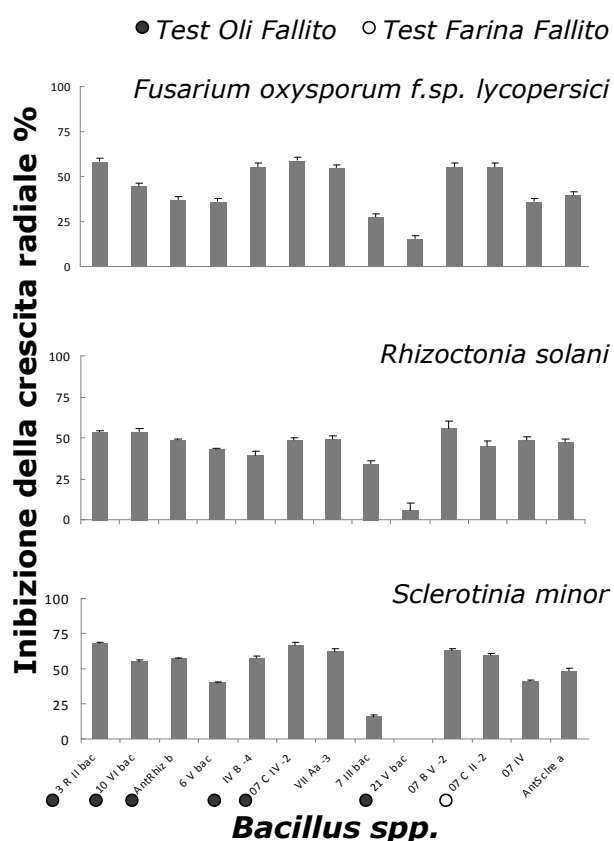


Figura 3 Saggio preliminare di antibiosi di una collezione di *Bacillus sp.* nei confronti dei funghi fitopatogeni *Fusarium oxysporum f. sp. lycopersici*, *Rhizoctonia solani* e *Sclerotinia minor*, con indicazione, degli esitidei test di tolleranza agli oli essenziali ed alle farine.

Il test ha consentito di selezionare i migliori individui per un loro impiego in combinazione con oli essenziali e farine nel controllo delle fitopatie oggetto del presente studio.

In particolare, il ceppo 07BV-2 è risultato essere quello con le maggiori potenzialità d'impiego per i successivi saggi *in vivo* da integrare alle farine di *B. carinata* ed agli oli essenziali di timo, nei sistemi *Lattuga/Sclerotinia* e *Fagiolo/Rhizoctonia* e di melissa nel sistema *Pomodoro/Fusarium*.

Il saggio di controllo del marciume del colletto del fagiolo causato da *Rhizoctonia solani* ha mostrato le ottime potenzialità del biofungicida nella riduzione della malattia (Fig. 4). Tutti i trattamenti hanno determinato una riduzione dell'entità delle lesioni rispetto al controllo non trattato, sebbene in diversa misura. In particolare è stato evidenziato il differente apporto delle tre componenti impiegate singolarmente, in combinazione

doppia e tripla nell'ottenimento dell'effetto finale.

Per il patosistema fagiolo/*Rhizoctonia solani*, per ciascuna delle combinazioni testate, l'impiego dell'antagonista è risultato essere determinante. L'uso delle farine di *B. carinata*

ha consentito di ottenere piante con lesioni ridotte; ciononostante, l'integrazione con gli altri fattori testati è apparsa decisiva ai fini di un completo controllo della malattia.

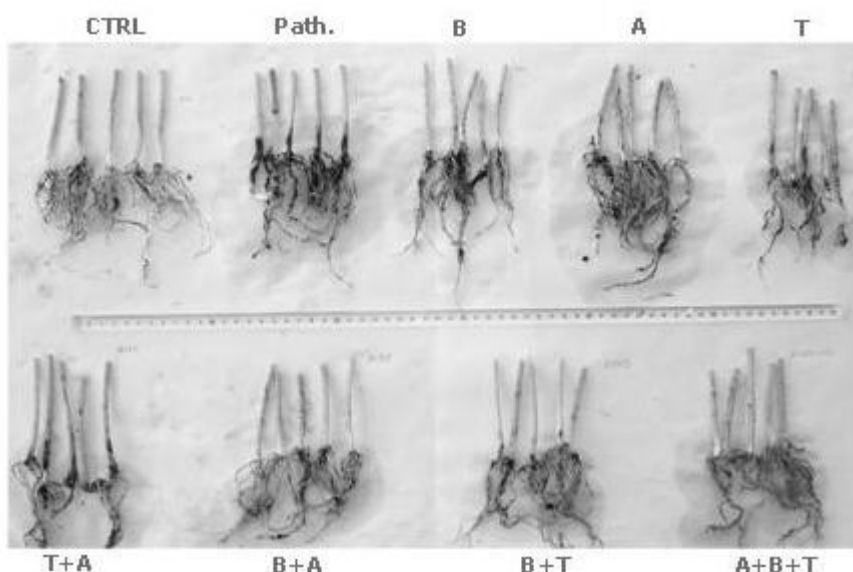


Figura 4 Saggio di controllo del marciume del colletto del fagiolo causato da *Rhizoctonia solani* con le farine di *B. carinata* (B), il batterio antagonista (A) e l'olio essenziale di timo (T), singolarmente e nelle reciproche combinazioni.

Nel caso, invece, del saggio di controllo del marciume basale della lattuga causato da *Sclerotinia minor* (Fig. 5), oltre al ruolo estremamente decisivo giocato, come nel caso precedente, dall'antagonista, c'è da segnalare qualche problema inerente alla sola applicazione delle farine. In effetti, nei vasi trattati con *B. carinata* è stato osservato il completo damping-off delle piante al pari del controllo inoculato con il patogeno ma senza

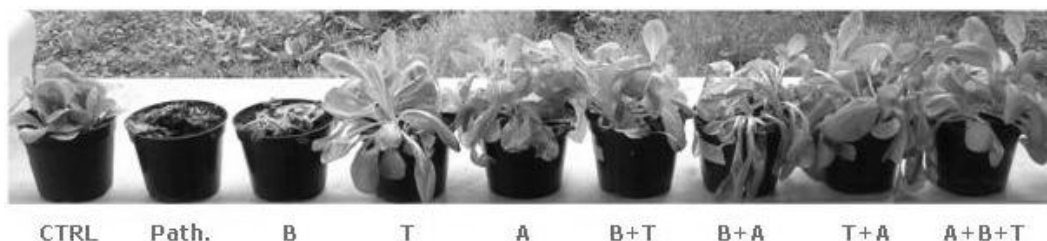


Figura 5 Saggio di controllo del marciume basale della lattuga causato da *Sclerotinia minor* con le farine di *B. carinata* (B), il batterio antagonista (A) e l'olio essenziale di timo (T), singolarmente e nelle reciproche combinazioni. in presenza del 2, 1, 0,5, 0,25 e 0,125% vol. di olio essenziale.

alcun trattamento fungicida. Tale osservazione probabilmente è dovuta al carattere temporaneo dell'effetto fungicida dei tessuti contenenti glucosinolati i quali, una volta liberate le sostanze tossiche, agiscono come fonte nutrizionale per la comunità tellurica. Tale evenienza si incontra con le buone capacità saprofitarie del patogeno, che superata la fase fungistatica iniziale, utilizza la sostanza organica disponibile come substrato di crescita con aumento delle possibilità di infezione. Tale facilitazione causata dalle farine vegetali è evidente anche nelle combinazioni doppie con l'olio essenziale e l'antagonista.

In tali casi, infatti, l'effetto di controllo è leggermente ridotto rispetto all'impiego degli stessi fattori in assenza di farine.

Per quanto, invece, concerne il terzo patosistema, pomodoro/*Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici*, tutti i trattamenti hanno mostrato buone capacità di controllo della tracheofusariosi. Questo probabilmente è dovuto alla particolare patogenesi del fungo che risulta essere legata alla possibilità di penetrazione attraverso specifici siti di infezione, che richiede la completa vitalità dei propaguli. Pertanto le sostanze utilizzate, che avevano già mostrato in precedenza un elevato grado di attività antifungina, hanno confermato la loro tossicità verso il fungo meno saprofita tra tutti quelli saggiati.

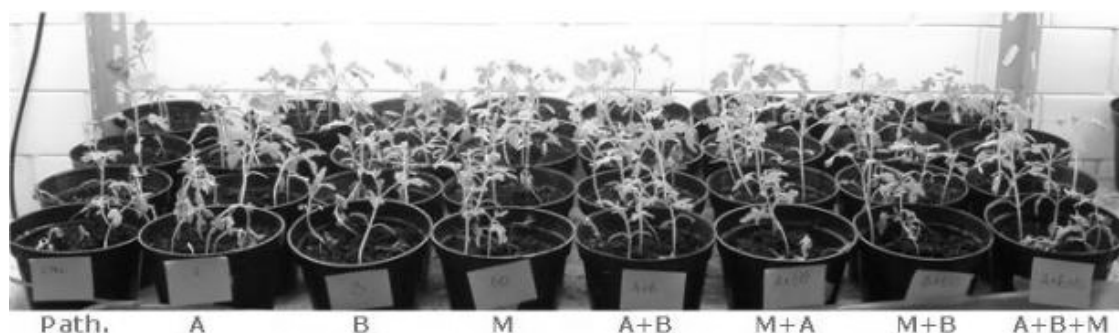


Figura 6 Saggio di controllo della tracheofusariosi del pomodoro causato da *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* con le farine di *B. carinata* (B), il batterio antagonista (A) e l'olio essenziale di melissa (M), singolarmente e nelle reciproche combinazioni.

Discussione

La ricerca ha seguito una strategia di screening progressiva, mediante la quale è stata definita una combinazione efficiente tra componenti selezionate razionalmente sulla base dei risultati dei test *in vitro*. I fattori studiati per una loro co-formulazione efficiente sono già largamente proposti per un loro impiego nel controllo delle malattie delle piante che sia eco-compatibile ed alternativo ai fungicidi di sintesi. L'attività dei *Bacillus* antagonisti, per esempio, è associata sia ad azioni dirette di micoparassitismo che alla produzione di metaboliti secondari in grado di svolgere, anche da soli, azione antifungina [9]. I *Bacillus* offrono, inoltre, il vantaggio di formare endospore resistenti alla disseccazione [10] che può essere pienamente sfruttato nelle applicazioni pratiche con ripercussioni positive sulla durata e sull'efficacia del prodotto. Inoltre, i terpeni ed i polifenoli presenti negli oli essenziali estratti in corrente di vapore da piante officinali sono i maggiori responsabili dell'attività di tossicità diretta di tali sostanze [11]. In questo lavoro sono stati individuati microrganismi tolleranti agli isotiocianati ed agli oli essenziali per un loro impiego congiunto. In maniera del tutto simile, in lavori precedenti, era stata riscontrata tale possibilità sia per batteri utili appartenenti al genere *Pseudomonas* [12] che per ceppi antagonisti di *Trichoderma* spp. [13]. Le prove condotte in ambiente controllato sono state fondamentali per comprendere i punti di forza e di debolezza delle componenti singole e combinate del biofungicida.

Conclusioni

I risultati del presente lavoro hanno indicato come l'approccio multicomponente sia necessario ai fini dell'impiego agrochimico delle farine di *B. carinata* in considerazione dei limiti che possono avere in presenza di patogeni con spiccata capacità saprofitaria.

Pertanto, in prospettiva, sarebbe utile ai fini della perseguita valorizzazione di tali prodotti sviluppare metodi e tecnologie capaci di prolungare, da un lato, la cessione dei composti fungitossici da parte delle farine e limitare, dall'altro, mediante protettivi recalcitranti, per esempio, la biodisponibilità dei tessuti esausti per i funghi patogeni presenti nel suolo.

Bibliografia

- [1] Cardone M, Mazzoncini M, Menini S, Rocco V, Senatore A, Seggiani M, Vitolo S. *Biomass Bioenergy* **2003**, 25, 623–636.
- [2] Gasol CM, Gabarrell X, Anton A, Rigola M, Carrasco J, Ciria P, Solano ML, Rieradevall J. *Biomass Bioenergy* **2007**, 31, 543-555.
- [3] Zaccardelli M, Pentangelo A, D'Onofrio B, Marchetti R. *Italian J. Agron.* **2008**, 3, 283-284.
- [4] Zaccardelli M, Pentangelo A, D'Onofrio B, Lazzeri L, *Fertilitas Agrorum* **2011**, 4, 38-44.
- [5] Szczygłowska M, Piekarska A, Konieczka P, Namiesnik J. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12, 7760-7771.
- [6] Lu P, Gilardi G, Gullino ML, Garibaldi A. *Eur. J. Plant Pathol.* **2009**, 126, 387-402.
- [7] Brown PD, Morra MJ. *Adv. Agron.* **1997**, 61, 167-231.
- [8] Pane C, Villecco V, Pentangelo A, Lahoz E, Zaccardelli M. *Acta Agr. Scand. Sec. B Soil Plant Sci.* **2012**, 62, 291-299.
- [9] PalBais H, Fall R, Vivanco JM. *Plant Physiol.* **2004**, 134, 307-319.
- [10] Spadaro D, Gullino ML. *Crop Prot.* **2005**, 24,601-613.
- [11] Pane C, Rongai D, Zaccardelli M. *Agr. Sci.* **2013**, 4, 149-153.
- [12] Zaccardelli M, Villecco D, Del Galdo A, Lazzeri L. *Agroindustria* **2007**, 6, 70.
- [13] Galletti S, Sala E, Leoni O, Burzi PL, Cerato C. *Biol. Cont.* **2008**, 45, 319-327.

VALUTAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI DELLA FILIERA DEL BIODIESEL COME AMMENDANTI ORGANICI IN ORTICOLTURA

Massimo Zaccardelli ⁽¹⁾, Domenico Ronga ⁽²⁾, Riccardo Scotti ⁽¹⁾, Giovanni Ragosta ⁽¹⁾, Catello Pane ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura, Centro di Ricerca per l'Orticoltura, via Cavallegeri 25, 84098, Pontecagnano (SA).

⁽²⁾ Dipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia

Abstract

Biodiesel is produced from a variety of oils extracted, mainly, from seeds of Brassicaceae and sunflower plants. One of the most important biodiesel production byproducts are seed meals. The most common use of seed meals is for animal nutrition, but another potential use is agricultural soil organic amendments. Although there are many studies on the effects of organic amendments on soil properties and on crop productions, very few papers refer to the effect of seed meals. Therefore, the aim of this study was to investigate the effect of seed meal amendment on soil biological fertility and on crop productions. The results of this study support an alternative use of seed meals as organic amendments, with significant positive response of soil biological fertility and on crop productions, although differences have been observed between seed meals used in this study.

Introduzione

Lo sviluppo della filiera del biodiesel potrebbe contribuire al contenimento delle emissioni di anidride carbonica generate dalla combustione di fonti energetiche fossili (petrolio, carbone, gas da giacimenti sotterranei), con conseguente riduzione dell'effetto serra. Il processo di produzione del biodiesel genera una notevole quantità di coprodotti (panelli, farine e tegumenti), residui dell'estrazione dell'olio dai semi di oleaginose [1]. I pannelli oleosi rappresentano un'importante fonte di sostanza organica e di micro e macro elementi, quali azoto, fosforo e potassio, da potersi impiegare in agricoltura come ammendanti, così come avviene con i ben più studiati compost, soprattutto quelli ottenuti dalla frazione organica dei residui solidi urbani (compost da FORSU) [2, 3]. Inoltre, tra i pannelli derivanti dalle varie oleaginose, quelli ottenuti da crucifere, come *Brassica carinata* e colza, sono particolarmente interessanti per le loro proprietà biocide nei confronti di nematodi e funghi fitopatogeni. Questa proprietà è dovuta alla presenza di glucosinolati nei tessuti che, per idrolisi operata dall'enzima mirosinasi, liberano isotiocianati tossici [4-10]. Rimanendo ancora nell'ambito delle filiere bioenergetiche, anche coprodotti della filiera del biogas come i digestati sono stati proposti come ammendanti-fertilizzanti in agricoltura [11]. L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di valutare l'attitudine di differenti pannelli oleosi in forma di pellet (*Brassica carinata*, colza, girasole decorticato e girasole non decorticato) e di tegumenti di semi di girasole, nell'ammendamento di suoli coltivati attraverso una valutazione degli effetti sulla produzione delle colture e sull'attività biologica del suolo. A tal proposito sono stati presi in considerazione due sistemi produttivi: pomodoro da industria in pieno campo e bietta da taglio in coltura protetta.

Metodologia

Per il pomodoro da industria, le prove sono state condotte nel 2012 presso l'azienda sperimentale di Battipaglia del CRA-ORT. Il disegno sperimentale ha previsto la realizzazione della prova su parcelle, ognuna di superficie di 16,72 m², distribuite su

blocchi randomizzati, con tre repliche. Le piante di pomodoro (cultivar Auspicio) sono state disposte in file binate, con una densità di investimento pari a 29.410 piante/ha. Il trapianto è avvenuto il 9 maggio 2012; la raccolta è avvenuta il 16 agosto.

Per la bieta, le prove sono state condotte nel 2012 presso l'azienda agricola "Cucino", sita a Battipaglia (SA) in località S. Lucia. Il disegno sperimentale ha previsto la realizzazione della prova su parcelle, ognuna di superficie di 3,00 m², distribuite su blocchi randomizzati, con tre repliche. La semina meccanica (cultivar Bieta Verde da Taglio OroSem) è avvenuta il 10 aprile 2012; la raccolta è avvenuta il successivo 16 maggio.

Sono stati confrontati nelle tesi sperimentali quattro tipi di panelli oleosi (in forma di pellet): *Brassica carinata*, colza, girasole decorticato, girasole non decorticato; tegumenti di semi di girasole. Nella prova del pomodoro sono stati inseriti, inoltre, altri due tipi di ammendante organico: digestato solido, proveniente da un impianto di biogas della zona e ottenuto dopo separazione e allontanamento della fase liquida, e compost da FORSU (frazione organica dei rifiuti solidi urbani), acquistato dalla ditta Gesenu (Perugia). Nella prova di bieta, invece, le due tesi aggiuntive hanno visto l'ammendamento con due differenti compost vegetali prodotti da carciofo+finocchio (1) e da residui verdi di pomodoro e IV gamma (2). Sono state utilizzate come controlli parcelle trattate con concimi minerali e parcelle non concimate e non ammendate.

I panelli sono stati interrati a circa 15-20 cm di profondità, una settimana prima del trapianto. Le quantità di panelli oleosi, compost e digestato interrati sono state tali da apportare una quantità di azoto pari a quella somministrata con la concimazione delle parcelle del controllo minerale (150, per il pomodoro e 130 kg/ha di azoto per la bieta).

Queste parcelle hanno ricevuto anche 100 kg/ha di fosforo (P₂O₅) e 100 kg/ha di potassio (K₂O). L'azoto minerale è stato somministrato come nitrato ammonico, distribuito per 1/3 al trapianto e per 2/3 in fertirrigazione; il fosforo e il potassio, invece, sono stati distribuiti in pre-trapianto come perfosfato semplice e solfato potassico.

A metà ciclo colturale, per ciascuna delle due sperimentazioni sono stati prelevati campioni rappresentativi di suolo (0-20) formati da 5 sub-campioni. Mentre al termine della coltura sono stati eseguiti rilievi bio-produttivi. I campioni di suolo, invece, sono stati analizzati per il rilievo dei principali indicatori dell'attività biologica quali respirazione potenziale, attività idrolasica e l'attività metabolica attraverso il sistema BIOLOG in accordo a quanto riportato da Pane et al. [10]. Mentre l'analisi dell'attività enzimatica costituzionale è stata eseguita con il sistema API-ZYM secondo quanto descritto da Bending et al. [12]. I dati sono stati analizzati statisticamente mediante ANOVA ad una via e le medie sono state separate mediante il test di Duncan utilizzando il programma MSTAT-C.

Risultati e Discussione



Figura 1 Effetto dell'ammendamento con farine di *Brassica carinata* sulla coltivazione del pomodoro da industria.

I pannelli di oleaginose, in particolare quelli prodotti a partire dai semi di colza, girasole (nelle versioni: pellet, seme decorticato e tegumento), e *Brassica carinata*, si sono rivelati idonei all'impiego in agricoltura come ammendanti organici. Come tali, a parità di unità di azoto somministrate al suolo, la sostanza organica ha il limite della lenta cessione dei nutrienti a causa del processo di mineralizzazione, e della loro

minore biodisponibilità a causa di possibili fenomeni di sequestro dell'azoto da parte della microflora sviluppatasi a carico del carbonio organico. In questo tipo di contesto, nel caso del pomodoro, i livelli produttivi più elevati sono stati assicurati dai concimi minerali che, a differenza di quelli organici, garantiscono pronta biodisponibilità di elementi nutrizionali (Tab. 1).

Gli ammendanti, benché riescano a sostenere livelli delle produzioni più elevati rispetto a quelle registrate nelle tesi di controllo non trattato, non sono state in grado di surrogare pienamente la concimazione minerale. Comunque, i pellet di *Brassica carinata* (Fig. 1), e quelli di colza e girasole decorticato e non, hanno determinato minori differenze di produzione rispetto alla tesi minerale. Infine, le piante, sotto il profilo fitosanitario, non hanno mostrato problemi significativi con tessuti di girasole e brassica, mentre hanno subito una flessione dello stato vegetativo nelle tesi ammendate con colza e tegumento del seme di girasole.

Tabella 1 Effetto dell'applicazione al suolo di differenti tipi di ammendanti organici sulla risposta produttiva di una coltivazione intensiva in pieno campo di pomodoro da industria.

Trattamento	Produzione Totale (t ha ⁻¹)	Produzione Commerciale (t ha ⁻¹)	Stato Fitosanitario (1-5)
Controllo	24.8c	15.9c	3.67cd
Minerale	95.5a	77.9a	4.83a
Pellet di Colza	48.0b	36.1b	3.83bcd
Pellet di Girasole	47.2b	32.2b	4.33abc
Pellet di Girasole Decorticato	49.9b	33.5b	4.33abc
Tegumenti di Girasole	27.9c	19.8c	2.83e
Pellet di <i>Brassica carinata</i>	50.9b	38.6b	4.5ab
Digestato	28.9c	19.2c	3.50de
Compost Forsu	29.1c	19.1c	3.17de

Nel caso della bieta, invece, la risposta produttiva ai panelli è stata decisamente migliore e abbastanza comparabile con il minerale (Fig. 2). Tutti gli ammendanti saggiati, infatti, sostengono la produzione commerciale di bieta verde da taglio, a livelli statisticamente comparabili con quelli ottenuti in suoli trattati con la concimazione minerale (Tab. 2).

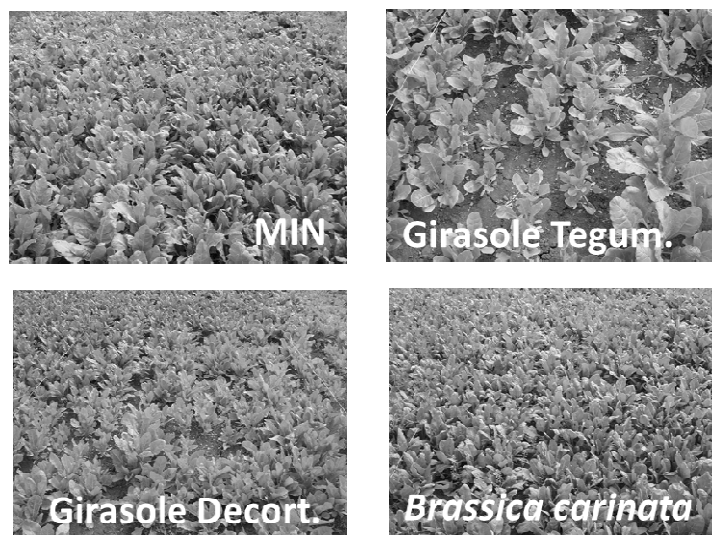


Figura 2 Effetto dell'ammendamento con farine di oleaginose sulla coltivazione di bieta verde da taglio comparato a quello del minerale.

Inoltre l'ammendamento riesce a produrre effetti benefici sulle piante che si manifestano sul migliore stato vegetativo rispetto al controllo non trattato (dati non mostrati).

Tabella 2 Effetto dell'applicazione al suolo di differenti tipi di ammendanti organici sulla risposta produttiva di una coltivazione intensiva in coltura protetta di bieta verde da taglio.

Trattamento	Biomassa Totale (kg m ⁻²)	Biomassa epigea (kg m ⁻²)	Biomassa Commerciale (kg m ⁻²)
Controllo	1.61d	1.4c	0.87c
Minerale	4.60a	3.76a	2.30a
Pellet di Colza	2.93c	2.49abc	1.57b
Pellet di Girasole	3.04bc	2.72ab	1.60ab
Pellet di Girasole Decorticato	2.75c	2.40bc	1.53b
Tegumenti di Girasole	2.83c	2.33bc	1.57b
Pellet di <i>Brassica carinata</i>	3.23abc	2.75ab	1.73ab
Compost Vegetale 1	3.53	3.28a	2.10a
Compost Vegetale 2	4.40ab	3.80a	2.37a

L'impatto sulla fertilità biologica del suolo dei panelli apportati nei due sistemi è stato studiato attraverso l'analisi dei principali indicatori di attività microbiologica generale, quali respirazione potenziale ed attività enzimatiche coinvolte nei cicli biogeochimici della sostanza organica del suolo.

Tabella 3 Effetto dell'applicazione di differenti tipi di ammendanti organici sulla respirazione potenziale (CO_2-C), sull'attività idrolasica totale (FDA), sull'attività metabolica (BIOLOG) ed enzimatica costitutiva (API-ZYM) delle comunità microbiche del suolo coltivato a pomodoro da industria.

Trattamento	CO_2-C ppm sec ⁻¹ (ppm sec ⁻¹)	FDA ($\mu gFDA g^{-1} h^{-1}$)	BIOLOG (n=31) (AWCD)	API-ZYM (n=19) (AWCD)
Controllo	0.225 c	0,49 e	1.64 bc	1.62
Minerale	0,345 b	1,06 c	1.84 b	1.54
Pellet di Colza	0.376 b	1,60 a	2.45 ab	1.25
Pellet di Girasole	0.214 c	1,60 ab	1.28 ab	1.24
Pellet di Girasole Decorticato	0.205 c	0,93 d	1.25 c	1.15
Tegumenti di Girasole	0.278 bc	1,29 b	1.05 c	1.73
Pellet di <i>Brassica carinata</i>	0.385 b	2,14 a	2.27 ab	1.82
Digestato	0.475ab	1,31 b	2.89 a	1.19
Compost da Forsu	0.648 a	1,21 b	2.77 a	1.64

In particolare, queste determinazioni hanno messo in luce il diverso grado di degradabilità degli ammendanti, probabilmente in funzione delle frazioni di carbonio organico e del formato (pellet, tegumenti, ecc.) di cui erano costituite, inducendo in maniera differenziale l'attività microbica (Tabelle 3 e 4).

Attraverso i sistemi biochimici BIOLOG e API-ZYM è stata valutata, inoltre, l'influenza dei trattamenti sulla biodiversità funzionale delle comunità microbiche del suolo. In tal caso si è evidenziato un aumento della biodiversità funzionale e un miglioramento delle condizioni microbiologiche del suolo trattato con le farine rispetto a quelli non ammendati.

Tabella 4 Effetto dell'applicazione di differenti tipi di ammendanti organici sulla respirazione potenziale (CO_2-C), sull'attività idrolasica totale (FDA), sull'attività metabolica (BIOLOG) ed enzimatica costitutiva (API-ZYM) delle comunità microbiche del suolo coltivato a bieta verde da taglio.

Trattamento	CO_2-C ppm sec ⁻¹ (ppm sec ⁻¹)	FDA ($\mu gFDA g^{-1} h^{-1}$)	BIOLOG (n=31) (AWCD)	API-ZYM (n=19) (AWCD)
Controllo	0.125 de	1.64 d	1.25 b	1.27
Minerale	0,065 e	1.39 e	1.28 b	1.10
Pellet di Colza	0.240 cd	1.77 d	1.57 ab	1.87
Pellet di Girasole	0.277 c	2.46 c	1.48 ab	0.85
Pellet di Girasole Decorticato	0.132 de	5.43 a	1.65 a	1.65
Tegumenti di Girasole	0.327 bc	4.94 ab	1.63 a	1.68
Pellet di <i>Brassica carinata</i>	0.116 de	1.90 cd	1.54 ab	1.58
Compost Vegetale 1	0.524 a	2.03 d	1.51 ab	1.30
Compost Vegetale 2	0.417 ab	4.20 b	1.33 ab	1.82

L'attività idrolasica totale è frequentemente utilizzata per lo studio degli effetti delle differenti gestioni agricole sul suolo [13]. Tale attività è strettamente correlata a tutte le attività microbiche e riflette direttamente l'attività biochimica di un suolo, pertanto è

fortemente influenzata da quei fattori che modificano la biomassa microbica, come la presenza di composti carboniosi e nutrienti [14].

In questo caso, l'attività idrolasica totale è stata influenzata dai differenti ammendanti utilizzati, con delle differenze marcate tra i due sistemi. Mentre in pieno campo, durante la coltura di pomodoro, l'utilizzo di farine ha determinato incrementi di minore entità, rispetto alle parcelle non trattate o trattate con concimazione minerale, sotto serra sono state osservati maggiori incrementi dell'attività idrolasica totale, soprattutto nelle parcelle trattate con residui di girasole. Sicuramente le maggiori temperatura e umidità presenti sotto serra, unitamente al maggiore contenuto in carbonio di questo tipo di residui può aver avuto un ruolo fondamentale in questo tipo di risultato [15]. L'incremento di un indicatore, come l'attività idrolasica totale, indica un aumento generale di tutte le attività cataboliche presenti nel suolo, con effetti positivi su tutti i microorganismi presenti, e conseguentemente anche sui cicli biogeochimici di quei nutrienti importanti per le piante in orticoltura.

Conclusioni

In conclusione, gli ammendanti testati offrono prospettive di sviluppo per un loro impiego efficiente in orticoltura, soprattutto sul piano della fertilità generale dei suoli. È da sottolineare che, oltre la matrice di partenza (girasole, colza, *B. carinata*) abbia avuto un ruolo fondamentale, nei risultati presentati in questo lavoro, anche la forma (pellet, scaglie, ecc.) con cui questo tipo di ammendanti vengono somministrati al suolo. In merito al sostegno delle produzioni, probabilmente bisogna intervenire con incrementi della dose di ammendante o con integrazioni con concime minerale.

Bibliografia

- [1] Gasol C M, Gabarrell X, Anton A, Rigola M, Carrasco J, Ciria P, Solano M L, Rieradevall J. *Biomass Bioenergy* **2007**, 52, 543-555.
- [2] Zaccardelli M, Perrone D, Del Galdo A, Giordano I, Villari G, Bianco M. *Acta Hort.* **2006**, 700, 285-288.
- [3] Morra L, Bilotto M, Contillo R, Mascolo M, Raimo F, D'Onofrio B, Giordano I, Pentangelo A, Zaccardelli M. *X Congress of ESA European Society for Agronomy* **2008** University of Bologna, September 15-19.
- [4] Brown PD, Morra MJ. *Adv. Agr.* **1977**, 61, 167-231.
- [5] Lazzeri L, Leoni O, Manici ML, Palmieri S, Patalano G. *Patent no. BO* **2002** A000544.
- [6] Lazzeri L, Curto G, Leoni O, Dalla Valle E. *J. Agr. Food Chem.* **2004**, 52, 6703-6707.
- [7] Manici ML, Leoni O, Lazzeri L, Galletti S, Palmieri S. *Pestic. Sci.* **1999**, 55: 486-488.
- [8] Zaccardelli M, Villecco D, Del Galdo A, Lazzeri L. *Agroindustria* **2007**, 6, 70.
- [9] Shaine Tyson K. et al. *Report Project NREL/SR-510-35254*, Colorado. **2005**, pp. 99.
- [10] Pane C, Villecco V, Pentangelo A, Lahoz E, Zaccardelli M. *Acta Agr. Scand. Sec. B Soil Plant Sci.* **2012**, 62, 291-299.
- [11] Alburquerque JA, de la Fuente C, Campoy M, Carrasco L, Nájera I, Baixauli C, Caravaca F, Roldán A, Cegarra J, Bernal MP. *Eur. J. Agr.* **2012**, 43, 119-128.
- [12] Bending GD, Turner MK, Jones JE. *Soil Biol. Biochem.* **2002**, 34, 1073-1082.
- [13] Gil-Sotres F, Trasar-Cepeda C, Leirós MC, Seoane S.. *Soil Biol. Biochem.* **2005**, 37, 877-887.

- [14] Dick RP.. Soil enzyme activities as indicators of soil quality, in: Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezdicek, D.F., Stewart, B.A. (Eds.), *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*. Soil Sci. Soc. Am. **1994**, 35, pp. 107-124.
- [15] Lee SH, Oh BI, Kim JG.. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 2578-2587.

USO DEL DIGESTATO: ASPETTI TECNICI E NORMATIVI

Andrea Bordoni, Eleonora Maldini

Regione Marche, Servizio Agricoltura, Forestazione e Pesca, andrea.bordoni@regione.marche.it

Abstract

The digestate is the material remaining after the anaerobic digestion of a biomass and depends strongly on the chemical characteristics of biomass input to the digester. It is also influenced by the type of process and by the undergoes treatment in output from the digester. Despite the scientific evidence show that the digestate is a safe and extremely useful in agricultural soils, the complex legislation created a difficulty of interpretation with respect to its classification as non-hazardous material. The interpretation shared by some regions, which approved its own regulations, is the one that compares the digestate to livestock effluent and therefore its treatment and its management following the orderings of the Ministerial Decree of 7 April 2006.

Introduzione

Il digestato è il sottoprodotto del processo di digestione anaerobica (DA) e dipende strettamente dalle caratteristiche chimiche delle biomasse in ingresso al digestore.

Può essere utilizzato come prodotto fertilizzante sulle colture agrarie. La sua composizione, oltre a dipendere dalle biomasse in entrata, è influenzata dal tipo di DA e dal trattamento che subisce in uscita dal digestore.

In linea generale, il digestato rispetto al materiale di origine è caratterizzato da una sostanza organica più stabile biologicamente e con un alta concentrazione di molecole cosiddette recalcitranti (humus-precursori) che permette di mantenere la dotazione di sostanza organica del suolo e rilasciare i nutrienti in maniera più graduale, da un contenuto di azoto pressoché uguale ma con un aumento della frazione ammoniacale prontamente disponibile (50-70% sull'azoto totale).

In tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche chimiche di alcuni digestati di diversa origine:

Tabella 1. Caratteristiche medie di alcuni digestati

Matrici caricate all'impianto	Sostanza secca (%)	Sostanza organica (% s.s.)	Azoto Totale (kg/t)	Azoto Ammoniacale (% N tot)	Fosforo (kg di P ₂ O ₅ /t)	Potassio (kg di K ₂ O/t)
Liquame suino	2-4	40-60	2-5	70-85	0,5-4	1,5-5
Liquame bovino o liquame bovino più colture energetiche	4-8	65-80	2,5-4,5	40-65	1-2,2	2,5-6
Colture energetiche più sottoprodotti agro-industriali	5-10	65-80	3,5-7	30-65	1-2	3-8

Fonte: Banca dati CRPA

Il digestato proveniente dalle colture energetiche ha un tenore di sostanza secca più alto e un contenuto di azoto ammoniacale più basso rispetto al digestato ottenuto dagli effluenti zootecnici.

Il digestato può essere sottoposto alla separazione solido-liquido con la produzione di due frazioni: quella solida e quella chiarificata. La frazione solida è un buon ammendante perché concentra buona parte della sostanza organica e una parte consistente dell'azoto organico sull'azoto totale, oltre che del fosforo. La frazione chiarificata invece è un buon fertilizzante a elevata disponibilità di azoto, perché contiene una buona percentuale di azoto ammoniacale sull'azoto totale e un elevato rapporto N/P [1].

La variegata composizione del materiale di origine determina una eterogenea composizione chimica del digestato. Per questo motivo, da diverso tempo, sono state svolte numerose caratterizzazioni e sperimentazioni scientifiche che hanno portato a delle evidenze che dimostrano come il digestato sia un prodotto sicuro se vengono controllati i materiali in entrata. Nonostante ciò negli ultimi anni si è assistito ad una complessa normativa che ha creato difficoltà interpretative riguardo la sua classificazione come materiale non pericoloso, sottoprodotto o rifiuto, a cavallo tra il campo di applicazione delle normative del settore agricolo e il campo di applicazione della normativa dei rifiuti. Tutto ciò ha reso alquanto difficile il suo naturale utilizzo agronomico. In assenza di una valida ed esaustiva norma di carattere nazionale, le Regioni, per rendere applicabile il suo utilizzo, hanno dovuto interpretare la norma attraverso specifiche regolamentazioni.

La normativa: il digestato sottoprodotto o rifiuto

Con l'art. 52, comma 2 bis, della legge 7 agosto 2012, n. 134, il digestato è considerato sottoprodotto ai sensi dell'art. 184-bis del D.Lgs n. 152/2006 se proveniente da *“impianti aziendali o interaziendali dalla digestione anaerobica, eventualmente associata anche ad altri trattamenti di tipo fisico-meccanico, di effluenti di allevamento o residui di origine vegetale o residui delle trasformazioni o delle valorizzazioni delle produzioni vegetali effettuate dall'agro-industria, conferiti come sottoprodotti, anche se miscelati fra loro, e utilizzato ai fini agronomici. Con decreto del Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali, di concerto con il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, sono definite le caratteristiche e le modalità di impiego del digestato equiparabile, per quanto attiene agli effetti fertilizzanti e all'efficienza di uso, ai concimi di origine chimica, nonché le modalità di classificazione delle operazioni di disidratazione, sedimentazione, chiarificazione, centrifugazione ed essiccazione.”*

Il decreto di cui fa riferimento l'art. 52 della L. 134/2012 non è stato a tutt'oggi emanato, diverse amministrazioni ritengono che, in assenza dei decreti applicativi, il digestato non solo non possa essere utilizzato quale fertilizzante equiparato al concime chimico, ma viene anche meno la sua definizione di sottoprodotto e quindi la sua utilizzazione a livello agronomico.

Prima che intervenisse il richiamato art. 52 della legge 134/12 era ormai interpretazione corrente che il digestato non fosse rifiuto nel caso in cui il materiale in ingresso non sia stato classificato come rifiuto, pertanto si rientrava nel concetto di sottoprodotto utilizzabile in agricoltura. Se materiale in ingresso è un rifiuto, anche il digestato è un rifiuto e va gestito come tale. Qui abbiamo paradossalmente più certezze. Infatti l'utilizzazione agronomica del digestato come rifiuto è autorizzato ai sensi del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. secondo la disciplina tecnica del D.Lgs 99/1992.

L'art. 185, comma 1, lettera f) del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. esclude dal campo di applicazione della normativa sui rifiuti, le materie fecali, se non contemplate dal comma 2, lettera b), la paglia, gli sfalci e le potature, nonché altro materiale agricolo o forestale naturale non pericoloso utilizzato in agricoltura, nella selvicoltura o per la produzione di

energia, mediante processi o metodi che non danneggiano l'ambiente, né mettono in pericolo la salute umana.

Per essere considerato sottoprodotto il digestato deve attenersi ad una serie di requisiti tra cui il rispetto delle condizioni di sottoprodotto delle materie in ingresso al digestore ai sensi dell'art. 184-bis del DLgs 152/2006 e s.m.i. In particolare il materiale in ingresso non deve essere un prodotto principale del processo, deve essere certo il suo utilizzo che deve avvenire senza ulteriori trattamenti al di fuori di quelli fisico-meccanici e deve soddisfare tutti i requisiti ambientali e salutari. È il produttore che fornisce la prova della sussistenza integrale delle sopracitate condizioni e quindi si assume completamente la responsabilità del suo utilizzo.

Il citato decreto congiunto, legiferato dall'art. 52, comma 2 bis, della legge 7 agosto 2012, n. 134, dovrebbe assimilare il digestato ad un fertilizzante perciò dovrebbe andare nella direzione di facilitare la sua distribuzione nei terreni ricadenti nelle ZVN (Zone Vulnerabili dai Nitrati). Questo può accadere solo se il digestato viene sottratto dal vincolo dei 170 kg N/ha/anno e se l'efficienza dell'azoto sia inferiore ad 1 [2] (se ad es. l'efficienza è 0,5 verrà distribuita, su un ha di terreno, una doppia quantità di digestato rispetto al digestato con efficienza pari ad 1).

In effetti il digestato "sottoprodotto" potrebbe essere equiparato ad effluente zootecnico tanto che da tre anni il Ministero delle Politiche Agricole ha redatto un decreto di modifica del decreto 07/04/2006 "CRITERI E NORME TECNICHE GENERALI PER LA DISCIPLINA REGIONALE DELL'UTILIZZAZIONE AGRONOMICA DEGLI EFFLUENTI DI ALLEVAMENTO, DI CUI ALL'ART. 112 DEL DECRETO LEGISLATIVO 3 APRILE 2006 N. 152 E S.M.I." che deve essere concertato con il Ministero dell'Ambiente, dello Sviluppo economico e della salute.

Il Ministero dell'Ambiente, dopo diverse sollecitazioni, ha inviato il suo parere ribadendo che il digestato può rientrare nella definizione di "*altre sostanze naturali e non pericolose provenienti da attività agricole e da industrie connesse*" e che pertanto la nozione di sottoprodotto debba avvenire caso per caso e non possa essere stabilita a priori per decreto in un elenco definito di residui. La nota del Ministero dell'Ambiente chiarisce ancora che per assicurare l'applicazione della lettera d) dell'art. 184/bis "protezione della salute dell'ambiente e non porterà ad impatti complessivi negativi sull'ambiente e la salute umana", è necessario che, caso per caso, sia accertato dal produttore del digestato che il suo utilizzo, al posto degli affluenti di allevamento, non ponga rischi maggiori rispetto all'utilizzo di quest'ultimi.

In questo periodo di incertezza normativa e di interpretazioni non univoche, molte regioni hanno deliberato proprie regolamentazioni relative al trattamento e distribuzione del digestato.

La interpretazione più condivisa¹ è quella che equipara il digestato ad un effluente zootecnico e pertanto il suo trattamento e la sua gestione seguono le disposizioni di cui al DM del 7 aprile 2006 compresa la redazione di un Piano di Utilizzazione Agronomica (PUA).

La stessa linea è stata adottata dalla Regione Marche con la DGR n. 1191 del 01/08/2012. In particolare tale delibera consente l'utilizzo agronomico secondo quanto stabilito dal DM 07/04/2006 e dalla DGR n. 1448 del 03/12/2007, sempre considerando la piena

¹ Regione Umbria: Regolamento Regionale 4 maggio 2011, n. 4. Regione Lombardia: DGR n. 3298 del 18/04/2012. Regione Emilia-Romagna: Regolamento Regionale 28 ottobre 2011, n. 1.

responsabilità del produttore nel garantire il rispetto del citato art. 184/bis del D.Lgs 152/2006.

La stessa DGR n. 1191/2012 regola anche la gestione del digestato proveniente da biomasse costituite interamente o parzialmente da rifiuti ed elenca le tipologie di rifiuti ammessi alla digestione anaerobica.

La corretta gestione del digestato

Numerosi studi hanno confermato che il digestato è un prodotto dalle caratteristiche migliorate, sia a livello chimico che sanitario, rispetto al prodotto in partenza, specie se si tratta di effluenti zootecnici. Pertanto un suo utilizzo è fortemente auspicato. D'altro canto, essendo un prodotto ottenuto, nella maggior parte dei casi, dalla miscela di diverse tipologie di biomasse, presenta un contenuto chimico estremamente variabile. Di conseguenza è fondamentale prevedere degli accorgimenti e dei trattamenti che portino ad una corretta gestione del digestato al fine di minimizzare gli impatti ambientali negativi.

Considerato che le quantità di azoto contenuto nei materiali di ingresso non varia significativamente durante l'intero processo della digestione anaerobica, risulta necessario redigere un PUA contenente informazioni utili sia per il calcolo della quantità di digestato da distribuire in base alle valutazioni dei fabbisogni azotati delle colture e delle caratteristiche del terreno che per l'individuazione delle tecniche agronomiche di spandimento più idonee sulla base delle condizioni pedo-climatiche ed organizzative dell'azienda.

Per quello che riguarda l'uso agronomico, il digestato viene equiparato agli effluenti zootecnici e utilizzato ai sensi del DM 07/04/2006 e della DGR n. 1448 del 03/12/2007.

In particolare sulla base delle normative sopracitate, si deve rispettare il dosaggio massimo ammesso di azoto di 170 kg N/ha/anno sui terreni in zone vulnerabili da nitrati (ZVN) e di 340 kg N/ha/anno sugli altri terreni. Inoltre il digestato può essere conferito ad aziende terze singole ed associate, aventi le caratteristiche previste dall'art. 2135, comma 3 del Codice civile sulla base della procedura di comunicazione ai Comuni nel cui territorio risiedono i terreni oggetto di spandimento allegando, in ogni caso e per qualsiasi quantità di azoto distribuita, il PUA redatto ai sensi del DM 07/04/2006 e della DGR n. 1448/2007.

La quantità di azoto presente nel digestato può essere stimata, calcolando il contenuto di azoto nel materiale di partenza secondo quanto contemplato dal DM 07/04/2006 relativamente agli effluenti zootecnici e secondo quanto riportato in bibliografia relativamente alle biomasse vegetali.

Per la quantità di azoto da distribuire si dovrà tenere conto del fabbisogno della coltura ospitata, le caratteristiche pedo-climatiche del terreno, se ricadente in ZVN e l'epoca di distribuzione.

In particolare per una corretta somministrazione del digestato il PUA dovrà tenere conto della seguente formula:

$$\mathbf{Mc} + \mathbf{Mf} + \mathbf{An} + (\mathbf{Kc} \times \mathbf{Fc}) + (\mathbf{Ko} \times \mathbf{Fo}) = (\mathbf{Y} \times \mathbf{b}) \text{ dove:}$$

Y è la produzione attesa dalla coltura;

b è il contenuto in azoto dei prodotti ottenuti dalle colture;

Mc è la disponibilità derivata dai residui colturali;

Mf è la disponibilità di azoto derivante dalle fertilizzazioni con letame effettuate l'anno precedente;

An rappresenta gli apporti naturali;

F_c è la quantità di azoto apportata con il concime minerale;

K_c è il coefficiente di efficienza relativo agli apporti di fertilizzante minerale (F_c);

F_o è la quantità di azoto apportata con il concime organico;

K_o è il coefficiente di efficienza relativo agli apporti di fertilizzante organico (F_o).



Figura 1 Distribuzione del digestato con la tecnica dell'interramento

Per una corretta distribuzione del digestato, che generi il minore impatto ambientale possibile, nei periodi di applicazione più opportuni, si propone di utilizzare la tecnica di spandimento a bassa pressione, raso terra o meglio interrata (Figura 1) [3].

Secondo il DM 07/04/2006, è fatto divieto di utilizzo del digestato nei terreni con pendenza maggiore del 10%, entro 10 m dai corsi d'acqua, dall'inizio dell'arenile, in prossimità di strade e centri abitati, se c'è la possibilità di diretto contatto con prodotti destinati al consumo umano, in aree adibite ad uso

ricreativo o pubbliche, su colture foraggere nelle tre settimane precedenti lo sfalcio o il pascolamento. La DGR n. 1448/2007 aggiunge inoltre il divieto di spandimento del digestato nei boschi, sui terreni gelati, innevati, saturi d'acqua, con falda acquifera affiorante o frane in atto, nel periodo temporale compreso tra il 15 novembre ed il 15 febbraio nei terreni con prati, cereali autunno-vernini, colture ortive, arboree con inerbimento permanente con sospensione del divieto con provvedimento del Servizio Agricoltura, Forestazione e Pesca della Regione Marche.

Per quello che riguarda lo stoccaggio del digestato il suo corretto utilizzo prevede vasche di capacità pari a 180 gg in ZVN e 120 gg in altre zone, 90 gg per l'eventuale frazione palabile.

Nel caso di separazione solido/liquido del digestato, la fase solida può essere stoccata in una idonea platea con copertura dell'area e tamponature laterali e la fase liquida può essere conservata in vasche di post digestione coperte, qualora utilizzate nel ciclo di riempimento/svuotamento. Inoltre è ritenuto idoneo provvedere all'adozione di tecniche di riduzione delle emissioni ammoniacali in atmosfera che potrebbero derivare dai bacini di stoccaggio quali ad es. contenimento in serbatoi flessibili di materiale elastomerico o plastomerico, copertura flottante o con solaio, etc.

Per completare, la ditta proprietaria e gestore dell'impianto, si dovrà impegnare ad eseguire periodiche analisi chimiche di laboratorio sul digestato su cui legare le razionali scelte di gestione agronomica dei suoli e di non meno conto le verifiche di eventuali variazioni nel tempo. A tal proposito alla istanza di comunicazione dovrà essere allegata una dichiarazione da parte della ditta proprietaria dell'impianto, nella quale vi sia l'impegno a caratterizzare il digestato per verificare la composizione chimico-fisica alla base delle tecniche di spandimento e la Regione potrà prevedere una prescrizione per l'avvio dell'attività gestionale ed ad effettuare delle analisi periodiche sul suolo per verificare l'accumulo di metalli pesanti o di altri contaminanti inquinanti.

Conclusioni

Numerosi studi e prove in campo eseguiti negli ultimi anni hanno evidenziato la buona capacità fertilizzante ed ammendante del digestato. Inoltre, a livello tecnico e gestionale, le conoscenze sono tali da applicare un utilizzo sempre più corretto del digestato e con un impatto ambientale minimo. Al contrario, la mancanza di normative chiare e definite, la diversa interpretazione di quelle esistenti da parte delle amministrazioni pubbliche ha portato ad una variegata situazione nel nostro territorio ed ha sicuramente contribuito ad un ridotto o assente utilizzo in agricoltura del digestato. Valutiamo pertanto l'aspetto normativo come prioritario per l'utilizzo di questo importante sottoprodotto a vantaggio della fertilità dei nostri terreni, dando certezze giuridiche sia agli organi preposti ai controlli, sia agli imprenditori agricoli.

Bibliografia

- [1] Rossi L, Mantovi P. *Conoscere per competere (CRPA)*, settembre **2012**
- [2] Bonazzi G. *Il digestato è sottoprodotto, lo dice il decreto sviluppo*. Supplemento a L'Informatore Agrario. **2012**, 35, 21.
- [3] <http://www.crpa.it>, consultato il 11/06/2013

IL RUOLO DEI COPRODOTTI NELLA SOSTENIBILITÀ DI FILIERE BIOENERGETICHE: CONFRONTO TRA FILIERE DI COLZA E CARINATA

Lorenzo D'Avino ⁽¹⁾, Riccardo Dainelli ⁽²⁾, Luca Lazzeri ⁽¹⁾, Paolo Spugnoli ⁽²⁾

⁽¹⁾ Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura, Centro di Ricerca per le Colture Industriali (CRA-CIN) – Bologna, lorenzo.davino@cracin.it

⁽²⁾ Dipartimento di Gestione dei Sistemi Agrari, Alimentari e Forestali (GESAAF) – Università degli Studi di Firenze

Abstract

This work analyses rapeseed (*Brassica napus*) and *Brassica carinata* chains, cultivated in central and southern Italy for the production of biodiesel, through the Life Cycle Assessment methodology. The production chains differed by the use of the oilcake: for animal feed in the rapeseed chain, while for biofumigation treatments in the chain of *B. carinata*, following patented formulation and pelletization. The emission allocation was calculated by the energy content criterion proposed by European Commission and the results compared with the substitution approach (system extension) and the calculation of emissions avoided by replacing the equivalent chemicals by co-products. Among the different options considered, the case of system extension to soil fumigant is able to determine a net reduction of greenhouse gasses in the *B. carinata* biodiesel supply chain.

Introduzione

La valutazione ambientale delle filiere bioenergetiche è un aspetto fondamentale nella definizione di bioraffinerie legate al territorio, anche se il metodo di valutazione della sostenibilità proposto a livello legislativo rischia di penalizzare la valorizzazione dei coprodotti della filiera. La Comunità Europea ha previsto che ogni stato membro debba consumare carburanti sostenibili provenienti da fonti rinnovabili per una quota pari al 10% dei propri consumi lordi al 2020. La Direttiva 28/2009/CE (RED) recepita in Italia nel 2011 definisce i criteri di sostenibilità in base all'impatto dovuto alle emissioni di gas ad effetto serra (GHG), evitando la riduzione degli stock di carbonio esistenti e confrontando le emissioni complessive con quelle dei carburanti fossili di riferimento. La produzione di biocarburanti da colture dedicate risulta fortemente penalizzata dall'elevato rilascio di GHG durante la produzione e l'uso dei mezzi tecnici (in particolare fertilizzanti azotati e gasolio) utilizzati nella fase agricola. Nel caso delle oleaginose, una volta apprezzato e quantificato l'impatto che l'interramento dei residui comporta in termini di funzioni ecosistemiche, la valorizzazione dei coprodotti farina disoleata e glicerina si configura come l'unico mezzo in grado di ridurre le emissioni associate al biodiesel. Seguendo la metodologia di valutazione del ciclo di vita dei prodotti (*Life Cycle Assessment*, LCA), questo significa "allargare il sistema" sottraendo alle emissioni associate al biodiesel le emissioni evitate in seguito all'utilizzo dei coprodotti in sostituzione degli omologhi di origine fossile, al netto, ovviamente, delle emissioni associate alla produzione e al trasporto dei nuovi *bio-based product* [1].

Obiettivo di questo lavoro è valutare in questo contesto le emissioni associate ad un biodiesel prodotto a partire da colza (*Brassica napus* L.) e da carinata (*Brassica carinata* A. Brown) coltivate nell'Italia centro-meridionale. Nella filiera del colza è stato considerato un uso della farina disoleata nell'alimentazione animale prevedendo l'utilizzo

di varietà doppio zero ("00"), cioè prive di acido erucico e con basso contenuto di glucosinolati. Nella filiera della carinata questo utilizzo non è possibile a causa del gusto amaro delle farine causato dagli isotiocianati prodotti dall'idrolisi dei glucosinolati [2]. Viene pertanto ipotizzato un utilizzo della farina, opportunamente formulata con procedura brevettata, come nematocida ad azione biofumigante per la coltivazione del pomodoro in serra, che consente anche una riduzione dell'apporto di fertilizzanti di sintesi in pre-impianto.

Le emissioni di GHG associate al biodiesel, calcolate secondo la metodologia di allocazione energetica prevista dalla RED, verranno confrontate con quelle ottenute dall'allargamento del sistema considerando cioè le emissioni evitate per la produzione di quantità di mangime o fumigante nematocida a parità di efficacia in relazione alla specifica funzione. Il metodo dell'estensione di sistema è ritenuto concettualmente il più idoneo [3], consentendo di evitare gli errori e l'arbitrarietà propri dei metodi di allocazione e di valutare le conseguenze di un nuovo prodotto o di un suo uso differente.

Metodologia

Le analisi sono state mirate alla valutazione del potenziale di riscaldamento globale (*Global Warming Potential, GWP*). I GHG considerati, seguendo le indicazioni della RED, sono stati il biossido di carbonio (CO₂), il metano (CH₄) e il protossido di azoto (N₂O) il cui effetto sul GWP è stato espresso in quantità di CO₂ equivalente (grammi) mediante i seguenti fattori moltiplicativi: CO₂ = 1, CH₄ = 23 and N₂O = 296. L'unità funzionale alla quale riferire gli impatti è l'unità di energia contenuta nel biocarburante (MJ di biodiesel equivalente).

Il calcolo delle emissioni della filiera è stato supportato dal software So.Fi.A. [4]. Nella procedura di calcolo sono stati considerati gli input di processo (fattori produttivi) relativi a produzione e uso di fertilizzanti, pesticidi, semente, vettori energetici.

Seguendo le indicazioni della RED, per il calcolo della CO₂eq e quindi del GWP sono state considerate anche le emissioni di N₂O dovute all'uso in campo dei fertilizzanti azotati di sintesi e alla degradazione dei residui colturali.

È fondamentale sottolineare come la scelta dei coefficienti relativi alle emissioni liberate per la produzione di ogni unità di input sia una delle principali fonti di variabilità dei risultati [5]. Anche per questo motivo si sono utilizzati i valori indicati dal *Joint Research Centre* (database JEC E3) come riportato anche dai risultati del progetto di armonizzazione europea "Biograce" [6], in quanto valori condivisi in modo da poter prevedere anche la certificazione della sostenibilità dei biocarburanti.

La scelta di mantenere, ove possibile, i coefficienti adottati dalla normativa europea è data dalla volontà di evidenziare al meglio le differenze nella valorizzazione del pannello proteico. Gli unici valori di emissione modificati rispetto ai valori standard sono pertanto quelli relativi alla coltivazione, che è necessariamente sito-specifica e all'estrazione meccanica, che consente di ottenere (i) un pannello di colza con un contenuto di olio residuo più elevato e quindi con un maggiore valore nutrizionale teorico [7] ovvero (ii) un pannello di carinata mediante il rispetto di precisi parametri riportati dal brevetto e utilizzabile anche in agricoltura biologica [8].

Metodi di allocazione e confini del sistema

La questione dell'allocazione è uno dei punti deboli della LCA dei biocarburanti [9] [10]. L'allocazione si riferisce alla procedura necessaria a ripartire in modo appropriato gli impatti ambientali di un processo multifunzionale anche tra i suoi coprodotti. Come già

accennato, per quanto riguarda le modalità di allocazione la raccomandazione fornita dalle ISO 14041 [3] è, se possibile, di evitarla. Questo può essere fatto:

- dividendo per quanto plausibile il processo principale in sottoprocessi direttamente connessi ai coprodotti considerati;
- espandendo i confini del sistema produttivo, per includere le funzioni addizionali correlate con i coprodotti.

Nei casi in cui l'allocazione non possa essere evitata, gli input e gli output del sistema dovrebbero essere ripartiti tra i vari coprodotti secondo relazioni causa-effetto. Nei casi in cui ciò non sia possibile, si possono ripartire gli impatti in proporzione alla massa, o al contenuto energetico, o al valore economico dei coprodotti [11] [12]. La metodologia europea di riferimento prevista dalla RED prevede una ripartizione proporzionale al contenuto energetico mediante la definizione del potere calorifico inferiore (PCI) di olio, farina, biodiesel e glicerina, utilizzando specifici fattori di allocazione [13], mentre in questo lavoro, al fine di sottolineare l'importanza della valorizzazione dei coprodotti, tali risultati sono stati confrontati con l'allargamento dei confini del sistema, utilizzando il metodo di sostituzione, considerando dunque le diverse possibilità di utilizzo della farina.

Il metodo si basa sulla stima degli "impatti evitati" [14] e consiste nell'identificare il prodotto che va a sostituire (cosa e quanto) e nel valutare gli effetti in termini di impatti evitati a seguito di tale sostituzione, in relazione all'impatto considerato (GWP).

Filiera biodiesel da coltura dedicata di colza

I dati per la coltivazione del colza sono stati ottenuti da 11 prove di coltivazione di pieno campo su superfici superiori ad un ettaro condotte nel corso di quattro diverse annate agrarie in Toscana, Sardegna, Puglia e Sicilia svolte nell'ambito del progetto Bioenergie – filiera oleaginose [15]. Le tecniche di coltivazione utilizzate per ogni ettaro prevedevano una fertilizzazione compresa tra 27 e 137 unità d'azoto, tra 0 e 115 unità di P_2O_5 e in un solo caso 40 unità di K_2O , il consumo di 90 ± 29 (media \pm deviazione standard) litri di gasolio e al massimo un kg di principi attivi per la difesa della coltura. Le rese così ottenute si sono attestate mediamente sulle $1,9 \pm 0,5$ tonnellate a ettaro di sostanza secca di granella con un contenuto medio nel seme (determinato col metodo Soxhlet) di 455 ± 34 kg di olio per ogni tonnellata di sostanza secca di granella e una biomassa residua totale stimata in $6,6 \pm 2,1$ tonnellate di sostanza secca contenente 510 ± 70 g di azoto totale (metodo Kjeldahl) per tonnellata di residui.

Al fine di stimare se la coltivazione di colza negli ambienti considerati determina un potenziale incremento o diminuzione dello stock di carbonio nel suolo si è redatto il bilancio unico del suolo (arco temporale di un anno) a seguito dell'apporto di residui epigei e ipogei. Si è considerato un suolo dell'Italia centro-meridionale con le seguenti caratteristiche: una dotazione di sostanza organica media ordinaria (1,2%) [16], un coefficiente isoumico del 12% per i residui epigei e del 15% per i residui ipogei [17] e un coefficiente di mineralizzazione medio (2,35%) stimato a partire dai valori riportati per l'Italia centrale da Bonari et al. [18] e per l'Italia meridionale da Sofò et al. [19].

L'olio contenuto nel seme è stato estratto mediante pressa meccanica con una resa di estrazione dell'83% calcolata sulla base del contenuto di olio nel seme di partenza rispetto all'olio contenuto nel pannello (10,1%). Queste rese estrattive sono state ottenute mediante doppia estrazione in un impianto con estrazione a pressione, con una potenza nominale di 18 kW, 900 h/anno di esercizio macchina e una capacità dell'impianto di 160 kg seme/h.

Le farine disoleate sono utilizzabili per mangime animale in virtù del loro contenuto proteico del 38% in alternativa a farine di soia con il 44% di proteine, considerando

ovviamente il diverso valore di sostituzione per unità proteica (Figura 1). I valori di emissioni di GHG e di resa delle fasi successive (raffinazione dell'olio, transesterificazione e trasporto e distribuzione) nonché il fattore di allocazione delle emissioni per il coprodotto glicerina sono stati ottenuti dal database JEC E3 come riportato anche dai risultati del progetto di armonizzazione europea "Biograce" [6]. Nel caso dell'allargamento del sistema si è utilizzato il valore di emissioni di GHG evitate per la produzione di glicerina di sintesi riportato da Van Dam et al. [20].

Filiera biodiesel da coltura dedicata di carinata

La coltivazione di carinata è stata condotta in parallelo negli stessi siti e durante le medesime annate agrarie in cui si sono svolte le 11 prove di coltivazione di colza. La fertilizzazione ha previsto tra 48 e 165 unità d'azoto e tra 0 e 115 unità di P₂O₅. Il consumo di gasolio è stato in media di 84±29 litri di gasolio e anche in questo caso un utilizzo di fitofarmaci mai superiore a 1 kg di principio attivo. Le colture hanno così prodotto 2,1±0,7 tonnellate di sostanza secca di granella e una biomassa residua stimata in 8,5±2,6 tonnellate di sostanza secca contenenti 440±70 g di azoto per tonnellata. L'olio presente nel seme è anche in questo caso piuttosto elevato grazie alle temperature che si possono raggiungere in ambiente mediterraneo, ma è risultato, come previsto, inferiore a quello rilevato per il colza e precisamente 390±36 kg per tonnellata di sostanza secca prodotta.

Per la stima del bilancio umico e per i consumi della fase di estrazione valgono le stesse assunzioni precisate per il colza, tenendo presente che il contenuto in olio del seme determina, a parità di quantità di seme spremuto, una minore quantità di olio ottenuto e una maggiore quantità di pannello residuo.

Le farine possono essere utilizzate, previa formulazione brevettata con additivi esclusivamente naturali inferiori al 5 % in peso, il cui contributo sul GWP è trascurabile, e successiva pellettizzazione, come farine ad azione biofumigante. I consumi energetici imputabili allo stoccaggio, alla formulazione, alla pellettizzazione sono di 73 Wh per kg di prodotto [8]. I pellet biofumiganti possono essere utilizzati alla dose consigliata di 250 g/m² evitando l'applicazione di un trattamento con formulati contenenti metham sodio (Figura 1) in pomodoro in pre-impianto (dose consigliata di 950 l/ha, densità 1135 g/cm³, principio attivo 39,3% p/p). Inoltre, in virtù del contenuto di macroelementi delle farine disoleate di carinata [8] [22], risulta potenzialmente inutile il trattamento di fertilizzazione che viene effettuato al trapianto del pomodoro (ad esempio con concime ternario 15-15-15). Questo implica che i valori di riduzione delle emissioni di GHG ottenuti in questo lavoro sono potenzialmente anche inferiori a quelli reali nel caso si considerassero, con la medesima metodologia descritta, anche le emissioni evitate per la produzione di pari quantità di fertilizzante di sintesi.

Per quanto riguarda le fasi successive valgono le stesse assunzioni previste per la filiera del colza.

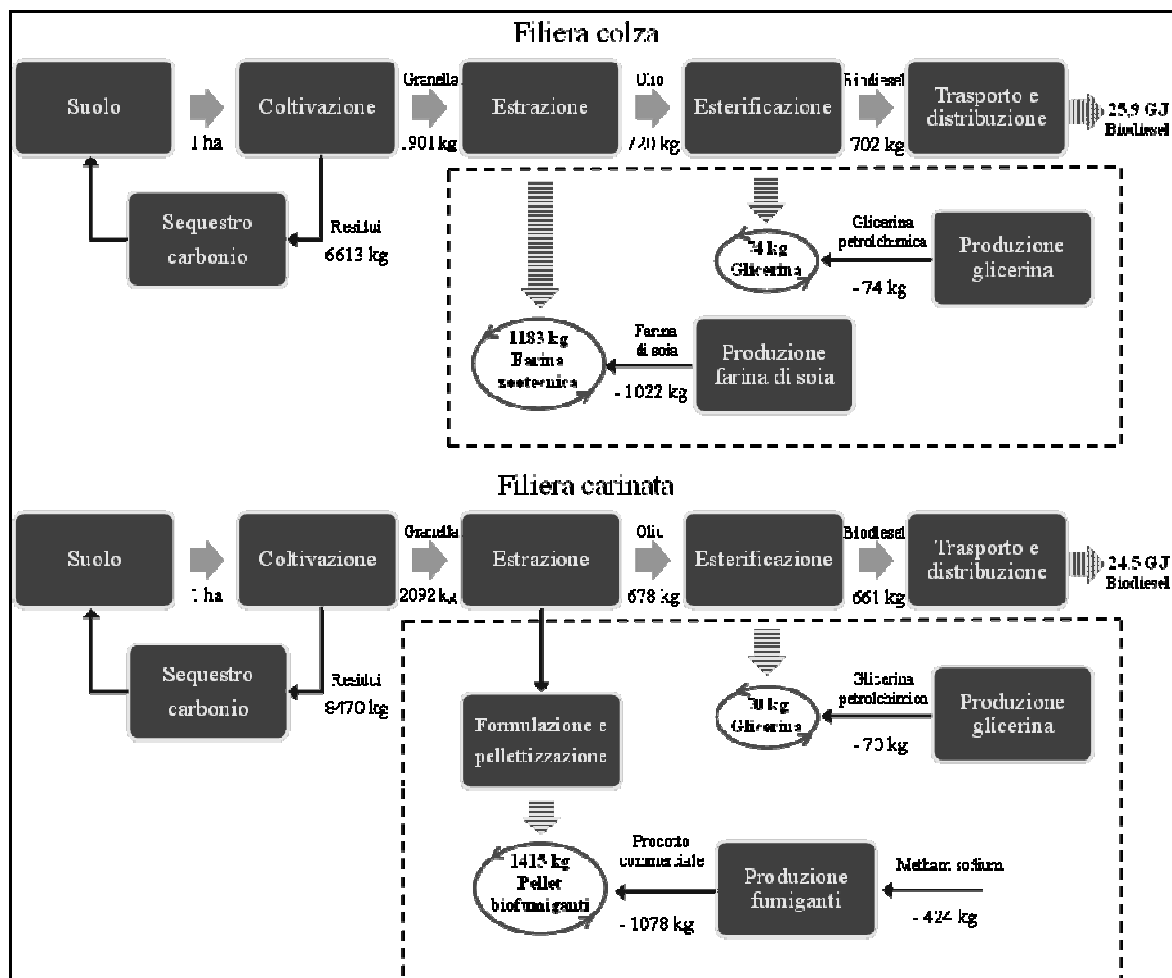


Figura 1 Schema dei confini delle filiere di colza e carinata considerate; sono riportati anche i flussi di massa rapportati a un ettaro di suolo coltivato. Chiusi dalla linea tratteggiata i sottosistemi considerati nel caso dell'allargamento del sistema. Le quantità di granella e residui sono indicate come sostanza secca. La formulazione dei pellet biofumiganti prevede l'utilizzo di additivi naturali con peso inferiore al 5% il cui contributo in termini di impatto sul riscaldamento globale è trascurabile.

Risultati e discussione

Carbonio interrato nel suolo

L'interramento dei residui in seguito alla preparazione del terreno della coltura in avvicendamento consente di reintegrare la sostanza organica che è stata mineralizzata nel caso della carinata (surplus di 35 kg/ha) e di depauperarla leggermente nel caso del colza (deficit di 195 kg/ha). Sebbene le stime siano solo indicative e la variabilità ambientale estremamente elevata, sembrerebbe opportuna in ambiente mediterraneo, nel caso del colza in particolare e comunque per qualsiasi oleaginosa, una concimazione organica ad esempio con compost, o la previsione di inserire piante intercalari da sovescio per reintegrare l'elevata mineralizzazione della sostanza organica in dotazione nel suolo [21].

Impatto estrazione

Stimando il consumo di energia elettrica dell'impianto considerato pari a 90 Wh/kg seme in ingresso e considerando l'impatto dell'elettricità a basso voltaggio di 129,19

gCO₂eq/MJ, l'impatto per l'estrazione meccanica dell'olio risulta per carinata e colza rispettivamente di 3,58 e 3,06 gCO₂eq/MJ di biodiesel.

Tabella 1: Impatti non allocati per singola fase e totali della filiera biodiesel di colza e carinata

Fasi	Impatti filiera colza (g CO ₂ eq/MJ biodiesel)	Impatti filiera carinata (g CO ₂ eq/MJ biodiesel)
Coltivazione	48,9	64,0
Estrazione	3,1	3,6
Raffinazione	1,1	1,1
Esterificazione	17,6	17,6
Trasporto e distribuzione	1,3	1,3
Totale	71,8	87,5

La Tabella 1 riporta gli impatti complessivi, ancora non allocati, delle filiere di colza e carinata a destinazione biodiesel. Per entrambe le colture, le fasi più impattanti sono quelle della trans-esterificazione e della coltivazione; nonostante la scelta di condurre le prove di coltivazione con input ridotti (ad esempio con l'apporto medio di sole 64 e 75 unità d'azoto da fertilizzanti minerali rispettivamente per colza e carinata), quest'ultima rappresenta più dei due terzi dell'impatto dell'intera filiera. Per quanto riguarda la carinata, la fase di coltivazione presenta emissioni di GHG più elevate non tanto per maggiori input agronomici utilizzati, ma soprattutto a causa delle rese in olio inferiori rispetto al colza. Da sottolineare, però, che le colture hanno dimostrato, in particolare il colza, una buona adattabilità all'ambiente di coltivazione che tradizionalmente non è un'area particolarmente vocata per queste brassicacee. Infatti, l'elevato contenuto in olio riesce in parte a compensare le rese inferiori ottenibili, in particolare dal colza, in areali più produttivi. Confrontando i valori di Tabella 1 con le emissioni del carburante fossile di riferimento (diesel = 83,4 g CO₂eq/MJ), per il colza si ottiene una riduzione delle emissioni di GHG grazie all'uso di biocarburanti pari al 14%, valore inferiore rispetto a quello previsto dalla RED per dichiarare il biocarburante sostenibile e perciò finanziabile (35%), mentre nel caso del biodiesel prodotto a partire da carinata si ha addirittura un aumento di emissioni rispetto al diesel fossile (+4%).

Tabella 2: Impatti con allocazione energetica sull'unità funzionale per singola fase e totali della filiera biodiesel di colza e carinata

Fasi	Fattore di allocazione (%)	Impatti filiera colza (g CO ₂ eq/MJ biodiesel)	Impatti filiera carinata (g CO ₂ eq/MJ biodiesel)
Coltivazione	59	28,6	37,5
Estrazione	59	1,8	2,1
Raffinazione	96	1,0	1,0
Esterificazione	96	16,9	16,9
Trasporto e distribuzione	100	1,3	1,3
Totale		49,5	58,7

Applicando la ripartizione delle emissioni comuni ai diversi coprodotti sulla base del loro PCI (procedura adottata dalla Direttiva RED), gli impatti delle due filiere si riducono apprezzabilmente (Tabella 2). In particolare la filiera del biodiesel prodotto da colza soddisfa, con una riduzione del 41%, il criterio fissato fino al 2017 dalla legislazione europea. La filiera della carinata risulta invece penalizzata dal sistema di allocazione

energetico, rigoroso e standardizzato ma che non prende in considerazione il reale utilizzo e la destinazione commerciale dei coprodotti. Infatti, la riduzione di emissioni di GHG rispetto al diesel fossile si ferma al 30%. Nella Tabella 2 sono riportati anche i fattori di allocazione relativi ad ogni fase della filiera, con un flusso che procede dall'uscita del coprodotto verso i processi a monte della filiera (*upstream flow*). Così, le fasi di raffinazione ed esterificazione si avvantaggiano del coprodotto glicerina, mentre quelle di coltivazione ed estrazione sia della glicerina sia della farina di estrazione.

Tabella 3: Impatti in seguito all'allargamento dei confini del sistema della filiera biodiesel di colza e carinata

Fasi	Impatti filiera colza (g CO ₂ eq/MJ biodiesel)	Impatti filiera carinata (g CO ₂ eq/MJ biodiesel)
Coltivazione	48,9	64,0
Estrazione	3,1	3,6
Formulazione e pellettizzazione	-	2,0
Sostituzione farina di soia	-28,4	-
Sostituzione fumigante	-	-117,6
Raffinazione	1,1	1,1
Esterificazione	17,6	17,6
Sostituzione glicerina	-27,4	-27,4
Trasporto e distribuzione	1,3	1,3
Totale	16,0	-55,5

La Tabella 3 riporta, per ogni fase della filiera e in totale, gli impatti in seguito all'elusione dell'allocazione, adottando il procedimento dell'allargamento dei confini del sistema. Con questo metodo si considerano gli effettivi usi dei coprodotti delle due filiere. La farina di colza va a sostituire nella razione per l'alimentazione zootecnica la farina di soia, mentre la farina di carinata è utilizzata come biofumigante, in alternativa a prodotti altamente impattanti e in commercio solo dietro particolari deroghe della normativa, come alcuni fumiganti nematocidi. Per entrambe le filiere si effettua inoltre la sostituzione della glicerina prodotta, di origine organica, con quella di derivazione dalla filiera petrolchimica. In questa fase, pur evitando la stessa quantità di emissioni di GHG, si producono nelle due filiere quantità diverse di biodiesel e glicerina, rispettivamente 701 kg/ha e 74 kg/ha per il colza e 661 kg/ha e 70 kg/ha per la carinata (cfr. Fig.1). In Tabella 3 vengono indicate le emissioni evitate sulla base del metodo della sostituzione, nella riga successiva alla fase in cui si ottiene il coprodotto. Sulla fase di estrazione della filiera carinata sono state imputate anche le emissioni di formulazione e pellettizzazione per l'ottenimento dei prodotti ad azione biofumigante. Il risultato complessivo delle due filiere mostra come nel caso del colza la riduzione delle emissioni dei gas serra sia pari all'83% mentre per quanto riguarda la carinata pari al 171%, consentendo a questa filiera così non solo di ridurre le emissioni di GHG, ma anche potenzialmente di sequestrarle (-55,5 g CO₂eq/MJ).

Conclusioni

Il metodo della sostituzione applicato in questo lavoro viene valutato dalla normativa europea più appropriato ai fini dell'analisi politica rispetto al metodo di più facile applicazione dell'allocazione energetica sempre che, tuttavia, i metodi forniscano risultati comparabili (RED considerando n° 81), tanto che "nelle relazioni sulla riduzione delle emissioni di gas a effetto serra conseguita con l'utilizzo dei biocarburanti, la Commissione

utilizza i valori dichiarati dagli Stati membri e valuta se e come le stime cambierebbero se si tenesse conto dei prodotti secondari utilizzando il metodo della sostituzione” (Direttiva RED art. 23 par. 4). Utilizzando il metodo dell’allocazione energetica, la produzione di biodiesel da carinata nell’Italia centro-meridionale è risultata non sostenibile poiché ha ottenuto una riduzione delle emissioni di GHG rispetto al carburante fossile di riferimento del 30%, mentre utilizzando il metodo della sostituzione, il biodiesel così prodotto consente non solo di azzerare le emissioni prodotte durante la filiera, ma anche di evitare a livello globale l’emissione di quasi 2 kg di CO₂eq per ogni litro di biodiesel prodotto. E questo valorizzando in maniera innovativa solo uno dei coprodotti della filiera. Sembra utile ribadire inoltre che questi risultati sono sottostimati in quanto non considerano le emissioni di GHG evitate dalla mancata produzione di fertilizzanti di sintesi normalmente utilizzati in pre-impianto, in virtù delle circa 130 unità di azoto organico e 21 unità di fosforo organico apportate per ettaro grazie all’utilizzo del pellet in un trattamento biofumigante alle dosi consigliate [22]. La quantificazione di tale ulteriore allargamento del sistema è in via di valutazione.

La sostenibilità del biodiesel prodotto in ambiente mediterraneo da oleaginose può tuttavia essere compromessa da una mancata reintegrazione della sostanza organica mineralizzata mediante l’interramento dei residui, possibilmente coadiuvato dall’apporto di ulteriore sostanza organica al suolo con concimazione organica o sovesci intercalari. Tenendo tuttavia ben presente che, se tale compensazione è possibile interrando i residui delle oleaginose, questo non avviene nelle colture di cereali, con le quali, pertanto, è opportuno che le oleaginose vengano avvicendate.

In conclusione, se a fini energetici il colza risulta più produttivo della carinata per la produzione di biodiesel (rispettivamente 701 e 661 kg di biodiesel per ettaro), ai fini dell’impatto sul GWP utilizzando il metodo della sostituzione è risultato che il colza emette in tutta la filiera 416 kg CO₂eq per ettaro coltivato mentre la carinata, in seguito alla mancata produzione di geodisinfestanti fumiganti, consente di evitare almeno 1358 kg CO₂eq/ha. Questo è vero, ovviamente, fino a quando le farine troveranno il mercato per sostituire effettivamente i fumiganti di sintesi attualmente prodotti.

Ringraziamenti

Il presente lavoro è stato svolto in parte nell’ambito delle attività del progetto “Sistema Integrato di Tecnologie per la valorizzazione dei sottoprodotti della filiera del Biodiesel” (VALSO) finanziato dal MiPAAF (D.M. 17533/7303/10 del 29/04/2010) e coordinato dal CRA-CIN di Bologna. Per la valutazione della fase di coltivazione ci si è avvalsi di risultati ottenuti nell’ambito del Progetto “Energie da biomasse agricole e forestali: miglioramento ed integrazione delle filiere e dei biocarburanti e della fibra per la produzione di energia elettrica e termica” sottoprogetto “Realizzazione di filiere dimostrative per biocarburanti e biomasse lignocellulosiche” finanziato dal MiPAAF e coordinato dal CRA.

Bibliografia

- [1] D’Avino L, Lazzeri L. “La chimica verde”, in: “*Il Manuale del Biologico*” D Caccioni, L Colombo (a cura di), pp. 159-170, Edagricole - Edizioni Agricole de Il Sole 24 ORE, Milano, **2012**.
- [2] Tripathi MK, Mishra AS. *Animal feed Science and Technology*, **2007**, 132, 1-27.
- [3] International Standards Organization. ISO 14041, **2006**, Geneva, Switzerland.

- [4] D'Avino L, Lazzeri L, Dainelli R, Spugnoli P. "Un software per la valutazione di sostenibilità delle filiere agro-energetiche", in: *"Attualità della ricerca nel settore delle energie rinnovabili da biomassa"*, E Foppa Pedretti, C Mengarelli (a cura di), pp. 391-400, CTI, Milano, **2011**.
- [5] Reap J, Roman F, Duncan S, Bras B. *Int. J. Life Cycle Assessment*, **2008**, 13, 374–388.
- [6] BioGrace Project. "Harmonisation of greenhouse gas (GHG) emission calculations of biofuels throughout the European Union". BioGrace GHG calculations version 4 available at <http://www.biograce.net>, consultato il 20/05/2013.
- [7] Riva G, Foppa Pedretti E, Toscano G, Scrosta V, Cerioni R, Ciaschini F, Duca D, Bordoni A, Cecconi F, Tonti T, Galloppa L, Panvini A, Benzi M. Filiere biocombustibili da girasole (PROBIO). Sintesi dei risultati della ricerca condotta nell'ambito del Progetto Interregionale, **2006**. Agenzia Servizi Settore Agroalimentare delle Marche (ASSAM).
- [8] Lazzeri L, D'Avino L, Ugolini L, De Nicola GR, Cinti S, Malaguti L, Bagatta M, Patalano G, Leoni O. "Bio-based products from brassica carinata a. Braun oil and defatted meal by a second generation biorefinery approach" in *"19th European Biomass Conference and Exhibition Proceedings"*, Berlin, Germany, **2011**.
- [9] Reap J, Roman F, Duncan S, Bras B. *Int. J. Life Cycle Assessment*, **2008**, 13, 290–300.
- [10] Gnansounou E, Dauriat A, Villegas J, Panichelli L. *Bioresource Tech.* **2009**, 100, 4919–4930.
- [11] Ekvall, T, Finnveden G. *J. Cleaner Prod.* **2001**, 9, 197–208.
- [12] Wegener Sleeswijk A, Kleijn R, van Zeijts H, Reus JAWA, Meeusen-van Onna MJG, Leneman H, Sengers HHWJM. Application of LCA to agricultural products, **1996**, Centre of Environmental Science Leiden University (CML), Centre of Agriculture and Environment (CLM), Agricultural-Economic Institute (LEI-DLO), Leiden, the Netherlands.
- [13] Spugnoli P, Dainelli R, D'Avino L, Mazzoncini M, Lazzeri L. *Biosystems Eng.* **2012**, 112, 49-55.
- [14] Azapagic A, Clift R. *Int. J. Life Cycle Assessment*, **1999**, 4, 357–369.
- [15] D'Avino L, Lazzeri L, Dainelli R, Zammarchi L, Spugnoli P. "Bilanci energetici ed aspetti ambientali legati alla coltivazione di colture energetiche", in: *"Energie da biomassa agricole e forestali: miglioramento ed integrazione delle filiere dei biocarburanti e della fibra per la produzione di energia elettrica e termica – Bioenergie"*, F D'Andrea (a cura di), pp. 93-100, Edizioni Nuova Cultura, Roma, **2011**.
- [16] APAT (Agenzia per le Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici). "Il suolo – La radice della vita", A Di Fabbio, F Fumanti (a cura di), pp. 118, **2008**.
- [17] Boiffin J, Zagbahi JK, Sebillotte M. *Agronomie*, **1986**, 6, 437 – 446.
- [18] Bonari E, Martorana F, Silvestri N, Bellocchi G. *Riv. di Agron.* **1997**, 2, 417-422.
- [19] Sofo A, Nuzzo V, M.Palese A, Xiloyannis C, Celano G, Zukowskyj P, Dichio B. *Scientia Horticulturae*, **2005**, 107, 17–24.
- [20] van Dam J, Faaij APC, Hilbert J, Petruzzi H, Turkenburg WC. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2009**, 13, 1679–1709.
- [21] D'Avino L, Lazzeri L, Rampin E, Zanetti F, Spugnoli P, Dainelli R, Mosca G, "Oil crop sustainability assessment: three years of *Brassica napus* L. cultivation in North

- East Italy for biodiesel production”, in “*19th European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*”, Berlin, Germany
- [22] De Nicola GR, D'Avino L, Curto G, Malaguti L, Ugolini L, Cinti S, Patalano G, Lazzeri L. *Ind. Crop Prod.* **2013**, 42, 113-118.

**LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI
NELL'AMBITO INDUSTRIALE ED ENERGETICO**

VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI E ANALISI DELLA FILIERA AGRO-ENERGETICA LEGNOSA: ESEMPIO APPLICATIVO DI UNA CENTRALE DI TRASFORMAZIONE ENERGETICA

Stefano Corsi, Gabriele Tononi, Giovanni Ferrazzi

Dipartimento di Economia, Management, Metodi quantitativi, Università degli Studi di Milano
stefano.corsi@unimi.it

Abstract

L'impiego di sottoprodotti agroforestali e industriali per la produzione di energia è oggi un fattore competitivo di grande rilevanza grazie sia alla disponibilità di ingenti quantitativi di prodotti che possono essere in tal senso valorizzati sia alla crescente necessità di fonti energetiche convenienti e facilmente reperibili.

Nella maggior parte dei casi i sottoprodotti sono utilizzati in impianti di dimensioni contenute o come prodotto complementare rispetto a un combustibile tradizionale. Il presente caso di studio riguarda invece una centrale termoelettrica di grandi dimensioni alimentata a biomasse legnose, entrata in esercizio nel corso del 2012. L'impianto si caratterizza per una potenza elettrica pari a 18,5 MW e un fabbisogno annuo di 200 ktpa di legname per una produzione energetica annua pari a circa 140 GWh (504.000 GJ ovvero circa 12.000 TEP anno⁻¹).

L'approvvigionamento deriva nella sua totalità da una filiera agroenergetica corta e da accordi quadro, in conformità del Decreto Ministeriale del 2 marzo 2010, assicurando gli incentivi stabiliti dal suddetto decreto.

Introduzione

I combustibili fossili sono la prima causa dell'inquinamento terrestre ed atmosferico e con essi non è più possibile alimentare l'economia mondiale nel rispetto dell'ambiente [1]. La scelta strategica che si pone necessaria, a ogni livello, per una diversificazione delle fonti energetiche e per garantirne l'approvvigionamento è quella di ricorrere alle fonti di energia rinnovabile. Oltre all'adozione delle energie rinnovabili, onde raggiungere un livello adeguato di sostenibilità ambientale, si deve apportare un sensibile miglioramento dell'efficienza di utilizzo e trasformazione dell'energia [2].

A livello nazionale, la percentuale di energia elettrica consumata e prodotta da fonti energetiche rinnovabili (FER), al termine del 2011 si è attestata al 23,5%.

Della frazione rinnovabile 4.730.000 MWh, pari al 7,2% dell'energia elettrica consumata, è generata dallo sfruttamento delle biomasse solide. A livello regionale, contestualizzando la centrale di trasformazione in oggetto, l'energia ottenuta dalle biomasse solide si attesta ad una percentuale pari a 8,9 % raggiungendo un valore assoluto annuo pari a 1.184.467 MWh [3].

Per biomassa si intende "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani" (DLgs 28/2011). Tra le principali biomasse utilizzate vi sono: il legno, le paglie dei cereali, reflui provenienti dagli allevamenti zootecnici e dagli impianti di depurazione civili, le colture energetiche dedicate legnose, oleaginose e cerealicole [4] In ogni caso, l'energia ottenuta dalla biomassa, attraverso i

diversi processi di produzione che si possono distinguere in termo-chimici e biologici, deriva direttamente dall'energia solare che i vegetali hanno sfruttato, tramite il processo della fotosintesi, per poter organizzare e stoccare il carbonio presente in atmosfera sotto forma di molecola di anidride carbonica [5].

La biomassa è un'importante fonte di energia rinnovabile in quanto i tempi di sfruttamento sono paragonabili a quelli della sua rigenerazione: il suo rinnovamento biologico, infatti, avviene in un arco di tempo assai breve, a differenza di quello dei combustibili fossili, che necessitano di diversi milioni di anni per rigenerarsi [4].

Nello specifico, per biomasse legnose si indicano le biomasse che sono caratterizzate da una forte componente ligno-cellulosiaca. Tali biomasse legnose, vengono definite dal CTI [6] (Comitato Termotecnico Italiano, 2003), in base alla loro origine:

- coltivazioni dedicate, derivanti da colture arboree o erbacee prodotte appositamente per la valorizzazione energetica (es. Short Rotation Forestry – SRF o sorgo);
- interventi selvicolturali, ossia i residui delle operazioni di taglio dei boschi cedui (ramaglie), il legno ricavato dalle attività di manutenzione forestale quali i diradamenti, l'avviamento ad alto fusto, il taglio a raso e la manutenzione degli alvei fluviali;
- interventi di potatura di colture agrarie e del verde ornamentale;
- residui agricoli, prodotti derivati dei cereali, stocchi di mais, scarti di potatura di vigneti, oliveti e frutteti;
- lavorazioni esclusivamente meccaniche del legno vergine esclusi, quindi, tutti gli scarti legnosi chimicamente trattati (es. verniciatura, impregnazione, laccatura, incollatura);
- legno usato.

Nel marzo 2007, l'Unione Europea (UE) ha designato gli obiettivi riguardanti il raggiungimento di 2 target ben definiti:

- incrementare la proporzione delle FER, nel consumo energetico finale di tutti i paesi EU al 20%;
- raggiungere una quota di biocarburanti pari al 10 % [7];
- ridurre i gas ad effetto serra del 20% (o del 30% in caso di accordo internazionale);
- ridurre i consumi energetici del 20% aumentando l'efficienza energetica [8].

Il quadro delle incentivazioni governative, in ottemperanza a quanto concordato in sede Europea, è quello disegnato nelle Leggi Finanziarie a partire dal 2007, nelle quali si determinano gli incentivi alla produzione di energia rinnovabile.

La soluzione di incentivazione alla produzione di energia da fonti rinnovabili relativa all'impianto oggetto di studio è il D. lgs 28/2011, che prevede l'incentivazione di tali tipologie impiantistiche attraverso la creazione dei Certificati Verdi (CV).

I Certificati Verdi sono titoli negoziabili, rilasciati dal GSE in misura proporzionale all'energia prodotta da un impianto qualificato IAFR (Impianto Alimentato da Fonti Rinnovabili), entrato in esercizio entro il 31 dicembre 2012 in numero variabile a seconda del tipo di fonte rinnovabile e di intervento impiantistico realizzato (nuova costruzione, riattivazione, potenziamento e rifacimento). Si applica a tal proposito un moltiplicatore specifico per il tipo di fonte energetica; inoltre tale coefficiente viene incrementato se a monte dell'impianto di valorizzazione energetica insiste una filiera corta.

La normativa di riferimento che regola la gestione della filiera corta, comprendendo tutte le casistiche, i divieti e le modalità di rispetto/tracciabilità e tipologia di biomasse utilizzabili, è il DM 2 marzo 2010.

Il Mipaaf (Ministero Italiano per le Politiche Agricole, Alimentari e Forestali), ha predisposto una procedura tecnica che indica le modalità operative di dettaglio a cui gli operatori della filiera devono conformarsi, in modo da consentire la tracciabilità e

rintracciabilità delle biomasse, ai fini dell'accesso al coefficiente moltiplicativo previsto dall'articolo 1, comma 382-quater della legge n. 296 del 2006.

Il Gse dispone verifiche e controlli sugli impianti in esercizio o in costruzione con le modalità stabilite dall'articolo 18, comma 1, del decreto ministeriale 18 dicembre 2008 e successive modificazioni.

Entro il 31 gennaio dell'anno successivo il Mipaaf, verifica la documentazione relativa agli approvvigionamenti avvalendosi delle procedure di controllo di Agea (Agenzia per le erogazioni in agricoltura), che comunica al Gse l'esito di tale verifica ai fini del controllo della quantità delle biomasse utilizzate dal produttore di energia elettrica nel corso dell'anno solare.

Verificata la filiera il Mipaaf comunica al Gse l'esito a cui consegue l'emissione dei certificati verdi riconosciuti con il coefficiente moltiplicativo $k = 1,8$.

Secondo normativa, le biomasse legnose utili alla valorizzazione energetica in filiera corta sono iscrivibili a 4 tipologie distinte in:

Tipologia I – Colture dedicate e forestali

Tipologia II – Gestione del bosco

Tipologia III – Residui di campo delle aziende agricole

Tipologia IV – Residui della lavorazione dei prodotti agro alimentari, zootecnici e forestali

Tipologia V – Residui della zootecnia

Il caso studio è riferito ad una centrale di conversione energetica realizzata nel nord Italia.

Il posizionamento di tale centrale è frutto di una analisi territoriale specifica, che ha tenuto conto del livello di incentivazione (PSR) per la realizzazione di colture legnose anche con specie legnose dedicate alla produzione di biomassa, e dell'elevato numero di impianti di arboricoltura da legno e piantagioni di pioppicoltura presenti nell'areale dei 70 km. Inoltre nel territorio è stata riscontrata una buona presenza di industrie della lavorazione del legno e della carta (industria pannelliera e cartiera), una discreta quantità di boschi naturali, infine l'area ha un'ottima vocazione territoriale/imprenditoriale per la gestione agronomica delle piantagioni e un patrimonio di esperienza pluriennale e consolidata degli agricoltori in questo genere di coltivazione.

Il presente lavoro si articola in due parti:

1. Analisi tecnico-economica comparativa dei prodotti utilizzati e valorizzati in filiera.

Il sistema strutturato per l'approvvigionamento della centrale si fonda su una diversificazione del prodotto secondo le tipologie presenti nella normativa di riferimento.

Di fatto, la varietà dei combustibili consente di rispondere in modo efficace alle variazioni delle disponibilità e dei prezzi assicurando al contempo la continuità di fornitura, indispensabile per l'efficiente funzionamento dell'impianto.

2. Analisi del sistema di tracciabilità della filiera corta

L'accesso agli incentivi è subordinato alla certificazione della provenienza dei prodotti e dei sottoprodotti legnosi che contribuiscono al funzionamento dell'impianto. La differenziazione precedentemente descritta espone però i gestori dell'impianto al rischio di possibili irregolarità da parte dei fornitori che, in caso di controlli, si potrebbero tradurre nella mancata attribuzione degli incentivi.

A tal scopo è stato strutturato un sistema di gestione della tracciabilità di filiera che, attraverso l'impiego di software dedicati e l'accessibilità ai dati da dispositivi fissi e mobili, consente la condivisione delle informazioni e l'allineamento degli operatori che gestiscono e controllano tutti i passaggi della filiera dal cantiere alla centrale.

Metodologia: Analisi tecnico-economica comparativa delle biomasse di filiera

Per mantenere costante il quantitativo di biomassa utile al funzionamento della centrale, la filiera si basa sulla diversificazione delle tipologie di prodotti e sottoprodotti.

Di fatto, a livello di macro scala, l'approvvigionamento si articola secondo lo schema:

- cippato da colture energetiche dedicate (22,9% ovvero 68,8 ktpa), ricadenti quindi in Tipologia I;
- legname da boschi naturali (0,22 % ovvero 0,66 ktpa), Tipologia II;
- sottoprodotti e scarti della lavorazione del legno (56,9 % ovvero 170,9 ktpa) appartenenti alle Tipologie III e IV derivanti da filiera corta;
- biomassa da accordo quadro (19.97 % ovvero circa 60 ktpa) afferente anch'essa alla tipologia IV.

In particolare, facendo riferimento alla Tipologia I, ovverosia la biomassa derivante dalle colture dedicate, la filiera, allo stato attuale ha a contratto:

- Short Rotation Forestry, turno biennale con densità variabile tra 6.000 e 8.000 (piante/ha), superficie totale di filiera 1.362,58 ha;
- Medium Rotation Forestry, turno quinquennale, densità tra 1.000 e 1.200 (piante/ha), superficie dedicata in filiera 1.318,88 ha;
- Arboricoltura quindicennale, con densità variabile tra 600 e 700 (piante/ha), superficie dedicata in filiera pari a 782,12 ha;
- Arboricoltura ventennale, con densità variabile tra 600 e 700 (piante/ha), superficie dedicata pari a 1.324,3;
- Pioppeto energetico, con densità che si attesta tra 600 e 700 (piante/ha), con superficie di filiera a 155.78 ha;
- Bosco naturale, per una superficie di circa 83,05 ha.

Per ogni tipologia di impianto arboreo, in funzione del sesto d'impianto e del turno di taglio sono previste le rese indicate in Tabella 1.

Tabella 1: Tipologia e rese stimate per la gestione della filiera

Tipologia	Tipologia da Mipaaf	Rese (t/ha)
Biennale	Classe I	50
Quinquennale	Classe I	100
Arboricoltura 15	Classe I	230
Arboricoltura 20	Classe I	300
Bosco Naturale	Classe II	50

La varietà dei combustibili consente di rispondere in modo efficace alle variazioni delle disponibilità (periodi di vegetazione e di riposo) e dei prezzi assicurando al contempo la continuità di fornitura, indispensabile per l'efficiente funzionamento dell'impianto.

Analisi delle produzioni

L'analisi, condotta sulla base dei contratti stipulati dal fornitore, copre un arco temporale di 15 anni a partire dal 2013, primo anno completo di funzionamento dell'impianto, corrispondenti ai tempi indicati nel business plan della centrale. Obiettivo del presente paragrafo è la valutazione del grado di approvvigionamento assicurato dal fornitore alla centrale con un mix di prodotti e sottoprodotti legnosi.

Sulla base delle superfici contrattualizzate sono stati stimati i quantitativi di biomassa ottenibili dal governo dei terreni o dall'acquisizione degli scarti di produzione e da ciò pianificato il flusso di biomassa.

Considerando le attuali forniture, è possibile constatare che nel periodo che va dal 2013 al 2020 la capacità media di approvvigionamento nel periodo supera la soglia delle 200 ktpa. Tale scenario non tiene conto dei rinnovi contrattuali, in presenza dei quali la capacità di fornitura supera le 250 ktpa.

Per rendere più realistico ed efficiente il sistema di verifica è stata fatta un'ulteriore simulazione in cui la parte del legname che non rischia di deteriorarsi viene stoccata per un anno laddove il quantitativo prodotto eccede la soglia.

In casi di eccedenza di biomassa, come già previsto per esempio per il biennio 2018-19, la biomassa eccedente, costituita appunto dai fusti delle quinquennali, dei pioppeti e dell'arboricoltura, può essere stoccata in prossimità delle colture o nel piazzale della centrale e utilizzata nell'annata successiva, mentre il cippato, caratterizzato da un maggiore peggioramento delle caratteristiche chimico fisiche, viene impiegato entro l'anno.

Messi in atto quindi gli aggiustamenti gestionali e le ricontrattualizzazioni precedentemente descritte, il quantitativo di biomassa è sufficiente a saturare il fabbisogno della centrale per gli anni compresi tra il 2013 e il 2021.

Si rilevano invece elementi di attenzione nel periodo compreso tra il 2021 e il 2027, in concomitanza con la diminuzione dell'apporto di biomassa da colture dedicate. Tale fenomeno è determinato dalla conclusione degli impegni al mantenimento degli impianti arborei finanziati dalle misure di imboschimento dei terreni agricoli (Reg. CE 2080, Misura H del PSR). In questo lasso di tempo la capacità media è pari a circa 140 ktpa. In questo contesto diventa strategico il rinnovo dei contratti in essere, ed in particolare di quelli legati ai sottoprodotti, in grado di garantire il raggiungimento della soglia di fornitura.

In conclusione per giungere alla quantità necessaria al funzionamento della centrale 200 kt possiamo distinguere due periodi:

1. dal 2011 al 2020 il quantitativo di biomassa dalla filiera è ampiamente sufficiente e in esubero rispetto alla quantità richiesta;
2. dal 2021 al 2027 la disponibilità di biomassa non risulta, in base alla capacità contrattuale attualmente in essere, sufficiente al raggiungimento della soglia. Tuttavia il solo rinnovo delle forniture di sottoprodotti da piattaforme di trasformazione in scadenza nel prossimo biennio garantirà il raggiungimento degli obiettivi di fornitura.

Al fine di mitigare il rischio legato all'approvvigionamento nel lungo periodo, la ditta responsabile della filiera ha sviluppato un insieme di strategie volte all'incremento della biomassa disponibile. Tali attività possono essere così brevemente riassunte:

- realizzazione di nuovi impianti di arboricoltura, o reimpianto delle aree sgomberate;
- contrattualizzazione di nuove aree boscate naturali;
- chiusura di ulteriori accordi quadro;
- utilizzo di biomasse dedicate alternative.

Costi colturali

Trattandosi di colture arboree a elevata resa, le cure agronomiche, per l'ottenimento di una buona quantità di biomassa, devono essere eseguite a regola d'arte e si prevede, in sequenza temporale:

- lavori preparatori per la messa a dimora delle talee/astoni; si prevede l'aratura e l'erpatura per l'affinamento del suolo,
- concimazione di fondo,
- messa a dimora del postime forestale,
- interventi di irrigazione e di potatura,
- trattamenti annuali insetticidi e antiparassitari,
- discatura annuale tra le fila,
- espianto dell'impianto a fine turno.

In seguito al monitoraggio economico delle operazioni agronomiche e dei cantieri di raccolta, sono stati calcolati i costi di relativi alle operazioni sopraelencate.

In Tabella 2 si riportano i costi unitari riferiti alla preparazione del sito e la messa a dimora dell'impianto arboreo.

Tabella 2: Costi agronomici di preparazione e di impianto delle colture dedicate

Preparazione e impianto		
Lavorazioni	UdM	Costo unitario
Aratura	ha	€ 90,00
Discatura	ha	€ 45,00
Assolcatore messa a dimora	ha	€ 150,00
Acquisto pioppella	n°	€ 2,50
Acquisto astoni	n°	€ 0,50

Le pioppelle, ovvero talee al secondo anno con altezza media di 3-4 m, e diametro medio di 5 cm sono utilizzate per i pioppeti energetici e per gli impianti di arboricoltura. Al contrario gli astoni, talee dal diametro inferiore e di altezza massima pari a 1 m vengono impiegate in impianti cedui come il quinquennale e il biennale.

In Tabella 3, invece, si riportano i costi unitari riferiti alle operazioni annuali di gestione della coltura arborea.

Tabella 3: costi delle operazioni di gestione degli impianti arborei

Gestione		
Lavorazioni	UdM	Costo unitario
Trattamento punteruolo	ha	€ 50,00
Trattamento defogliatori	ha	€ 50,00
Trattamento afidi	ha	€ 50,00
Irrigazione bocchetta	ha	€ 290,00
Irrigazione turbina	ora	€ 45,00
Irrigazione goccia (gestione annua)	ha	€ 200,00
Potatura	n° piante	€ 1,00

In Tabella 4 si riportano i costi delle operazioni necessarie per il ripristino delle aree agricole dedicate alla coltivazione delle diverse tipologie di impianti arborei. Degno di nota il fatto che alcuni sistemi arborei, come per esempio il pioppeto energetico e le *short rotation*, appartenenti alla prima tipologia, vista l'unica destinazione possibile, ovvero la valorizzazione energetica della totalità della pianta, non necessitano di interventi di potatura.

Tabella 4: costi delle operazioni di ripristino dell'area post impianto

Ripristino		
Lavorazioni	UdM	Costo unitario
Ripper	ha	€ 200,00
Espianto biennale	ha	€ 350,00
Espianto quinquennale	ha	€ 350,00
Espianto ventennale	ha	€ 350,00
Espianto pioppeto	ha	€ 350,00

In Tabella 5, invece, si riportano i costi di cantiere di taglio, esbosco e trasporto in funzione delle diverse soluzioni d'impianto arboreo.

Tabella 5: Costi di cantiere forestale e costi di trasporto in funzione della distanza tra il luogo di produzione e di trasformazione

Cantiere forestale		
Lavorazioni	UdM	Costo unitario
Abbattimento quinquennale	ha	€ 12,0
Abbattimento pioppeto	ton	€ 15,00
Cippatura	ton	€ 10,00
Trinciatura biennali	ha	€ 12,00
Trinciatura biennali e carico	ha	€ 15,00
Trinciatura biennali e trasporto entro 10 Km	ha	€ 17,00
Trasporto entro 10 Km	ton	€ 6,00
Trasporto entro 40 Km	ton	€ 8,00
Trasporto entro 70 Km	ton	€ 10,00
Trasporto sopra i 70 Km	ton	€ 15,00
Carico	ton	€ 2,50

Costi di approvvigionamento dei sottoprodotti e scarti della lavorazione del legno

I contratti di approvvigionamento attraverso biomasse di III e IV Tipologia, si basano esclusivamente con contratti stipulati con aziende agricole terze o con ditte di trasformazione del legname.

La fornitura della biomassa viene remunerata, dalla società gestore di filiera, in funzione del prezzo pattuito a livello contrattuale. La società conduttrice di filiera ha il compito di valutare l'operatività in filiera corta delle aziende terze e verificare che i quantitativi di combustibile consegnato mensilmente al piazzale della centrale di trasformazione sia conforme a quanto dichiarato da contratto.

I prezzi della biomassa di tipologia 3 e 4 variano, a seconda dei valori indicati dal contratto che lega fornitore e commerciante, da 22 a 53 €/t.

La variazione del prezzo di fornitura, a livello contrattuale, prevede che la biomassa conferita in centrale sia pagata sulla base di una scala qualitativa inversamente proporzionale dal contenuto idrico del cippato, cui corrisponde un contenuto energetico per unità di peso.

Analisi del sistema di tracciabilità della filiera corta

Per garantire il completo approvvigionamento, in modo da permettere il funzionamento necessitano circa 200.000 tonnellate di biomasse legnosa/anno, ipotizzando un'umidità media di riferimento pari al 47,5% e conseguentemente un P.C.I. di circa 2.000 kcal/kg.

Per garantire il corretto funzionamento dell'intera filiera, per fare interagire i diversi interlocutori, e per controllare i flussi di massa dell'intero sistema, la Società competente e responsabile dell'approvvigionamento in filiera corta ha sviluppato un sistema software dinamico e *in time* che permette contemporaneamente di:

1. Gestire le forniture in funzione delle tipologie di biomassa (I, II, III, IV tipo).
2. Analizzare controllare e gestire il sistema di trasporto della biomassa dai luoghi di produzione alla centrale di trasformazione energetica, eliminando possibili irregolarità
3. Quantificare i flussi di massa consegnata alla centrale
4. Pianificare i cantieri di taglio e verificare il rispetto dei contratti di fornitura con commercianti in modo da garantire i corretti quantitativi di biomassa.

Gestione delle forniture

La gestione delle forniture è differenziata in funzione delle tipologie di biomassa come da DM 2 marzo 2010.

Per il controllo e la tracciabilità della biomassa della prima tipologia, si necessita di contratti contengono le seguenti informazioni relative all'anagrafica:

- dati aziendali, con la localizzazione del centro operativo aziendale;
- data di inizio e di fine contratto;
- tipologie di forniture associate al contratto.

Il sistema prevede per ogni contratto la possibilità di specificare le tipologie di fornitura, assegnando a ciascuna il proprio codice univoco.

Per ciascuna fornitura si specifica:

- tipologia e turno di taglio (biennale, quinquennale, ecc...), da cui il sistema informatico deriva la data del taglio successivo nel caso di cedui o di diradamenti;
- specie arboree in allevamento;
- superficie agricola utile;
- elenco catastale;
- resa attesa: il sistema fornisce in automatico il dato atteso calcolato a partire dal coefficiente base in funzione della tipologia, eventualmente modificabile.

Il vincolo di filiera corta, nella tipologia di riferimento, si identifica come la sede operativa dell'azienda che deve essere sita in un comune il cui territorio ricade a meno di 70 km dal centro di trasformazione.

Per le colture gestite a ceduo (biennali e quinquennali), il sistema di controllo prevede l'apertura del cantiere di taglio, segue la fase di raccolta monitorando *in time* il materiale consegnato alla centrale e chiude le operazioni. Chiuso il cantiere, automaticamente, il software aggiorna la data dell'ultimo intervento (mese, anno) e in automatico, sulla base del turno di taglio, calcola la data dell'intervento successivo in funzione del turno.

Per quanto riguarda i diradamenti delle colture arboree non a ceduo, il sistema prevede un complesso di tagli. E' possibile, infatti, che si verifichino tre casi:

- un solo taglio finale di tutta la biomassa;
- un taglio finale e un diradamento intermedio;
- un taglio finale e due diradamenti intermedi.

Il programma verifica l'inserimento dati e permette di includere mese/anno per le tre scadenze. Inoltre il sistema propone un suggerimento per le rese unitarie sulla base del modello di taglio scelto, aggiorna la provvigione e integra costantemente il flusso della biomassa oltre a prevedere il successivo taglio.

Le forniture definite "Pioppeto Energetico", ossia quegli impianti arborei destinati alla sola valorizzazione energetica, sono sottoposti ad un unico taglio. Il sistema rileva la data di inizio del cantiere di raccolta e la resa attesa, suggerendo il valore di default, e, una volta chiuso il cantiere, elimina la fornitura in quanto cessata a meno di una ripiantumazione e ricontrattualizzazione con la medesima realtà agricola.

La tipologia II, ossia il materiale legnoso proveniente dalla gestione selvicolturale dei boschi naturali, viene gestita in modo identico rispetto al pioppeto energetico. Il sistema chiede la data di taglio e la resa attesa per ettaro, prevedendo eventualmente la possibilità di fare un "aggiungi taglio" e inserendo altre date vista la possibilità di eseguire anche più di un taglio nel periodo di alimentazione della filiera. Anche in questo caso, grazie alla documentazione relativa alla tracciabilità e di controllo filiera, la biomassa consegnata alla centrale viene sommata ai diversi flussi che vanno a comporre integralmente l'approvvigionamento.

La gestione della biomassa appartenente alla III tipologia si differenzia in due sottocategorie:

- Tipologia IIIa: contratto con commerciante
- Tipologia IIIb: contratto con azienda agricola

La tipologia III a prevede che la società gestrice della filiera stipuli il contratto con un commerciante/ditta del settore, il quale a sua volta esegue il taglio diverse aziende in filiera corta. Si tratta di accordi di tipo pluriennale che prevedono la fornitura di un quantitativo annuo (es: 10.000 tonn/anno).

Come nella prima tipologia il contratto di fornitura deve indicare:

- data di inizio e di fine contratto
- i dati aziendali (desunti dall'anagrafica clienti)
- le tipologie di forniture associate al contratto

Alla scelta della tipologia III il sistema propone un'ulteriore maschera che chiede i seguenti dati:

- Fornitore: commerciante o azienda agricola
- Tipologia: (scarto di pioppeto, ecc..)
- Fornitura annua: quantitativo stipulato con il fornitore

Il vincolo di filiera corta si identifica unicamente come la sede operativa dell'azienda agricola (non del commerciante) che deve essere in un comune ricadente nella filiera corta. Poiché questi contratti prevedono l'afflusso di biomassa da numerose aziende agricole non a contratto direttamente con il gestore di filiera, il vincolo non viene esplicitato in questa fase, bensì mediante un sistema di tracciabilità interno della società gestrice.

Di fatto la tracciabilità si realizza con una tripla documentazione: il DDT (Documento Di Trasporto) del commerciante, in cui si evidenzia il comune di partenza, un sistema bollettario di accettazione presso la centrale di trasformazione in cui si fa riferimento al contratto di fornitura e un'autocertificazione della ditta commerciante, in cui vengono esplicitati fogli e mappali in cui vengono eseguiti i cantieri forestali.

Operativamente i commercianti forniscono un impegno per un quantitativo annuo come da contratto. Il sistema fornisce scansione mensile di questo flusso, proponendo come valore di default un valore costante (Es: 12.000 tonnellate totali annue, 1.000 tonnellate al mese)

con la possibilità di modifica di dettaglio in seguito ai quantitativi di legname realmente consegnati e utili per la pianificazione successiva.

Per quanto riguarda la tipologia IIIb, il vincolo di filiera corta è rappresentato esclusivamente dalla posizione della sede operativa dell'azienda.

Anche in questo caso, il sistema informatico riporta le informazioni presentate a livello di contratto. La verifica del rispetto contrattuale avviene in eseguito al termine del processo di raccolta grazie alla pesatura del materiale in ingresso al piazzale della centrale.

Il controllo del flusso della IV Tipologia è analogo a quello di III. I trasformatori forniscono un impegno per un quantitativo annuo. Questo dato viene inserito tra i dati della fornitura. Il sistema propone mensilmente il flusso come da dati di contratto, proponendo come valore di default un valore costante (Es: 12'000 tonnellate totali annue, 1'000 tonnellate al mese) con la possibilità di modifica di dettaglio in seguito alla fase di controllo del materiale effettivamente consegnato.

In ogni cantiere di taglio, con funzione tecnica di direzione lavori e controllo, vi è un operatore della società responsabile dell'approvvigionamento che ha, in duplice coppia, i DDT numerati progressivamente con tutte le informazioni riferite all'anagrafica dell'azienda agricola e alla tipologia di biomassa in cui si sta realizzando il cantiere di raccolta e trasporto della biomassa legnosa. Tutte le informazioni presenti nel contratto e sul documento di trasporto sono abbinate al numero progressivo ed unico del DDT. Quando un veicolo è carico, l'operatore compila in duplice i 2 DDT immettendo semplicemente targa del veicolo, data e ora.

La copia che resta al direttore di cantiere viene consegnata a fine turno nella sede operativa della ditta di filiera, mentre il documento dell'autotrasportatore viene riconsegnato presso la centrale prima dello scarico del materiale. Nei pressi della pesa industriale, posta nel piazzale della centrale, un altro operatore di filiera, con accesso al software della tracciabilità, immette nel database le informazioni riportate sul documento di trasporto, iscrivendo il numero progressivo, il peso netto trasportato, ora e data di arrivo e il contenuto di umidità della biomassa.

In questo modo, i DDT consegnati in formato cartaceo presso la sede operativa e le informazioni compilate a sistema dall'operatore di centrale, vengono messe a sistema e confrontate in modo tale che tutti i DDT, con numero progressivo corrispondono e sia verificata la consegna da parte dei trasportatori. Ad ogni documento viene poi associato un netto consegnato e da questa informazione, integrando man mano i DDT, si ottiene la resa effettiva del cantiere di raccolta.

L'operatore in sede visualizza in continuo i quantitativi di biomassa effettivamente convogliati presso la centrale e, in funzione dei quantitativi, programma l'apertura di eventuali nuovi cantieri di taglio.

Per quanto riguarda la biomassa del III e IV tipo, l'operatore in centrale ha il solo compito di immettere le informazioni presenti sul DDT che gli viene consegnato dal trasportatore. In questo caso la fase di monitoraggio della documentazione durante la raccolta è demandata al fornitore stesso. I DDT numerati vengono anche in questo caso compilati sul database con le informazioni recanti il netto, l'ora e la data e viene man mano aggiornato il flusso di massa.

Gli operatori e controllori di filiera, nel caso dei sottoprodotti, hanno il compito di valutare il rispetto dei quantitativi previsti dai termini contrattuali e valutare che l'anagrafica delle aziende da cui proviene la biomassa soddisfi i requisiti della filiera.

Operativamente quando un mezzo di trasporto giunge al piazzale di scarico della centrale, gli operatori dell'azienda responsabile dell'approvvigionamento provvedono alla

misurazione dell'umidità di un campione di legna. Il dato ottenuto è valido per la determinazione del prezzo di vendita della biomassa.

Di fatto, al diminuire del contenuto idrico corrisponde un incremento del contenuto energetico per unità di peso e, contestualmente, un incremento del prezzo di vendita.

Il software, inoltre, grazie ad un sistema di archiviazione dati dinamico, attraverso un'interfaccia grafica di facile utilizzo, permette di fare Query ed estrapolazioni utili per la verifica e il controllo di tutto il processo di approvvigionamento e dei flussi in ingresso e quindi la verifica *"In time" o storica* dell'approvvigionamento.

La verifica dello storico è di primaria importanza nel caso di controlli da parte dell'ente certificatore di filiere corte.

Oltre a ciò, il confronto incrociato tra le informazioni cartacee e i dati riportati sul data base, permette di valutare l'andamento e il rispetto dell'approvvigionamento in modo sicuro, certo e rapido.

Attraverso il sistema di monitoraggio sono facilmente individuabili le criticità, gli errori e le irregolarità.

Conclusioni

Come ampiamente descritto il progetto presenta una notevole complessità sia sotto il profilo tecnico che soprattutto per gli aspetti economici ed organizzativi. Lo scenario vede una fornitura ampiamente soddisfatta nel breve e medio periodo. Nel lungo periodo il ruolo dei sottoprodotti assume una importanza strategica per il mantenimento della fornitura richiesta.

In merito al sistema di controllo e monitoraggio della filiera, vista la difficoltà di recepimento dati e informazioni, il continuo interagire tra le diverse entità coinvolte e il numero elevato di operatori, il sistema di controllo e tracciabilità è ancora in fase di validazione, correzione e miglioramento.

Le analisi svolte hanno consentito di validare un approccio innovativo alla tracciabilità, realizzato e sperimentato in un contesto operativo di grande complessità. Le informazioni catalogate nel data base, il continuo aggiornamento dei dati in tempo reale stanno permettendo di controllare e gestire al meglio tutta la macchina organizzativa e nel contempo di verificare con assoluta certezza l'origine della biomassa.

Lo strumento, oltre che di controllo, si sta mostrando anche come valida soluzione per l'organizzazione e la gestione dei cantieri di raccolta. Inoltre si ritiene che il sistema sia in grado di garantire un controllo efficace ed una veicolazione delle informazioni in tempo reale tra gli operatori della filiera. Gli sviluppi del sistema di gestione intendono rispondere sempre più efficacemente alle mutevoli condizioni del mercato delle biomasse legnose ed in particolare dei sottoprodotti di campo e da piattaforme di trasformazione, al fine di garantire la tracciabilità del combustibile anche in presenza di più collettori intermedi.

Il progetto appare di grande interesse oltre in termini industriali soprattutto per le ricadute sull'economia locale e sullo sviluppo rurale.

Bibliografia

- [1] G. Girardi, S. Giammartini, A. Calabrò, P. Deiana - Produzione sostenibile di energia elettrica da combustibili fossili: obiettivo zero emission - Position Paper Report RSE/2009/22;
- [2] R. Nuij – 2011 – Direzione generale Energia Efficienza Energetica – European Commission;

- [3] www.approfondimenti.gse.it – Luglio **2013**;
- [4] B. Hellgrill – Elementi di Xiloenergetica – Aiel anno **2006**;
- [5] G. Candolo - CRPABiomasse vegetali: i possibili processi di conversione Energetica Agronomica 4/**2005**;
- [6] Biocombustibili Specifiche e Classificazione – Comitato Termotecnico Italiano – Aprile **2003** CTI – R03/1;
- [7] k. Ericsson, H. Rosenquist – Energy crop production costs in the EU - Biomass and Bioenergy 33 (**2009**) 1577 – 1586;
- [8] <http://www.europarl.europa.eu> Ambiente 17-12-**2008**
- [9] Dubuisson X, Sintzoff I. Energy and CO2 balances in different power generation routes using wood fuel from short rotation coppice. Biomass Bioenerg **1998**;15:379e90;

AGRIPELLET QUALE SOLUZIONE PER IL RIUTILIZZO ENERGETICO DEI SOTTOPRODOTTI AGRICOLI.

Giuseppe Toscano

Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari ed Ambientali – Università Politecnica delle Marche

Abstract

Italy has high amounts of agricultural residual representing an important renewable energy resource. However, their low energy density and high dispersion on the territory determine high cost of recovery. In this condition the introduction of mobile pelletizer machinery in the production chain, allows to obtain a solid biofuels products – the agripellet - with high energy density. The use of small mobile machinery, with costs production ranging between 0.94 and 1.80 c€/MJ, is recommended for the agripellet self consuming in farm. The utilization of high productivity mobile machinery produce agripellet with costs ranging between 0.29 and 0.49 c€/MJ. In that case agripellet represents an alternative to wood chips to supply medium and large district heating plants and industrial or rural boilers.

Introduzione

Le produzioni agricole ed agroindustriali sono normalmente accompagnate dalla presenza di sottoprodotti, alcuni dei quali mostrano interessanti caratteristiche interessanti per l'uso energetico. Si tratta di biomassa residuale vergine classificata, secondo il decreto legislativo del 3 aprile 2006, n.152 "Norme in materia ambientale", come "biomassa combustibile" utilizzabile in impianti di combustione anche previa pirolisi o gassificazione.

In ottica di utilizzo energetico, la natura residuale di queste biomasse le pone non in competizione con le produzioni principali a vantaggio dei bilanci economici, energetici e ambientali. In aggiunta, il residuo agricolo in diversi casi rappresenta un problema di tipo gestionale per l'aziende agricole e agroindustriali, spesso alla ricerca di soluzioni economiche per la sua eliminazione o collocazione sul mercato. Non è raro il ricorso alla combustione in campo di residui agricoli, determinando problematiche di carattere ambientale [1-2], o al loro recupero in vecchi sistemi termici domestici a bassa efficienza energetica, con forte impatto sulla qualità dell'aria negli ambienti chiusi e quindi sulla salute umana [3].

Alcuni studi evidenziano la disponibilità in Italia di grandi quantitativi di sottoprodotti agricoli. Escludendo da questa valutazione tutte le biomasse forestali (legno e residui) ed i residui agro-zootecnici destinati alla produzione di biogas mediante digestione anaerobica, l'ENEA valuta la disponibilità di circa 21.000 kton di biomasse residuali che, in termini energetici, corrispondono a circa 9.000 ktep [4]. Dati nell'ambito del progetto CHRISGAS Project stimano per l'Italia una disponibilità di biomassa agricola residuale di circa 25.000 kton, dei quali circa il 70% presenta condizioni idonee per essere collocata nell'ambito di una filiera energetica [5].

Tuttavia, l'uso energetico della biomassa viene talvolta criticato per una serie di limiti legati alla sua bassa densità energetica, la quale gioca un ruolo negativo nei costi del trasporto e, in generale, negli aspetti logistici della filiera energetica [6]. Da qui l'esigenza di superare tali barriere attraverso tecniche di "densificazione" della biomassa mediante produzione di pellet, brichette o cialde compatte ad elevata massa volumica e densità

energetica. In particolare, il processo di pellettizzazione della biomassa lignocellulosica determina un aumento della massa volumica da valori mediamente compresi tra 40 e 200 kg/m³, a seconda della materia prima, fino a 650-800 kg/m³ [7-8]. Questa variazione comporta incrementi di densità energetica della biomassa superiori anche di 10-15 volte rispetto al prodotto grezzo di partenza. Le caratteristiche del pellet, elevata standardizzazione, forma e dimensioni regolari e contenute, basso contenuto di umidità e compattezza meccanica, lo rendono idoneo al trasporto e alla sua movimentazione, sia con sistemi meccanici che pneumatici, allo stoccaggio in diverse tipologie di impianto e facilmente modulabile nei sistemi di alimentazione degli impianti di combustione. Tutto ciò determina nel complesso impatti positivi sui costi della logistica delle filiere di produzione e utilizzo del prodotto nei sistemi di combustione [7]. Oltre ai benefici di carattere economico e gestionale, la pellettizzazione della biomassa agricola residuale standardizza le caratteristiche dei materiali che, di fatto, si trasformano in un biocombustibile: l'agripellet.

Allo stato attuale il mercato del pellet ad uso energetico in Italia è rappresentato fondamentalmente dal prodotto a base di legno forestale. Un recente progetto europeo, il mixBioPells [9], evidenzia in Italia l'assenza di un mercato dell'agripellet, sebbene vi siano grandi quantitativi di biomassa agricola residuale disponibile.

Considerato il ruolo che la pellettizzazione sembra poter svolgere nello sviluppo e potenziamento di filiere energetiche di alcune biomasse solide residue e vista l'opportunità per le aziende del settore agricolo di poter trarre benefici dalla produzione ed utilizzo di agripellet, sia in un'ottica di autoconsumo che di vendita sul mercato dei prodotti energetici, in questo contributo vengono fornite alcune informazioni di sintesi di carattere tecnico ed economico sulla sua produzione. In particolare, dopo una breve trattazione relativa alle proprietà fisico-chimiche delle biomasse residue di maggiore interesse e al processo di pellettizzazione, vengono esaminati gli elementi che entrano in gioco nei costi di produzione. Quest'ultimo aspetto viene analizzato ipotizzando l'utilizzo di cantieri mobili di pellettizzazione.

La qualità delle biomasse agricole residue

I residui agricoli sono biomasse vergini di origine vegetale, costituiti fondamentalmente da componenti molecolari ligno-cellulosiche molto simili a quelle del legno di piante forestali. Questo aspetto determina caratteristiche comuni tra le due tipologie di biomasse, soprattutto in termini energetici (potere calorifico). Tuttavia, alcune proprietà fisiche e chimiche, di riferimento per valutare la qualità dei biocombustibili solidi, possono presentare nei residui agricoli grandi differenze in confronto con il legno e rappresentare elementi negativi per la qualità del prodotto. Tra i più importanti parametri si considerano il contenuto in ceneri e il contenuto in elementi chimici quali azoto, cloro e zolfo. Le ceneri, che costituiscono la frazione inorganica della biomassa, sono la causa di una serie di problematiche di carattere tecnico, conseguenti all'accumulo di residui di combustione negli impianti di combustione, e di tipo ambientale per la produzione di polveri sottili emesse attraverso i fumi di combustione. La formazione di ceneri negli impianti termici oltre a richiedere sistemi o interventi più complessi per la loro rimozione, che diventano critici in presenza di ceneri a bassa temperatura di fusione, determina anche un onere per lo smaltimento delle stesse.

La presenza nella biomassa di alti contenuti di cloro, zolfo ed azoto, produce effetti negativi di carattere ambientale conseguenti alla formazione di gas inquinanti. L'azoto si

trasforma in vari ossidi gassosi direttamente dannosi per la salute umana e alla base di una serie di reazioni chimiche in atmosfera che formano lo smog fotochimico.

Analogamente cloro e zolfo possono dare origine ad una serie di composti organici ed inorganici inquinanti per l'ambiente e la salute umana. In aggiunta, la loro presenza, in certe condizioni, entra in gioco nella formazione di fenomeni corrosivi a carico delle parti interne degli impianti di combustione e delle componenti di sistemi di scarico dei gas in atmosfera, incrementando i costi di manutenzione e di riparazione dei diversi elementi.

La variabilità delle caratteristiche delle biomasse non permette di stabilire con precisione delle specifiche di prodotto. Ciò è da imputare ai seguenti fattori:

- il tipo di biomassa: i diversi materiali presentano differenze in termini di composizione della frazione organica (emicellulosa, cellulosa, lignina, resine, oli ecc) e della frazione inorganica che costituisce le ceneri. Relativamente a questo ultimo parametro sono evidenti differenze importanti, sia in termini quantitativi che qualitativi, tra le biomasse legnose rispetto alle biomasse erbacee;
- variabilità intra-materiale: nell'ambito della stessa biomassa, in base alla parte della pianta, all'età, all'ambiente di crescita (clima e suolo) le proprietà fisiche e chimiche del materiale possono variare sensibilmente;
- condizioni di approvvigionamento della materia prima: nel corso delle operazioni di raccolta, di carico e scarico della biomassa, possono avvenire contaminazioni con materiali inerti, zolle di terra, sassi e altri elementi. Questo aspetto si riflette sulla variazione delle caratteristiche della biomassa, e in particolare del contenuto in ceneri che tende ad aumentare.

Nonostante la variabilità delle caratteristiche, relativamente ad alcune biomasse residuali, nella tabella 1 vengono riportati i valori medi delle principali caratteristiche fisico-chimiche, confrontate con i valori tipici per il pellet e cippato di legno e per le cortecce.

I valori sono stati ottenuti dall'elaborazione di un database, realizzato dal Laboratorio Biomasse dell'Università Politecnica delle Marche, relativo a campioni di biomasse solide di differente provenienza e analizzati secondo le più recenti norme tecniche EN in materia di caratterizzazione delle biomasse solide (UNI EN 14961-1).

Considerato quanto suddetto, circa la variabilità delle materie prime, i valori indicati in tabella sono orientativi. Il processo di pellettizzazione delle biomasse agricole residuali non modifica tali proprietà. Pertanto, la qualità dell'agripellet rispecchia le caratteristiche delle materie prime utilizzate per la sua produzione. I dati riportati in tabella evidenziano, in alcuni casi, anche elevate differenze tra le proprietà dei residui agricoli e delle biomasse legnose forestali, in particolare con il pellet di legno, normalmente costituito da legno vergine privo di corteccia.

In linea generale, l'agripellet presenta caratteristiche interessanti prospettive per l'utilizzato in caldaie di media e grande potenza, progettate per poter gestire alcune problematiche legate alle caratteristiche dei prodotti di scarsa qualità o, in alternativa, essere utilizzate in caldaie più piccole con bruciatori specifici per agripellet.

Agripellet prodotti con materie prime a minor contenuto in ceneri, esempio con potature di arboree o di vite, assumono caratteristiche molto simili al cippato di legno. Questo aspetto ne prospetta una interessante potenzialità di utilizzo come combustibile alternativo o di soccorso in impianti di teleriscaldamento, utenze rurali o caldaie industriali.

Tabella 1: valori medi e range delle principali proprietà fisico-chimiche di alcune biomasse di interesse nella produzione di agripellet (fonte: Laboratorio Biomasse – Università Politecnica delle Marche).

BIOMASSA	PCI (MJ/kg s.s.)	Ceneri (% s.s.)	Azoto (% s.s.)	Cloro (% s.s.)	Zolfo (% s.s.)	Temp. fusione delle ceneri (°C)
Stocchi girasole	15,8	6 - 10	0,5 - 0,9	0,2-0,3	0,04 - 0,1	1050 - 1100
Stocchi mais	17,0	6 - 8	0,6 - 0,9	0,2-0,3	0,03 - 0,12	1050 - 1100
Paglia	16,1	6 - 10	0,5 - 1,1	0,2 - 1	0,05 - 0,2	1000 - 1150
Pannello di girasole	21,0	4 - 5	0,8 - 0,9	0,02 - 0,05	0,01-0,02	1050 - 1150
Pannello di colza	21,0	4,5 - 6	4,5 - 5	0,12 - 0,15	0,02 - 0,04	1000 - 1100
Paglia brassica	17,2	6 - 7	5 - 5,5	0,04 - 0,06	0,02 - 0,03	950 - 1000
Potatura vite	18,0	3,2 - 4,5	0,3 - 0,8	0,04 - 0,08	0,01 - 0,06	> 1350
Potatura frutteti	18,1	3 - 6	0,5 - 1,0	0,02 - 0,07	0,01 - 0,08	> 1300
Sorgo da fibra	16,5	8 - 8,5	1,1 - 1,4	0,5 - 0,6	0,04 - 0,06	950 - 1050
Sansa esausta	17,7	8 - 11	1,2 - 1,3	0,1 - 0,14	0,05 - 0,06	1100 - 1200
Vinacce	20,3	7 - 9	2,5 - 3	0,02 - 0,04	0,1 - 0,15	1200 - 1250
Pellet di legno	17,2	0,1 - 1,5	0,02 - 1	0,01 - 0,02	0,01 - 0,1	1200 - 1350
Cippato di legno	18,2	1,5 - 3,5	0,1 - 0,5	0,01 - 0,05	0,01 - 0,05	1200 - 1350
Corteccia	18,8	3 - 6	0,3 - 1,1	0,02 - 0,06	0,03 - 0,15	1250 - 1350

Tecnologia di pellettizzazione

La pellettizzazione è un processo meccanico che consiste nella compressione di biomassa lignocellulosica, mediante il passaggio forzato della stessa attraverso fori di diametro e lunghezza opportuni disposti in trafilie metalliche [7]. Tuttavia, nell'ambito della produzione del pellet questa operazione è inserita in una catena di passaggi più o meno complessa in funzione del livello di qualità del prodotto finale. Di seguito vengono descritte le principali fasi operative con alcune osservazioni specifiche relativamente alla produzione di agri-pellet.

Stoccaggio: è la fase successiva alla raccolta della biomassa la quale, considerata la bassa massa volumica, richiede spesso ampi spazi a disposizione. Nel caso degli agro-residui questa fase può essere condotta in campo o in ricoveri più o meno semplificati, durante la quale, a seconda della stagione, la biomassa stagiona e perde umidità. Le corrette condizioni di stoccaggio sono fondamentali per evitare degradazione della componente organica della biomassa da parte di microorganismi e conseguente perdita energetica del prodotto [10].

Essiccazione: nel caso della produzione del pellet di legno, la pellettizzazione viene eseguita su materiale con un contenuto di umidità compreso tra il 12 ed il 14% circa [10]. Per alcune biomasse, quali le potature di vite, recenti esperienze hanno evidenziato la possibilità di pellettizzare il materiale in condizioni di umidità più elevate (fino al 18% circa). Considerato il costo economico, energetico ed ambientale di questa fase, nell'ambito della produzione di agripellet si potrebbe ricorrere alla sola stagionatura in campo per condizionare il prodotto prima della pellettizzazione. La qualità meccanica (durabilità) dell'agripellet può risultare inferiore. Tuttavia, essendo l'agripellet destinato per filiere corte e sottoposto a limitati passaggi operativi rispetto al pellet di legno, questa caratteristica fisica assume un ruolo meno importante.

Raffinazione: questa fase viene eseguita con mulini e raffinatori. La biomassa grezza iniziale viene omogeneizzata e ridotta in granulometrie normalmente comprese tra 3 e 6 mm prima di essere pellettizzata.

Vagliatura: è un'operazione che assicura l'omogeneità e la dimensione della biomassa macinata in ingresso alla pellettizzatrice.

Pellettizzazione: è la fase in cui il materiale macinato viene compattato in piccoli cilindri nella pellettizzatrice. La componente meccanica più importante di questa macchina è la trafila, un disco in acciaio con sviluppo toroidale e pareti spesse attraversate da fori di diametro decrescente dall'interno all'esterno. In genere, la produzione di pellet è standardizzata su diametri di 6 o 8 mm. La trafila può essere di tipo verticale o orizzontale. Nel primo caso i fori attraversano la trafila in direzione radiale ed i rulli ruotano nella parte interna della trafila. Nel caso del sistema orizzontale il disco è più schiacciato ed i fori attraversano il suo spessore. In questo caso i rulli scorrono al di sopra della faccia superiore di un disco piatto forato. Le produttività di queste macchine variano da 30 kg/h per realtà non industriali, fino a superare 3 t/h per i sistemi industriali. La trafila ed i rulli, sono gli elementi che tendono ad usurarsi soprattutto con residui agricoli [6].

Raffreddamento: il pellet in uscita dalla trafila presenta una elevata temperatura ($> 100^{\circ}\text{C}$) come conseguenza degli attriti interni che si generano dal contatto tra la biomassa e le parti interne della trafila. Per migliorare le caratteristiche meccaniche del prodotto, ove possibile si cerca di abbassare rapidamente la sua temperatura attraverso un flusso forzato di aria ambiente prodotto mediante delle ventole [10]. Nel caso della produzione di agripellet questa operazione potrebbe essere eliminata.

Rimozione delle polveri: parte del materiale macinato che entra nella trafila può attraversare la stessa senza subire la pellettizzazione. Ciò causa la presenza di polveri frammiste al pellet, determinandone una riduzione della qualità del prodotto. Normalmente gli impianti industriali dispongono di sistemi che separano il pellet dalla polvere di biomassa residua dalla pellettizzazione.

Insacchettamento e imballaggio: il pellet può essere distribuito in diverse modalità. Le più diffuse sono rappresentate dai sacchi da 15 kg oppure da big-bag di circa 500 kg. Per agevolare alcune operazioni di carico e scarico il prodotto può essere trasportato sfuso in apposite autobotti.

Nell'insieme tutte le fasi sopra descritte comportano elevati costi di produzione, in misura maggiore in caso di limitata produttività annua dell'impianto. Considerato il minor valore di mercato che dovrebbe avere l'agripellet rispetto al pellet di legno, è necessario individuare soluzioni produttive e modalità di lavoro quanto più semplificate possibile ed in grado di contenere i costi economici ed energetici di processo, con particolare attenzione per quelli legati al trasporto delle materie prime.

Una possibile alternativa alla tradizionale produzione di pellet in impianto industriale può essere rappresentata dall'utilizzo di cantieri mobili di pellettizzazione. Lo scopo è di spostare l'impianto di pellettizzazione quanto più vicino possibile alla sede di produzione della biomassa, eliminando la fase di trasporto della materia prima grezza all'impianto industriale di pellettizzazione. Nelle condizioni in cui l'agripellet venga autoconsumato in azienda agricola, si elimina anche la successiva fase di trasporto dell'agripellet dall'impianto all'azienda agricola ottenendo, di fatto, un biocombustibile a "km zero". Questi impianti mobili possono disporre delle componenti meccaniche essenziali - il mulino macinatore, la tramoggia di carico e la pellettizzatrice - e predisposti sia per il collegamento alla p.d.p. della trattrice che direttamente alla rete elettrica. Da tempo sono in

commercio alcuni piccoli impianti di pellettizzazione, però caratterizzate da basse produzioni (< 100 kg/h). Tuttavia, recentemente sono comparsi alcuni modelli, ancora in fase di ottimizzazione [9]. Di seguito si propone un'analisi dei costi di produzione dell'agripellett mediante l'impiego di tali mezzi.

Analisi dei costi

Le differenti tipologie e strutture di filiere di produzione di agripellett e le numerose variabili e soluzioni impiantistiche che entrano in gioco nel processo produttivo, rendono complessa e ampia la trattazione sui costi di produzione. Pertanto, basandosi su dati di letteratura e, soprattutto su recenti riferimenti di mercato, questo paragrafo centra l'attenzione principalmente sui costi di produzione dell'agripellett mediante l'uso del cantiere mobile. In generale, la struttura del costo di produzione dell'agripellett è condizionata dalle tre principali fasi di lavorazione:

- raccolta: si considera il costo di esercizio delle macchine coinvolte in questa fase, la manodopera e l'eventuale valore economico alternativo della materia prima residuale. Per semplificare la valutazione nell'ambito di questa analisi il valore dei residui di campo è considerato nullo. In ogni caso, le aziende devono affrontare dei costi di rimozione o interrimento. Per ciò che concerne il costo della raccolta della biomassa, dati di mercato e di letteratura mostrano un'ampia variabilità conseguente sia alle condizioni operative di lavoro, che alla tipologia di macchina scelta per la raccolta che al tipo di prodotto finale ottenuto (cippato, balla, fasci, ecc.). Come valori indicativi è possibile considerare un costo variabile tra 20 – 30 €/t di s.s. per le paglie e di 27 – 40 €/t di s.s. per i residui di potatura. Nel caso delle potature di olivo è stato calcolato un costo medio di 28 €/t [11]. Per l'Italia è stato valutato un costo medio alla raccolta di 33,22 €/t per i residui agricoli e di 74 €/t per i residui forestali [5]. La scelta del tipo di cantiere e di soluzione operativa condiziona fortemente queste cifre. Nell'ambito del progetto mixBioPells sono state condotte delle prime valutazioni sui costi di raccolta delle potature di vite mediante raccogli-trincia-caricatrice che produce rametti di potature vite, ottimizzati per l'essiccazione a bordo campo. Da prime stime si valuta sia possibile raggiungere un costo di circa 27 €/t riferita al prodotto finale (agripellett di potature di vite);
- trasporto: il costo del trasporto è strettamente connesso alla massa volumica del prodotto, al suo contenuto di umidità e al tipo di mezzo impiegato. Questa voce di costo può essere molto elevata soprattutto quando entrano in gioco diversi mezzi e passaggi operativi. In generale, quanto più è anticipata la fase di pellettizzazione nella filiera tanto più basso sarà il costo per unità di massa prodotta. La soluzione di pellettizzare il residuo direttamente in azienda agricola riduce in misura importante il peso economico di questa operazione. In aggiunta, se il prodotto finito rimane presso l'azienda agricola, come opzione di autoconsumo, la voce del trasporto è da considerare nulla;
- produzione del pellet: per la produzione di agripellett la scelta ricade tra l'uso del cantiere mobile di pellettizzazione oppure il ricorso all'impianto industriale. Quest'ultima soluzione richiede il trasporto della biomassa residuale presso la sede dell'impianto che, pertanto, dovrà essere poco distante e disponibile alla produzione di agripellett.

Quest'ultima soluzione prevede un costo, al netto dei trasporti della materia prima grezza e del prodotto finito, che varia a seconda della tipologia di impianto. Da dati reperiti sul mercato e dalla letteratura [12] si può stimare un costo medio di 80-90 €/t di prodotto finito. La produzione di agripellett in impianto industriale prevede tutti i passaggi

precedentemente descritti, compresa l'essiccazione della materia prima, fase che può incidere sensibilmente sul costo finale. Tale fase viene a mancare nella soluzione del cantiere mobile determinando una forte riduzione dei costi di investimento e di esercizio del sistema [9].

Nella tabella che segue vengono riportate le principali voci di costo relative a impianti mobili a breve disponibili sul mercato.

Tabella 2: parametri tecnico-economici per la valutazione dei costi di produzione utilizzando un cantiere mobile di pellettizzazione.

Voce tecnico - economica	Valore	Osservazioni
Costo della macchina e produttività	75 k€ - 200 kg/h 85 k€ - 500 kg/h 135 k€ - 1000 kg/h	Il costo del cantiere dipende in gran parte dalla sua produttività. In questo momento non ci sono soluzioni standard ed i prezzi sono indicativi. L'impianto considerato permette di produrre agripellett partendo dal prodotto grezzo e stagionato. Il sistema viene alimentato automaticamente mediante tramoggia di carico.
Valore di recupero	Non definibile	Non essendoci dati disponibili si è ritenuto utile considerare nullo il valore di recupero del mezzo.
Vita utile	12 anni	Le macchine sono compatte e robuste e derivano dal settore industriale dove la vita utile può essere superiore.
Consumo gasolio	6,5 – 14,5 kg/h	Per macchine collegabili alla rete elettrica questa voce è sostituita dai consumi elettrici. In realtà, le prime soluzioni che vengono proposte dispongono di entrambi i sistemi di alimentazione energetica.
Utilizzo annuo	300 - 1000 h/anno	Il cantiere può lavorare in più momenti dell'anno e pellettizzare potature raccolte da più macchine raccogliatrici o anche altre materie prime (es. paglia, legno forestale, residui agroindustriale, ecc.). Questa voce pertanto è fortemente legata al contesto operativo e, in realtà organizzate (es. consorzi), può essere più elevata.
Manutenzione e riparazione	Si considera il 15% del valore iniziale.	Il valore è orientativo e dipende dal livello di manutenzione e dalla materia prima lavorata. Alcune biomasse possono usurare maggiormente trafilie e rulli riducendone la vita utile.
Manodopera	15 €/h	Il costo della manodopera può variare in base alla zona e tipo di contratto.

L'analisi dei costi è stata sviluppata considerando un tasso di interesse sul capitale pari al 5% annuo. Nella tabella 3 vengono sintetizzati i costi di produzione del pellet in funzione della produttività dell'impianto, del tempo di utilizzo annuo e del diverso costo iniziale. In particolare, al costo base già indicato in tabella 2, ritenuto il più attendibile, sono stati ipotizzati un costo di impianto alto ed un costo di impianto basso, variando rispettivamente di più e meno 10.000 € lo stesso valore base.

La tabella comprende soluzioni relative ad una serie di scenari produttivi molto diversi, passando da produzioni annue di 60-180 t di agripellett, potenzialmente da considerare in ottica di autoproduzione e autoconsumo in azienda agricola o su un ristretto contesto territoriale, a produzioni annue superiori alle 300 t proponibili per soluzioni di vendita dell'agripellett sul mercato o direttamente presso impianti termici. In termini energetici un pellet costituito da materiale lignocellulosico (es. potature di vite) e con un contenuto in umidità dell'8% presenta un potere calorifico inferiore sul tal quale di circa 16,8-17,0 MJ/kg. Pertanto, un'unità di massa di agripellett è in grado di sostituire circa due unità di massa di cippato di legno al 40-45% in umidità.

Tabella 3: costi di produzione dell'agripellet mediante cantiere mobile di pelletizzazione.

Produttività pellet (kg/h)	Utilizzo impianto (h/anno)	Produzione pellet (t/anno)	Costi (€/t)		
			Costo impianto alto	Costo impianto base	Costo impianto basso
200	300	60	302,7	280,5	258,3
	600	120	208,3	197,2	186,1
	900	180	170,5	163,9	157,2
500	300	150	137,5	128,6	119,7
	600	300	95,2	90,8	86,3
	900	450	78,5	75,7	73,0
1000	300	300	95,9	91,5	87,0
	600	600	63,7	61,5	59,3
	900	900	50,8	49,5	48,2

La produzione annua di 900 t di pellet, ottenuta con il cantiere a maggiore produttività, è in grado di generare una quantità di biocombustibile utile per alimentare una caldaia da 1000 kWt per un periodo ininterrotto di sei mesi di funzionamento. Similmente la produzione annua di 60 t di agripellet, corrispondente al cantiere di limitata produttività nelle condizioni di sottoutilizzo (300 h/anno), alimenta un impianto da circa 60 kW per lo stesso periodo di tempo. Tuttavia, nei due casi estremi considerati è evidente che i costi di produzione cambiano in misura significativa passando dai 302,7 €/t nel caso dell'impianto piccolo, fino ai 48,2 €/t nel caso dell'impianto più produttivo e con un elevato utilizzo annuo del cantiere. Ciò pone prospettive differenti di destinazione finale del prodotto, destinando sul mercato energetico il prodotto a più basso costo e all'autoconsumo il prodotto ottenuto con costi più alti.

Nell'ambito di queste valutazioni non sono compresi i costi della raccolta i quali, determinano una maggiore variazione relativa del costo di produzione nel caso di uso intensivo del cantiere a elevata produttività.

In caso di autoproduzione e autoconsumo tutte le soluzioni produttive considerate nella tabella 3, anche quelle con fascia di costi di acquisto dell'impianto più elevati, portano a produrre un biocombustibile competitivo con i combustibili fossili, considerando sia per il metano che per il gasolio da riscaldamento un costo per unità energetica non inferiore ai 2,3 c€/MJ. Valutando un potere calorifico inferiore dell'agripellet di 16,8 MJ/kg, i costi per unità di energia oscillano tra 0,29 e 1,80 c€/MJ. Miglioramenti importanti nei piccoli cantieri vengono ottenuti riducendo il costo di acquisto dell'impianto. In particolare, in condizione di costi bassi di impianto e di elevata produzione annua il costo per unità di energia del combustibile scende a 0,94 c€/MJ. L'effetto è evidente anche nei cantieri a maggiore produttività, sebbene il risultato in termini assoluti sia sensibilmente inferiore.

Il cantiere mobile a più elevata produttività riesce a produrre l'agripellet a costi competitivi con quello industriale a cui, tuttavia, sarebbero da aggiungere gli oneri di trasporto della materia prima grezza all'impianto e del prodotto finito all'utente.

In termini di costo per energia la soluzione mobile più produttiva prevede valori compresi tra 0,29 e 0,57 c€/t. Queste valutazioni sono sempre da considerare al netto del costo per la raccolta. Nel caso in cui venissero considerati i costi di questa fase l'incremento sarebbe molto variabile a seconda del prodotto e delle condizioni di lavoro. Facendo riferimento ai costi di raccolta citati in precedenza, indicativamente tale operazione non dovrebbe

incidere per più di 0,25 c€/MJ e più probabilmente intorno ai 0,16 c€/MJ (caso delle potature di vite). Considerando un valore medio di costo di raccolta di 0,20 c€/MJ, il costo complessivo dell'agripellet nel caso della produzione elevata è di circa 0,49 c€/MJ. A questo valore andrebbe aggiunto il costo del trasporto. Riferendosi a mezzi di trasporto capaci di movimentare 24 t di agripellet e ipotizzando 400 km di distanza massima (andata e ritorno) percorsa dal mezzo a 1,2 €/km, il costo è di circa 20 €/t pari a 0,12 c€/MJ. Di conseguenza l'intero costo di produzione, compreso di trasporto, ammonterebbe a circa 0,61 c€/MJ. In queste condizioni il costo per unità di energia dell'agripellet è confrontabile con quello del cippato di legno rispetto al quale, tuttavia, è molto più stabile ed occupa molto meno spazio. In tabella 4 si riportano i costi complessivi per unità di massa e per unità energetica, al netto dei costi di raccolta del residuo, in funzione di due distanze di trasporto, 100 e 200 km, dal luogo di produzione.

Tabella 4: costi di produzione e trasporto di agripellet per distanze di 100 e 200 km dal luogo di produzione della biomassa residuale (ai fini dei costi si raddoppia la distanza considerando il viaggio di andata e ritorno del mezzo di trasporto).

Produttività (kg/h)	Utilizzo (h/anno)	Costo totale con trasporto (100 km)		Costo totale con trasporto (200 km)	
		(€/t)	(c€/MJ)	(€/t)	(c€/MJ)
200	300	290,5	1,73	300,5	1,79
	600	207,2	1,23	217,2	1,29
	900	173,9	1,04	183,9	1,09
500	300	138,6	0,83	148,6	0,88
	600	100,8	0,60	110,8	0,66
	900	85,7	0,51	95,7	0,57
1000	300	101,5	0,60	111,5	0,66
	600	71,5	0,43	81,5	0,49
	900	59,5	0,35	69,5	0,41

Conclusioni

La produzione di agripellet si prospetta come una importante alternativa da considerare per la valorizzazione di residui colturali di origine agricola. Questo processo consente di ottenere un biocombustibile ad alta densità energetica (quadrupla rispetto ad un cippato di legno) con caratteristiche idonee per essere apprezzato dal mercato dei biocombustibili da biomassa solida. La forte diffusione delle biomasse agricole residuali sul territorio nazionale comporta, tuttavia, elevati costi energetici ed economici di trasporto della materia prima. Una soluzione per ridurre o eliminare tale potrebbe derivare dall'introduzione di cantieri mobili di pellettizzazione, in grado di produrre agripellet presso le aree di produzione della biomassa.

La scelta della tipologia e dimensioni dell'impianto è legata alla disponibilità di materia prima e allo scopo di utilizzo del biocombustibile. Gli impianti a bassa produttività (circa 200 kg/h) risultano convenienti per l'autoproduzione e l'autoconsumo di agripellet in azienda. Escludendo i costi di raccolta e di trasporto del prodotto, l'agripellet ottenuto da questi sistemi presenta un costo per unità di energia competitivo con i combustibili fossili (0,94 - 1,80 c€/MJ). Gli impianti di maggiore produttività (> 500 kg/h) producono un prodotto con costi molto più bassi che può risultare di interesse e rappresentare un'alternativa al cippato di legno per alimentare caldaie di media e grande dimensione o

dotate di bruciatori per agripellet. Considerando anche gli oneri legati al trasporto dell'agripellet dal luogo di produzione all'impianto termico, ad esempio per una distanza di 400 km, comprensivi del tragitto di ritorno del mezzo di trasporto, il costo per unità di energia è compreso tra 0,41 e 0,88 c€/MJ a seconda della produttività del cantiere mobile utilizzato.

Bibliografia

- [1] Hays, M.D., et al., Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment*, 2005. 39(36): p. 6747-6764.
- [2] Kannan, G.K., M. Gupta, and J. Chandra Kapoor, Estimation of gaseous products and particulate matter emission from garden biomass combustion in a simulation fire test chamber. *Atmospheric Environment*, 2005. 39(3): p. 563-573.
- [3] Chen, L., L. Xing, and L. Han, Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. 13(9): p. 2689-2695.
- [4] ENEA, Censimento potenziale energetico biomasse, metodo di indagine, atlante Biomasse su WEB-GIS. Report RSE/2009/167. 2009.
- [5] Esteban, L.S. and J.E. Carrasco, Biomass resources and costs: Assessment in different EU countries. *Biomass and Bioenergy*, 2011. 35, Supplement 1(0): p. S21-S30.
- [6] Sultana, A., A. Kumar, and D. Harfield, Development of agri-pellet production cost and optimum size. *Bioresource Technology*, 2010. 101(14): p. 5609-5621.
- [7] Kaliyan, N. and R. Vance Morey, Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 2009. 33(3): p. 337-359.
- [8] Adapa, P., L. Tabil, and G. Schoenau, Compaction characteristics of barley, canola, oat and wheat straw. *Biosystems Engineering*, 2009. 104(3): p. 335-344.
- [9] IEE. mixBioPells. 2012; Available from: <http://www.mixbiopells.eu/it>.
- [10] Van Loo, S. and J. Koppejan, *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. 2008, London: Earthscan. 465.
- [11] Spinelli, R. and G. Picchi, Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. *Bioresource Technology*, 2010. 101(2): p. 730-735.
- [12] Thek, G. and I. Obernberger. WOOD PELLET PRODUCTION COSTS UNDER AUSTRIAN FRAMEWORK CONDITIONS in *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*. 2009. Hamburg.

L'UTILIZZO DEI SOTTOPRODOTTI DELLA FILIERA VITI-VINICOLA PER LA PRODUZIONE DI BIOENERGIE: STUDIO DELLA CELLULOSA, EMICELLULOSA E MONOSACCARIDI ESTRAIBILI DAI SARMENTI DI VITE E DALLE VINACCE PER LA PRODUZIONE DI BIOETANOLO DI SECONDA GENERAZIONE

Riccardo Flamini, Massimo Gardiman, Alessandro Zanzotto, Antonio Dalla Vedova, Mirella Giust

Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura-Centro di Ricerca per la Viticoltura (CRA-VIT)
Viale XXVIII aprile, 26 – 31015 Conegliano (TV), riccardo.flamini@entecra.it

Abstract

Italy is among the countries in Europe with the higher production of biomass by-products of the wine industry. In the present study, the cellulose extractable from vine shoots was 36-38% for dry sample. In Italy, a cellulose production of 525,000 t/year can be estimated, from which 360,000 hL of second generation bioethanol can be potentially produced. Grape pomace is the solid by-product from winemaking used for grappa production. After the distillation, oligosaccharides in marcs can be used for bioethanol production. Data of cellulose and hemicellulose extracted from marcs showed potentially 7 L bioethanol/q marc can be produced, leading to a potential bioethanol production in Italy of 120,000-280,000 hL/year. These results highlight the high potential of by-products from the oenological industry for production of second generation bioethanol.

Introduzione

A causa del progressivo aumento di consumo dei carburanti fossili, negli ultimi anni il tema delle energie rinnovabili ha assunto grande interesse e particolare attenzione è stata rivolta verso le energie con un basso impatto ambientale.

In Europa circa il 35% dell'energia primaria è consumato sotto forma di carburanti per autotrazione [1]. Nonostante la pianificazione per ridurre questo utilizzo, si riscontra una crescita della domanda di carburante in particolare da parte dei nuovi membri dell'UE e dei paesi emergenti (es. India, Cina). Inoltre, la Direttiva 2009/28/CE obbliga entro il 2020 alla riduzione del 20% dei consumi di energia e di emissioni di CO₂, e ad aumentare fino al 20% il contributo delle energie rinnovabili. Di conseguenza, molti programmi di ricerca hanno puntato allo sviluppo di carburanti e fonti di energia rinnovabili con minor impatto ambientale. A questo scopo sono stati prodotti biocarburanti di prima e seconda generazione (biodiesel e bioetanolo). Tra i biocarburanti di seconda generazione il bioetanolo da masse lignocellulosiche viene solitamente prodotto da biomasse di residui agricoli separando i componenti fermentabili delle pareti cellulari (cellulosa ed emicellulosa) ed idrolizzandoli in zuccheri semplici. Il processo prevede un pretrattamento della biomassa di tipo chimico (idrolisi basica o acida), fisico (es. steam explosion) o microbiologico, seguito da un'idrolisi e detossificazione dell'estratto, la fermentazione alcolica dei monosaccaridi ed il recupero del bioetanolo per distillazione [2].

In Italia, l'impiego delle biomasse lignocellulosiche è ancora relativamente poco diffuso a causa della complessità e dei costi delle tecnologie necessarie. Le principali materie prime utilizzate per la produzione del bioetanolo sono i sottoprodotti dell'industria enologica, quali vinacce e vino destinato alla distillazione, e la frutta e le verdure ritirati dal mercato.

Come colture dedicate sono state sperimentate, con risultati interessanti anche su ampia scala, la bietola, il sorgo zuccherino, il topinambur.

In Europa la produzione di bioetanolo di seconda generazione attualmente è limitata a due impianti pilota, uno in Spagna, l'altro in Norvegia, con una capacità di circa 5 milioni di litri [3]. La ricerca nel settore è orientata verso un miglioramento delle tecnologie di idrolisi della cellulosa e ad una maggior valorizzazione dei residui del processo come la lignina [2].

Molte aspettative sono riposte nella produzione di bioetanolo di seconda generazione da materiali lignocellulosici, sia in termini di rendimenti economici che energetici, poiché consentirebbe di abbassare al 20÷30% il costo della materia prima. Inoltre, la possibilità d'impiego di residui agricoli, forestali e agroindustriali, unita anche alle alte rese produttive delle colture lignocellulosiche dedicate, consentirebbe di contenere notevolmente l'uso di superfici agricole evitando il rischio di competizioni tra produzioni 'food' ed 'energy crops'[4].

Oltre alla necessità di migliorare le tecnologie biochimiche e termochimiche per la trasformazione delle masse lignocellulosiche, una delle maggiori difficoltà per la produzione e diffusione dei biocarburanti di seconda generazione è la necessità di disporre di materie prime con un vantaggioso rapporto disponibilità/costo.

In tale contesto, l'Italia si pone tra i primi paesi in Europa per il volume delle biomasse da sottoprodotti della filiera vitivinicola, con una produzione nazionale annua di sarmenti di oltre 1.6 milioni di tonnellate, stimando 2.5 t/ha per circa 640.000 ha coltivati a vite da vino (dati ISTAT) [5].

La vinaccia, parte solida residua della vinificazione costituita da bucce, vinaccioli e raspi, è la materia prima utilizzata per la produzione della grappa. Dopo la distillazione, le bucce presentano ancora rilevanti contenuti di cellulosa ed emicellulosa che sono potenzialmente utilizzabili per la produzione di bioetanolo di seconda generazione.

Il lavoro qui presentato nasce da due progetti volti a stimare il potenziale produttivo di bioenergie dai sottoprodotti della filiera vitivinicola, tra cui il bioetanolo di seconda generazione. Nell'ambito del progetto VITENERGY1*, è stata studiata la cellulosa potenzialmente estraibile dai sarmenti di vite. Sono stati valutati tre metodi diversi di estrazione, due mediante idrolisi acida della massa legnosa, uno con l'utilizzo di un estrattore e trattamento acido del campione (metodo Van Soest). L'efficienza dei metodi di idrolisi acida è stata valutata determinando i principali monosaccaridi presenti negli estratti, la cellulosa estratta è stata determinata per pesata.

Nell'ambito del progetto BIOSEGEN**, è stato condotto lo studio della cellulosa e l'emicellulosa estraibili da vinacce residue della distillazione, e dei monosaccaridi che possono essere prodotti per idrolisi acida. Sono stati utilizzati campioni di vinacce vergini diraspate e private dei vinaccioli di un vitigno a bacca bianca, proveniente da una vinificazione con scarsa macerazione delle bucce, e di uno di uve a bacca rossa, provenienti da vinificazione in rosso. I risultati di questi studi vengono qui riportati.

Materiali e metodi

I campioni

Al fine di valutare la cellulosa estraibile dai tralci di vite di varietà diverse, sono stati utilizzati i campioni di tre varietà provenienti dalla collezione di germoplasma viticolo del CRA-VIT (Susegana, TV): Bacò 1 e Seyve Villard 23.512 (due ibridi interspecifici), e

Terzi 100.31 (incrocio intraspecifico). Circa 500 g di tralci essiccati sono stati macinati in pezzi di 1-2 mm di diametro e 100 g di macinato sono stati utilizzati per l'estrazione [6]. Per lo studio della cellulosa ed emicellulosa estraibile dalle vinacce, sono stati utilizzati i campioni di vinacce di un vitigno a bacca bianca (Chardonnay) e di uno a bacca rossa (Cabernet Sauvignon). Circa 200 g di vinacce costituite da sole bucce sono stati asciugati in stufa a 50 °C per 24 h e posti in essiccatore per 1 h. Il campione è stato macinato e la polvere filtrata con un setaccio molecolare con porosità 200 µm [7].

Estrazione della cellulosa dai sarmenti

Metodo 1 [8].

Una quantità di 300 mg di campione macinato è stata addizionata di 3 mL di H₂SO₄ al 72% e la soluzione è stata posta a 30 °C per 60 min. Al fine di stimare il recupero dei monosaccaridi è stata idrolizzata nelle medesime condizioni una soluzione contenente 300 mg di glucosio, 200 mg di arabinosio e 200 mg di xilosio. La provetta è stata raffreddata, sono stati aggiunti 84 mL di H₂O distillata e la soluzione è stata centrifugata. Un volume di 20 mL di soluzione limpida è stato portato a pH 6 mediante aggiunta di CaCO₃ e la soluzione è stata centrifugata [6]. Le analisi HPLC sono state condotte secondo i metodi proposti per i mosti e vini [9].

Metodo 2 [10].

L'estrazione della cellulosa dai tralci di vite è stata eseguita analogamente a quanto riportato per il Metodo 1 operando l'idrolisi con H₂SO₄ al 4.5% a 150 °C per 35 min. [6].

Metodo 3 [11]

Il metodo Van Soest prevede un trattamento del campione con una soluzione acido-detergente (ADS) che solubilizza il contenuto cellulare e le emicellulose formando un residuo contenente cellulosa, lignina, cutina e silice denominato ADF (fibra acido detergente). Il residuo viene successivamente trattato con una soluzione fortemente acida (H₂SO₄ 72%) che solubilizza la cellulosa lasciando nell'estratto lignina, cutina e silice (residuo denominato ADL). Dalla differenza di peso ADF-ADL è ricavata la cellulosa estratta dal campione.

Estrazione della cellulosa dalla vinaccia

E' stato utilizzato il metodo precedente opportunamente modificato [11,7]. Un grammo di vinaccia ed 1 g di celite 545 sono posti in un crogiolo ed il campione è sgrassato mediante trattamento con 20 mL di cloroformio. Il solvente è rimosso sotto vuoto, il crogiolo è posto in estrattore Fibertech ed il campione è trattato con 25 mL di acetone al fine di rimuovere lipidi e pigmenti, il solvente è poi rimosso sotto vuoto. L'estrazione della cellulosa è stata eseguita mediante trattamento del campione con soluzione ADS come riportato per l'estrazione della cellulosa dai sarmenti.

Estrazione dell'emicellulosa dalla vinaccia

E' stato utilizzato il metodo NDF (Neutral Detergent Fibre) per la determinazione delle fibre insolubili che stima il contenuto di emicellulosa, cellulosa e lignina presenti nel campione. Il metodo originale (Goering e Van Soest) è stato modificato introducendo un trattamento con enzima amilasi [12,13]. In questo caso si opera su 0.5 g di campione addizionati di 1 g di Celite. Per la sgrassatura del campione si procede come per la cellulosa mediante trattamento con cloroformio ed acetone operando con un estrattore

Fibertech. Sono addizionati 0,5 g di Na_2SO_3 , 50 mL di soluzione neutral detergent (NDS) e, dopo 5 min, il campione è trattato per due volte con 2 mL di enzima amilasi portando la soluzione all'ebollizione per 30 min. Il crogiolo è posto in stufa a 105 °C per 5 h, successivamente in muffola a 525 °C per altre 5 h, infine è pesato. Dalla pesata è ricavato il parametro NDF comprendente emicellulosa, cellulosa, lignina, cutina, silice, oltre ad alcune proteine della parete cellulare. Dalla differenza NDF-ADF è ricavata l'emicellulosa estratta dal campione.

Determinazione dei monosaccaridi idrolizzati dalle vinacce

Il metodo sfrutta l'intensa azione di estrazione dell'acido solforico [8]. La vinaccia essiccata e macinata è stata sottoposta ad idrolisi acida per scindere la cellulosa e l'emicellulosa in monosaccaridi. Una quantità di 400 mg di campione è stata trattata con 10 mL di una soluzione di H_2SO_4 al 4,5% a 150 °C per 35 min. La soluzione è stata filtrata e raccolta per l'analisi HPLC. Al fine di stimare il recupero dei monosaccaridi, è stata idrolizzata nelle medesime condizioni una soluzione standard contenente glucosio, arabinosio e di xilosio, mannosio e galattosio.

Risultati e discussione

Studio dell'estrazione della cellulosa dai sarmenti di vite

I metodi di idrolisi acida dei tralci hanno evidenziato lo xilosio come monosaccaride più abbondante presente negli estratti, seguito dal glucosio e, in quantità più modeste, l'arabinosio. E' stato riscontrato che il Metodo 1 induce una elevata decomposizione dei monosaccaridi (mediamente del 75%), mentre con il Metodo 2 si ottiene un recupero medio del 91%. La correzione del dato analitico potrebbe influenzare i valori delle concentrazioni calcolate negli estratti, che nel caso del Metodo 1 risultano più elevate. Il metodo 3 (Van Soest) fornisce il contenuto di cellulosa dei tralci ma non fornisce informazioni riguardanti le quantità dei singoli monosaccaridi negli estratti. In Tabella 1 sono riportati i dati medi dei contenuti di zuccheri totali nei tralci delle tre varietà determinati con i Metodi 1 e 2. Dall'analisi di 18 campioni, i dati di coefficiente variazione percentuale (Cv%) per i singoli monosaccaridi sono risultati compresi tra 1-22%. In Tabella 2 è riportato il contenuto totale di cellulosa determinato con il metodo Van Soest (9 ripetizioni). I diversi metodi, confrontati sommando le quantità di zuccheri determinati mediante analisi HPLC, hanno evidenziato una buona concordanza tra i Metodi 1 e 3, mentre il Metodo 2 ha dato dati quantitativi più bassi probabilmente a causa di una minore estrazione della cellulosa ottenuta operando in condizioni acide più blande. Si evidenzia pertanto un minore effetto della temperatura nel processo di estrazione.

L'idrolisi con il Metodo 1 ha permesso la più elevata estrazione di cellulosa con una buona riproducibilità, ma ha anche indotto una maggiore degradazione dei monosaccaridi. Questo metodo è comunque apparso complessivamente il più idoneo per stimare la cellulosa estraibile dai tralci di vite, che è risultata compresa tra 36-38% riferiti alla sostanza secca (s.s.) [14]. Il Metodo 3 si è rivelato notevolmente più laborioso dal punto di vista sperimentale.

Tabella 1 Contenuti medi di zuccheri estratti dai tralci (g/kg) con i metodi di idrolisi acida delle tre varietà studiate.

	Glucosio	Xilosio	Arabinosio	Zuccheri tot.
g/kg				
Metodo 1 (H ₂ SO ₄ 72%, 30 °C, 60 min)				
Bacò 1	134	286	34	454
Terzi 100.31	121	278	38	437
SV 23512	117	294	25	436
Metodo 2 (H ₂ SO ₄ 4.5%, 150 °C, 35 min)				
Bacò 1	81	137	13	231
Terzi 100.31	81	110	15	206
SV 23512	72	145	13	229

Tabella 2 Quantità media di cellulosa (g/kg biomassa legnosa) estratta dai tralci delle varietà studiate.

Metodo 3	Cellulosa	Cv%
	g/kg	
Bacò 1	363.3	1.7
Terzi 100.31	360.0	1.7
SV 23512	382.6	0.9

Studio dell'estrazione di cellulosa ed emicellulosa nelle vinacce

In generale, i contenuti complessivi di cellulosa e di emicellulosa estratti dalle bucce delle vinacce esauste sono risultati di circa il 35% riferiti alla sostanza secca (Figura 1). Non sono state riscontrate differenze rilevanti tra le due diverse varietà, anche se nel campione Chardonnay è stata riscontrata una quantità di cellulosa leggermente maggiore rispetto al Cabernet Sauvignon. La riproducibilità delle estrazioni è risultata buona, con un coefficiente di variazione percentuale (Cv%) su 9 ripetizioni compreso tra 2.5% e 3.9%.

Le analisi HPLC degli idrolizzati dei campioni di vinaccia di Chardonnay hanno evidenziato contenuti più elevati di mannosio/galattosio/xilosio (che coelivano nel cromatogramma), seguito da arabinosio e glucosio, mentre nel campione di Cabernet è risultato più elevato il contenuto di glucosio, seguito da mannosio/galattosio/xilosio ed arabinosio (Figura 2).

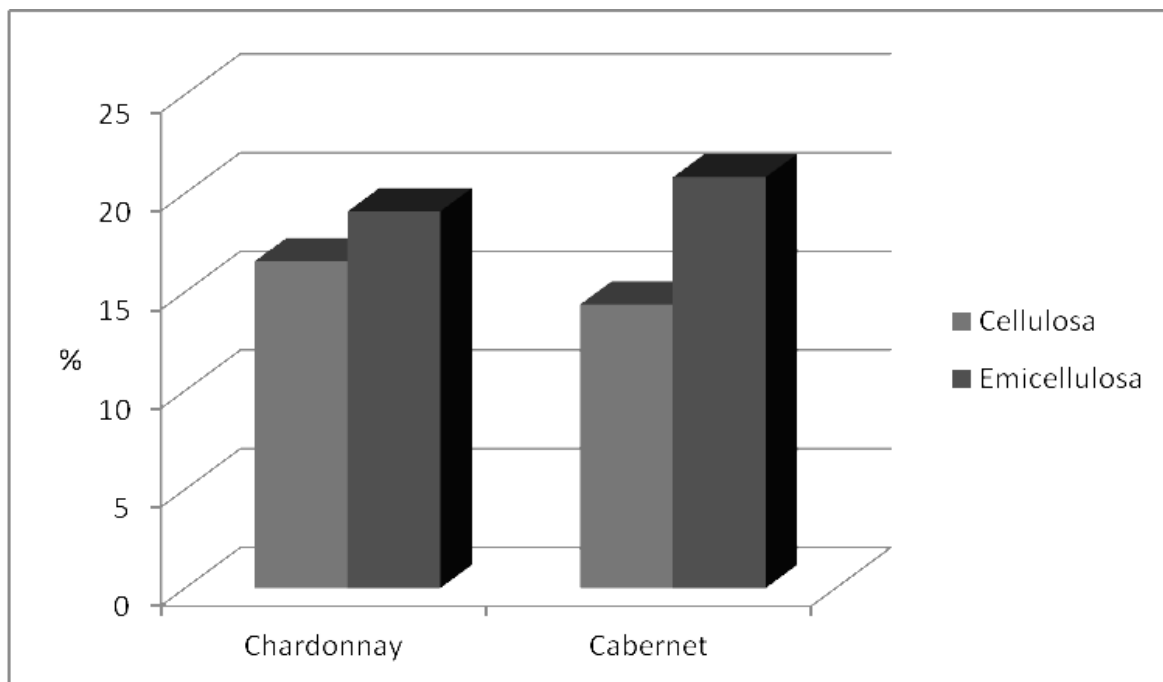


Figura 1 Percentuali medie dei contenuti di cellulosa e di emicellulosa riferite alla sostanza secca determinati nelle vinacce di Chardonnay e Cabernet Sauvignon.

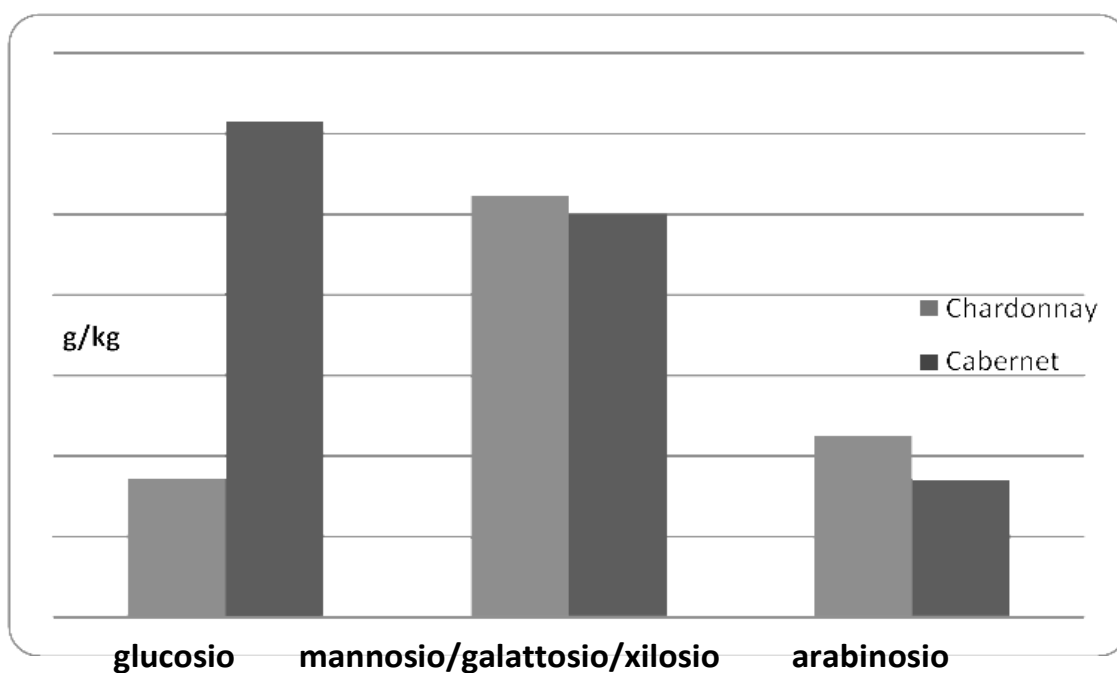


Figura 2 Monosaccaridi determinati negli idrolizzati dei campioni di vinacce di Chardonnay e Cabernet Sauvignon.

Conclusioni

Il primo studio ha fornito una chiara indicazione sul potenziale di cellulosa e la natura dei monosaccaridi estraibili dai tralci di vite per la produzione di bioetanolo di seconda generazione. Le tre diverse varietà non hanno mostrato sostanziali differenze e contenuti di polisaccaridi simili.

Dai dati ottenuti sull'estrazione della cellulosa dai tralci di vite, una produzione nazionale annua di sarmenti di oltre 1.6 milioni di tonnellate porterebbe ad un potenziale produttivo annuo di cellulosa di 525.000 t. Se questa fosse tutta convertibile in monosaccaridi completamente fermentescibili, in Italia potrebbero essere potenzialmente prodotti 360.000 hL/anno di bioetanolo di seconda generazione. Questo lavoro si inserisce nel più ampio progetto VITENERGY1, finalizzato all'individuazione di varietà e metodi più idonei alla produzione di bioetanolo, olio e cellulosa da impianti di vite di ibridi produttori.

Sulla base dei dati ottenuti nello studio di cellulosa ed emicellulosa estraibili dalle vinacce, la quantità teorica di bioetanolo prodotto da un quintale di vinaccia esausta sarebbe di 7 L/q circa, mentre quella prodotta per idrolisi (ipotizzando tutti i monosaccaridi estratti completamente fermentescibili) di 4 L/q. Stimando una produzione nazionale di vinacce di 3-4 milioni q/anno [15], questi dati indicherebbero un potenziale produttivo di bioetanolo di seconda generazione di 120.000-280.000 hL/anno, che andrebbero a sommarsi a quelli prodotti dai sarmenti. Nell'ambito della produzione di biocarburanti, a questi si aggiunge la produzione di olio di vinaccioli (utilizzabile anche per la produzione di biodiesel), oltre al bioetanolo di prima generazione prodotto dalla distillazione delle vinacce (sottoprodotto di vinificazione).

Inoltre le vinacce, in particolare residue dalle vinificazioni in bianco, sono spesso caratterizzate da elevati contenuti di metaboliti secondari che, con le opportune tecniche di estrazione, possono essere recuperati. In particolare i polifenoli e le sostanze antiossidanti delle bucce sono i principali composti correlati ai benefici salutistici del consumo dell'uva e del vino, ed hanno un considerevole valore commerciale.

Questi primi risultati mettono in evidenza l'elevato potenziale dei sottoprodotti della filiera vitivinicola per la produzione del bioetanolo di seconda generazione.

Bibliografia

- [1] Zanelli A. Bioetanolo come carburante. *La Chimica e l'Industria* **2009**, 8, 90-95
- [2] Bartocci P, Cavalaglio G, Goretti M. Biocarburanti di seconda generazione. *Ambiente Territorio - Cultura dell'Ambiente e Scienza del Territorio* **2007**, 2: 16-23
- [3] Ilarioni L. Energie rinnovabili: bioetanolo di seconda generazione, primo impianto italiano a Tortona. *The Bioenergy International Italia* **2009**, 2: 9
- [4] Scarpini A. Rapporto 2008. I traguardi della bioenergia in Italia elementi chiave per gli obiettivi al 2020. ITABIA (Italian Biomass Association) **2008**, Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
- [5] ISTAT.IT <http://agri.istat.it> Tavola C26-Superficie (ettari) e produzione (quintali): uva da tavola, uva da vino, vino. Rome e Italy: Istituto Nazionale di Statistica. (consultato il 15.05.2013)
- [6] Mileto A. Studio dei metodi per l'estrazione della cellulosa dai sarmenti di vite per la produzione di bioetanolo di seconda generazione. Tesi di Laurea Università degli Studi di Padova (**2010**)
- [7] Bertorelle A. Studio della cellulosa, emicellulosa e monosaccaridi estraibili dalle vinacce per la produzione di bioetanolo di seconda generazione. Tesi di Laurea Università degli Studi di Padova (**2013**)
- [8] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure Version **2006**

- [9] Testa S. Metodica per il dosaggio contemporaneo mediante HPLC di acidi organici, glucosio, glicerina ed etanolo. *L'Enotecnico* **1991**, 10, 81-87
- [10] Larsson S, Palmqvist E, Hahn-Hagerdal B, Tengborg C, Stenberg K, Zacchi G, Olof Nilvebrant N. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzyme and Microbial Technology* **1999**, 24, 151-159
- [11] AOAC Official Method 973.18, **2008**. Fiber, Acid Detergent, and Lignin, H₂SO₄ in Animal Feed
- [12] Goering HK, Van Soest PJ. Forage analyses. Agriculture Handbook No.379 **1970**. Agricultural Research Service U.S. Department of Agriculture
- [13] AOAC Method **2002.04** Determination of Amylase treated Neutral Detergent Fibre in Feeds
- [14] AOAC 930.15, **1990**. Total dry Matter drying of feeds at 135°C for 2 hr
- [15] Castelli S. Biomasse ed Energia. Produzione, gestione e processi di trasformazione, **2011**, Maggioli Ed. 400 p.

*Progetto VITENERGY1, Finanziatore MiPAAF, durata 2010-2013.

**Progetto BIOSEGEN, Finanziatore MiPAAF, durata 2010-2013.

VALORIZZAZIONE DEI RESIDUI COLTURALI E DEL PANNELLO DI BRASSICACEAE MEDIANTE TRASFORMAZIONE INDUSTRIALE IN MOLECOLE BIOATTIVE

Laura Bardi, Fulvia Rosso, Francesca Zoppellari

C.R.A.-RPS Centro di ricerca per lo Studio delle Relazioni Pianta/Suolo, Gruppo di ricerca di Torino - e-mail laura.bardi@entecra.it

Abstract

Residues from crops and processing for biodiesel production of *Brassica carinata* and rapeseed were analyzed for their content of brassinosteroids, phytohormones known for their stimulating activity on plant growth. Brassinosteroids were characterized and quantified in the extracts by both HPLC analysis and bioactivity test, and a very high content was found in these residues. An extraction method was optimized and a coadjuvant was added to improve bioavailability; then extracts were tested in annual crops (lettuce and bean) in plant growth chamber. A significant increase of biomass yield was reached with both foliar and root treatments. Then these extract can be proposed for the formulation of a natural phytostimulating commercial product, that can improve the addition value of a biodiesel biorefinery.

Introduzione

Nell'ambito del sottoprogetto "Valorizzazione Industriale", il ruolo dell'U.O. CRA-RPS è consistito nella valorizzazione dei residui colturali e dei pannelli di *Brassicaceae* tramite estrazione di molecole bioattive come fitostimolanti: i brassinosteroidi. Gli obiettivi specifici previsti nel progetto consistono nell'ottimizzazione della tecnica di estrazione e nella valutazione delle rese ottenibili dalle varie matrici, nella formulazione di un prodotto da utilizzare come fitostimolante e nella valutazione della sua attività su colture erbacee annuali.

I brassinosteroidi sono steroidi vegetali con funzione ormonale e sono quindi, all'interno delle piante, dei regolatori della crescita e dello sviluppo. Vennero riscontrati per la prima volta nel 1979 nel polline di *Brassica napus* e ad oggi si contano più di 70 composti con medesime caratteristiche funzionali ascrivibili al gruppo dei brassinosteroidi [1].

Tali composti sono chimicamente formati da 25, 26 e 27 atomi di carbonio e sono costituiti da una catena laterale e da una parte ciclica costituita da due anelli e un gruppo steroideo (Figura 1). In tali parti della molecola risiedono le maggiori diversità strutturali tra i diversi brassinosteroidi e di conseguenza a tali differenze corrispondono diversità di carattere funzionale [1].

L'azione dei brassinosteroidi endogeni, all'interno della pianta, è riconducibile principalmente ad una funzione regolatoria della crescita e dello sviluppo, mentre a livello molecolare sono responsabili di cambiamenti nell'espressione genica, nel metabolismo proteico e nel trasporto di membrana [2].

A livello esogeno, vengono impiegati sia a livello sperimentale che come prodotti commerciali al fine di migliorare le produzioni agricole in termini di resa: ne è stato difatti evidenziato l'effetto positivo sull'allungamento del fusto, sulla divisione cellulare, sulla differenziazione dei tessuti vascolari, sull'aumento dell'espansione fogliare, sulla germinazione dei semi e sulla tolleranza a stress biotici e abiotici [1, 2, 3, 4]. Tali

esperimenti sono stati condotti su un'ampia gamma di varietà di piante di interesse agronomico, quali: cereali, legumi, patate, tabacco, mais, cotone [1, 5].

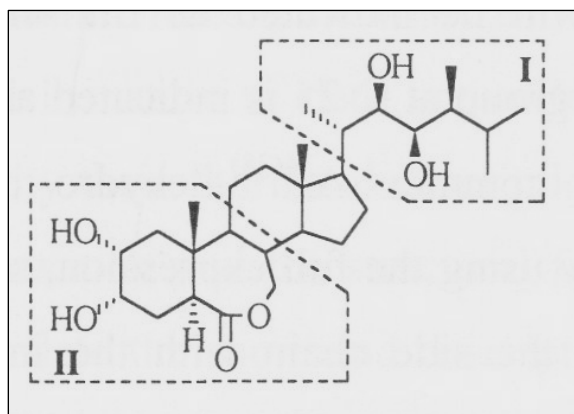


Figura 1. Struttura chimica del Brassinolide da polline di *Brassica Napus*.

I brassinosteroidi sono largamente diffusi nel regno vegetale; sono stati riscontrati in tutte le gimnosperme, nelle monocotiledoni, dicotiledoni e nelle alghe. Sono presenti nei tessuti vegetali in quantità variabili da 10 ng a 100 µg per chilogrammo di materiale vegetale, e sono biologicamente attivi a bassissime concentrazioni [1].

Le concentrazioni variano in funzione della specie vegetale, dell'età della pianta e dei tessuti e sono maggiori nei tessuti giovani e con funzione riproduttiva rispetto a quelli vegetativi. I quantitativi maggiori sono stati riscontrati nel polline, nei semi e anche nelle galle prodotte dalle punture di insetti, mentre le concentrazioni sono ridotte nei fusti, nei rami e nelle foglie delle piante [1].

Gli obiettivi del presente lavoro sono stati la caratterizzazione del contenuto in brassinosteroidi dei residui di coltivazione e di lavorazione di *Brassica carinata* e colza nella filiera di produzione di biodiesel, la messa a punto di un sistema di estrazione efficiente e rapido, la formulazione e la valutazione di un preparato commercializzabile come fitostimolante di origine esclusivamente naturale.

Metodologia di lavoro

L'attività, nella prima fase del progetto, è stata focalizzata sulla messa a punto del processo di estrazione dei brassinosteroidi dai semi, dalla paglia e dai pannelli di estrazione di *Brassicaceae* destinate alla produzione di biodiesel: *Brassica carinata* e colza. Successivamente sono state allestite prove sperimentali su colture annuali per testare l'efficienza fitostimolante degli estratti sulla produzione di biomassa.

Inizialmente è stato effettuato uno studio bibliografico sui brassinosteroidi, in particolare sulle caratteristiche biochimiche, sui principali metodi di estrazione, purificazione e identificazione e sui metodi per determinare l'attività biologica dei brassinosteroidi come sostanze promotrici della crescita vegetale [1, 2]. Il protocollo di riferimento, tra le varie metodologie di estrazione esistenti [6, 7], è quello descritto da Gamoh *et al.* [8, 9, 10]. Tale procedura analitica prevede:

- omogeneizzazione del campione mediante macinatura,
- doppia estrazione della frazione lipidica con metanolo e etilacetato per 2 settimane,
- partizione tra acqua/etilacetato, metanolo/esano e etilacetato/ sodio idrogeno carbonato,
- purificazione dell'estratto finale mediante cromatografia su colonna con gel di silice.

L'estratto purificato è stato sia testato per verificarne l'attività biologica, sia analizzato in HPLC per l'identificazione, dove possibile, e la quantificazione dei brassinosteroidi presenti.

Il test di attività biologica degli estratti di *Brassica carinata* e colza è stato effettuato col metodo del Wheat Leaf-unrolling Test [11]. Il metodo prevede di testare l'estratto vegetale su foglioline recise di *Triticum aestivum* cresciuto in assenza di luce per 6 giorni. Le foglioline vengono incubate per 24 ore a 30°C con una certa quantità di estratto disciolto in 1ml di soluzione salina e successivamente se ne determina lo srotolamento mediante un calibro.

L'analisi in HPLC è stata eseguita sui campioni di estratti derivatizzati con acido dansilammino(fenil) boronico, reagente fluorogenico specifico per i brassinosteroidi. Tale procedura consente la determinazione di brassinolidi presenti in tracce mediante l'utilizzo dell'HPLC con detector fluorimetrico. L'analisi cromatografica è stata eseguita alle seguenti condizioni: colonna Supelcosil C18, temperatura colonna 45°C, fase mobile aceto nitrile:acqua (80:20), flusso 1.0 mL/min, lunghezza d'onda di eccitazione: 345 nm, lunghezza d'onda di emissione: 515 nm.

Successivamente è stata messa a punto una procedura di estrazione semplificata e abbreviata, confrontando poi i risultati con quelli ottenuti applicando il metodo precedente desunto dalla bibliografia. L'efficienza di estrazione è stata testata sia mediante analisi in HPLC che con Wheat Leaf-unrolling Test.

Sono state quindi effettuate diverse estrazioni, su elevati quantitativi di materiale vegetale, al fine di ottenere un quantitativo di brassinosteroidi sufficiente per la formulazione di un composto da testare come fitostimolante su colture orticole. Le prove sono state effettuate su due essenze vegetali annuali scelte per poter verificare sia la produzione in biomassa verde sia la produzione in seme delle piante: il fagiolo cannellino nano e la lattuga quattro stagioni rossa. Le prove sono state condotte in fitocelle con regolazione del fotoperiodo (16 ore di luce e 8 ore di buio) e della temperatura (25°C di giorno e 18 °C di notte). Le piante sono state seminate in vasi delle dimensioni di 12X60 cm, in numero di 5 piante per ogni vaso; per ogni essenza vegetale, sono state allestite sette tesi: un bianco, 3 tesi con trattamento fogliare a diverse concentrazioni di estratto attivo e 3 tesi trattate a livello radicale con diverse concentrazioni di estratto, per un totale di 14 vasi.

I trattamenti sono stati effettuati con diverse concentrazioni di olio estratto da pannelli di brassica: 0, 25, 50 e 100 µL per litro di acqua (corrispondenti a 8.8, 17.6 e 35.2 µg di brassinosteroidi). A tali soluzioni è stato aggiunto un coadiuvante per aumentare la biodisponibilità dei brassinosteroidi.

Le applicazioni sono state effettuate con due modalità: per via fogliare, spruzzando la superficie fogliare fino a inizio sgocciolamento delle foglie e per via radicale, e mediante iniezioni a livello radicale (10 ml per pianta). Le piante sono state sottoposte ai trattamenti all'emissione delle prime lamine fogliari, dopo 7 giorni e dopo 12 giorni.

Il substrato utilizzato aveva un contenuto in carbonio organico del 30%, acidi umici e fulvici del 7%, rapporto C/N inferiore a 40. La fertilizzazione è stata effettuata apportando N, P, e K pari a 40 kg/ha N, 50 kg/ha P₂O₅ e 120 kg/ha di K. L'apporto di macronutrienti è stato effettuato in due momenti per il fagiolo; all'espansione delle prime due foglie con una forma ammoniacale di azoto, e all'inizio della formazione dei primordi fiorali con una forma nitrica di azoto. I dati della produzione di lattuga sono stati analizzati statisticamente mediante analisi della varianza.

Risultati

L'analisi cromatografica ha evidenziato la presenza di sette picchi riferibili a composti della classe dei brassinosteroidi (Tabella 1). Due di tali composti sono stati identificati e quantificati mediante l'utilizzo di standard esistenti in commercio: l' 22(S), 23(S)-homobrassinolide e l'epibrassinolide (Figura 2). Gli altri cinque picchi, non identificati ma sicuramente appartenenti alla classe dei brassinosteroidi vista la specificità della derivatizzazione, sono stati quantificati sulla base della retta di taratura dell'epibrassinolide.

Tabella 1. Tempi di ritenzione dei picchi riscontrati all'analisi cromatografica.

Brassinosteroidi	Tempo di ritenzione (min)
PICCO 1	4.1
PICCO2	5.0
PICCO 3	5.8
Homobrassinolide	6.3
PICCO 5	7.4
Epibrassinolide	7.8
PICCO7	10.4

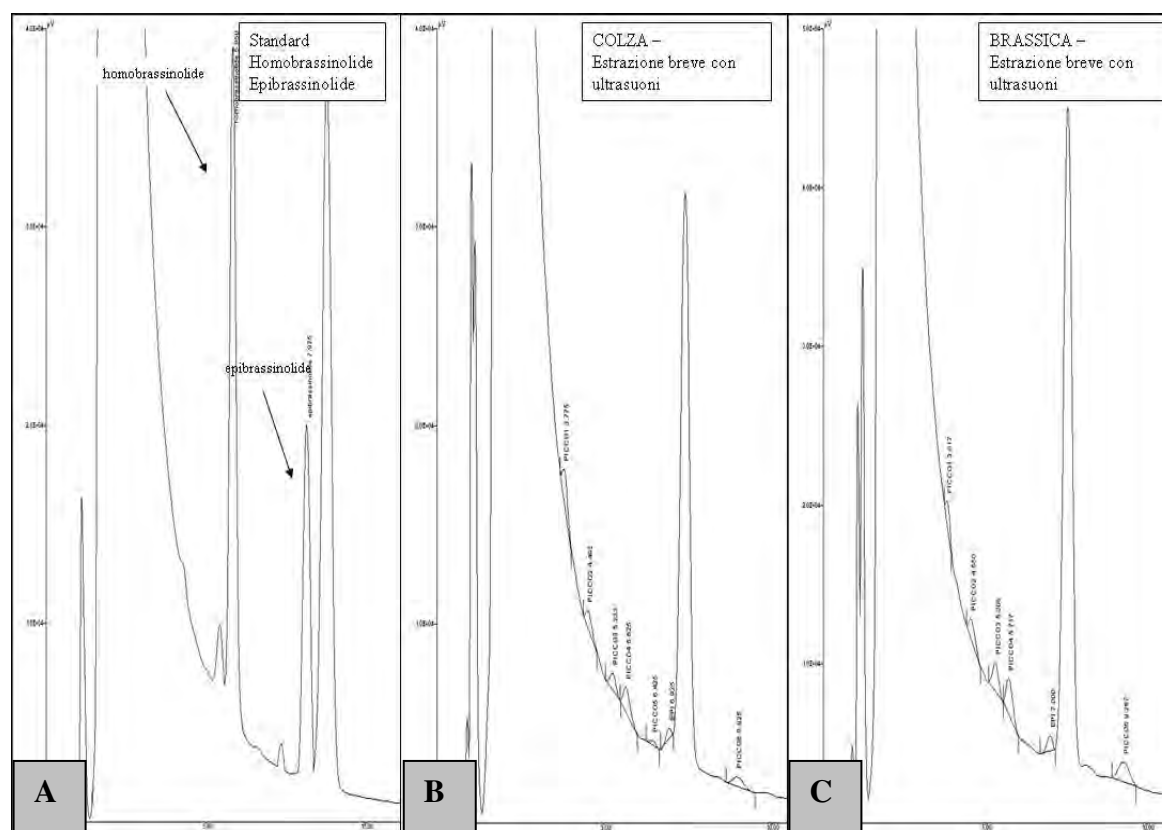


Figura 2. (A) Analisi cromatografica di una miscela degli standard (22(S), 23(S)-homobrassinolide e epibrassinolide). (B) Cromatogramma di un estratto di pannelli di Colza. (C) Cromatogramma di un estratto di pannelli di Brassica carinata.

L'analisi dei diversi residui (semi, paglia e pannelli delle due specie vegetali) (Figura 3) ha evidenziato un maggior contenuto in brassinosteroidi totali nei semi di *Brassica carinata*,

in accordo con quanto riportato in bibliografia [1]. Si è osservato che i residui colturali e i pannelli contengono ancora elevati quantitativi di tali sostanze, anche maggiori rispetto a quelli attesi. Infatti il confronto del contenuto in brassinosteroidi dei semi e dei pannelli di *Brassica carinata* indica che più della metà dei brassinosteroidi presenti nei semi restano nel pannello dopo l'estrazione dell'olio.

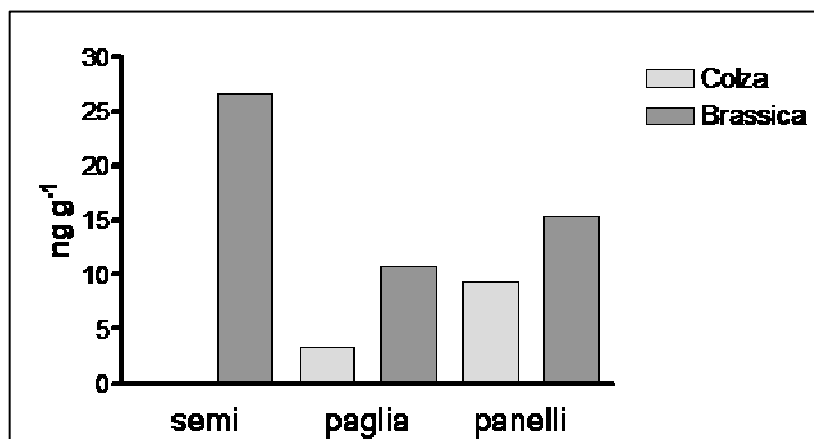


Figura 3. Concentrazioni totali di brassinosteroidi presenti nei semi, nella paglia e nei pannelli di *Brassica carinata* e colza.

Gli estratti vegetali sono stati quindi analizzati con il Wheat Leaf-unrolling Test per verificarne l'attività biologica, utilizzando una soluzione standard di epibrassinolide a concentrazione nota come riferimento. In figura 4 viene mostrato l'*unrolling* o srotolamento delle foglioline di grano sottoposte a diverse concentrazioni di estratti di *Brassica carinata* e colza e incubate in 1 mL di soluzione salina al buio. Si è evidenziato un andamento di attività crescente fino ad una determinata concentrazione (diversa per i due estratti), seguita da una decrescita.

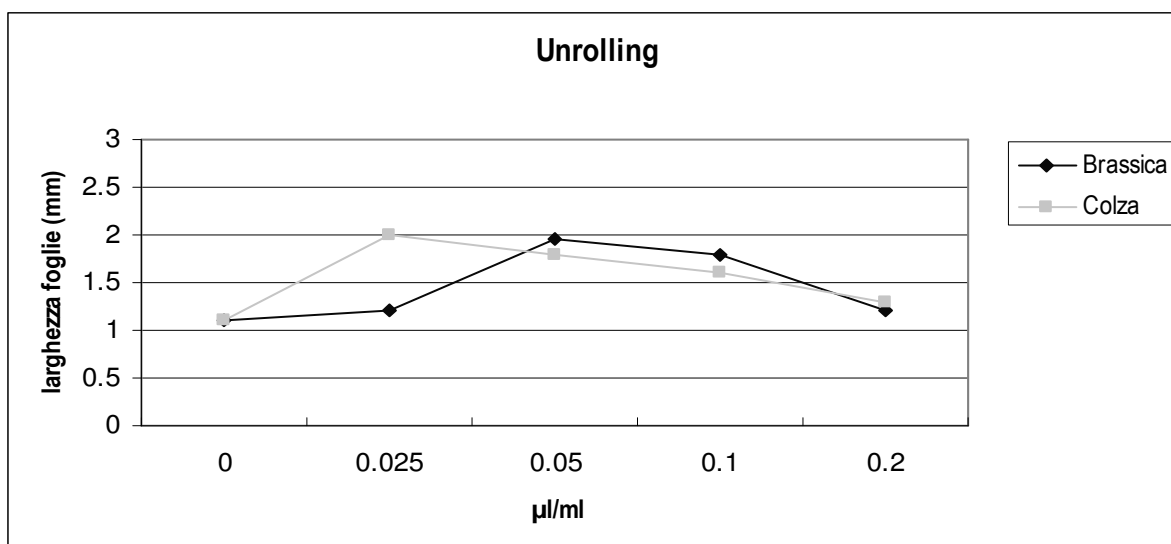


Figura 4. Unrolling, o srotolamento, misurato in mm, delle foglioline di grano sottoposte a diverse concentrazioni di estratto di *Brassica carinata* e colza.

Per spiegare tali andamenti si può ipotizzare la presenza negli estratti di altre sostanze la cui concentrazione crescente potrebbe esercitare un'azione inibente.

La messa a punto di una tecnica di estrazione rapida ed efficiente è stata effettuata utilizzando i pannelli di *Brassica carinata* e di Colza; in Figura 5 vengono riportati i risultati ottenuti con colza.

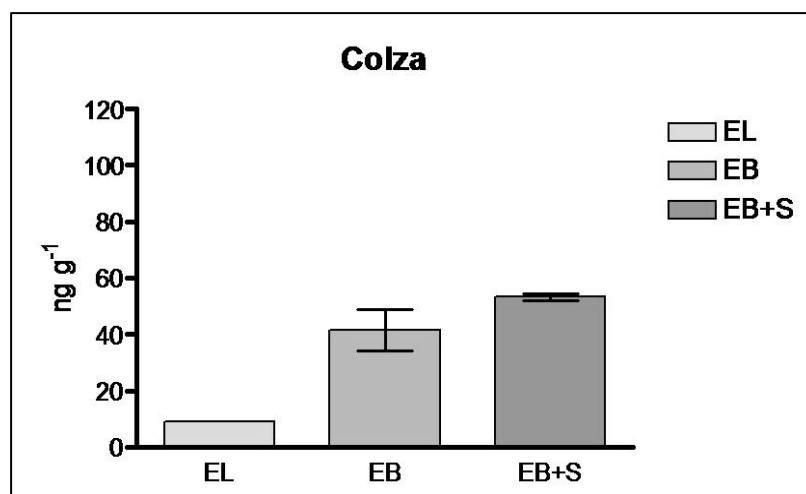


Figura 5. Concentrazioni di brassinosteroidi totali estratti da pannelli di colza con diverse tecniche di estrazione (analisi HPLC); EL tecnica di riferimento; EB tecnica abbreviata; EB+S tecnica abbreviata e migliorata.

È stato ottenuto un significativo aumento dell'efficienza e della resa di estrazione rispetto alla tecnica di riferimento da bibliografia, con una riduzione da 2 settimane a 2 giorni dei tempi di lavorazione. È stato anche rilevato un maggior contenuto di brassinosteroidi di *Brassica carinata* rispetto alla colza.

L'analisi dell'attività biologica degli estratti col metodo del Wheat Leaf-unrolling Test (Figure 6 e 7) ha dato risultati comparabili con quelli ottenuti mediante analisi cromatografica ed ha anche confermato il differente contenuto in brassinosteroidi di *Brassica carinata* e colza. Tuttavia rispetto all'analisi quantitativa in HPLC, il test di attività biologica sembra sovrastimare la concentrazione in brassinosteroidi; tale risultato potrebbe essere dovuto alla presenza negli estratti di altre sostanze, come ad esempio altri ormoni, che stimolano la crescita vegetale. Infatti la metodologia estrattiva non è specifica per i brassinosteroidi, e il Leaf-unrolling Test fornisce un'indicazione dell'attività biologica complessiva dell'estratto, mentre l'analisi cromatografica previa derivatizzazione è specifica per i brassinosteroidi.

Per la messa a punto di un formulato commerciale fitostimolante è stata effettuata un'estrazione massiva dai pannelli di *Brassica carinata*. Da un chilogrammo di materiale vegetale è stato possibile ottenere 2,5 g di estratto. Tale estratto è stato analizzato in HPLC, ed il contenuto in brassinosteroidi è risultato pari a 141 µg per g di olio estratto.

L'estratto è stato utilizzato nelle prove in fitocella (Figure 8, 9, 10), come precedentemente descritto. A circa un mese dalla semina le piante di fagiolo mostravano uno stadio di avanzamento maggiore nella tesi del trattamento fogliare con la soluzione a maggior concentrazione di estratto attivo (100 µl/l) rispetto al bianco: in questa tesi le piante si trovavano in stadio di fioritura, mentre quelle del controllo presentavano i primi abbozzi dei primordi fiorali e le altre tesi erano in fase di pre-fioritura. Successivamente si è dovuta abbandonare la prova su fagiolo a causa di un attacco di fitopatogeni.

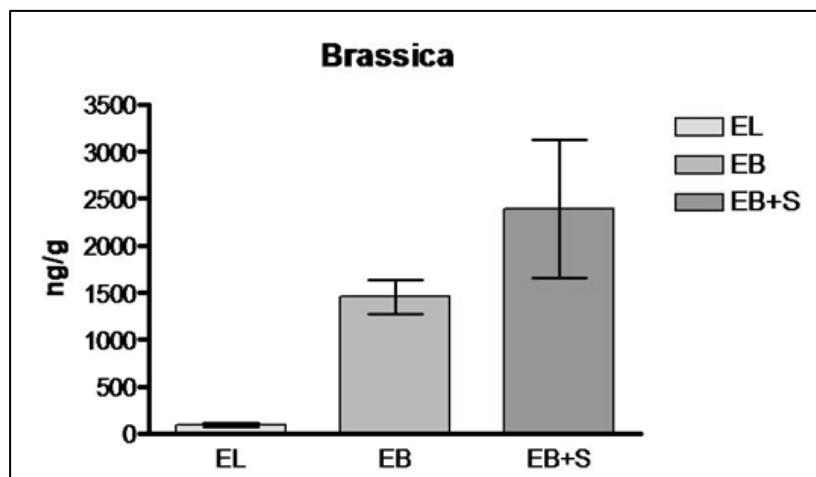


Figura 6. Concentrazioni di brassinosteroidi totali estratti da pannelli di *Brassica carinata* con diverse tecniche di estrazione (analisi LUT); EL tecnica di riferimento; EB tecnica abbreviata; EB+S tecnica abbreviata e migliorata.

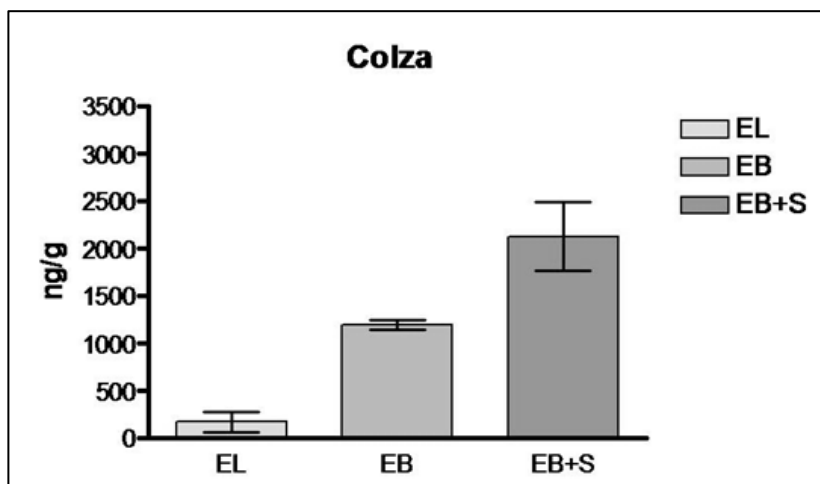


Figura 7. Concentrazioni di brassinosteroidi totali estratti da pannelli di colza con diverse tecniche di estrazione (analisi LUT); EL tecnica di riferimento; EB tecnica abbreviata; EB+S tecnica abbreviata e migliorata.



Figura 8. Prove sul fagiolo in fitocella



Figura 9. Trattamento fogliare del fagiolo lattuga.



Figura 10. Trattamento radicale della lattuga.

Il trattamento a livello radicale in lattuga evidenziava uno sviluppo fogliare maggiore; il peso fresco della parte epigea delle piante presentava valori significativamente più alti nei trattamenti a 50 e a 100 $\mu\text{L/L}$ (T50, T100) se confrontati con il bianco (T0) (Figura 11). Il numero di foglie (Figura 12) mostrava un andamento analogo al peso fresco, con un maggior numero nelle tesi T50 e T100. Il peso secco della frazione epigea (Figura 13) risultava essere significativamente maggiore nelle T50 e T100, mentre il contenuto idrico (Figura 14) non mostrava differenze significative tra le tesi.

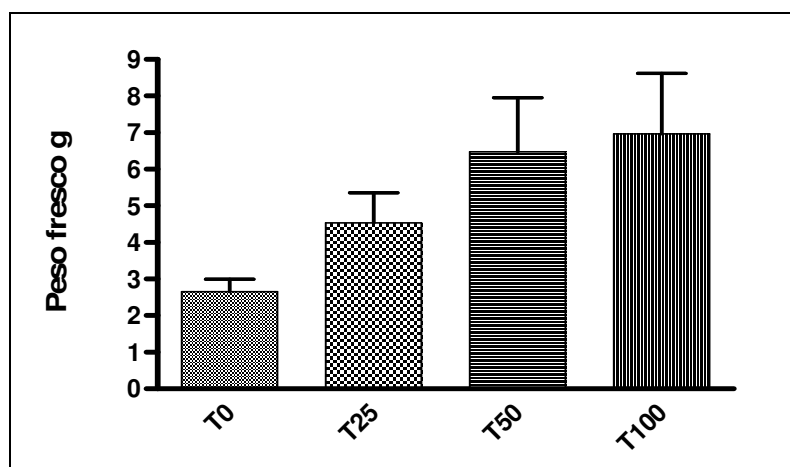


Figura 11. Peso fresco delle piante di lattuga trattate a livello radicale con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

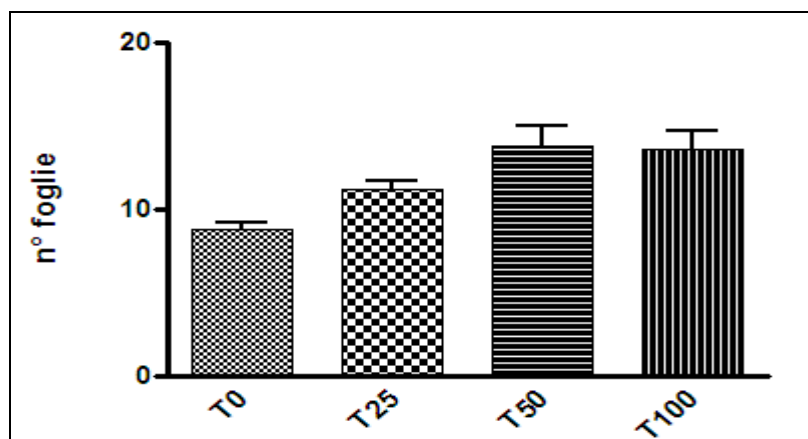


Figura 12. Numero di foglie di lattuga trattata a livello radicale con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

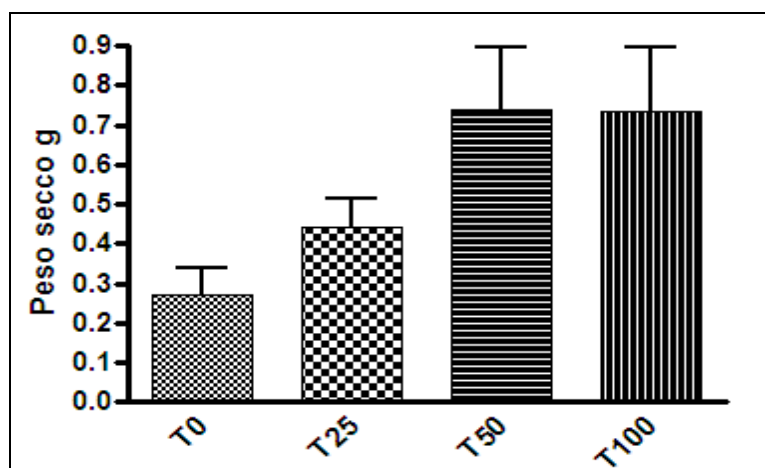


Figura 13. Peso secco delle piante di lattuga trattate a livello radicale con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

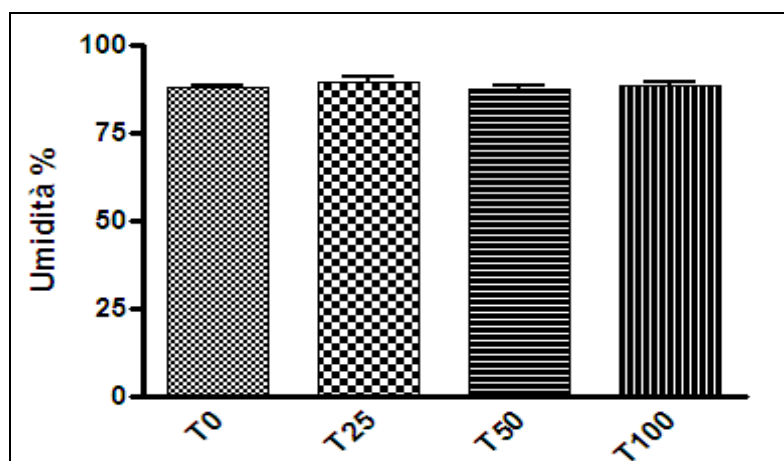


Figura 14. Contenuto idrico di foglie di lattuga trattata a livello radicale con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

Nelle tesi trattate a livello fogliare il peso fresco mostrava valori significativamente più alti nei trattamenti a 25 e a 100 $\mu\text{L/L}$ (T25, T100) se confrontati con il bianco (T0). I trattamenti T25, 50 e 100 non mostravano differenze significative tra loro. La T50 non è risultata significativamente differente dal bianco (Figura 15). Il numero di foglie mostrava un andamento analogo al peso fresco con un valore significativamente maggiore nelle tesi T25 e T100 (Figura 16). Il peso secco della parte epigea (Figura 17) risultava essere significativamente maggiore nelle T25 e T100 rispetto al bianco, mentre il contenuto idrico (Figura 18) non mostrava differenze significative tra le tesi.

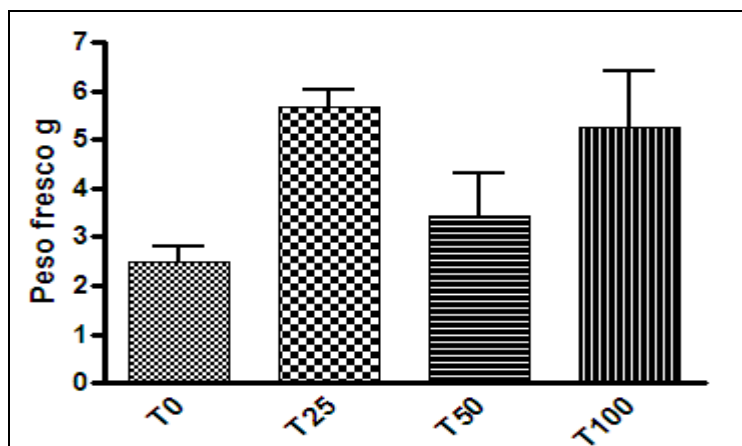


Figura 15. Peso fresco delle piante di lattuga trattate a livello fogliare con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

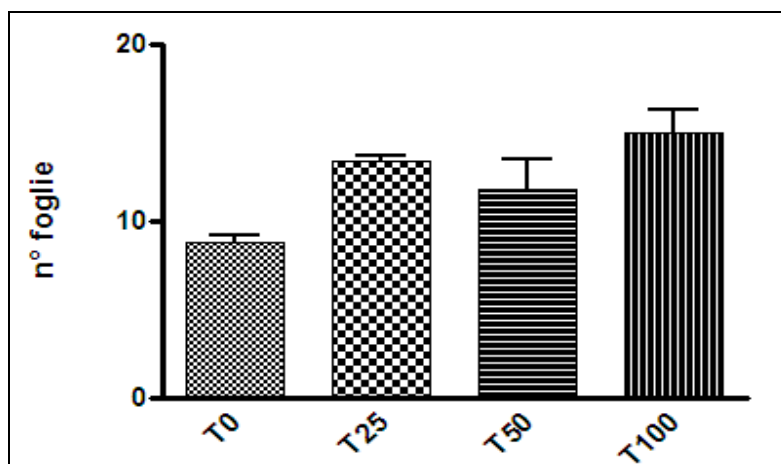


Figura 16. Numero di foglie di lattuga trattate a livello fogliare con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

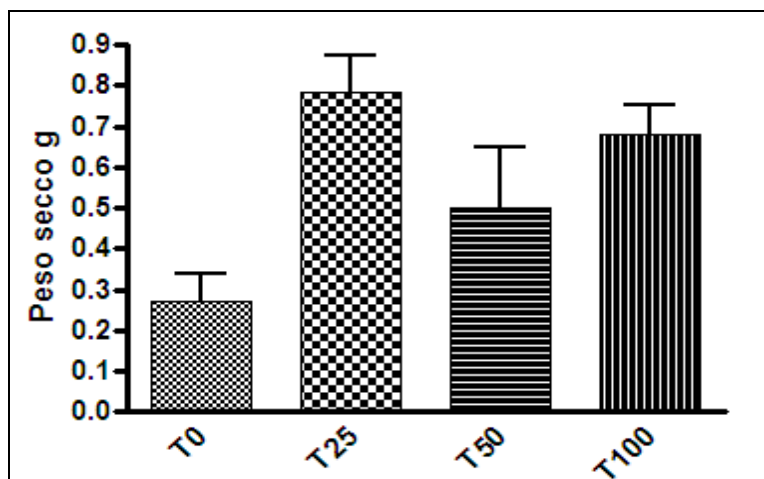


Figura 17. Peso secco delle piante di lattuga trattate a livello fogliare con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

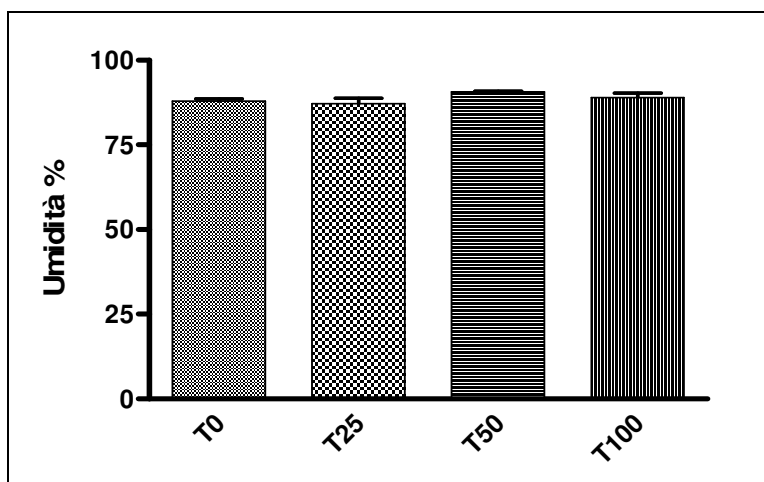


Figura 18. Contenuto idrico delle foglie di lattuga trattate a livello fogliare con diverse concentrazioni di estratto attivo; 0,25,50,100 $\mu\text{L/L}$

Conclusioni

Sia gli scarti colturali che i pannelli di *Brassica carinata* e colza si sono dimostrati materiali ricchi in brassinosteroidi, e quindi potenzialmente utili come substrati di estrazione di tali composti ai fini della preparazione di un prodotto commerciale fitostimolante.

E' stato messo a punto un metodo di estrazione che consente di ridurre drasticamente i tempi di processamento (da 15 a 2 giorni) e di incrementare le rese di estrazione. Gli estratti utilizzati in forma di formulato, in cui la biodisponibilità dei principi attivi veniva incrementata dall'aggiunta di un coadiuvante, hanno evidenziato un effetto fitostimolante degli estratti nei trattamenti sia fogliari che radicali, con effetto particolarmente interessante per questi ultimi. Tali risultati possono essere proposti per la produzione di un formulato commerciale fitostimolante a composizione esclusivamente naturale, il cui rilievo è ulteriormente valorizzato dal valore aggiunto apportato nel complesso della filiera bioenergetica per la produzione di biodiesel, trattandosi di un prodotto ottenuto da scarti.

Bibliografia

- [1] Khripach V.A., Zhabinskii V.N., de Groot A.E., Brassinosteroids a new class of plant hormones. 1999 Accademic press.
- [2] Sakurai A. , Fujioka S. *Plant Growth Regul.* 1993, 13, 147-159.
- [3] Neeven B.T., Amany M.A. *Archives of Agronomy and Soil Science.* 2010, 56, 649-669.
- [4] Mona E.E., Samera O.B., Ibrahim S.A. *Aus. J. Basic App. Sc.* 2011, 5, 58-65.
- [5] Brosa C. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 1999, 34, 339-358.
- [6] Fujioka S. , Noguchi T., Yokota T., Takatsuto S., Yoshida S. *Phytochemistry.* 1998, 48, 595–599.
- [7] Shimada K., Mitamura K., Higashi T. *J Chromatogr. A.* 2001, 1935, 141–172.
- [8] Gamoh K., Okamoto N., Takatsuto S. *Analytica Chimica Acta.* 1990, 228, 101–105.
- [9] Gamoh K., Omote K., Okamoto N., Takatsuto S. *J. Chromatogr.* 1989, 469, 424-428.
- [10] Gamoh K., Takatsuto S. *J Chromatogr. A.* 1994, 658, 17–25.
- [11] Wada K., Kondo H., Marumo S. *Agric Biol Chem.* 1985, 49, 2249–2251.

EFFETTO DI ALCOLI SULLA CRESCITA DI *CITROBACTER FREUNDII* DSM 15979 E SULLA FERMENTAZIONE DEL GLICEROLO GREZZO SCARTO DELL'INDUSTRIA DEL BIODIESEL IN 1,3-PROPANEDIOLIO

Noura Raddadi, Lorenzo Bertin, Fabio Fava

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM)- Università di Bologna, I-40131 Bologna, Italia.

Abstract

1,3-propanediol (1,3-PD) is an attractive commodity chemical for polymers, cosmetics and detergents industries. So far, 1,3-PD has been produced through chemical synthesis; but recently there is great interest in its biotechnological production.

The aim was to investigate the effect of different concentrations of alcohols (glycerol; 1,3-PD and 2,3-butanediol) on the growth and 1,3-PD production from crude biodiesel waste glycerol by *C. freundii* DSM15979. The results showed that 60 g/l of crude glycerol was the optimal concentration that allowed production of 23 g/l of 1,3-PD and the complete depletion of the substrate achieving a production yield of 0.73 (mol of PDO on mol of fermented glycerol) under aerobiosis after 24 h of growth. Under microaerophilic conditions, a concentration of 40 g/l crude glycerol resulted in the production of 11.6 g/l of 1,3-PD with conversion of 77 % of the substrate after 24 h of growth.

With regard to the inhibition by diols, 2,3-butanediol showed higher inhibitory effect on 1,3-PD production when an optimal concentration of raw glycerol was used as substrate.

Introduzione

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse per la chimica verde ovvero la produzione per via biotecnologica di importanti composti industriali, che in passato venivano sintetizzati per via prettamente chimica. Ad esempio, sia per quanto riguarda l'industria dei polimeri che quella dei combustibili, la direzione in cui ci si sta muovendo è la ricerca di processi che sfruttino risorse rinnovabili, meno dipendenti dal petrolio, meno costose e più eco-compatibili sia per quanto riguarda le emissioni che per lo sfruttamento di sottoprodotti, che altrimenti dovrebbero essere smaltiti. Nella fattispecie, la consapevolezza riguardo questioni energetiche e problemi ambientali associati al consumo di combustibili fossili, ha incoraggiato molti ricercatori a studiare la possibilità di utilizzare nuove fonti di energia per la produzione di combustibili.

Il biodiesel è un estere prodotto a partire da acidi grassi a lunga catena derivanti da oli vegetali o grassi animali che ha ricevuto una considerevole attenzione in tutto il mondo come un'alternativa a medio-termine al diesel ottenuto a partire dal petrolio. Il prodotto di scarto predominante dell'industria del biodiesel è il glicerolo (1,2,3-propantriolo), un alcol di grande importanza sia come prodotto di per sé, che come materia prima per la sintesi di una moltitudine di altri prodotti come polimeri, solventi, detergenti etc. Il suo smaltimento incide notevolmente sulla produzione del biodiesel, visto che ogni 100 kg di biodiesel prodotto, se ne ottengono 10 di glicerolo grezzo. Molte industrie che impiegano il glicerolo su larga scala, come ad esempio quella cosmetica, devono operare una purificazione prima di utilizzare glicerolo grezzo poiché solitamente contiene tracce di altri composti, quali metanolo e idrossidi. È quindi importante dal punto di vista economico trovare un modo

per sfruttare il glicerolo grezzo come materia prima senza doverlo sottoporre ad alcun trattamento.

Un ottimo metodo per convertire il glicerolo grezzo in un prodotto con un alto valore aggiunto è quello di utilizzarlo nella produzione di 1,3-propandiolo (1,3-PD). L'1,3-PD, utilizzato nell'industria dei polimeri, cosmetica, farmaceutica e dei lubrificanti [1], viene tradizionalmente sintetizzato tramite processi con brevetto Shell e Degussa per via prettamente chimica, e solo negli ultimi anni è stata valorizzata l'alternativa produzione per via biotecnologica. In particolare, l'1,3-PD può essere prodotto biotecnologicamente, tramite fermentazione del glicerolo ad opera di enterobatteri [2].

Questo lavoro ha come scopo: i) lo studio della produzione di 1,3-propandiolo da parte di *Citrobacter freundii* DSM 15979, utilizzando diverse concentrazioni di glicerolo grezzo come substrato di crescita; ii) la valutazione dell'effetto di diverse concentrazioni di 1,3-PD e 2,3-butandiolo (2,3-BD, il secondo maggiore prodotto della fermentazione) sulla crescita di *C. freundii* e sulla bioconversione del glicerolo grezzo in 1,3-PD.

Materiali e metodi

Microrganismi, terreno di fermentazione e substrati utilizzati.

Il ceppo batterico utilizzato in questo studio è *Citrobacter freundii* DSM 15979.

Il glicerolo grezzo utilizzato per tutti gli esperimenti è stato ottenuto da un impianto modenese di produzione biodiesel ed è stato conservato a +4° C. La quantità effettiva di glicerolo nel glicerolo grezzo è di circa il 70% e nella sua formulazione non sono state trovate tracce di metanolo.

Il terreno di fermentazione (TF) è così composto (l⁻¹): 5 g K₂HPO₄, 2,5 g KH₂PO₄, 4 g NH₄Cl, 0,3 g MgSO₄·7H₂O, 1,5 g di estratto di lievito, 0,2 g CaCl₂·2H₂O, 2 ml di soluzione di ferro e 1 ml di soluzione di elementi in tracce. La soluzione di ferro è composta per l, da: 5 g FeSO₄·7H₂O, 4 ml HCl 37%; quella di elementi in tracce (per l di acqua deionizzata): 20 mg CuCl₂·2H₂O, 25 mg NiCl₂·6H₂O, 100 mg MnCl₂·4H₂O, 60 mg H₃BO₃, 35 mg Na₂Mo₄·2H₂O, 0,2 g CoCl₂·2H₂O, 4 ml HCl 37%. Il pH del terreno è stato aggiustato a 6,9 con una soluzione di NaOH 1N prima della sterilizzazione tramite autoclavaggio.

Studio degli effetti dell'aumento della concentrazione di substrato (glicerolo grezzo) sulla crescita e la produzione di 1,3-PD

Scopo di questa parte dello studio è stato quello di determinare il comportamento di crescita dei ceppi batterici *Citrobacter freundii*, in presenza di glicerolo grezzo in condizioni di aerobiosi e di microaerofilia.

Prima di essere inoculato sul TF liquido contenente concentrazioni crescenti di glicerolo grezzo (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 e 300 g/l), *Citrobacter freundii* è stato cresciuto (16h, 30 °C; 150 rpm o in condizioni statiche) in TF addizionato di 20 g/l di glicerolo grezzo.

A vari intervalli di tempo, sono stati prelevati dei campioni per la misura dell'OD_{600nm} e l'analisi HPLC.

Studio dell'effetto di diverse concentrazioni di alcoli prodotti della fermentazione del glicerolo grezzo sulla crescita di C. ferundii e la produzione di PDO

Dopo la crescita overnight, il ceppo è stato inoculato (rapporto 1:10) in 30 ml di TF con 60 g/l di glicerolo grezzo e una determinata concentrazione di 1,3-PD o 2,3-BD e incubato in

condizioni di aerobiosi o microaerofilia. Sono state allestite delle prove con diverse concentrazioni (10, 20, 40, 60 o 80 g/l) di ogni alcol. Per i controlli, il ceppo è stato inoculato in 30 ml di TF con 60 g/l di glicerolo grezzo senza aggiunta di alcoli e incubato in aerobiosi o in microaerofilia.

Metodi analitici.

La valutazione della crescita batterica è stata effettuata tramite misurazione della densità ottica della coltura alla lunghezza d'onda di 600 nm (Spettrofotometro Cary 100 Scan). La velocità di crescita è stata calcolata come di seguito:

$$\mu \text{ (h}^{-1}\text{)} = \ln(\text{ODt}_i / \text{ODt}_0) * \Delta t^{-1}$$

Dove: ODt₀: OD600 al tempo zero; ODt_i: OD600 al tempo i; Δt: intervallo di tempo tra due misure.

Per le analisi HPLC, i campioni prelevati dalle colture batch sono stati centrifugati a 12000 rpm per 5 minuti (centrifuga Beckman Coulter Microfuge 18) e il surnatante ottenuto è stato filtrato con filtri da 0,22 μm per eliminare tutta la frazione cellulare.

La quantificazione dei prodotti della fermentazione (1,3-PD, 2,3-BD, acido acetico, acido succinico, acido lattico, etanolo) e del glicerolo residuo, è stata effettuata tramite Cromatografia Liquida ad Alta Pressione (HPLC, Agilent Technologies 1260) dotata di una colonna Phenomenex Rezex RHM Monosaccharide (H+) 300 x 7.8 mm e un detector a indice di rifrazione (RID). Le condizioni operative sono state di: 25 bar per la pompa, con una portata costante di 0,6 ml/min, temperatura di 65° C per la colonna e 40° C per il RID. La fase mobile utilizzata è una soluzione di H₂SO₄ 5 mM.

Risultati e discussione

Studio degli effetti dell'aumento della concentrazione del glicerolo grezzo sulla crescita e la produzione di 1,3-propandiolo

Sono state utilizzate diverse concentrazioni di glicerolo grezzo (da 10 a 300 g/l) per le condizioni di aerobiosi e di microaerofilia.

Con campionamenti a intervalli regolari, sono state studiate crescita e produzione di 1,3-PD.

Si riportano di seguito (Fig.1) i dati di velocità specifica di crescita dopo 6 ore di incubazione (μ_{6h}) in condizioni di aerobiosi (30°C, 150 rpm) e di microaerofilia (in condizioni statiche) in funzione della concentrazione iniziale di substrato. Si osserva che in condizioni di aerobiosi si ha un aumento della μ_{6h} con l'aumento della concentrazione di glicerolo grezzo per raggiungere un valore massimo di 0,45. Tale μ_{6h} rimane costante fino ad una concentrazione di 120 g/l. La presenza di concentrazioni più elevate risulta in una diminuzione della μ_{6h} fino a raggiungere un valore di circa 0,15 con una concentrazione di 300 g/l.



Figura 1a. Andamento della velocità di crescita dopo 6 ore di incubazione in condizioni di aerobiosi in funzione della concentrazione di glicerolo grezzo.

In condizioni di microaerofilia, dopo 6 ore di crescita, si osserva un aumento della velocità specifica di crescita per raggiungere una massimo di 0,43 in presenza di una concentrazione di 40 g/l di glicerolo grezzo. Concentrazioni più alte comportano la diminuzione della μ_{6h} fino all'inibizione totale della crescita in presenza d 300 g/l di glicerolo grezzo.

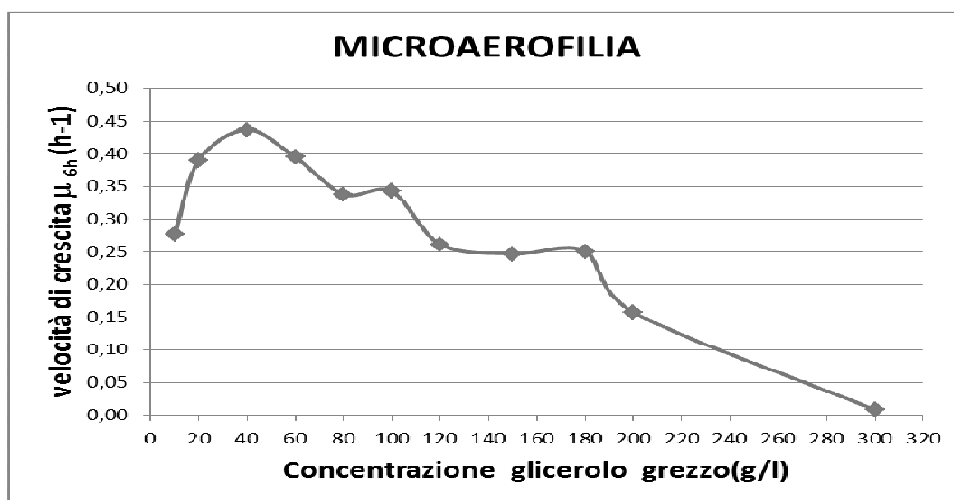


Figura 1b. Andamento della velocità di crescita dopo 6 ore di incubazione in condizioni di microaerofilia in funzione della concentrazione di glicerolo grezzo

I risultati riportati hanno dimostrato che *C. freundii* è in grado di crescere sul glicerolo grezzo come unica fonte di carbonio sia in condizione di aerobiosi sia di microaerofilia. In presenza di alte concentrazioni di substrato, la crescita microbica risulta più inibita in condizioni di microaerofilia.

Contrariamente a quanto riportato da Anand and Saxena [3] sull'inibizione della crescita di *C. freundii* in presenza di 50 g L⁻¹ di glicerolo grezzo come substrato, in questo studio l'impurezza del glicerolo grezzo non ha influito in grande misura sulla crescita del ceppo utilizzato e in particolare in condizioni di aerobiosi.

La valutazione della produzione di 1,3-PD in condizioni di aerobiosi e microaerofilia è riportata in Fig. 2 (a e b). In presenza di varie concentrazioni di glicerolo grezzo, si è osservato un aumento della resa di fermentazione fino a raggiungere un massimo di 30 e 12 g/l in condizioni di aerobiosi e microaerofilia, rispettivamente. La differenza nelle rese di fermentazione tra le due condizioni di crescita potrebbe essere dovuto ad una maggiore disponibilità di ossigeno disciolto e una distribuzione più omogenea dei nutrienti, in condizioni di aerobiosi/mixing in comparazione con le condizioni di microaerofilia.

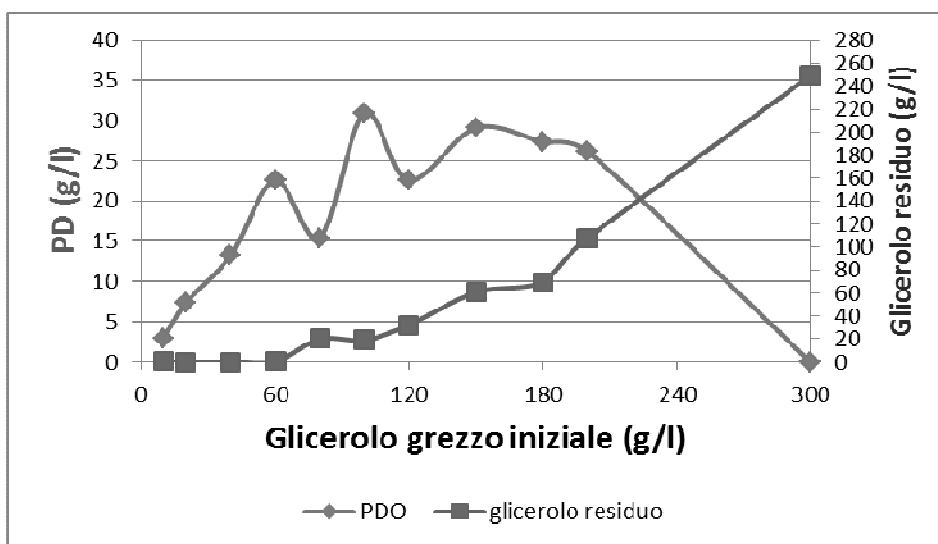


Figura 2a. Resa di fermentazione in PDO (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di crescita in condizioni di aerobiosi in funzione della concentrazione iniziale di glicerolo grezzo.

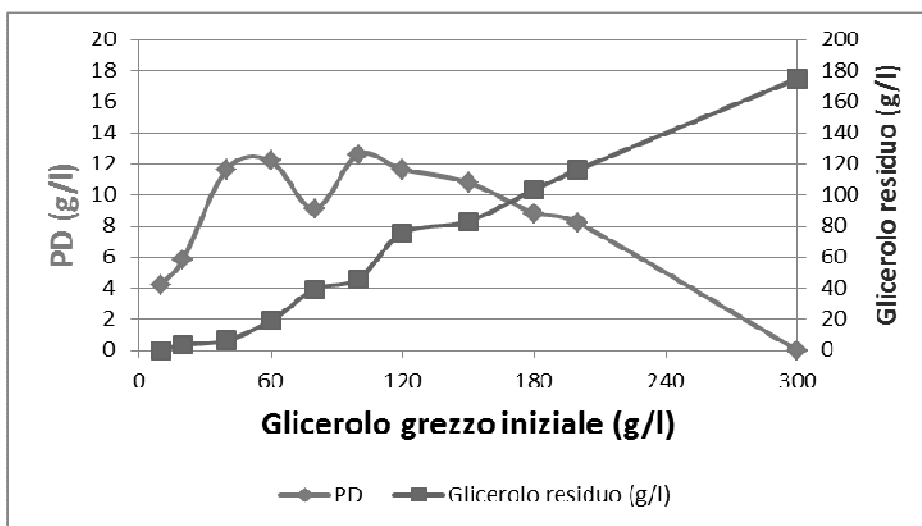


Figura 2b. Resa di fermentazione in PD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di crescita in condizioni di microaerofilia in funzione della concentrazione iniziale di glicerolo grezzo.

Riguardo il glicerolo residuo, si è osservato un aumento della sua concentrazione con concentrazioni crescente del substrato introdotto.

Un altro prodotto di interesse per l'industria, che viene sintetizzato da *C. feundii*, è il 2,3-butandiolo (Fig. 2c; 2d), un alcol utilizzato soprattutto nell'industria dei solventi e dei polimeri.

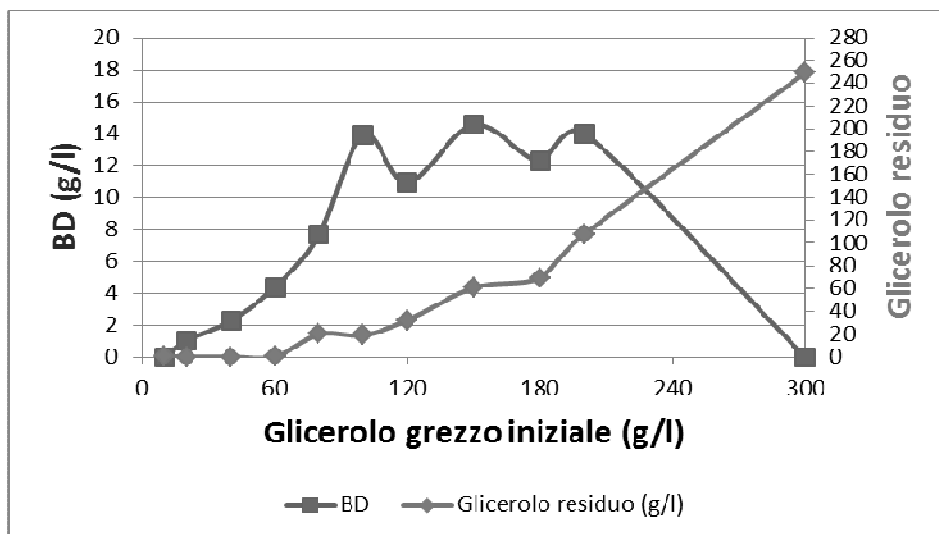


Figura 2c. Resa di fermentazione in BD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di crescita in condizioni di aerobiosi in funzione della concentrazione iniziale di glicerolo grezzo.

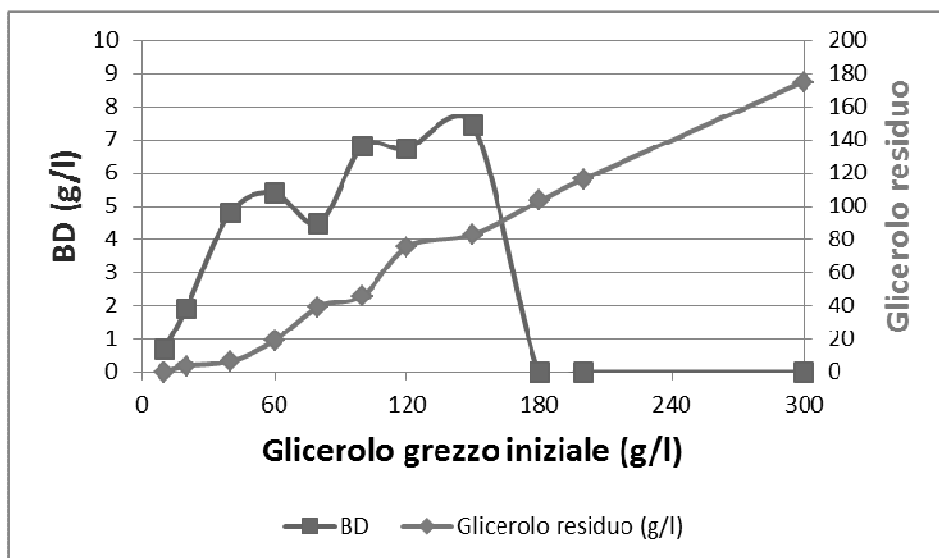


Figura 2d. Resa di fermentazione in BD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di crescita in condizioni di aerobiosi in funzione della concentrazione iniziale di glicerolo grezzo

Altri composti quali acidi organici (lattico, acetico o succinico) vengono prodotti in concentrazioni irrisorie (meno di 1 g/l) sia in condizioni di aerobiosi sia di microaerofilia e non vengono quindi riportati.

Studio degli effetti di 1,3-PD e 2,3-BD sulla crescita e la produzione di 1,3-PD.

In base alle analisi HPLC chi hanno dimostrato che il 2,3-BD è il prodotto secondario ottenuto in maggiore quantità dopo l'1,3-PD, si è proceduto in questa fase a valutare l'effetto della presenza di diverse concentrazioni di uno di questi due alcoli sulla crescita e

la bioconversione di una concentrazione ottimale di glicerolo grezzo (60 g/l), in 1,3-PD. Questo, con l'obiettivo di valutare eventuale interferenza (tramite inibizione della crescita e/o bioconversione) di questi prodotti con la resa di fermentazione e/o di conversione. In condizioni di aerobiosi, l'introduzione di 1,3-PD nell'ambiente di fermentazione è risultata nell'inibizione della crescita e della produzione di 1,3-PD a partire da concentrazioni iniziali di 40 g/l (Fig. 3a). Tale inibizione è stata invece osservata con l'aggiunta di 20 g/l di 2,3-BD (Fig. 3b).

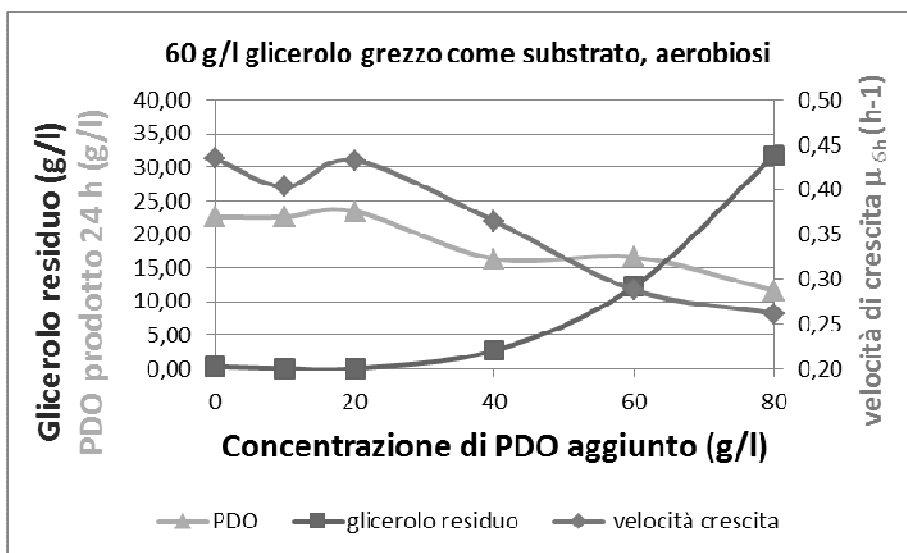


Figura 3a. Velocità di crescita μ_{6h} (0-6h); resa di fermentazione in PD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di incubazione in condizioni di aerobiosi in funzione della concentrazione iniziale di PDO aggiunto

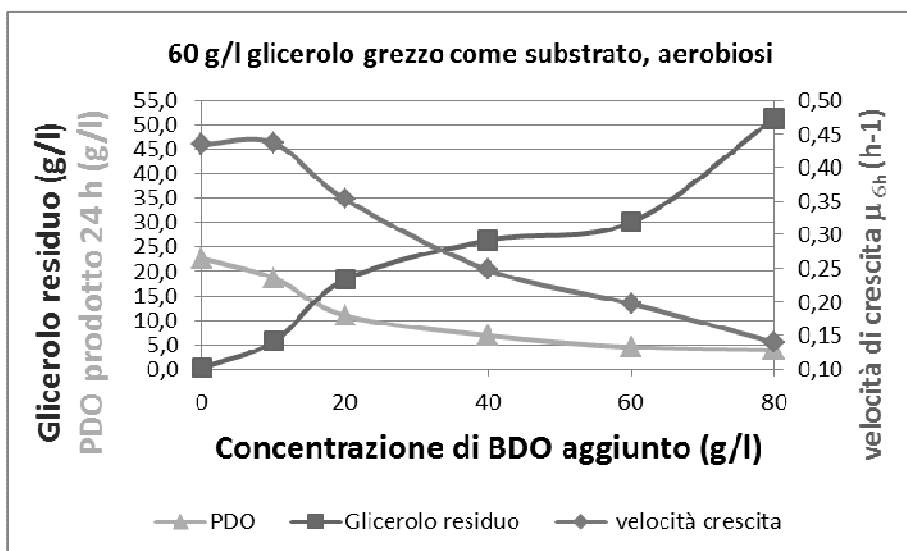


Figura 3b. Velocità di crescita μ_{6h} (0-6h); resa di fermentazione in PD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di incubazione in condizioni di aerobiosi in funzione della concentrazione iniziale di BDO aggiunto

In condizioni di microaerofilia, nei campioni contenenti diverse concentrazioni di 1,3-PD si è osservata una inibizione crescente della velocità di crescita μ_{6h} con l'aumento della

concentrazione di 1,3-PD; la produzione di 1,3-PD sembra non essere influenzata dalla concentrazione di 1,3-PD introdotto (Fig. 3c).

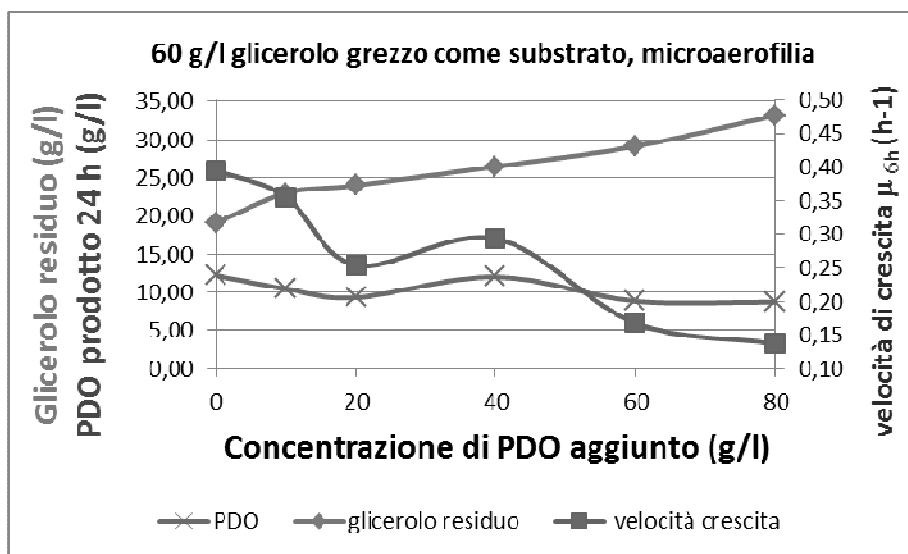


Figura 3c. Velocità di crescita μ_{6h} (0-6h); resa di fermentazione in PD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di incubazione in condizioni di micraerofilia in funzione della concentrazione iniziale di PDO aggiunto

L'aggiunta di 2,3-BD risulta in una forte inibizione della crescita e la produzione di 1,3-PD, a partire da concentrazioni maggiori o uguali a 40 g/l (Fig. 3d).

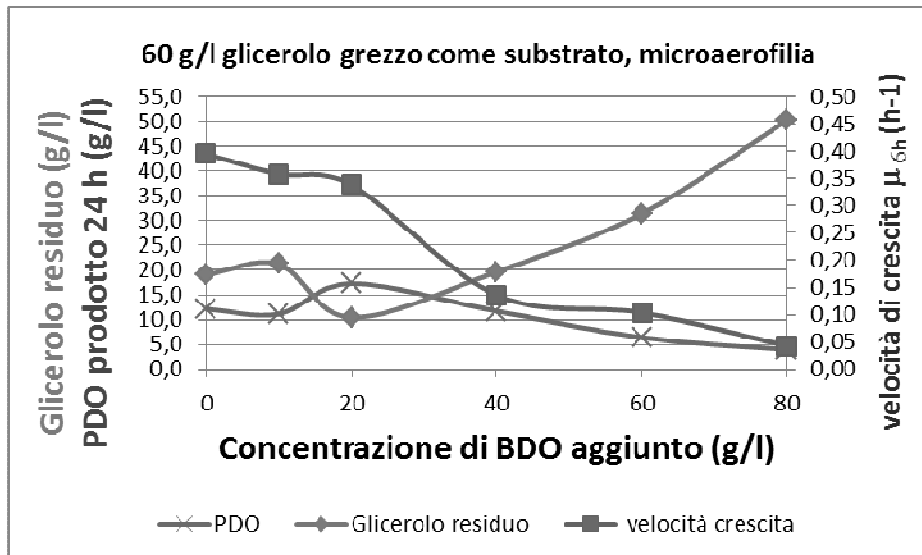


Figura 3d. Velocità di crescita μ_{6h} (0-6h); resa di fermentazione in PD (g/l) e glicerolo residuo (g/l) dopo 24 ore di incubazione in condizioni di micraerofilia in funzione della concentrazione iniziale di BDO aggiunto

I risultati ottenuti riguardo all'inibizione della produzione di 1,3-PD in seguito all'introduzione di 1,3-PD esogeno in condizioni di microaerofilia concordano con quegli precedentemente riportati nello studio di Maervoet et al. [4]. In effetti, l'aggiunta di 1,3-PD è risultata nell'inibizione della crescita di diverse specie di *Citrobacter*; mentre per quanto riguarda l'effetto sulla produzione di 1,3-PD, i ceppi hanno dimostrato un comportamento

diverso, ovvero è stata osservata un'inibizione della produzione per alcuni ceppi e non per altri.

Al momento risulta difficile fare una comparazione dei risultati ottenuti in seguito all'aggiunta di 1,3-PD in condizione di aerobiosi o di 2,3-BD in entrambi le condizioni data la mancanza di studi chi valutano tale effetto nel genere *Citrobacter*. L'aggiunta di 2,3-BD ha dimostrato un effetto inibente anche nel caso di *Clostridium butyricum* [5].

Il confronto tra i due alcoli utilizzati ha portato alla conclusione che, a parità di concentrazione, il 2,3-BD è il composto maggiormente inibente della crescita e della produzione di 1,3-PD.

Per quanto riguarda il 2,3-BD, si è osservata un'inibizione della sua produzione in seguito all'aggiunta di entrambi gli alcoli.

Conclusioni

In questo studio è stato dimostrato che il ceppo *C. freundii* è in grado di crescere e produrre elevate concentrazioni di 1,3-PD a partire dal glicerolo grezzo sottoprodotto dell'industria del biodiesel. È stata dimostrata per la prima volta la capacità di batteri di questa specie a convertire il glicerolo in 1,3-PD in condizione di aerobiosi. Il fatto che *C. freundii* utilizzi il glicerolo grezzo senza necessità di pretrattamento apre ampie prospettive per il suo utilizzo per la valorizzazione del glicerolo grezzo. Inoltre la capacità del ceppo di produrre l'1,3-PD in condizioni di aerobiosi, con più alte rese rispetto alle condizioni di microaerofilia, è un aspetto molto importante da considerare data la convenienza dei processi biotecnologici aerobici rispetto a quelli anaerobici.

Per quanto riguarda l'effetto della presenza di diverse concentrazioni di 1,3-PD o 2,3-BD sulla crescita del microrganismo e la sua capacità di convertire il glicerolo grezzo in 1,3-PD, è stato dimostrato che, a parità di concentrazione e di ossigenazione (aerobiosi o microaerofilia), il 2,3-BD è in grado di esercitare un effetto inibente più accentuato rispetto all'1,3-PD.

I risultati di questo studio riguardante le concentrazioni minime inibenti rappresentano il punto di partenza per un'ulteriore studio per il miglioramento delle capacità metaboliche del microrganismo. Tali concentrazioni verranno infatti utilizzate per la selezione di mutanti resistenti, ovvero mutanti in grado di tollerare e convertire alte concentrazioni di substrato in 1,3-PD in seguito a mutagenesi chimica e/o fisica.

Bibliografia

- [1] Liu H., et al. 2010. 1,3-Propanediol and its copolymers: research, development and industrialization. *Biotechnol J.* 5:1137-1148.
- [2] Saxena R.K., et al. 2009. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. *Biotechnol Adv.* 27:895-913
- [3] Anand P., Saxena R.K., 2012. A comparative study of solvent-assisted pretreatment of biodiesel derived crude glycerol on growth and 1,3-propanediol production from *Citrobacter freundii*. *New Biotechnology* 29(2), 199-205
- [4] Maervoet V.E.T. et al. 2012. *Citrobacter werkmanii*, a new candidate for the production of 1,3-propanediol: strain selection and carbon source optimization. *Green Chem.* 14(8), 2168-78.
- [5] Colin T, Bories A, Moulin G. 2000. Inhibition of *Clostridium butyricum* by 1,3-propanediol and diols during glycerol fermentation. *Appl Microbiol Biotechnol.* 54: 201-205.

VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI DELLA FILIERA DEL BIODIESEL: LA TRASFORMAZIONE DI GLICEROLO AD ACROLEINA E ACIDO ACRILICO

Fabrizio Cavani, Alessandro Chieregato, Cristian Trevisanut

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", ALMA MATER STUDIORUM Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna (Italy).

Abstract

Within the context of the biorefinery concept, concerning the use of bio-based building blocks for the production of fuels and chemicals, the transformation of glycerol into valuable compounds plays an important role. In this context, here we report a study concerning glycerol conversion into acrolein and acrylic acid thorough single-step, gas phase reaction. Specifically, we studied three different classes of catalysts: i) heteropoly acids with keggung structure, ii) sulfated zirconia and iii) vanadium- niobium-doped hexagonal tungsten bronzes (HTB). The best catalytic performance was showed by Nb-V-HTBs, which allowed us to obtain acrylic acid yields up to 33% (plus 17% yields into acrolein) at total glycerol conversion. So as to remark the scientific value of this work, the results obtained were published in international journals.

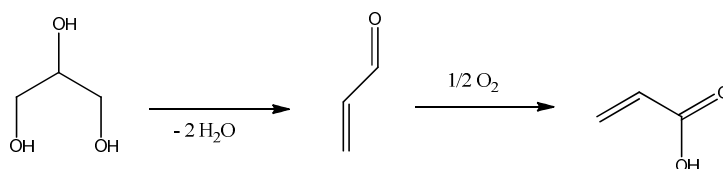
Uno dei problemi nella sintesi di biodiesel: la co-produzione di glicerolo

Il co-prodotto della reazione di transesterificazione dei trigliceridi di origine vegetale o animale con metanolo, processo finalizzato all'ottenimento di FAME (Fatty Acid Methyl Esters, componenti del biodiesel), è il glicerolo. L'incremento della produzione di biodiesel a partire dai primi anni '90 ha avuto una accelerazione dopo il 2000, causando un surplus di glicerolo e quindi abbassandone notevolmente il valore, con prezzi mediamente superiori ai 1000 €/tonn nel periodo 2003-2006, fino a valori inferiori a 200 €/tonn, valore minimo toccato nel 2007. Successivamente, il prezzo è tornato ad aumentare; attualmente il glicerolo per industria farmaceutica (ad elevata purezza) ha una quotazione compresa tra gli 800 e i 1100 €/tonn, quello a minor grado di purezza tra gli 600 e gli 800 €/tonn. Infatti, il glicerolo viene inizialmente estratto dalla miscela di reazione con acqua e successivamente concentrato, per ottenere glicerolo grezzo (80-90% in acqua), che viene poi purificato mediante trattamenti successivi per togliere impurezze quali ceneri (0.5-2%), composti organici diversi (1-2%), e residui del catalizzatore basico. Infine, la soluzione viene ulteriormente trattata mediante passaggio su resine a scambio ionico e distillazione per recuperare la frazione di metanolo ancora presente, e per ottenere glicerolo ad elevata purezza (99+%). Il mercato attuale del glicerolo è sostanzialmente basato su prodotti di nicchia, anche se ad elevata redditività (settori della cosmesi e medicinale); la vendita di glicerolo da parte dei produttori di biodiesel contribuisce alla redditività del processo stesso, per cui il crollo del valore di questo prodotto ha avuto effetti negativi sul margine operativo, ed è stata una delle cause che tra il 2007 e il 2010 ha portato alla fermata di numerosi impianti di produzione di biodiesel.

Tuttavia, una possibile soluzione al problema del surplus produttivo di questa molecola è rappresentato dalla identificazione di nuovi sbocchi, e quindi di nuove applicazioni. Un costo compreso tra 500 e 700 €/tonn da una parte potrebbe contribuire in maniera ragionevole all'economia del processo di produzione del biodiesel, e dall'altra renderebbe il glicerolo una materia prima interessante per la sintesi di chemicals, avente non solo

caratteristiche di rinnovabilità, ma anche competitiva rispetto ai tradizionali building blocks ottenuti dal petrolio. Il punto chiave è quindi rappresentato dalla possibilità di trasformare il glicerolo a composti chimici aventi sbocchi di mercato molto più ampi di quelli attuali, per esempio, a monomeri. Tutto ciò ha contribuito ad accrescere l'interesse delle industrie e della comunità scientifica nei confronti delle possibili trasformazioni del glicerolo, mediante processi catalitici [1]. Esempi di processi attualmente studiati sono la reazione di eterificazione con isobutene per produrre tri-terbutilglicerolo, molecola usata come additivo alto-ottanico per benzine, e la idrogenolisi catalitica o enzimatica a 1,2-propandiolo (molecola alternativa al glicol etilenico) e 1,3-propandiolo (monomero per una nuova classe di polimeri). Altri processi, pertinenti al settore dell'energia, sono il reforming in fase gas o in fase liquida a bassa temperatura a dare CO e H₂ (miscela eventualmente riconvertibile a metanolo, in modo da chiudere il ciclo sulla transesterificazione) o la ossidazione parziale catalitica, sempre a CO/H₂.

Il lavoro della nostra unità di ricerca nasce quindi dalla necessità di trovare nuove vie di valorizzazione del glicerolo. In particolare, ci siamo dedicati allo studio di catalizzatori per la disidratazione del glicerolo ad acroleina e per la sua trasformazione ad acido acrilico [2]. Infatti l'acroleina ha, come tale, un mercato abbastanza limitato, ma è l'intermedio per la produzione di acido acrilico (a sua volta monomero per la sintesi di fibre), la cui produzione attuale è pari a circa 4 10⁶ tonn/anno. Il processo potrebbe quindi essere condotto in due stadi distinti, il primo finalizzato alla sintesi di acroleina ed il secondo alla sua ossidazione ad acido acrilico; in effetti, il secondo stadio è un processo realizzato a livello industriale già da molti anni. Tuttavia, è possibile immaginare un approccio alternativo, costituito dalla sintesi "one-pot", realizzata cioè con un unico catalizzatore avente caratteristiche di bifunzionalità, in grado cioè di catalizzare sia lo stadio di disidratazione, che quello di ossidazione.



Esistono diversi casi di sistemi catalitici "intrinsecamente bifunzionali", utilizzati a livello industriale; la difficoltà maggiore consiste nella preparazione di materiali che non solo siano in grado di catalizzare i due stadi, ma nel quale i centri attivi per ciascuno dei due stadi non catalizzino reazioni indesiderate nell'altro stadio. L'obiettivo della nostra unità di ricerca è stato lo studio di nuovi catalizzatori per la sintesi one-pot di acido acrilico da glicerolo. In conformità con quanto indicato nel progetto iniziale sono stati studiati i seguenti sistemi:

- Catalizzatori a base di eteropolicomposti di Keggin, sistemi intrinsecamente bifunzionali.
- Catalizzatori a base di ossido di zirconio solfatato; si tratta di un sistema caratterizzato da forte acidità, ma che possiede anche gruppi solfato aventi caratteristiche ossidanti.
- Catalizzatori a base di ossidi misti di W, V e Nb. Questi sistemi sono stati sviluppati in collaborazione con l'Università Politecnica de Valencia (ES).

Metodologia di lavoro

Il lavoro svolto può essere così riassunto:

1. Preparazione, caratterizzazione ed utilizzo nella reazione di disidratazione ossidativa del glicerolo ad acido acrilico, di catalizzatori a base di eteropolicomposti di Keggin, contenenti P, Mo e V. I catalizzatori hanno dato rese basse sia nello stadio di disidratazione di glicerolo ad acroleina, sia nello stadio di ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico.
2. Preparazione, caratterizzazione ed utilizzo nella reazione di disidratazione ossidativa del glicerolo di catalizzatori a base di ossido di zirconio, attivato mediante solfatazione. I catalizzatori hanno dato buone rese nel primo passaggio della reazione, ma sono soggetti a forti fenomeni di disattivazione. Lo studio ha portato ad una pubblicazione su una rivista scientifica a carattere internazionale.
3. Preparazione, caratterizzazione ed utilizzo nella reazione di disidratazione ossidativa del glicerolo di catalizzatori a base di ossidi misti di W, V e Nb. I catalizzatori hanno dato, tra tutti i sistemi studiati, le rese migliori in acido acrilico, anche se i valori ottenuti sono ancora lontani da un eventuale interesse per applicazione industriale. Lo studio ha portato ad una pubblicazioni su riviste scientifiche a carattere internazionale.

Risultati

Microimpianto da laboratorio: problematiche e soluzioni

Il problema iniziale di cui ci siamo occupati è la scelta delle condizioni per la conduzione delle prove catalitiche. La letteratura scientifica riporta numerosi esempi di ossidazioni del glicerolo con O₂, ma si tratta di reazioni condotte in fase liquida, a temperature inferiori a 100°C; si ottengono prodotti quali acido glicerico, tartronico o mesossalico; in tutti i casi, quindi, si ha il mantenimento di almeno un gruppo ossidrilico sulla molecola. Nel nostro caso, invece, poiché bisogna inizialmente disidratare il reagente ad acroleina (reazione endotermica e quindi favorita ad alta temperatura), è comunque necessario utilizzare temperature di reazione elevate, probabilmente superiori a quelle di ebollizione del glicerolo stesso (Teb del glicerolo puro 290°C). E' quindi ragionevole ipotizzare che si debba condurre la reazione in fase gas; questo non costituisce un problema per il secondo passaggio, l'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico, che viene condotto industrialmente in fase gas, a temperature superiori ai 300°C.

Il processo potrebbe utilizzare sia glicerolo puro che diluito in acqua. Nel primo caso ci troveremmo di fronte al problema di vaporizzare un liquido estremamente viscoso e con un calore di vaporizzazione che è circa il doppio di quello dell'acqua; questo non solo porterebbe ad un notevole aumento dei costi energetici, ma rischierebbe di degradare buona parte del glicerolo. Nel secondo caso, in presenza di elevate diluizioni dovremmo tenere conto della bassa produttività del processo e dei costi di vaporizzazione dell'acqua (componente inerte che non partecipa alla reazione). Se si tiene conto del fatto che il glicerolo è ottenuto dal processo di transesterificazione come soluzione acquosa diluita, e che deve poi subire processi di concentrazione (fino al 70-90% in peso), l'utilizzo diretto di una soluzione acquosa al 20% permetterebbe di integrare direttamente la sintesi di glicerolo con la sua trasformazione a valle. Il microimpianto da laboratorio utilizzato è costituito da tre zone: la zona di alimentazione, la zona di reazione, e la zona di raccolta e analisi. La soluzione di glicerolo (20% in peso in acqua) viene alimentata attraverso l'uso di una pompa ad infusione ad alta precisione che inietta il liquido in una linea in acciaio

riscaldata (290°C) in cui avviene la vaporizzazione della miscela. La linea di alimentazione termina dentro il reattore in vetro, a pochi centimetri dal letto catalitico posto nella zona isoterma del forno riscaldante. Tale configurazione è stata motivata da problemi riscontrati nel momento in cui la soluzione veniva vaporizzata in una zona di pre-miscelazione calda, a monte del letto catalitico. Si otteneva infatti, nella zona di espansione e miscelazione dei gas, la condensazione di parte del glicerolo. In testa al reattore vengono alimentati anche ossigeno e elio in portate variabili controllate mediante regolatori di flusso.

In coda al reattore è collocato un sistema di abbattimento dei prodotti condensabili, costituito da due gorgogliatori in serie; il primo contiene acqua e il secondo acetone. In questo modo si ha la possibilità di assorbire completamente i prodotti condensabili della reazione, e di analizzarli mediante gas-cromatografia (rivelatore FID, colonna OV-351, standard interno acido 1-pentanoico). I prodotti condensabili identificati sono idrossiacetone, propionaldeide, acetaldeide, acetone, alcol allilico, acido acetico, acido propionico, acroleina ed acido acrilico. I prodotti incondensabili sono CO e CO₂, che non vengono trattiene dal sistema di abbattimento e vengono analizzati direttamente mediante campionamento on-line in gas-cromatografo (detector TCD, colonne Molsieve 5A plot fused silica e Silica Plot); con questo campionamento si analizza anche l'ossigeno non convertito. Abbiamo utilizzato le seguenti condizioni di reazione: alimentazione glicerolo/ossigeno/acqua/elio=2/4/40/54, quantità di catalizzatore, temperatura e tempo di contatto variabili. La concentrazione di ossigeno è stata calcolata in modo tale da non formare miscele potenzialmente infiammabili.

Poliossometallati con struttura di Keggin in forma acida

Catalizzatori particolarmente interessanti sono i poliossometallati, sistemi che rappresentano l'applicazione pratica del concetto di multifunzionalità intrinseca. Uno dei più comuni tipi di poliossoanione è il composto di Keggin, (PX₁₂O₄₀)₃- o (SiX₁₂O₄₀)₄-. La struttura primaria dell'anione di Keggin è costituita da 12 atomi di metallo X₆+ (solitamente, Mo o W) e dall'eteroatomo P₅+ o Si₄. Questi sistemi possiedono caratteristiche uniche di reattività; infatti sono sia forti acidi di Brønsted (nella forma non salificata, o parzialmente salificata), sia forti ossidanti. La forte acidità deriva dalla delocalizzazione della carica negativa nell'intera unità molecolare del poliossoanione, con conseguente indebolimento della interazione col protone, che è quindi facilmente cedibile. Una così elevata acidità può essere responsabile di reazioni secondarie indesiderate, quali la formazione di prodotti pesanti per reazioni di condensazione o oligomerizzazione. L'acidità può però essere controllata attraverso la parziale neutralizzazione dei protoni. Questi sistemi vengono studiati come catalizzatori di tipo acido, di ossidazione e come catalizzatori multifunzionali. Per esempio, vengono utilizzati industrialmente come catalizzatori per la ossidazione in fase gas di metacroleina ad acido metacrilico, e danno anche buone rese nella ossidazione di acroleina ad acido acrilico e nella ossidazione selettiva di propano ad acido acrilico. Hanno quindi potenzialmente tutte le caratteristiche per agire da sistemi intrinsecamente bifunzionali (acidi e ossidanti) nella forma acida, e come sistemi ossidanti (nella forma salificata) in combinazione con un catalizzatore acido. Sono stati preparati diversi eteropolicomposti sia in forma protonata che salificati con cesio. La sintesi degli eteropoliacidi contenenti vanadio viene fatta partendo da una soluzione di acido ortofosforico (Sigma-Aldrich purezza 85%) e ossido di molibdeno (MoO₃ Sigma-Aldrich 99,5%), in abbondante acqua distillata in modo da disciogliere completamente l'ossido di molibdeno. Pentossido di vanadio (V₂O₅ Sigma-Aldrich 99,5%) viene disciolto in una soluzione di acqua ossigenata al 3% a freddo, fino a completa

dissoluzione. Una volta ottenute soluzioni limpide, si uniscono mantenendo elevata la temperatura (circa 90°C), fino ad ottenere un quantitativo di soluzione tale da poter essere posto in stufa a 105°C, fino a completa essiccazione. I sali di cesio sono ottenuti per precipitazione a partire da una soluzione dell'eteropoliacido con una soluzione di cesio carbonato. I composti sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR. Questa tecnica, in particolare, permette di confermare la formazione dell'anione di Keggin tramite le bande caratteristiche relative agli stretching dei legami P-O-Mo, Mo=O, Mo-Ob-Mo e Mo-Oc-Mo. I risultati delle prove condotte con l'eteropolicomposto avente composizione H₄PMo₁₁VO₄₀, in presenza di ossigeno, sono riportati in Figura 1. La reattività dell'eteropoliacido di Keggin ricorda per alcuni aspetti quella della zirconia solfatata (vide infra), ma per altri si discosta nettamente da questa. Infatti, la conversione è molto alta anche a bassa temperatura, ma la selettività ad acroleina è bassa; il bilancio al C, a bassa temperatura, è molto basso, a causa della formazione di prodotti pesanti. Pertanto, le caratteristiche di acidità non sono tali da portare alla formazione del prodotto desiderato. L'andamento della conversione, con un minimo a 360°C, è certamente dovuto a fenomeni di disattivazione dovuti all'accumulo di prodotti pesanti sulla superficie del catalizzatore. Il successivo aumento di conversione è invece dovuto al contributo delle reazioni omogenee, che si sovrappone a quello del catalizzatore.

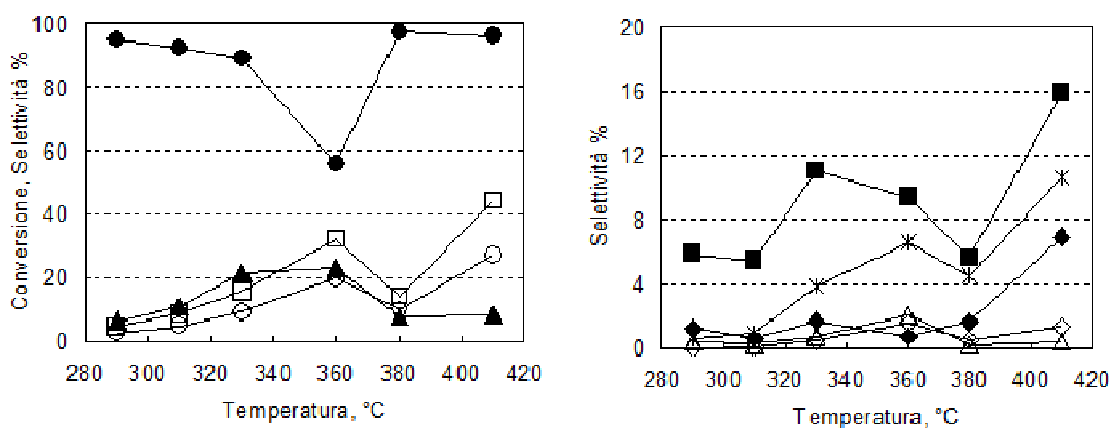


Figura 1: Effetto della temperatura sulla conversione del glicerolo e selettività nei prodotti con catalizzatore H₄PMo₁₁VO₄₀ e in presenza di O₂; alimentazione: glicerolo/ossigeno/acqua/elio=2/4/40/54 (rapporti molari). Simboli: ● conversione glicerolo; ■ selettività acroleina; * selettività acetaldeide; ○ selettività CO₂; □ selettività CO; ◆ selettività acido acetico; ▲ selettività "altri"; △ selettività idrossiacetone; ◇ selettività allil alcool; × selettività propionaldeide.

Le proprietà ossidanti dell'eteropolicomposto sono evidenti nella elevata selettività ad ossidi di carbonio, sia ad alta che a bassa temperatura. Tuttavia, non vi è traccia di acido acrilico; questo può essere dovuto o al fatto che la selettività ad acroleina (precursore della formazione di acido acrilico) è molto bassa, oppure al fatto che l'acroleina formata, invece di venire ossidata all'acido viene bruciata ad ossidi di carbonio.

Con l'eteropolicomposto salificato, Cs₄PMo₁₁VO₄₀, in presenza di ossigeno, la conversione ottenuta è molto alta, come nel caso del composto di Keggin in forma acida, ma rispetto a questo la disattivazione a temperatura intermedia è molto meno pronunciata. Altre differenze rispetto al composto acido sono: (a) un bilancio al C nettamente migliore a bassa temperatura, a indicare la minor formazione di composti pesanti; (b) una minor selettività ad acroleina, derivante dalla sostanziale assenza di acidità di Brønsted nel sale di cesio; (c)

una selettività a COx pari a circa il 25%, a bassa temperatura, indice della presenza di proprietà ossidanti anche in condizioni di temperatura relativamente blande. In definitiva, gli eteropolicomposti come tali non sono catalizzatori adatti alla trasformazione di glicerolo. In forma acida, danno una selettività ad acroleina che è bassa a causa di una eccessiva acidità (con formazione prevalente di prodotti pesanti), mentre nella forma di sale di cesio la formazione di acroleina è quasi nulla, a causa della assenza di centri acidi. È quindi comunque necessaria la presenza di un componente catalitico che sia in grado di dare acroleina con selettività sufficiente. Si è pertanto deciso di proseguire il lavoro studiando sistemi catalitici differenti, costituiti da ossido di zirconio attivato mediante solfatazione.

Ossido di Zr attivato mediante solfatazione

L'ossido di zirconio è spesso utilizzato in catalisi eterogenea come catalizzatore per reazioni di disidratazione, come ad esempio nella sintesi di alfa-olefine da alcoli. L'acidità di questo ossido può essere ulteriormente incrementata mediante funzionalizzazione della superficie, per esempio mediante formazione di gruppi solfato; si ottiene un ossido superacido, caratterizzato da costante di Hammett ($H_0 = -16$) inferiore a quella dei comuni acidi inorganici (H_2SO_4 100%, $H_0 = -12$). L'introduzione di gruppi solfato è utilizzato per generare centri acidi di Brønsted (altrimenti non presenti sulla superficie della zirconia, che ha caratteristiche di acidità di Lewis), e catalizzare reazioni quali l'isomerizzazione di idrocarburi, l'esterificazione, l'eterificazione, e altre ancora. In pratica, costituisce un metodo per eterogeneizzare l'acido solforico. I campioni sono stati preparati secondo il metodo della precipitazione, partendo dall'ossicloruro di zirconio $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, basificando con una soluzione di ammonio idrato 10N e controllando il pH per mantenerlo tra 8 e 10. La soluzione è stata invecchiata per 20 ore a temperatura ambiente, filtrata e lavata per eliminare i cloruri. Il campione è poi stato essiccato a 110 °C per una notte, ed infine trattato termicamente in aria. Dopo trattamento termico a 650°C si ottiene un ossido avente area superficiale pari a 85 m²/g. Un trattamento a 900°C porta a ZrO_2 monoclina, avente area di 14 m²/g. Per introdurre i gruppi solfato si impregna la zirconia ad alta area con una soluzione di $(NH_4)_2SO_4$ in quantità tale da avere un contenuto finale di solfato pari al 4,4% in peso, e si calcina a 650°C in aria per 3h.

Abbiamo eseguito prove di reattività sia con gli ossidi di zirconio tal quali (a bassa ed alta area superficiale), che con la zirconia solfatata, in assenza e in presenza di O₂ (i risultati di quest'ultima prova sono riportati in figura 2). Come esempio, vengono riportate le prove con zirconia a bassa area superficiale, in presenza di ossigeno. Il confronto tra le prove condotte in assenza di catalizzatore e quelle fatte con zirconia porta alle seguenti considerazioni:

1. In tutto l'intervallo di temperatura esaminato, la conversione del glicerolo ottenuta con la zirconia è superiore a quella raggiunta in assenza di catalizzatore, sia in presenza che in assenza di ossigeno. Pertanto, la zirconia agisce da catalizzatore per la trasformazione del reagente, ed il suo contributo si somma probabilmente a quello omogeneo.
2. Nella zona compresa tra 290 e 330°C, si ha una selettività ad "altri" prodotti che è inferiore rispetto a quella ottenuta senza catalizzatore; tale diminuzione è solo in minima parte compensata da un leggero aumento della selettività ad acroleina a 290°C; il bilancio al C è pertanto inferiore. A 330°C, in generale, il bilancio al C è molto basso.

3. Si osserva anche la formazione di idrossiacetone, uno dei prodotti ottenuti per monodisidratazione di glicerolo, con selettività superiori al 10%. Nelle prove condotte in assenza di catalizzatore tale prodotto era stato ottenuto con selettività inferiori al 3%.

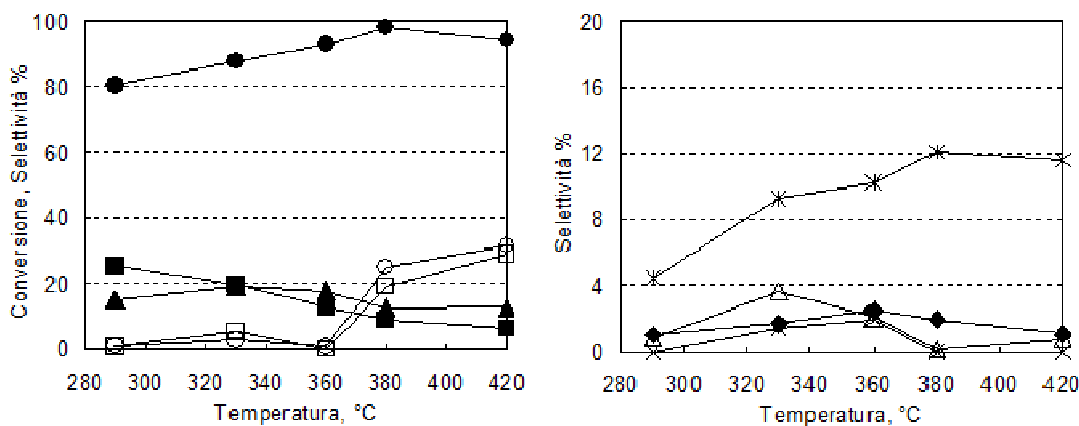


Figura 2: Effetto della temperatura sulla conversione del glicerolo e selettività nei prodotti con catalizzatore ZrO_2 solfatata in presenza di O_2 ; alimentazione: glicerolo/ossigeno/acqua/elio=2/4/40/54 (rapporti molari). Simboli: ● conversione glicerolo; ■ selettività acroleina; * selettività acetaldeide; ○ selettività CO_2 ; □ selettività CO; ◆ selettività acido acetico; ▲ selettività "altri"; △ selettività idrossiacetone; ◇ selettività allil alcool; × selettività propionaldeide.

E' possibile ipotizzare un ruolo della acidità di Lewis della zirconia nella formazione dei prodotti pesanti ma anche dei prodotti di disidratazione; l'interazione di vapor d'acqua con i siti di Lewis porta alla dissociazione della molecola d'acqua con generazione di gruppi Zr-OH sulla superficie, che possono agire da centri acidi di Brønsted di media forza.

I test catalitici effettuati su zirconia solfatata hanno evidenziato che la presenza di una forza acida di Brønsted maggiore ha notevoli implicazioni sulla conversione e sulla distribuzione dei prodotti. Sia in assenza che in presenza di ossigeno la conversione del glicerolo è superiore al 90% in tutto l'intervallo di temperatura esaminato. Il bilancio al C è in tutti i casi superiore al 50%, e ad alcune temperature superiore al 70%. Inoltre, si ha un chiaro aumento della selettività ad acroleina, e una selettività ad idrossiacetone inferiore a quella ottenuta con la zirconia tal quale; la selettività ad acroleina non è influenzata in modo rilevante dalla presenza di ossigeno. L'elevata selettività ad ossidi di carbonio osservata ad alta temperatura in presenza di ossigeno è riconducibile alle forti proprietà ossidanti del gruppo solfato in ossidi solfati. Anche la elevata selettività ad acetaldeide è riconducibile alla forza acida, in grado di catalizzare reazioni di cracking. Il leggero calo di conversione osservato ad alta temperatura può essere dovuto a fenomeni di disattivazione del catalizzatore, a causa del ricoprimento dei centri acidi da parte dei prodotti pesanti. I dati ottenuti confermano quindi che è necessario utilizzare temperature di reazione inferiori ai 330°C, per evitare la predominanza delle reazioni omogenee che portano alla formazione di prodotti pesanti o di ossidi di carbonio. Per temperature inferiori ai 330°C, le caratteristiche di acidità del catalizzatore influenzano il percorso di reazione e quindi le selettività nei prodotti. Il problema della formazione dei prodotti pesanti chiaramente condiziona i risultati (rese, selettività) della reazione. L'ipotesi fatta è che questi composti si formino principalmente da glicerolo, per reazione diretta; tuttavia, non si può escludere che anche l'acroleina possa dare luogo a reazioni di oligomerizzazione e formazione di prodotti pesanti, anche se di natura diversa da quelli ottenuti da glicerolo. Infine, sono state condotte prove utilizzando sia basso tempo di contatto che elevate velocità lineari, al fine

di minimizzare il contributo delle reazioni indesiderate. In queste condizioni, sono stati ottenuti i risultati migliori: **selettività ad acroleina del 41%, con conversione del glicerolo pari al 50%; la selettività ad acido acrilico è inferiore all'1%**. Tuttavia, il catalizzatore evidenzia una forte disattivazione. E' stato quindi condotto uno studio approfondito sul meccanismo di disattivazione del catalizzatore; i risultati non vengono qui riportati, in quanto descritti in dettaglio nell' articolo [3].

Bronzi di tungsteno a struttura esagonale, dopati con V

Gli ossidi di tungsteno con struttura esagonale denominati "bronzi" sono materiali che hanno suscitato un forte interesse scientifico negli ultimi 20-30 anni. Tali ossidi vengono utilizzati per applicazioni foto- ed elettro-chimiche, nell'industria metallurgica pesante ed in catalisi. In quest'ultimo ambito, i bronzi di tungsteno sono materiali molto interessanti per le loro proprietà acide, in particolare per la presenza di siti acidi di Brønsted sulla superficie del catalizzatore. Proprio tali siti acidi rappresentano i veri centri catalitici utili ad effettuare la disidratazione del glicerolo ad acido acrilico (primo step della reazione). Per quanto concerne la specifica disidratazione di questo polialcol, si è notato che questi catalizzatori presentano selettività molto bassa a sottoprodotti, rendendo tali sistemi molto interessanti soprattutto se paragonati con molti catalizzatori riscontrabili nella letteratura scientifica ed impiegati per i medesimi scopi.

I bronzi di tungsteno non presentano tuttavia nessuna proprietà redox. Al fine di introdurre all'interno del catalizzatore tali proprietà, indispensabili per effettuare l'ossidazione parziale dell'acroleina ad acido acrilico, si è pensato di drogare questi ossidi con vanadio. Tale elemento è infatti noto essere attivo in questo tipo di catalisi e viene tutt'ora impiegato industrialmente per l'ossidazione dell'acroleina (prodotta da propilene) ad acido acrilico. Tra i risultati più significativi ottenuti con questo tipo di catalizzatori, vi sono i test catalitici effettuati con un catalizzatore avente composizione $W_1V_{0.2}$. Con questo ossido, la conversione del glicerolo è sempre completa a tutte le temperature esaminate e la selettività a sottoprodotti (altri) non è mai superiore al 4%. Le selettività a CO e CO₂ sono comunque piuttosto significative e derivano da reazioni di ossidazione consecutive. Tra i sottoprodotti maggioritari (comunque inferiori al 5%) troviamo acetaldeide ed acido acetico, entrambe molecole che presentano comunque interesse economico. Ad ogni modo la selettività ad acido acrilico ed acroleina sono molto interessanti, con un massimo di selettività ad acido acrilico del 26% a 290°C.

Bronzi di tungsteno a struttura esagonale, dopati con Nb

Al fine di migliorare le prestazioni catalitiche dei sistemi studiati si è pensato di introdurre Nb nella struttura dei bronzi. Il Nb è infatti un dopante in grado di migliorare le proprietà acide dei catalizzatori [4-6] e quindi favorire la disidratazione del glicerolo ad acroleina (primo step della reazione). A causa della assenza di vanadio in questa categoria di catalizzatori, non è chiaramente possibile effettuare l'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico. L'unico obiettivo di questi test è quindi approfondire lo studio della disidratazione del glicerolo. Questo catalizzatore mostra alcune importanti differenze rispetto al bronzo di tungsteno non dopato [7-8]. Infatti, il trend della selettività ad acroleina in funzione della temperatura è simile per i due catalizzatori, ma la selettività ad acroleina a bassa temperatura è maggiore per il catalizzatore dopato (74% a 290°C e 64% a 310°C) rispetto al solo ossido di tungsteno (65% a 290°C e 49% a 310°C). Tuttavia, nelle condizioni utilizzate, il catalizzatore contenente niobio mostra una selettività a prodotti pesanti generalmente più importante. Il differente comportamento catalitico dei due sistemi può

essere attribuito alla presenza del Nb^{5+} , probabilmente responsabile della maggiore acidità del catalizzatore dopato.

Bronzi di tungsteno a struttura esagonale, dopati con V e Nb

Attraverso le numerose informazioni raccolte dai test catalitici effettuati, si è infine giunti allo studio di catalizzatori dopati sia con vanadio che con niobio, al fine di ottimizzare entrambi gli steps della reazione. Il catalizzatore W-V-Nb ha mostrato il comportamento catalitico più interessante; infatti si può evidenziare che il catalizzatore contenente anche niobio, rispetto a quello contenente solo vanadio presenta a bassa temperatura una selettività complessiva ad acido acrilico + acroleina maggiore (rispettivamente 33% e 45%). Questa differenza è principalmente dovuta alla maggiore selettività ad acroleina ottenuta grazie all'inserzione di Nb. Al fine di ricercare le migliori condizioni operative per il catalizzatore W-V-Nb, si è effettuato uno studio dell'influenza del tempo di contatto, alla temperatura di 290°C (fig. 3). A tempo di contatto nullo (assenza di catalizzatore) la conversione del glicerolo è bassa ed i prodotti prevalenti sono composti pesanti, generalmente chetali ottenuti dalla reazione tra glicerolo ed acroleina. A bassi tempi di contatto la conversione del glicerolo è comunque completa con conseguente decremento della selettività a composti pesanti, che invece torna ad aumentare a tempi di contatto superiori a 0,2 s. Tuttavia, il risultato più importante ottenuto da questo studio è evidenziato dall'andamento della **selettività ad acido acrilico, che mostra un massimo (33%)** a tempi di contatto inferiori (1,5 s) a quelli usati in precedenza (3,8 s).

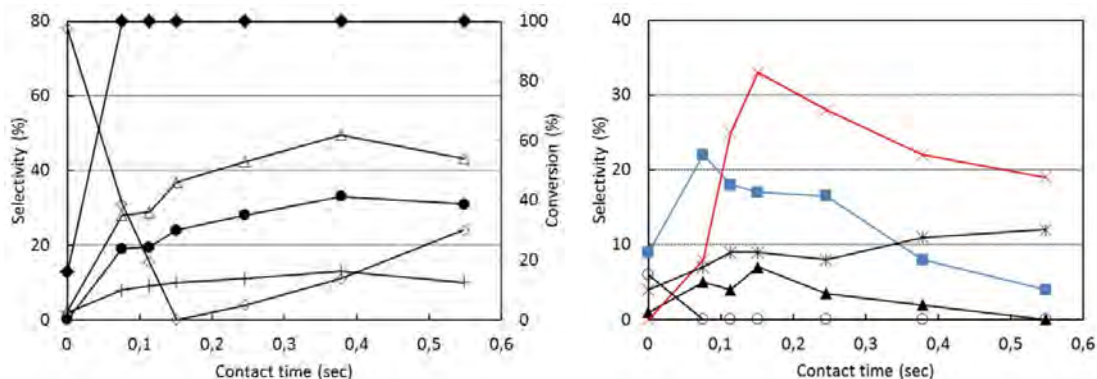


Fig. 3. Comportamento del catalizzatore **WVNb** in funzione del tempo di contatto. Composizione di alimentazione: 2 mol% glicerolo, 4 mol% ossigeno, 40 mol% acqua, and 54 mol% elio. Temperatura 290°C. Simboli: Conversione del glicerolo (◆), conversion dell'ossigeno (△), selettività ad acroleina (■), acido acrilico (×), acetaldeide (▲), acido acetico (*), CO (●), CO₂ (+), composti pesanti (◇), e idrossiacetone (○).

Si è infine effettuato un test di stabilità del catalizzatore nelle condizioni ottimali (290°C, tau 1.5 s), conducendo la reazione per quasi 100 ore. Nel tempo di reazione preso in considerazione, il catalizzatore W-V-Nb ha mostrato una buona stabilità con un calo della selettività ad acido acrilico di soli pochi punti percentuale. La selettività complessiva ad acroleina + acido acrilico rimane costante al 50% circa. Dato che la selettività ad acido acrilico del catalizzatore W-V-Nb è maggiore di quella ottenuta col sistema drogato con solo vanadio, e visto che tale valore di selettività è stato ottenuto a tempo di contatto più basso, si può concludere che la produttività del catalizzatore drogato con Nb e V è stata ampiamente migliorata (circa tre volte superiore) rispetto al sistema drogato con solo

vanadio. I dati ottenuti sono stati oggetto di pubblicazione su una rivista scientifica a carattere internazionale [8].

Conclusioni

Nel tentativo di trovare nuove applicazioni industriali per il glicerolo, coprodotto della sintesi del biodiesel, si è studiata la produzione di acido acrilico tramite processo “one-pot”. Per effettuare tale sintesi si sono impiegati tre differenti tipologie di catalizzatori: i) eteropoliacidi con struttura keggin, salificati con cesio e non salificati, ii) zirconia solfatata, iii) catalizzatori a base di ossidi di tungsteno con struttura esagonale, drogati con V e/o Nb. La prima tipologia di catalizzatori non sono catalizzatori adatti alla trasformazione di glicerolo; infatti, in forma acida, danno una selettività ad acroleina che è bassa a causa di una eccessiva acidità (con formazione prevalente di prodotti pesanti), mentre nella forma di sale di cesio la formazione di acroleina è quasi nulla, a causa della assenza di centri acidi. La zirconia solfata ha mostrato buona selettività ad acroleina (41%), con conversione del glicerolo pari al 50%, tuttavia la selettività ad acido acrilico è inferiore all'1%; inoltre, la performance catalitica è sempre accompagnata da importanti fenomeni di disattivazione del catalizzatore. I migliori risultati catalitici per la disidratazione ossidativa del glicerolo ad acido acrilico, sono stati ottenuti con sistemi tri-componente W-V-Nb in grado di dare selettività ad acido acrilico del 33% ed una selettività complessiva ad acroleina ed acido acrilico del 50%, a 290°C.

Bibliografia

- [1] Jerome F, Pouilloux Y, Barrault J, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 586.
- [2] Katryniok B, Paul S, Capron M, Dumeignil F, *ChemSusChem* **2009**, 2, 719.
- [3] Cavani F, Guidetti S, Trevisanut C, Ghedini E, Signoretto M, *Applied Catalysis A*, **2011**, 267, 409.
- [4] P. Lauriol-Garbay J.M.M. Millet, S. Loricant, V. Bellière-Baca, P. Rey, *J. Catal.*, **2011**, 280 68–76.
- [5] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *J. Catal.* **2007**, 250, 342.
- [6] P. L. Garbey, G. Postole, S. Loricant, A. Auroux, V. B. Baca, P. Rey, J.M.M. Millet, *Appl. Catal. B*, **2011**, 106 94.
- [7] M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, and C. Trevisanut, *Green Chem.* **2011**, 13, 2954.
- [8] Chierigato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M. D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, and J. M. López Nieto, *Catal. Today* **2012**, 197, 58.

GLI INCENTIVI NORMATIVI ED ECONOMICI PER I SOTTOPRODOTTI AGROFORESTALI ED INDUSTRIALI A BASE RINNOVABILE NELLA PIÙ RECENTE NORMATIVA NAZIONALE

Pamela Lattanzi

Dipartimento di Giurisprudenza, Università degli Studi di Macerata, lattanzi@unimc.it.

Abstract

Biomass plays a key role in achieving energy security and climate change mitigation targets but there are significant technical and non-technical barriers to development of biomass technologies, the latter often more difficult to address. Among the non-technical barriers, those related to the complexity of the legal framework seriously affect the development of bioenergy. This is particularly true for the by-products sector. Even if some critical aspects remain, the latest national legislation on renewables establishes many regulatory and financial measures for a further growth of the energetic valorization of agro-forestry and industrial by-products.

Introduzione

La complessità del quadro normativo nazionale di riferimento per lo sviluppo delle fonti energetiche rinnovabili costituisce notoriamente uno dei principali ostacoli ad una loro maggiore e soprattutto razionale diffusione. Difficoltà amministrative e, più in generale, problemi legati all'incertezza e all'inadeguatezza del quadro normativo di riferimento pesano gravemente sulle potenzialità di sviluppo di tale settore energetico [1]. Quanto detto vale a maggior ragione per i sottoprodotti che si trovano ad affrontare un problema del tutto peculiare quale quello della loro qualificazione giuridica. La contiguità del comparto dei sottoprodotti con quello dei rifiuti è di fatti fonte di incertezza normativa: ripetute modifiche della definizione di sottoprodotto, contrasti giurisprudenziali e dibattiti dottrinali rendono davvero complessa la qualificazione formale del residuo delle attività produttive [2] [3].

Anche con l'intenzione di superare alcune evidenti criticità del contesto legislativo nazionale, sono stati emanati recentemente rilevanti atti normativi. Innanzitutto, il d.lgs 28/2011 che è intervenuto nella complessa disciplina delle energie rinnovabili non limitandosi alla attuazione della direttiva 2009/28/CE, sulla promozione dell'energia da fonti rinnovabili, ma con l'ambizione di stabilire «un quadro generale volto alla promozione della produzione di energia da fonti rinnovabili e dell'efficienza energetica in misura adeguata al raggiungimento degli obiettivi [...], attraverso la previsione di criteri e strumenti che promuovano l'efficacia, l'efficienza, la semplificazione e la stabilità nel tempo dei sistemi di incentivazione, perseguendo al contempo l'armonizzazione con altri strumenti di analoga finalità e la riduzione degli oneri di sostegno specifici in capo ai consumatori» (art.23).

Esso, con una disciplina in parte immediatamente operativa ed in parte programmatica, incide fortemente sul precedente assetto normativo di riferimento, pur lasciandolo invariato quanto alla previsione della tipologia di incentivi previsti. Da questo punto di vista, di fatti, è possibile affermare che i principali strumenti di incentivazione impiegati nella promozione delle fonti energetiche rinnovabili in Italia, sin da quando è stata avviata la prima organica iniziativa nazionale sul tema - addirittura risalente ai primi anni '80 con la l. 302 del 1982 -, continuano ad essere prevalentemente riconducibili a due tipologie di

intervento: “incentivi reali” o “normativi” e “incentivi economici” o “incentivi finanziari”. I primi sono essenzialmente misure che non hanno natura prettamente finanziaria o economica e che si esplicano, invece, in interventi aventi ad oggetto la previsione di strumenti normativi privilegiati che agevolano il ricorso alle fonti rinnovabili (ad esempio, previsione di un procedimento autorizzativo semplificato, diritto di preferenza nella distribuzione e nell'allacciamento alle reti, modalità agevolate di vendita dell'energia, etc), i secondi - gli “incentivi economici”- sono incentivi che, al contrario, consistono proprio in un vantaggio di ordine economico (come finanziamenti, sovvenzioni, agevolazioni fiscali, tariffe di alimentazione, etc).

Nell'ambito degli incentivi normativi, ad esempio, il d.lgs. 28/2011 interviene in maniera importante sulle procedure per l'autorizzazione degli impianti alimentati da energie rinnovabili e delle reti energetiche: introducendo accanto alla autorizzazione unica di cui al d.lgs. n. 387/2003, della quale in parte modifica la disciplina (art. 5), e alla Comunicazione relativa alle attività in edilizia libera, di cui ai parr. 11 e 12 delle Linee guida nazionali per l'autorizzazione degli impianti alimentati da fonti rinnovabili, ed in luogo della Dia, già prevista dal d.lgs. n. 387/2003, la Procedura abilitativa semplificata (Pas) (art. 6); rimettendo la determinazione della tipologia di autorizzazione al criterio di proporzionalità (art. 4); precisando l'iter autorizzativo richiesto per l'autorizzazione degli impianti che producono energia termica (art. 7); introducendo semplificazioni per il procedimento di autorizzazione degli impianti di distribuzione del metano, i quali vengono riconosciuti opere di pubblica utilità (art. 8); dettando specifiche disposizioni per l'utilizzo della geotermia (art. 9); prevedendo un procedimento unico per gli interventi concernenti le reti elettriche (art. 16) e facilitando gli interventi per lo sviluppo delle reti elettriche di trasmissione (art. 17) e di distribuzione (art. 18). Significativa è anche la previsione dell'obbligo di integrazione delle Fer negli edifici di nuova costruzione e in quelli esistenti sottoposti a ristrutturazioni rilevanti (art. 11) e di un incentivo in termini volumetrici (fino al 5%) per i progetti di edifici di nuove costruzione e ristrutturazione rilevanti che assicurino una copertura dei consumi di calore (art. 13).

Altre importanti novità riguardano i regimi di sostegno. Il d.lgs 28/2011 interviene infatti sull'incentivazione dell'energia elettrica, dell'energia termica e dei biocarburanti, introducendo per le prime due nuovi incentivi economici, esplicitati in successivi decreti ministeriali.

Prima di procedere all'analisi delle più rilevanti misure recentemente introdotte di particolare interesse per i sottoprodotti agroforestali ed industriali a base rinnovabile, occorre mettere in evidenza che nel complesso è dedicata un'attenzione peculiare alla biomassa rispetto alle altre fonti rinnovabili² e che, per certi aspetti, è dedicata

² Tale attenzione si riscontra non solo nell'ambito dei sistemi di sostegno, come avremo modo di vedere approfonditamente, ma anche nell'ambito delle procedure autorizzative. Sotto questo profilo, il d.lgs 28/2011 pur non introducendo un generale trattamento differenziato per gli impianti alimentati da biomassa, prevede comunque alcuni riferimenti specifici che la privilegiano rispetto alle altre fonti rinnovabili in alcune circostanze. Pertanto, valgono le stesse regole previste per le altre rinnovabili nella scelta tra autorizzazione Unica, Pas e Comunicazione relativa alle attività in edilizia libera, con la precisazione che, nel caso dell'installazione di impianti di produzione di energia termica - che non siano impianti solari o alimentati dalla geotermia e dunque siano alimentati a biomassa - realizzati negli edifici esistenti e destinati unicamente alla produzione di acqua calda e di aria per l'utilizzo nei medesimi edifici, non occorre un'autorizzazione specifica, in quanto considerati interventi di manutenzione straordinaria ai sensi del d.p.r. n. 380/2001 (art. 6, 2° co. e art. 123, 1° co.). E' richiesta tuttavia la previa comunicazione al Comune (v. art. 7, 5° co.). Inoltre, si stabilisce che fin quando non verrà emanato il decreto ministeriale (peraltro non ancora emanato) volto a stabilire quali sono le modifiche sostanziali da assoggettarsi ad autorizzazione unica non sono considerati sostanziali i rifacimenti parziali e quelli totali che non modificano la potenza termica installata e il combustibile rinnovabile utilizzato per gli impianti a biomassa, bioliquidi e biogas (v. art. 5, 3° co.).

Una maggiore attenzione è data, invece, ai procedimenti autorizzativi concernenti il biometano che si sostanzia in misure normative atte a agevolare la realizzazione di nuovi impianti di distribuzione di metano e

un'attenzione specifica proprio ai sottoprodotti. La normativa di attuazione relativa all'energia elettrica approfondisce una novità introdotta dal d.lgs. 28/2011, che è quella di considerare specificatamente i sottoprodotti, distinguendoli in tal modo dalla più generale categoria di biomassa³. Si introduce, conseguentemente, un'articolazione della biomassa in sottocategorie: biomassa-prodotto, biomassa-sottoprodotto e biomassa-rifiuti. Nello specifico si distingue tra: a) prodotti di origine biologica⁴; b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla tabella 1-A; c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi dalla lettera c). Come evidenziato, una delle problematiche principali che pesano sullo sviluppo della valorizzazione energetica dei sottoprodotti attiene proprio alla loro qualificazione formale e la normativa incentivante in questione, ponendo in rilievo tale distinzione, ne evidenzia ulteriormente l'importanza. Basti qui anticipare che proprio gli impianti di energia elettrica alimentati da sottoprodotti, a parità di taglia, risultano essere tra quelli maggiormente incentivati. Pertanto, la qualificazione dei residui di un processo produttivo, potendo essi essere qualificati sottoprodotti o rifiuti, è oggi ancor più rilevante, valendo non solo per gli aspetti attinenti alla loro gestione e alle questioni autorizzative degli impianti ma anche per il profilo attinente agli incentivi economici [4]. Centrali in tale prospettiva sono dunque gli articoli 184bis e 185 del codice dell'ambiente⁵. Il primo, come è noto, stabilisce le condizioni per la qualifica di sottoprodotto e il secondo introduce un incentivo normativo a favore di determinate sostanze (materie fecali, paglia, sfalci e potature, nonché altro materiale agricolo o forestale naturale non pericoloso utilizzati in agricoltura, nella selvicoltura o per la produzione di energia da tale biomassa mediante processi o metodi che non danneggiano l'ambiente né mettono in pericolo la salute umana) sottraendole alla rigorosa disciplina dei rifiuti. Presumibilmente, nella consapevolezza delle difficoltà incontrate dagli operatori nell'interpretazione della natura dei residui prodotti nella loro attività e dunque per agevolarne l'identificazione, il legislatore, con la normativa di attuazione dell'incentivazione dell'energia elettrica e le nuove disposizioni sui biocarburanti, si è spinto oltre, introducendo una lista positiva, soggetta ad aggiornamento, dei sottoprodotti⁶ – si badi bene definibili tali in rispetto alla pertinente normativa ambientale e alla normativa igienico sanitaria nel caso di sottoprodotti di origine animale (Reg. 1069/2009) -

di adeguamento di quelli esistenti e la loro connessione alla rete di distribuzione del gas (art. 8). Occorre, altresì, richiamare in questo contesto le disposizioni dettate per promuovere il teleriscaldamento e il teleraffreddamento. Oltre a considerare le infrastrutture destinate all'installazione di reti di distribuzione di energia da fonti rinnovabili per il riscaldamento e il raffrescamento opere di urbanizzazione primaria, si dispone che in sede di pianificazione e progettazione, debbano essere verificate dai Comuni le possibilità di integrazione delle reti in questione, addirittura adottando specifici Piani di sviluppo (art. 22).

³ La biomassa è definita da d.lgs. 28/2011 come “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”.

⁴ Secondo le Procedure applicative emanate dal GSE, in questa tipologia ricadono «i prodotti agricoli destinati o destinabili al consumo umano, i prodotti derivanti dalla gestione del bosco e dalla silvicoltura non classificati come rifiuti o sottoprodotti e non ricompresi nella Tabella 1-A. A titolo esemplificativo e non esaustivo: mais, triticale, barbabietole, avena, segale, grano, orzo, colza, prodotti orticoli e ortofruttili, specie arboree riportate nella Tabella 1-B dell'allegato 1 del d.m.».

⁵ Sul punto, si auspica farà maggior chiarezza un decreto del MATTM volto a precisare le categorie di sottoprodotti destinabili a fini energetici, attualmente in preparazione.

⁶ Riportata nella Tabella 1-A, Allegato 1 del dm 6 luglio 2012 per quanto riguarda l'incentivazione dell'energia elettrica verde e all'art. 33, d.lgs 28/2011 per quanto riguarda i biocarburanti.

i quali vengono ammessi agli incentivi, con la conseguenza ulteriore però che solo i sottoprodotti ivi elencati possono accedere ai meccanismi incentivanti previsti *ad hoc*⁷. Occorre, tuttavia, precisare che nell'ambito dell'incentivazione all'energia termica, non è rinvenibile la stessa considerazione separata per i sottoprodotti, di fatti, non vi è analoga articolazione degli incentivi in base alla tipologia di biomassa impiegata, si fa riferimento al concetto generale di biomassa, con la precisazione però che tale categoria ai fini dell'incentivazione prevista non è comprensiva dei rifiuti industriali e urbani⁸. Pertanto, nell'analisi di tale ambito verranno indicate quelle misure incentivanti che, in quanto rivolte alla biomassa interessano conseguentemente anche i sottoprodotti. Per quanto riguarda, invece, l'incentivazione per l'energia elettrica e i biocarburanti si darà innanzitutto conto delle incentivazioni specificatamente rivolte ai sottoprodotti.

Le misure incentivanti previste per l'energia elettrica e l'energia termica: le novità per i sottoprodotti agroforestali ed industriali a base rinnovabile.

Scendendo nel dettaglio delle novità per l'energia elettrica verde, il d.lgs. n. 28/2011, come anticipato, introduce un nuovo meccanismo economico per gli impianti che entreranno in esercizio dopo il 31 dicembre 2012, con ciò comportando il superamento – sebbene progressivo – del precedente sistema incentivante⁹.

In questa operazione di ridisegno dei nuovi meccanismi di incentivazione, il d.lgs 28/2011 dedica attenzione all'energia elettrica ottenuta da biomassa intendendo valorizzarne la provenienza e la destinazione nonché l'uso efficiente e l'impiego nella cogenerazione e microcogenerazione. Tra i criteri guida della futura incentivazione, rimessa alla normativa di attuazione, si prevede in particolare che debba tenersi in considerazione per il biogas, le biomasse e i bioliquidi sostenibili che l'incentivo dovrà essere finalizzato a promuovere l'uso efficiente di rifiuti e *sottoprodotti*, di biogas da reflui zootecnici o da *sottoprodotti* delle attività agricole, agro-alimentari, agroindustriali, di allevamento e forestali¹⁰.

⁷ Nella sezione FAQ del GSE è precisato che, anche nell'eventualità in cui i semi ottenuti come scarti da processi di lavorazione di prodotti di Tipo a) fossero ricompresi nella Tabella 1-A, gli oli vegetali derivanti dalla loro spremitura non possono in ogni caso considerarsi sottoprodotti di Tipo b). Infatti i sottoprodotti di Tipo b) comprendono le sole sostanze riportate nella Tabella 1-A dell'Allegato 1 del Decreto

⁸ L'allegato al d.m. 28/12/2012 in maniera indiretta introduce anch'esso una lista positiva delle biomasse ammissibili agli incentivi, in quanto ammette anche biomasse combustibili purché previste tra quelle indagate dal d.lgs 152/2006, parte quinta, allegato X, sezione 4.

⁹ Occorre qui fare cenno al recente intervento (datato 10 giugno 2013) dell'Autorità garante della concorrenza e del mercato sull'art. 25, comma 12, che ha esteso la possibilità di fruire dei Certificati Verdi (fino al 31 dicembre 2015) e degli incentivi che li sostituiranno a impianti a biogas di proprietà di aziende agricole o gestiti in connessione con aziende agricole, agro-alimentari, di allevamento e forestali, entrati in servizio prima del 1° gennaio 2008. Secondo l'Autorità tale estensione può dar luogo a distorsioni della concorrenza nei mercati locali di approvvigionamento delle biomasse.

¹⁰ Si dispone inoltre che debba tenersi conto dell'esigenza di destinare prioritariamente: all'**utilizzo termico** le biomasse legnose trattate per via esclusivamente meccanica; all'**utilizzo per i trasporti** i bioliquidi sostenibili; all'**immissione nella rete** del gas naturale e all'uso nei trasporti il biometano (art. 24, 2° co., let. g). Inoltre, sempre per il biogas, le biomasse e i bioliquidi sostenibili, in aggiunta ai criteri sopra esposti, si prevede che l'incentivo sarà finalizzato a promuovere: l'uso di sottoprodotti, come precisato nel testo nonché di prodotti ottenuti da coltivazioni dedicate non alimentari, nonché di biomasse e bioliquidi sostenibili e biogas da filiere corte, contratti quadro e da intese di filiera; la realizzazione di impianti operanti in cogenerazione; la realizzazione e l'esercizio, da parte di imprenditori agricoli, di impianti alimentati da biomasse e biogas asserviti alle attività agricole, in particolare di micro e minicogenerazione, nel rispetto della disciplina comunitaria in materia di aiuti di Stato (art. 24, 2° co., let. h). Si dispone, poi, che debba essere data attenzione alle produzioni di energia elettrica verde non incentivate tramite aste a ribasso o tariffa di alimentazione in particolare qualora provengano da impianti alimentati da biomasse, biogas e bioliquidi.

Tale nuovo sistema ha trovato esplicitazione nel decreto del Ministero dello Sviluppo Economico 6 luglio 2012, *Attuazione dell'art. 24 del decreto legislativo 3 marzo 2011, n. 28, recante incentivazione della produzione di energia elettrica da impianti a fonti rinnovabili diversi dai fotovoltaici*, il quale, come dice la rubrica, si è occupato delle modalità di incentivazione della produzione di energia elettrica da impianti alimentati da energia eolica, idraulica, geotermica, gas di discarica, gas residuati di processi di depurazione, biomassa, biogas e bioliquidi sostenibili nuovi, integralmente ricostruiti, riattivati, oggetto di intervento di potenziamento o di rifacimento, aventi potenza non inferiore a 1 kW e che entrano in esercizio in data successiva al 31 dicembre 2012¹¹.

Sostanzialmente è previsto il pagamento di un incentivo economico erogato dal GSE – previa stipula di un contratto con il beneficiario - il cui periodo di diritto è pari alla vita media utile convenzionale dell'impianto (20 anni nel caso di impianti a biomassa e biogas) e il cui valore varia in base alla tipologia di fonte rinnovabile, alla tipologia di impianto¹² e alla classe di potenza¹³.

Nello specifico, si introduce una duplice tipologia di meccanismo incentivante: a) una *tariffa incentivante omnicomprensiva* per gli impianti di potenza inferiore a 1 MW, trattasi di una cessione di energia a prezzi amministrati (c.d. *feed-in-tariff*), di fatti, in questo caso l'energia viene ritirata dal GSE che paga un corrispettivo comprensivo della remunerazione dell'energia ritirata; b) un *incentivo* per gli impianti di potenza superiore a 1 MW o per gli impianti di potenza inferiore che non hanno optato per la tariffa incentivante omnicomprensiva. In questo caso, gli impianti riceveranno un incentivo (c.d. *premium for difference*) rilasciato solo sulla base della produzione senza acquisto dell'energia prodotta.

Nel primo caso, la tariffa è ottenuta sommando alla tariffa base i premi eventuali che l'impianto può conseguire, come più avanti precisato. Nel secondo caso, l'incentivo è dato dalla sottrazione all'importo sopra indicato del prezzo zonale orario, della zona in cui è immessa in rete l'energia elettrica prodotta dall'impianto.

Ciò che qui deve evidenziarsi è che, come anticipato, gli impianti a biomassa e gli impianti a biogas, in particolare alimentati con i sottoprodotti presenti nella Tabella 1-A, sono destinatari di numerosi vantaggi rispetto alle altre fonti rinnovabili considerate: premialità aggiuntive, maggiori opportunità di cumulo¹⁴ e maggiori facilità di accesso agli incentivi.

¹¹ Va evidenziato che sono anche previsti: una riduzione progressiva degli incentivi, meccanismi di controllo della quantità di energia elettrica prodotta e dei volumi dei connessi incentivi, con indicazione del costo indicativo annuo cumulato massimo per l'erogazione degli incentivi.

¹² Impianto a biomassa o biogas alimentato con: a) prodotti di origine biologica; b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla tabella 1-A; c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi dalla lettera c).

¹³ Sono individuate per le biomasse e il biogas 5 classi di potenza, di cui 3 sino a 1 MW (sino a 300 kW; da 300 a 600 kW; da 600 kW a 1 MW), la tariffa erogata è decrescente all'aumentare della potenza.

¹⁴ Il d.lgs. 28/2011 mantiene il regime di favore per la biomassa nella disciplina della cumulabilità degli incentivi. L'art. 26 nello stabilire il generale divieto di cumulabilità dei futuri incentivi con altri incentivi pubblici prevede che per i soli impianti di potenza elettrica fino a 1 MW, di proprietà di aziende agricole o gestiti in connessione con aziende agricole, agro-alimentari, di allevamento e forestali, alimentati da biogas, biomasse e bioliquidi sostenibili, a decorrere dall'entrata in esercizio commerciale, gli incentivi sono cumulabili con altri incentivi pubblici non eccedenti il **40%** del costo dell'investimento. E', poi, prevista la cumulabilità con altri incentivi pubblici non eccedenti il 40% del costo di investimento nel caso degli **impianti cogenerativi e trigenerativi** alimentati da fonte solare ovvero da biomasse e biogas derivanti da prodotti agricoli, di allevamento e forestali, ivi inclusi i sottoprodotti, ottenuti nell'ambito di intese di filiera o contratti quadro oppure di filiere corte. Inoltre, il dm 6 luglio 2012 prevede diverse possibilità di cumulo dei premi aggiunti alla tariffa base.

Per quanto riguarda la tariffa, poi, gli impianti alimentati con sottoprodotti (elencati nella tabella 1-A) ricevono una tariffa base più alta di quelli alimentati con biomassa-prodotto. Su questo fronte, è, inoltre, previsto un importante incentivo normativo: gli impianti a biomasse e biogas di potenza non superiore a 1 MW in cui vengono utilizzati sottoprodotti (elencati nella tabella 1-A) congiuntamente a biomasse-prodotti in quantità non superiore al 30% in peso sono destinatari della tariffa incentivante maggiore, cioè quella prevista per i sottoprodotti¹⁵.

In merito alle premialità aggiuntive, occorre precisare che gli impianti a biomassa e biogas alimentati con sottoprodotti (elencati nella tabella 1-A), possono beneficiare dei seguenti premi: premio per la riduzione delle emissioni di gas a effetto serra (art. 8, c. 6), premio per la riduzione delle emissioni inquinanti (art. 8, c. 7), premio per la cogenerazione ad alto rendimento (art. 8, c. 8), premio per la cogenerazione ad alto rendimento abbinata al teleriscaldamento (art. 8, c. 8), premio per biogas cogenerativi e recupero del 60% dell'azoto (art. 26, c. 1 e 2), premio per biogas cogenerativi e recupero del 30% dell'azoto (art. 26, c. 3), premio per biogas con recupero del 40% dell'azoto (art. 26, c. 3).

Le opportunità per i sottoprodotti non finiscono qui, poiché vi sono importanti incentivi normativi anche nell'ambito delle modalità di accesso alle misure incentivanti previste. Tali modalità sono piuttosto diversificate: a) accesso diretto per alcune tipologie di impianti di piccole dimensioni, b) iscrizione a registri nazionali con selezione in base a criteri di priorità, nel caso di impianti a biomassa e biogas nuovi, integralmente ricostruiti, riattivati o oggetto di potenziamento, se la relativa potenza non è superiore ai 5MW (per i potenziamenti non deve essere superiore a tale soglia l'incremento di potenza) e c) aste a ribasso per gli impianti nuovi, integralmente ricostruiti, riattivati o oggetto di potenziamento se la relativa potenza è ai 5 MW (per i potenziamenti non deve essere superiore a tale limite l'incremento di potenza). Gli incentivi normativi si contano essenzialmente per le prime due modalità di accesso. L'accesso diretto è permesso agli impianti alimentati a biomassa-prodotti e biomassa-sottoprodotti (elencati nella Tabella 1-A), di potenza fino a 200 kw e gli impianti a biogas fino a 100 KW. Nel caso dell'iscrizione ai Registri, nella predisposizione della graduatoria degli iscritti dovrà essere data precedenza, rispetto ad altri impianti, innanzitutto a: a) impianti a biomassa e biogas di proprietà di aziende agricole, singole o associate, alimentati da biomassa-prodotto e sottoprodotti (elencati nella Tabella 1-A) con potenza non superiore a 600 kW; b) impianti a biomassa e biogas alimentati da sottoprodotti (elencati nella Tabella 1-A).

Spostandoci sul fronte dell'incentivazione dell'energia termica, il d.lgs. 28/2011 a tal proposito, da un lato, introduce una nuova misura di incentivazione degli interventi di piccole dimensioni, consistente in un contributo diretto al soggetto che realizza un intervento di risparmio energetico e di produzione di calore (c.d. conto termico) e, dall'altro lato, conferma una misura già esistente, cioè i certificati bianchi (ovvero titoli di efficienza energetica), per gli interventi di maggiori dimensioni¹⁶. La conferma per i

¹⁵ La regola generale per stabilire la tariffa applicabile nel caso di impianti alimentati con biomasse appartenenti a categorie diverse è quella per cui si applica la tariffa incentivante di minor valore. La tipologia di biomassa è individuata dal GSE sulla base di quanto dichiarato nell'autorizzazione alla costruzione all'esercizio dell'impianto (art. 8, c. 5).

¹⁶ I certificati bianchi sono una combinazione di incentivo normativo ed economico e si basano sull'imposizione a carico dei maggiori distributori di energia elettrica e di gas naturale dell'obbligo quantitativo di conseguire un obiettivo annuo prestabilito di risparmio energetico. Tale obbligo può essere adempiuto realizzando direttamente interventi, che danno diritto a certificati bianchi, presso gli utenti finali oppure possono acquistare - nell'ambito dell'apposito mercato o tramite contratto bilaterale - i certificati bianchi da altri soggetti ("soggetti volontari") che hanno realizzato gli interventi di risparmio energetico

certificati bianchi avviene apportando delle importanti modifiche alla loro disciplina sostanzialmente rivolte a potenziarne l'efficacia complessiva e poi precisate con il decreto del Ministero dello sviluppo 28 dicembre 2012 *Determinazione degli obiettivi quantitativi nazionali di risparmio energetico che devono essere perseguiti dalle imprese di distribuzione dell'energia elettrica e il gas per gli anni dal 2013 al 2016 e per il potenziamento del meccanismo dei certificati bianchi*. Tra le novità occorre qui dare risalto all'introduzione di: due nuove schede tecniche per progetti di efficienza energetica che danno diritto all'emissione di certificati bianchi interessanti la biomassa: la Scheda 37E relativa alla "Nuova installazione di impianto di riscaldamento unifamiliare alimentato a biomassa legnosa di potenza ≤ 35 kWt" e la Scheda 40E relativa all'"Installazione di impianto di riscaldamento alimentato a biomassa legnosa nel settore della serricoltura"¹⁷; una scheda interessante il biometano: Scheda tecnica n. 41E, "Utilizzo di biometano (BM) nei trasporti pubblici in sostituzione del metano (GN)".

Per quanto riguarda il conto termico, va senza dubbio evidenziato che tra gli interventi incentivabili di produzione di energia termica previsti dalla normativa di attuazione (decreto del Ministero dello sviluppo 28 dicembre 2012, *Incentivazione della produzione di energia termica da fonti rinnovabili ed interventi di efficienza energetica di piccole dimensioni*) sono indicati quelli relativi alla sostituzione di impianti di climatizzazione invernale o di riscaldamento delle serre esistenti e dei fabbricati rurali esistenti con impianti di climatizzazione invernale dotati di generatore di calore alimentato da biomassa (art. 4, lett. b). Il contributo per questi interventi è richiedibile sia da soggetti pubblici che da soggetti privati¹⁸. Invece, solo le aziende agricole che effettuano attività agroforestale nelle aree non metanizzate possono ottenere incentivi anche per la sostituzione di generatori di calore alimentati a GPL con generatori alimentati a biomassa che abbiano requisiti tali da ottenere, ai sensi del decreto, un coefficiente premiante riferito alle emissioni di polveri pari a 1,5 (Allegato II). Ancora, sole le aziende agricole, questa volta non ulteriormente specificate, possono ottenere l'incentivazione oltre che per la sostituzione anche per l'installazione di impianti di climatizzazione invernale dotati di generatori di calore alimentati da biomassa (art. 6, c. 4).

Il percepimento dell'incentivo è subordinato al rispetto di determinate condizioni attinenti alla tipologia degli impianti (sono ammessi solo certi generatori di calore), ai requisiti tecnici degli impianti (certificazioni di conformità a norme tecniche degli impianti, rispetto di percentuali di rendimento e di limiti nel tenore delle emissioni in atmosfera, installazione di valvole termostatiche, sistemi di accumulo termico, etc), al rispetto dell'obbligo di manutenzione biennale e all'impiego di biomassa che deve rispondere a determinati requisiti qualitativi che differiscono a seconda del tipo di caldaia e che devono essere

presso gli utenti finali. Tra questi "soggetti volontari" possono esserci anche imprese agricole purché: provvedano alla nomina dell'Energy Manager oppure si dotino di un sistema di gestione dell'energia certificato in conformità alla norma Iso 50001 e mantengano in essere tali condizioni per tutta la durata della vita tecnica dell'intervento.

¹⁷ Gli interventi di efficienza energetica sono incentivati anche nell'ambito della normativa sulle detrazioni fiscali (da ultimo d.l. 4 giugno 2013, n. 63).

¹⁸ Cioè persone fisiche, condomini e soggetti titolari di reddito di impresa o di reddito agrario. Sia i soggetti pubblici che privati possono avvalersi anche dell'intervento di una ESCO (Energy Service Company). Il d.m. stanziava fondi per una spesa annua cumulata massima di 200 mln di euro per gli interventi realizzati o da realizzare dalle Amministrazioni pubbliche e una spesa annua cumulata pari a 700 mln di euro per gli interventi realizzati dai privati.

certificati. Inoltre, per quanto riguarda l'accesso agli incentivi¹⁹ occorre precisare che per gli interventi di sostituzione di impianti di climatizzazione invernale esistenti con impianti di climatizzazione invernale dotati di pompa di calore o generatori di calore alimentati a biomasse con potenza termica nominale complessiva superiore a 500 kW e fino a 1000 kW, il soggetto responsabile deve fare richiesta al GSE per l'iscrizione ad appositi registri informatici.

Va poi sottolineato che nella determinazione dell'ammontare dell'incentivo nel caso di generatori di calore alimentati a biomassa, dovrà tenersi in considerazione oltre ai criteri generali validi per tutti gli altri impianti (coefficienti di valorizzazione dell'energia prodotta, come stabiliti dalle tabelle riportate in allegato al decreto; producibilità presunta di energia termica dell'impianto/sistema installato, in funzione della taglia e della zona climatica) anche i coefficienti premianti in relazione alla sostenibilità ambientale della tecnologia (emissioni di polveri). L'incentivo, erogato successivamente alla stipula di un contratto con il GSE in rate annuali, ha durata variabile: 2 anni, per i generatori a biomassa con potenza terminale nominale al focolare inferiore o uguale a 35 kW, 5 anni per generatori a biomassa di potenza nominale al focolare maggiore di 35 kW e inferiore o uguale a 1000 kW.

Sempre rimanendo sul fronte dell'energia termica, al fine di incentivare lo sviluppo delle infrastrutture per il teleriscaldamento e il teleraffreddamento il d.lgs 28/2012 stabilisce l'istituzione, presso la Cassa conguglio per il settore elettrico, di un apposito fondo di garanzia. Tuttavia le modalità di gestione e accesso del fondo devono ancora essere stabilite da un decreto del Ministro dello sviluppo economico, il quale dovrà tenere in conto, tra l'altro, della disponibilità di biomasse di scarto in distretti agricoli e industriali oltre che della disponibilità di biomasse agroforestali nelle diverse Regioni, ovvero nelle diverse sub-aree o bacini, ove individuati dalla pianificazione regionale o sub-regionale e (art. 22, 5° co.). Anche il decreto contenente le precisazioni in merito all'erogazione di un nuovo specifico incentivo per il biometano qualora impiegato per la produzione di energia termica e immesso nella rete del gas naturale deve essere emanato²⁰.

Le misure incentivanti previste per i biocarburanti: le novità per i sottoprodotti agroforestali ed industriali a base rinnovabile.

Per quanto concerne i biocarburanti, il d.lgs. n. 28/2011 mantiene l'attuale sistema di incentivazione consistente in un meccanismo analogo a quello dei certificati bianchi, basato sulla previsione di quote obbligatorie di immissione in consumo di biocarburanti e di certificati, i cc.dd. certificati di immissione in consumo di biocarburanti, precisando, tuttavia che a decorrere dal 1° gennaio 2012, solo i biocarburanti che rispettino determinati criteri di sostenibilità potranno essere conteggiati ai fini del rispetto dell'obbligo di immissione. Il rispetto di tali criteri di sostenibilità costituisce altresì condizione per l'accesso ad altri strumenti di sostegno e per il computo dei biocarburanti ai fini del raggiungimento degli

¹⁹ Due sono i modi per accedere a tali incentivi: accesso diretto e opzione di prenotazione, quest'ultima possibile solo per le Amministrazioni pubbliche (art. 7).

²⁰ Nel caso in cui il biometano sia immesso in rete ed utilizzato in impianti di cogenerazione ad alto rendimento verrà incentivato tramite gli incentivi previsti per la produzione di energia elettrica; nel caso sia immesso in rete e usato per i trasporti tramite il rilascio di certificati di immissione in consumo (art. 21, d.lgs 28/2011).

obiettivi nazionali. Tale condizione vale anche per i bioliquidi utilizzati per la produzione di energia elettrica, termica o per il raffrescamento²¹.

Significative novità per i sottoprodotti sono state introdotte dal d.l. 22 giugno 2012 n. 83, c.d. decreto crescita 2012, che nel modificare l'articolo 33 del d.lgs 28/2011 ha specificato le categorie di sottoprodotti destinarie di una premialità doppia. Tale articolo, in linea con quanto richiesto dalla direttiva 2009/28, dispone una maggiorazione a favore dei biocarburanti derivanti da rifiuti e sottoprodotti nonché da materie di origine non alimentare, ivi incluse le materie cellulosiche e le materie ligno-cellulosiche ed alghe, stabilendo che il loro contributo energetico è equivalente all'immissione in consumo di una quantità pari a due volte l'immissione in consumo di altri biocarburanti. Il decreto sviluppo è intervenuto precisando che la maggiorazione nel caso di biocarburanti ottenuti da sottoprodotti vale solo qualora siano rispettate tre condizioni: i sottoprodotti siano prodotti e trasformati in biocarburanti nel territorio comunitario, non presentino altra utilità produttiva o commerciale al di fuori del loro impiego per la produzione di carburanti o a fini energetici, siano presenti nell'elenco indicato²². Invece nel caso di biocarburante prodotto da materie cellulosiche o lignocellulosiche, indipendentemente dalla classificazione di queste ultime come materie di origine non alimentare, rifiuti, sottoprodotti o residui, si applica sempre la maggiorazione²³.

A decorrere dal 2013, ai fini del rispetto dell'obbligo di immissione in consumo, i soggetti obbligati possono adempiere al proprio obbligo annuale complessivo di immissione in consumo di biocarburanti solo nella misura massima del 20% con certificati di immissione in consumo di biocarburanti che sono stati prodotti a partire da rifiuti e sottoprodotti. Tale limite è stato presumibilmente introdotto nel timore che la premialità doppia possa turbare il raggiungimento del target nazionale del 17% poiché, ai sensi della direttiva 2009/28, mentre vale per raggiungere il target settoriale dei trasporti (10% al 2020), non vale ai fini del target complessivo sopra richiamato, ciò costringerebbe il nostro Paese a coprire la parte mancante con altre fonti rinnovabili con aggravio di costi per i cittadini. [5].

Alcune considerazioni conclusive.

Le molteplici opportunità di sviluppo per la valorizzazione energetica dei residui agroforestali e agroindustriali, che l'analisi delle principali disposizioni recentemente introdotte ha dato modo di evidenziare, danno atto di un interesse crescente verso l'impiego di biomassa residuale, in linea peraltro con gli orientamenti recentemente espressi anche a livello europeo. Di fatti, in ragione del crescente dibattito sull'impiego a fini energetici di biomassa concorrente con la produzione di alimenti e sulle emissioni associate al cambiamento indiretto della destinazione dei terreni capaci di annullare alcune o tutte le riduzioni di emissioni di gas a effetto serra dei combustibili fossili che i biocarburanti sostituiscono [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12], la Commissione, nell'ottobre

²¹ I criteri di sostenibilità sono definiti dal d.lgs. n. 55/2011, attuativo della dir. 2009/30/CE, che è intervenuto sul d.lgs. n. 66/2005, relativo alla qualità della benzina e del combustibile diesel, introducendo nuovi articoli.

²² L'elenco può essere modificato e se ne precisa la relativa tempistica.

²³ Prevedendo, innanzitutto, che le maggiorazioni per i biocarburanti ottenuti da coltivazioni effettuate nel territorio degli Stati in cui sono prodotti rimarranno solo fino al 31 dicembre 2014, al fine di permettere ai produttori di biocarburanti comunitari di attuare le modificazioni tecnologiche necessarie alla produzione dei biocarburanti di seconda generazione. Le modalità della maggiorazione sono state stabilite con d.m. 14 febbraio 2013, sistema nazionale di premialità in materia di obbligo di immissione in consumo di biocarburanti.

2012, ha presentato una proposta di modifica della direttiva 2009/28 e della direttiva sulla qualità dei carburanti (dir. 98/70) nella quale si suggerisce di limitare per il futuro l'impiego di biocarburanti e bioliquidi convenzionali, cioè di biocarburanti e bioliquidi prodotti a partire da colture alimentari (cereali e da altre colture amidacee, zuccherine od oleaginose), e di promuovere in misura maggiore l'utilizzazione energetica dei rifiuti e dei sottoprodotti. La revisione delle direttive è ancora in corso di approvazione e non mancano segnali di forti contrasti istituzionali in merito che dimostrano la rilevanza delle questioni trattate. Il vaso di Pandora è stato ormai aperto: l'impiego di biomassa-prodotto da colture alimentari costituisce un urgente problema che richiede di essere adeguatamente affrontato. Senza dubbio il legislatore italiano ha dimostrato sensibilità su questo fronte ed anche lungimiranza, ma non possono tacersi alcune criticità del nuovo contesto normativo capaci di minacciare gli obiettivi di sviluppo della biomassa-residuale ed anche della biomassa-prodotto non rivale con le produzioni alimentari.

A dispetto dell'importante ruolo assegnato alla biomassa sia nel Piano d'azione nazionale per le energie rinnovabili che nella Strategia energetica nazionale, non può non evidenziarsi la «complessità dei meccanismi di incentivazione che impongono ai beneficiari un notevole carico procedurale costituito, tra l'altro, da adempimenti connessi alla qualificazione giuridica della materia prima, nonché agli oneri derivanti dalla necessità di soddisfare tutti i requisiti di qualità, provenienza e tracciabilità della biomassa utilizzata» [2].

Inoltre, in generale, permane una forte frammentazione del quadro normativo – peraltro ancora incompleto data la mancata adozione di alcuni decreti programmati dal d.lgs. 28/2011 - che continua ad essere disperso in numerose fonti. A ciò si aggiunge la variegata regolazione stabilita a livello regionale e locale. Orientarsi nella normativa relativa alle energie rinnovabili è ancora tutt'altro che agevole.

Insomma, il quadro normativo presenta luci ma anche ombre, occorre un maggiore sforzo di chiarezza e semplificazione.

Bibliografia

- [1] Lattanzi P. *Agricoltura, istituzioni, Mercati* **2013**, 1, 29-54.
- [2] Alabrese MG, Cristiani E, Strambi G. *L'impresa agroenergetica. Il quadro istituzionale, gli strumenti, gli incentivi*, **2013**, Giappichelli, Torino.
- [3] Osservatorio agroenergia. *Energia e sottoprodotti agricoli*, **2011**, reperibile su <http://www.agroenergia.eu>.
- [4] Rossi L. *Informatore agrario* **2012**, 48, 16-18.
- [5] Crispiciani A, Loiero R, Luca' F, Pierobon A. *Le novità del decreto sviluppo 2012*, **2012**, Maggioli editore, Rimini
- [6] Adornato F. *Agricoltura, Istituzioni, Mercati* **2009**, 1, 1-4
- [7] Costato L. *Agricoltura, Istituzioni, Mercati* **2011**, 3, 33-40
- [8] D'Addezio M.R. *Agricoltura, Istituzioni, Mercati* **2011**, 3, 11-37
- [9] Giuffrida M. *Rivista di diritto agrario* **2011**, 2, 128-147
- [10] Paoloni L. *Diritto e giurisprudenza agraria, alimentare e ambientale* **2011**, 3, 159-164
- [11] Strambi G. "Insicurezza alimentare e insicurezza energetica. Quali regole per le agricolture che producono alimenti ed energia?", in: A Germanò, E Rook Basile, "Agricoltura e in-sicurezza alimentare, tra crisi della Pac e mercato globale", pp.134-164, Giuffrè, Milano, **2010**
- [12] Bolognini S. *Rivista di diritto agrario* **2010**, 2, 308-340

APPENDICE
PROGRAMMA DEL CONVEGNO

PROGRAMMA DEL 26 SETTEMBRE

09.30 Apertura del Convegno

Introducono:

*Rettore dell'Università Politecnica delle Marche,
Direttore del Dipartimento 3A dell'Università Politecnica delle Marche,
Assessore Agricoltura della Regione Marche*

09.45 Relazione Introduttiva

Maura Malaspina

Assessore all'Agricoltura, Ambiente ed Energia – Regione Marche

**10.10 I Progetti di Ricerca del MiPAAF centrati sull'utilizzo dei sottoprodotti:
l'esempio dei progetti EXTRAVALORE e VALSO**

Giovanni Riva e Luca Lazzeri

Università Politecnica delle Marche e CRA- CIN

10.30 Il ruolo delle bioraffinerie

Sara Guerrini

Responsabile Settore Agricolo Novamont

11.00 Il quadro normativo

Sofia Mannelli

Presidente Chimica Verde

11.30 TAVOLA ROTONDA

Luci e ombre dell'impiego dei sottoprodotti

MODERANO:

Giovanni Riva e Luca Lazzeri

PARTECIPANO:

Vincenzo Ferrentino, MiPAAF

Sara Guerrini, Novamont

Sofia Mannelli, Chimica Verde

Donato Rotundo, Area Ambiente e Energia, Confagricoltura

Sebastiano Serra, Segreteria Tecnica del Ministro, MATTM

Annalisa Zezza, INEA

13.00 Conclusioni e discussione

SESSIONE A

CONSISTENZA E ATTUALE IMPIEGO DEI SOTTOPRODOTTI A LIVELLO NAZIONALE

MODERA: *Antonio Panvini*, CTI

- 14.30 **I sottoprodotti forestali e della gestione del verde**
D. Pettenella, TeSAF - Università di Padova
- 14.55 **I sottoprodotti legnosi ed erbacei del settore agricolo italiano**
N.Colonna, Enea - Unità UTAGRI
- 15.20 **I sottoprodotti zootecnici, della macellazione e della lavorazione delle carni.e dell'industria agro-alimentare**
L. Rossi, CRPA
- 15.45 **I sottoprodotti della trasformazione dei cereali**
D. Duca, D3A - Università Politecnica delle Marche
- 16.10 **Sottoprodotti dell'industria olearia: biomasse solide e bioliquidi per produrre energia**
A. Carrassi, ASSITOL
- 16.35 **Sottoprodotti della vinificazione: biomasse solide e biogas per produrre energia**
D. Nicolini, ASSODISTILL
- 17.00 **Sottoprodotti derivanti da avanzi della lavorazione del legno**
V. Gallo, FIPER
- 17.25 **Sintesi dei risultati ottenuti: disponibilità e caratteristiche dei sottoprodotti a base rinnovabile**
L. Carratù, MATTM
- 18.00 **Discussione**

SESSIONE B

LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI NELL'AMBITO AGRO-ZOOTECNICO

MODERA: *Rodolfo Santilocchi*, UNIVPM

- 14.30 **Uso del pannello di girasole nell'alimentazione di bovini all'ingrasso: performance in vita, alla macellazione e qualità della carne**
M. Iacurto, CRA – PCM
- 14.55 **Impiego del pannello di girasole nell'alimentazione della bovina da latte**
G. Pirlo, CRA – FLC
- 15.20 **I sottoprodotti del biodiesel (glicerina e pannello di girasole nell'alimentazione del suino pesante)**
G. Della Casa, CRA – SUI
- 15.45 **Impiego agrochimico delle farine di Brassica carinata per lo sviluppo di un biofungicida multicomponente**
C. Pane, CRA - ORT
- 16.10 **Valutazione dei sottoprodotti della filiera del biodiesel come ammendanti organici in orticoltura**
M. Zaccardelli, CRA – ORT
- 16.35 **Uso del digestato: aspetti tecnici e normativi**
A. Bordoni, Servizio Agricoltura, Forestazione e Pesca Regione Marche
- 17.00 **Il ruolo dei coprodotti nella sostenibilità di filiere bioenergetiche: confronto tra filiere di colza e carinata**
R. Dainelli, GESAAF - Università degli Studi di Firenze
- 17.25 **Discussione**

SESSIONE C

LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI NELL'AMBITO INDUSTRIALE ED ENERGETICO

MODERA: *Vincenzo Ferrentino*, MIPAAF

- 14.30 **Valorizzazione dei sottoprodotti e analisi della filiera agro energetica legnosa: esempio applicativo di una centrale di trasformazione energetica**
S. Corsi, DEMM - Università degli Studi di Milano
- 14.55 **Agripellet quale soluzione per il riutilizzo energetico dei sottoprodotti agricoli**
G. Toscano, D3A - Università Politecnica delle Marche
- 15.20 **L'utilizzo dei sottoprodotti della filiera viti-vinicola per la produzione di bioenergie: studio della cellulosa, emicellulosa e monosaccaridi estraibili dai sarmenti di vite e dalle vinacce per la produzione di bioetanolo di seconda generazione**
R. Flamini, CRA - VIT
- 15.45 **Estrazione e caratterizzazione di brassinosteroidi per la valorizzazione dei residui di Brassicaceae**
L. Bardi, CRA – RPS
- 16.10 **Effetto di alcoli sulla crescita di *Citrobacter freundii* DSM 15979 e la fermentazione del glicerolo grezzo scarto dell'industria del biodiesel in 1,3-propanediolo**
N. Raddadi, DICAM - Università di Bologna
- 16.35 **Trasformazione del glicerolo a composti chimici: l'esempio della produzione industriale di acido acrilico**
F. Cavani, CHIMIND - Università di Bologna
- 17.00 **Gli incentivi normativi ed economici per i sottoprodotti agroforestali ed industriali a base rinnovabile nella più recente normativa nazionale**
P. Lattanzi, Dip. di Giurisprudenza - Università di Macerata
- 17.25 **Discussione**

PROGRAMMA DEL 27 SETTEMBRE

I PROGETTI EXTRAVALORE E VALSO DEL MIPAAF

MODERA: *Giovanni Riva e Luca Lazzeri*

Università Politecnica delle Marche e CRA - CIN

9.00 **Il Progetto Extravalore: Presentazione dei risultati da parte dei Coordinatori dei Sottoprogetti e discussione con il pubblico**

- Rese produttive di prodotti e sottoprodotti delle principali oleaginose e coltivazioni alternative
A. Del Gatto, CRA-CIN
- Aspetti economici legati alla utilizzazione dei sottoprodotti
A. Zezza, INEA
- Utilizzazione agronomica dei sottoprodotti
M. Zaccardelli, CRA-ORT
- Utilizzazione zootecnica dei sottoprodotti
G. Pirlo, CRA-FLC
- Utilizzazione industriale
F. Cavani, CHIMIND - Università di Bologna
F. Fava, DICAM - Università di Bologna
- Utilizzazione Energetica
E. Foppa Pedretti, D3A - Università Politecnica delle Marche

11.00 **Il progetto Valso: Presentazione dei risultati e discussione con il pubblico**

- Biomateriali. Presentazione attività Novamont
Sara Guerrini, Novamont
- Mezzi tecnici in agricoltura. Utilizzo dei coprodotti come alternativa ai mezzi tecnici di sintesi
Luca Lazzeri, CRA-CIN
- Processi - Valorizzazione delle farine disoleate mediante proteasi industriali.
Alessandra Stefan, CSGI - Università di Bologna
- Valutazione ambientale. Riduzione dell'impatto ambientale della filiera biodiesel attraverso la valorizzazione dei coprodotti.
Lorenzo D'Avino, CRA – CIN

12.30 **Conclusioni**

Insegnamenti dalle ricerche svolte e raccomandazioni per lo sviluppo della ricerca di settore

MODERA: *Giovanni Riva e Luca Lazzeri*

Università Politecnica delle Marche e CRA - CIN

Con il patrocinio di:



In collaborazione con:



Partner del progetto EXTRAVALORE:

