Consiglio Nazionale delle Ricerche
Dipartimento di Scienze Bio - Agroalimentari
Istituto per i Sistemi Agricoli e Forestali del Mediterraneo

# PROPOSTA DI FILIERA PER LO SVILUPPO DI UNA BIORAFFINERIA

Maria Grazia Melilli, Salvatore Antonino Raccuia

Milano, 28 novembre 2013

mariagrazia.melilli@isafom.cnr.it

# Il concetto di bioraffineria: da dove nasce?

Il petrolio costituisce la prima fonte mondiale di energia nel settore dei trasporti e della produzione di prodotti chimici

La **domanda mondiale** è di circa **84 milioni di barili al giorno** e si prevede un aumento di circa 116 milioni di barili al giorno entro il 2030

Per quanto riguarda le sostanze chimiche, la loro dipendenza dalle risorse fossili è ancora più forte. La maggior parte dei prodotti chimici sono prodotti dalla raffineria del petrolio e quasi il 4 % del petrolio è utilizzato per la produzione di plastica

NON ESISTE UN'UNICA SOLUZIONE A QUESTI PROBLEMI

Sono necessarie azioni congiunte, tra cui i cambiamenti nel comportamento, cambiamenti nelle tecnologie dei veicoli, l'espansione del trasporto pubblico e introduzione di combustibili e tecnologie innovative. **Recentemente, la società ha iniziato a riconoscere le opportunità offerte da una futura economia sostenibile basata su fonti rinnovabili**.

# Le biomasse

Le biomasse hanno il potenziale per sostituire una buona frazione di risorse fossili come materia prima per produzioni industriali, dirette sia in settori non energetici (ad esempio prodotti chimici e materiali) che energetici

**X** Biocarburanti di prima generazione (competizione con le colture food)

**V** Biocarburanti di seconda generazione

Come sviluppo della produzione di biocarburanti di seconda generazione, è previsto l'utilizzo della biomassa in processi di **RAFFINERIA GREEN** per garantire ulteriori benefici ambientali ed implementare la sicurezza energetica nazionale, grazie alla coproduzione di bioenergia e prodotti chimici ad alto valore

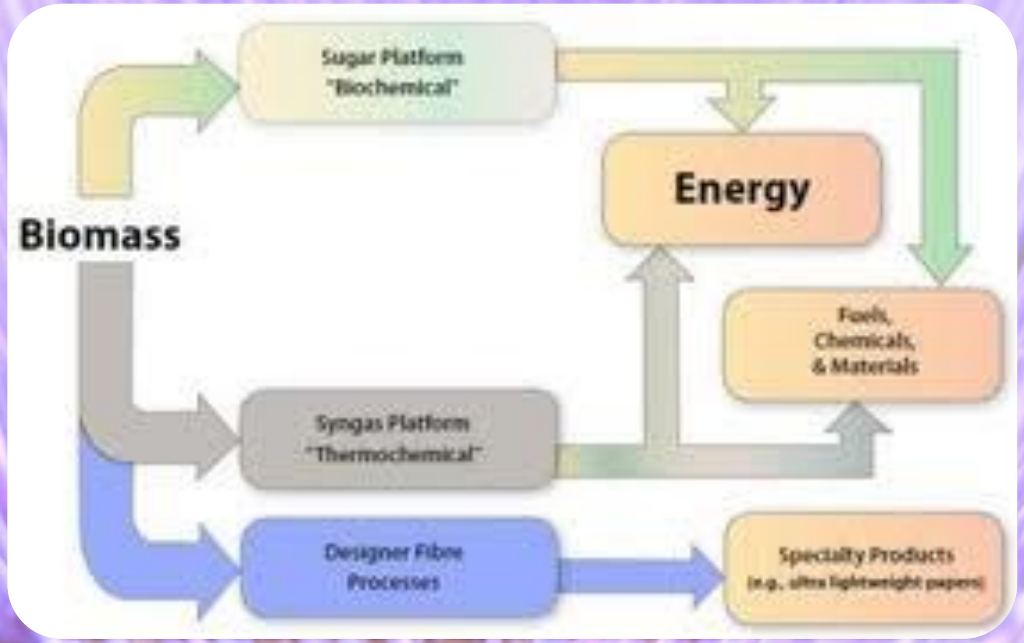
# Il concetto di bioraffineria

*Coniugare la produzione di prodotti HVLV (High Value Low Volume) e di LVHV (Low Value High Volume) in modo da produrre innanzitutto profitto dai prodotti HVLV ed energia da LVHV dopo estrazione dei composti di interesse - (biorefinery - NREL, 2005)*

«Biorefining» è la trasformazione sostenibile di biomassa in un ampio spettro di prodotti commerciabili e di energia

- (IEA bioenergy Task 42 on biorefineries: co-production of fuels, chemicals, power and materials from biomass. In: Minutes of the third Task meeting, Copenhagen, Denmark, 25–26 March 2007 http://www.biorefinery.nl/ieabioenergy-task42/>)

Il concetto di bioraffineria abbraccia una vasta gamma di tecnologie in grado di separare le componenti della biomassa nei loro elementi costitutivi (carboidrati , proteine , trigliceridi ... ), che possono essere convertiti in prodotti a valore aggiunto, in biocarburanti e in altre  sostanze chimiche.



# Prodotti ottenibili da una bioraffineria

## Energia

- biocombustibili gassosi (biogas, syngas, idrogeno, biometano)
- biocombustibili solidi (pellets, lignina, carbone)
- biocarburanti liquidi per i trasporti (bioetanolo, biodiesel)

## Chimica

- prodotti chimici (anche chimica fine)
- acidi organici (lattico, succinico, ed altri derivati dagli zuccheri)
- polimeri e resine (plastiche a base di amido, resine fenoliche, furanoresine)
- biomateriali (pannelli di legno, polpa, carta, cellulosa)
- mangimi
- fertilizzanti.

# *Cynara cardunculus* L.

*C. cardunculus* L. var. *altilis* DC

*C. cardunculus* L. var. *sylvestris* Lam.

# Ciclo Biologico

PLANTULE I anno
(AUTUNNO)

RISVEGLIO
(SETTEMBRE)

ROSETTA
(INVERNO)

INFIORRESCENZE
(PRIMAVERA)

FIORITURA
(GIUGNO)

PIANTE SECCHE
(AGOSTO)

Il CARDO è una specie erbacea perenne dalle radici molto profonde originaria del bacino del Mediterraneo, che si adatta perfettamente ai climi caldo aridi. Vegeta nel periodo autunnale ed invernale quindi sfrutta al meglio tutte le piogge che si concentrano in queste stagioni, con ottime produzioni di biomassa (da 15 a 20 t $ha^{-1}$) in assenza di irrigazione. Inoltre trattandosi di una specie poliennale le semina viene effettuata solo il primo anno mentre annualmente si avranno solo costi di raccolta.

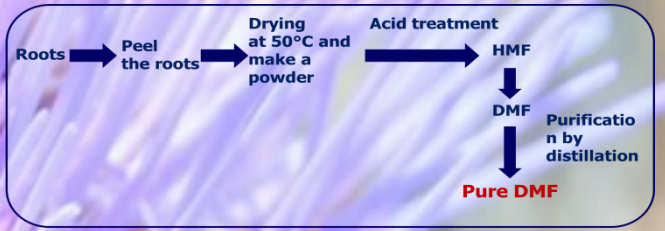
Il particolare ciclo biologico unito alle notevoli potenzialità produttive consentono di proporre l'impiego di questa specie come coltura da biomassa in ambiente mediterraneo per l'ottenimento di specifiche produzioni (biomassa lignocellulosica e seme) senza irrigazione anche su terreni difficili di aree marginali.

# Differenti utilizzazioni della coltura

Olio

Prodotti di Base per la Chimica Verde

Radici



*Cynara cardunculus*: fase vegetativa

*Cynara cardunculus:* fase di fioritura

# *Cynara cardunculus:* fine ciclo biologico

# Rese in biomassa

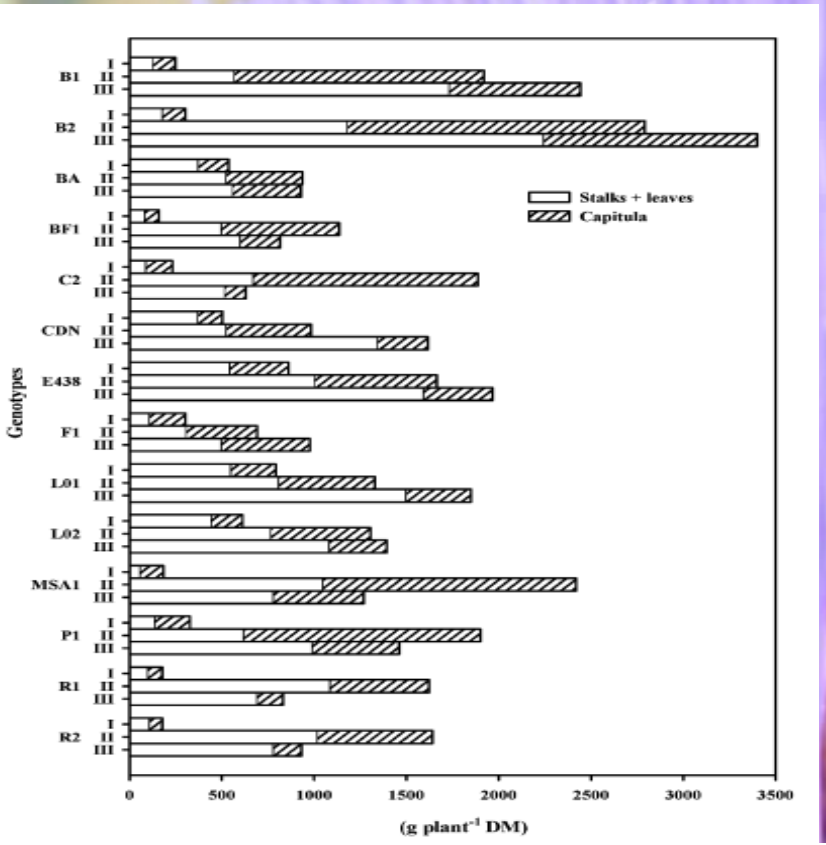



Table 8
Aboveground biomass and grain yield (t ha$^{-1}$) during the 3 years of cultivation

| Genotypes | Aboveground biomass | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1998–1999 | 1999–2000 | 2000–2001 | Total |
| B1 | 4.9 | 19.2 | 24.4 | 48.6 |
| B2 | 6.0 | 27.9 | 34.0 | 67.8 |
| BA | 10.7 | 18.7 | 18.6 | 48.0 |
| BF1 | 3.2 | 11.4 | 8.2 | 22.8 |
| C2 | 4.7 | 18.9 | 6.3 | 29.7 |
| CDN | 10.1 | 19.7 | 32.3 | 62.1 |
| E438 | 17.2 | 33.3 | 39.3 | 89.7 |
| F1 | 6.0 | 6.9 | 9.8 | 22.8 |
| L01 | 15.8 | 26.6 | 37.0 | 79.5 |
| L02 | 12.2 | 26.1 | 27.8 | 66.3 |
| MSA1 | 3.7 | 24.2 | 12.7 | 40.5 |
| P1 | 6.6 | 19.0 | 14.6 | 40.2 |
| R1 | 3.5 | 16.2 | 8.3 | 28.2 |
| R2 | 3.5 | 16.4 | 9.3 | 29.1 |
| Mean ± S.E. | 7.5 ± 1 b | 20.5 ± 1 a | 20.2 ± 2 a | 48.3 ± 1.5 |
| $LSD_{(0.05)}$ | 1.3 | 4.4 | 3.3 | 1.8 |

Within row means followed by the same letters are not significantly different at $P \leq 0.05$.

*S.A. Ruccia, M.G. Melilli / Field Crops Research 101 (2007) 187–197*

Fig. 1. Stalks + leaves and capitula production of genotypes over the 3 years of the trials. I, II, III indicate the first, second and third years of cultivation, respectively. LSD at 0.05 probability level were: stalks + leaves 24 (I), 119 (II) and 49 (III); capitula 43 (I), 118 (II) and 121 (III).

# *Composizione della Biomassa: Cellulosa, emicellulosa e lignina*

Contenuto in cellulosa, emicellulosa e lignina (%) nelle differenti parti della pianta

| | Cellulosa % | Emicellulosa % | Lignina % |
|---|---|---|---|
| Fusti | 47,8 | 22,8 | 10,3 |
| Ramificazioni | 41,0 | 21,3 | 5,9 |
| Ricettacolo | 23,6 | 15,9 | 7,1 |
| Brattee | 38,5 | 23,8 | 6,6 |
| Pappi | 59,7 | 26,5 | 2,6 |

*Raccuia SA, Melilli MG, 2009. Coltivazione del cardo. In: AA.VV., Il carciofo e il cardo. Coord. N. Calabrese. Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna, 464 p. 18-29. ISBN 978-88-96301-05-0*

# Caratterizzazione chimica della biomassa in una linea di cardo a basso contenuto in ceneri

| Trait | | |
|---|---|---|
| **Dry Matter** | (g $kg^{-1}$ of FW) | 970 |
| **Ashes** | (g $kg^{-1}$ D.M.) | 40 |
| **Chlorine** | (g $kg^{-1}$ D.M.) | 3.5 |
| **Sulphur** | (g $kg^{-1}$ D.M.) | 3.0 |
| **Alkali** | (g $kg^{-1}$ D.M.) | 2.7 |
| **Nitrogen** | (g $kg^{-1}$ D.M.) | 90 |

# Acheni

- OLIO (25%)
  - Prodotto di Base per l'industria chimica
    - acido oleico (25%)
    - acido linoleico (59%)
    - composti antiossidanti
- farine deoleate per uso zootecnico grazie all'ottimo contenuto in proteine (30-33%) e al buon contenuto in fibra.

# *Resa in granella*

| Genotypes | Grain | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1998–1999 | 1999–1900 | 2000–2001 | Total |
| B1 | 0.44 | 1.21 | 0.57 | 2.1 |
| B2 | 0.44 | 1.95 | 3.00 | 5.4 |
| BA | 1.23 | 0.90 | 0.29 | 2.4 |
| BF1 | 0.28 | 0.64 | 0.40 | 1.2 |
| C2 | 0.50 | 1.19 | 0.81 | 2.4 |
| CDN | 0.50 | 1.74 | 2.40 | 4.5 |
| E438 | 1.10 | 2.02 | 2.73 | 6.0 |
| F1 | 0.65 | 0.44 | 0.43 | 1.5 |
| L01 | 1.00 | 1.36 | 1.26 | 3.6 |
| L02 | 0.60 | 1.82 | 1.02 | 3.3 |
| MSA1 | 0.46 | 1.80 | 1.16 | 3.3 |
| P1 | 0.65 | 1.44 | 1.03 | 3.0 |
| R1 | 0.28 | 0.74 | 0.20 | 1.2 |
| R2 | 0.25 | 0.92 | 0.36 | 1.5 |
| Mean ± S.E. | 0.6 ± 0.04 c | 1.3 ± 0.02 a | 1.1 ± 0.1 b | 3.0 ± 0.1 |
| $LSD_{(0.05)}$ | 0.08 | 0.27 | 0.19 | 0.11 |

Within row means followed by the same letters are not significantly different at $P \leq 0.05$.

# Contenuto in proteine e olio negli acheni

Table 9
Crude protein and oil content (g $kg^{-1}$ DM) during the 3 years of cultivation

S.A. Raccuia, M.G. Melilli / Field Crops Research 101 (2007) 187–197

| Genotypes | Crude protein | | | Mean | Oil | | | Mean |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1998–1999 | 1999–2000 | 2000–2001 | | 1998–1999 | 1999–2000 | 2000–2001 | |
| B1 | 207 | 185 | 211 | 201 | 226 | 243 | 231 | 233 |
| B2 | 197 | 216 | 261 | 225 | 249 | 245 | 219 | 238 |
| BA | 239 | 189 | 229 | 219 | 251 | 244 | 228 | 241 |
| BF1 | 209 | 175 | 229 | 205 | 238 | 246 | 224 | 236 |
| C2 | 194 | 194 | 195 | 195 | 206 | 236 | 225 | 222 |
| CDN | 225 | 200 | 226 | 217 | 255 | 260 | 245 | 253 |
| E438 | 232 | 174 | 224 | 210 | 258 | 263 | 260 | 260 |
| F1 | 225 | 179 | 228 | 211 | 203 | 219 | 213 | 211 |
| L01 | 226 | 216 | 195 | 212 | 232 | 264 | 236 | 244 |
| L02 | 228 | 202 | 231 | 220 | 273 | 265 | 264 | 267 |
| MSA1 | 198 | 174 | 201 | 191 | 208 | 234 | 251 | 231 |
| P1 | 215 | 207 | 212 | 212 | 211 | 231 | 217 | 220 |
| R1 | 209 | 192 | 223 | 208 | 211 | 225 | 207 | 215 |
| R2 | 212 | 183 | 253 | 216 | 199 | 222 | 197 | 206 |
| Mean ± S.E. | 215 ± 3.8 b | 192 ± 2.6 c | 223 ± 3.1 a | 210 ± 3.2 | 230 ± 2.4 b | 243 ± 2.7 a | 230 ± 3.0 b | 234 ± 3.3 |
| $LSD_{(0.05)}$ | 14.9 | 21.8 | 9.0 | 9.0 | 13.3 | 12.7 | 12.5 | 7.2 |

Within rows means followed by the same letters are not significantly different at $P \leq 0.05$.

**B I O 4 B I O Valorizzazione Biomolecolare ed Energetica di biomasse residuali del settore Agroindustriale ed Ittico**

**Att. 1.5.1 Caratterizzazione delle biomasse residuali di campo e delle farine di estrazione di specie oleaginose della filiera agro energetica del biodiesel. Identificazione di molecole di interesse nutraceutico**

PON Ricerca e Competitività 2007-2013

# *Caratterizzazione chimica dell'olio*

| Composizione chimica degli acheni di *Cynara cardunculus* L. | |
|---|---|
| Olio (g/100g s.s.) | 26,0 |
| **Composizione in acidi grassi dell'olio (g/100 g di olio)** | |
| C16 - Palmitico | 10,3 |
| C18 - Stearico | 2,9 |
| C18:1 - Oleico | 25,0 |
| C18:2 - Linoleico | 59,0 |
| **Composizione del panello dopo l'estrazione dell'olio** | |
| Proteina grezza (g/100 g s.s.) | 22,5 |
| Fibra grezza (g/100 g s.s.) | 18,5 |
| Ceneri (g/100 g s.s.) | 4,2 |
| Estrattivi inazotati (g/100 g s.s.) | 28,8 |

| Caratteristiche chimico- fisiche dell'olio di *Cynara cardunculus* L., analisi spettrofotometrica nell'ultravioletto, parametri del colore (C.I.E.) e indice di giallo | |
|---|---|
| Acidità (% ac. oleico) | 0,92 |
| Numero perossidi (meq $O_2$/kg) | 3,4 |
| Frazione insaponificabile (%) | 2,65 |
| $K_{232}$ | 1,84 |
| $K_{270}$ | 0,21 |
| L* | 94,25 |
| a* | –9,05 |
| b* | 72,7 |
| Indice di giallo (ASTM E 313) | 76,4 |
| Indice di verde (tan-1 a*/b*) | –7,05 |

*Raccuia SA, Melilli MG, 2009. Coltivazione del cardo. In: AA.VV., Il carciofo e il cardo. Coord. N. Calabrese. Collana Coltura & Cultura, Bayer CropScience. Ed. Script, Bologna, 464 p. 18-29. ISBN 978-88-96301-05-0*

# Genetic variability in *Cynara cardunculus* L. domestic and wild types for grain oil production and fatty acids composition

*Salvatore Antonino Raccuia* [a,*], *Ilario Piscioneri* [b], *Neeta Sharma* [b], *Maria Grazia Melilli* [a]

BIOMASS AND BIOENERGY 35 (2011) 3167–3173

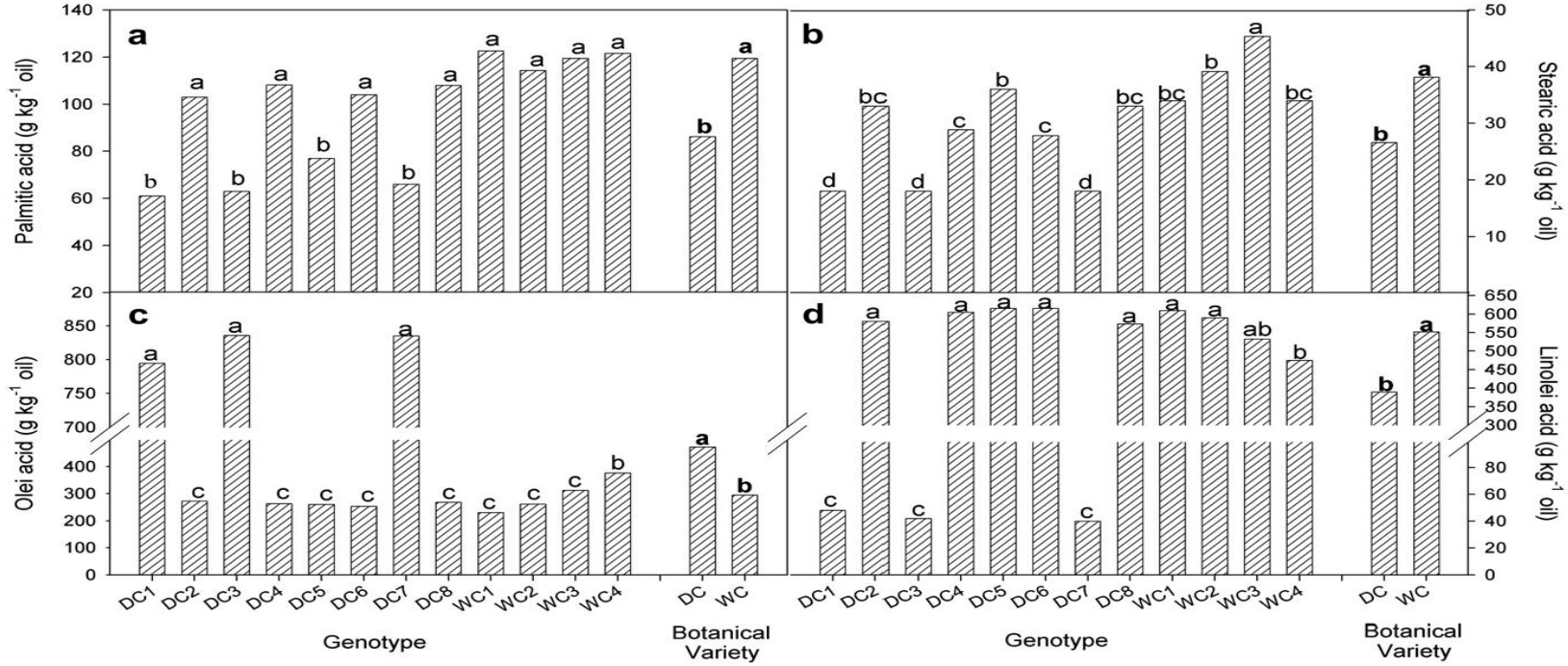
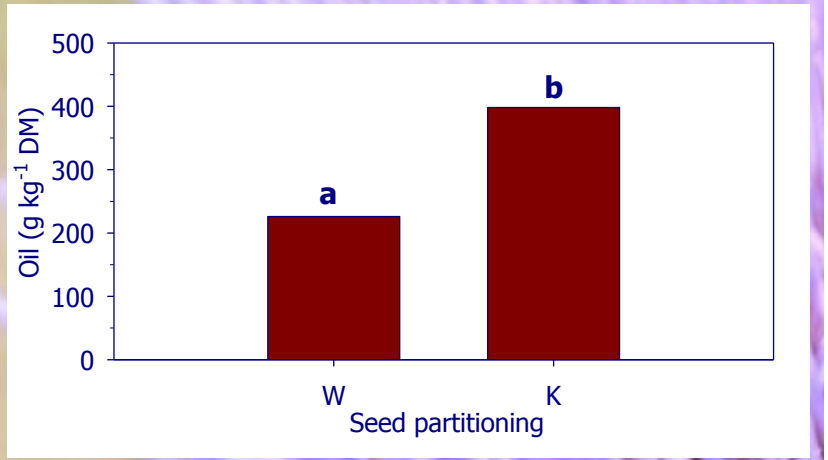


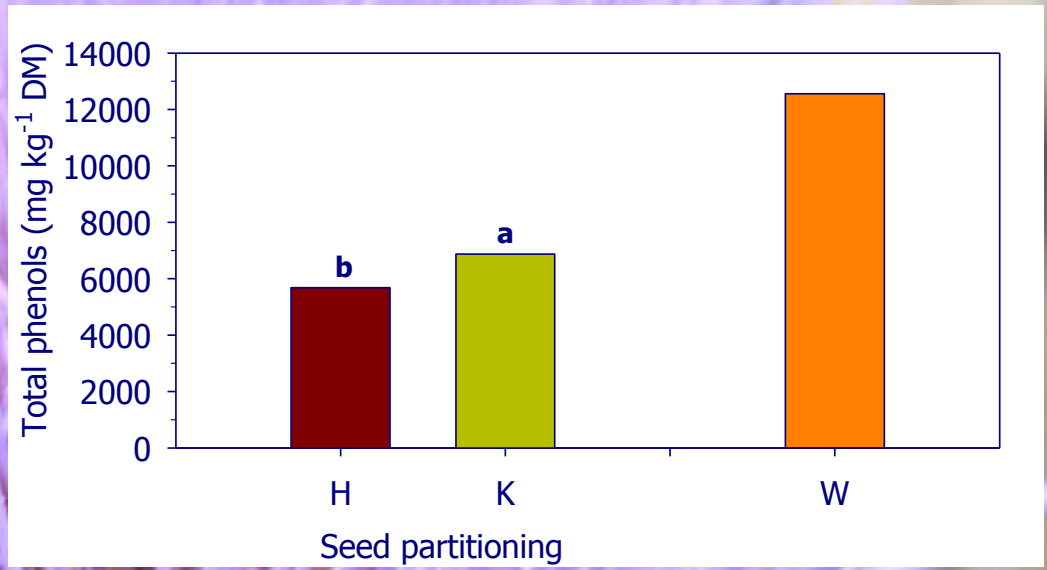

**Fig. 1 — Palmitic acid (A), stearic acid (B), oleic acid (C) and linoleic acid (D) amounts (g kg$^{-1}$ oil) in all studied populations. Different letters among bars indicate LSD at $P \leq 0.05$.**

# *Recupero di composti fenolici dal seme dopo estrazione dell'olio*

*"Whole seed"*

*"Kernel"*



**BIODETERGENTS:** Sviluppo di formulazioni biocompatibili ed cosostenibili nel settore personal care

**PO FERS 2007-2013, Convenzione CGA UninetLab Palermo**

- **Utilizzo di oli estratti da specie mediterranee per l'ottenimento di saponi**

- **Utilizzo di oli essenziali da piante aromatiche endemiche siciliane per le profumazioni dei saponi ottenuti**

# Campo di cardo al secondo anno, Porto Torres.

# Rese in inulina alla fine del ciclo colturale

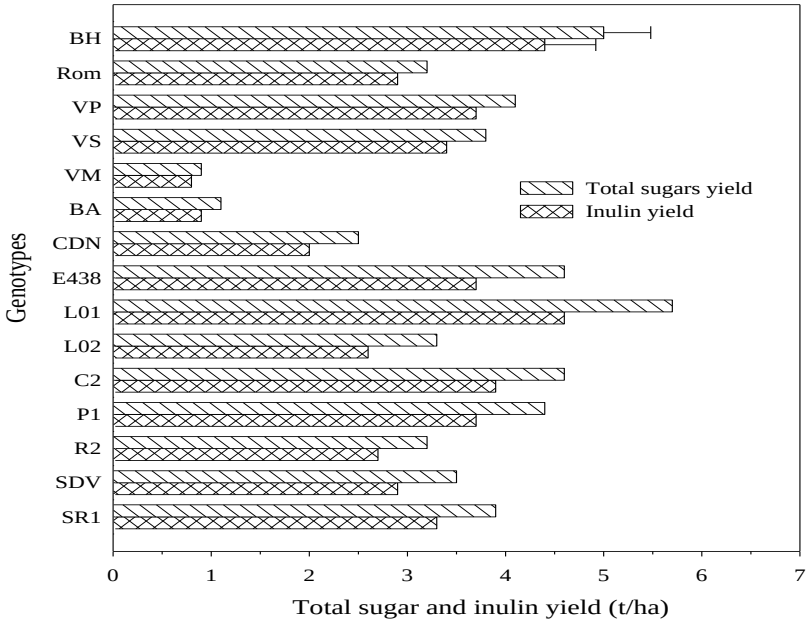



Figure 1 - Total sugars and inulin yield (t/ha) in the studied genotypes. Horizontal bars indicate l.s.d. ($P$=0.05)

*Raccuia SA, Melilli MG, 2004. Cynara cardunculus L., a potential source of inulin in Mediterranean environment: screening of genetic variability. Australian Journal Agriculture Research 55: 693-698*

# Variazioni del contenuto di inulina nelle radici di *C. cardunculus* in relazione al ciclo biologico della pianta

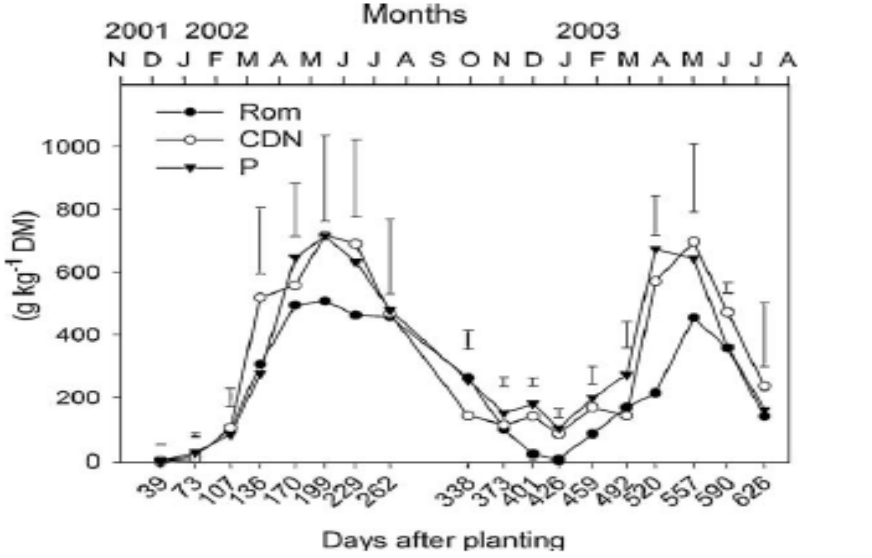



**Fig. 4.** Seasonal dynamics of inulin content (g kg$^{-1}$ DM) in three genotypes. Vertical bars indicate LSD value at $P \leq 0.05$.

Seasonal dynamics of biomass, inulin, and water-soluble sugars in roots of *Cynara cardunculus* L.

Salvatore Antonino Raccuia *, Maria Grazia Melilli *Field Crops Research 116 (2010) 147–153*

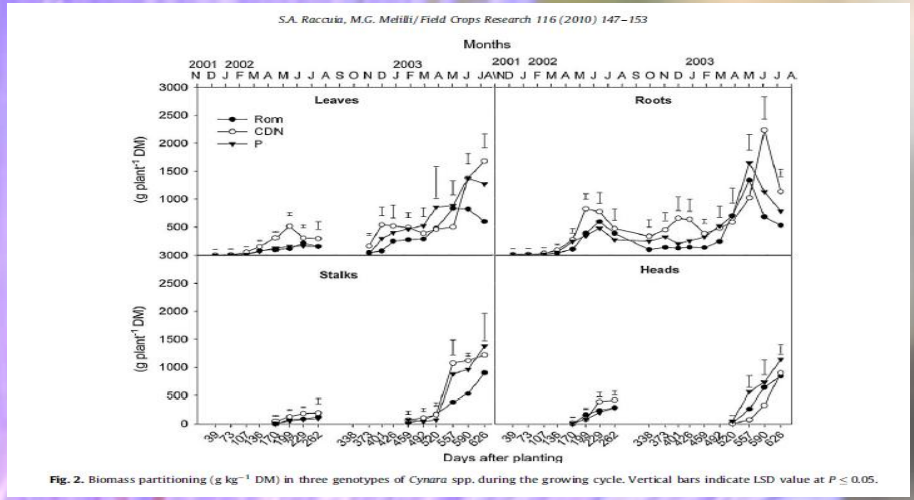



**Fig. 2.** Biomass partitioning (g kg$^{-1}$ DM) in three genotypes of *Cynara* spp. during the growing cycle. Vertical bars indicate LSD value at $P \leq 0.05$.

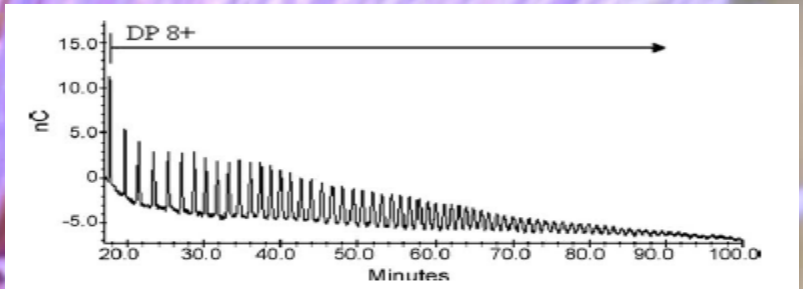



**Fig. 6.** Inulin patterns detected in wild cardoon 557 days after planting. The run time was set at 135 min.

*Melilli MG, Raccuia SA, 2012. Inulin and inulin metabolizing enzyme activities during the growth cycle of wild cardoon. Acta Hort.*

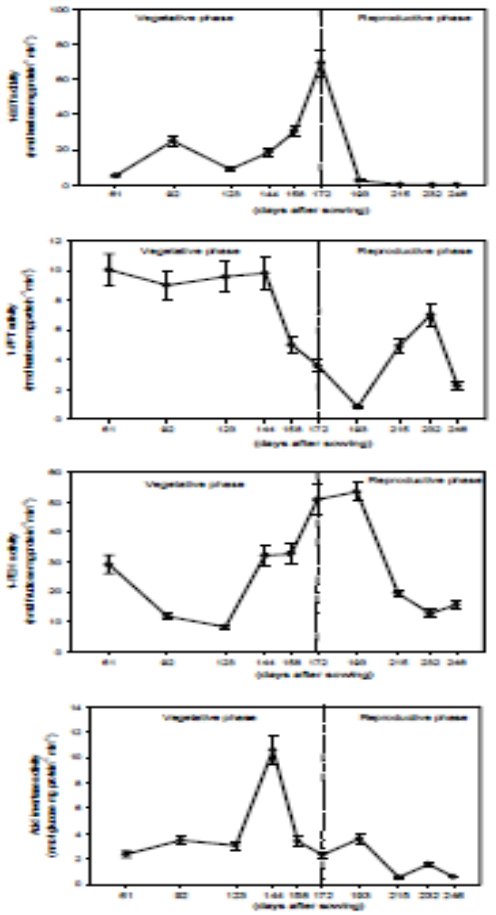



Fig. 4 1-SST,1-FFT, 1-FEH and acid invertase (nmol product mg protein$^{-1}$ min$^{-1}$) variation during the growth cycle of wild cardoon. Vertical bars indicate standard deviation values (n=10)

Biotechnological potential of inulin for bioprocesses

Zhen-Ming Chi *, Tong Zhang, Tian-Shu Cao, Xiao-Yan Liu, Wei Cui, Chun-Hai Zhao

## 9. Concluding remarks

Inulin and inulin-containing materials represent the renewable, inexpensive and abundant raw material. After inulin is hydrolyzed by exo-inulinase and endo-inulinase, it can be converted into fructose syrup and IOS, respectively. After it is fermented by the inulinase-producing microorganisms or the engineered microorganisms carrying inulinase gene, it can be used for bioethanol, single-cell protein, single cell oil, citric acid, and other chemicals production. Furthermore, inulin as a material has many advantages over starch which is a most commonly used material in bioprocesses. Fortu-

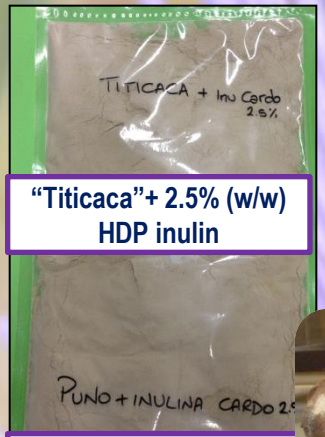
Bioresource Technology 102 (2011) 4295–4303

**CISIA:** Conoscenze Integrate per la Sostenibilità e l'Innovazione del made in Italy Agroalimentare

OR: Individuazione di nuovi prodotti e/o processi di interesse per l'industria agroalimentare, tra cui progettazione e produzione di nuovi alimenti funzionali, alimenti ipoallergenici e produzione di composti naturali salutistici per la prevenzione di patologie cronico-degenerative (sfarinati di Quinoa addizionati con inulina di cardo)

**Di.Me.Sa -** Valorizzazione di prodotti tipici della dieta mediterranea e loro impiego a fini salutistici e nutraceutici

PON Ricerca e Competitività 2007-2013




"Titicaca"+ 2.5% (w/w) HDP inulin

"Puno"+ 2.5% (w/w) HDP inulin

**Attività 2.4. Produzione di pasta fresca tradizionale e *healthy* ottenuta da grani siciliani da dispensare tramite una macchina *vending* di nuova concezione**

- realizzazione di paste dietetiche con aggiunta di inulina, che suscita grande interesse per i benefici nutrizionali che tale ingrediente apporta.
- preparazione di paste di una linea dietetica "benessere" per consumatori con particolari problematiche di salute, come ad esempio il paziente affetto da diabete o da obesità
- valutazione degli effetti sulle peculiarità tecnologiche degli impasti e quindi sulla qualità dei prodotti finiti.

**Ente finanziatore:** MIPAAF

**BIOSEGEN**

Filiere innovative per la produzione di biocarburanti di seconda generazione da residui agricoli ed agroindustriali e da colture da biomassa

**EXTRA.VALORE**

Valorizzazione dei sottoprodotti della filiera del biodiesel

**Ente finanziatore:** MIUR – Cluster Chimica Verde

**BIT3G: Bioraffineria di III generazione**

**L'ISAFOM condurrà studi sulla specie *Cynara cardunculus* L. come crop biorefinery**

PON Ricerca e Competitività 2007-2013

# *GRAZIE*