

## **Task 4.3: Valutazione di colture oleaginose non alimentari per l'autoproduzione di biocarburanti e/o lubrificanti nei trattori ed in altri utilizzi agricoli**

### **4.3.1 Breve stato dell'arte e riferimenti alla valenza di innovazione scientifica, economica e sociale dell'azione (max 1 pagina)**

Nel 2013 il mercato dei lubrificanti in Europa, basato quasi totalmente su oli di sintesi, è stato di circa 7 milioni di tonnellate e l'Italia è risultata il quinto paese utilizzatore (<http://www.fuchs-oil.de/>).

Questi oli, fossili o di sintesi, hanno l'inconveniente di essere a forte impatto ambientale, soprattutto negli impieghi nei quali si registrano gravi perdite nell'ambiente in seguito a rotture (fluidi idraulici, oli per la trasmissione), o se utilizzati totalmente a dispersione (oli in agricoltura). Pertanto, la loro sostituzione con oli derivati da colture oleaginose biodegradabili potrebbe determinare positive ricadute ambientali ed economiche. Si aprono quindi nuovi potenziali sviluppi di filiere di chimica verde da parte di aziende italiane che già attualmente operano sul mercato nazionale ed internazionale.

Allo stato attuale in Italia il settore dei bio-lubrificanti svolge un ruolo centrale nel rilancio del sito industriale di Porto Torres da parte di un gruppo di aziende private: Novamont, ENI e Versalis, prevedendo diverse utilizzazioni a partire da olio di cardo e di cartamo (*Carthamus tinctorius*). Il CREA-CIN è da tempo impegnato in studi riguardanti questa tematica, con la partecipazione a diversi progetti nazionali ed internazionali. Precedentemente a questa esperienza, infatti, nell'ambito del Progetto europeo DICRA (Diversification with CRAmbe), erano state esplorate le potenzialità dell'olio di crambe (*Crambe abyssinica*) nel settore della lipochimica e della lubrificazione (Lazzeri et al., 1994; Bondioli et al., 1998). Negli anni 2000 il Progetto Biovit (Biolubrificanti vegetali per l'industria Toscana) (Lazzeri et al., 2006) e Dulvit verificarono a livello industriale la possibilità di sostituire alcuni oli lubrificanti di origine fossile (essenzialmente della famiglia degli alchilbenzeni) con lubrificanti a base vegetale (girasole alto oleico) nella produzione dell'industria tessile, conciaria e cartaria. L'attività permise di confermare la fattibilità agricola e l'ottima sostituibilità tecnica dei prodotti, con performance qualitative analoghe o in qualche settore addirittura superiori rispetto ai prodotti convenzionali ad elevato impatto ambientale ed igienico-sanitario. Le performance di questi oli, superiori a quelle dell'olio minerale, sono state evidenziate anche da altri ricercatori (Erhan et al., 2006), sebbene, per alcuni utilizzi, si sia evidenziata la necessità di affrontare alcune problematiche specifiche, principalmente inerenti alla stabilità ossidativa dei prodotti derivati (Glancey et al., 1998; Abramović & Abram, 2005). Nell'ottica di sostituire oli fossili con oli vegetali non si può prescindere da valutazioni agronomiche delle singole colture oleaginose, né dalle caratteristiche chimico-fisiche degli oli. *Crambe abyssinica* e *Carthamus tinctorius* rappresentano piante di chiaro interesse agronomico, con buone rese a input ridotti, e composizioni in acidi grassi, rispettivamente alto contenuto in acido erucico ed oleico [7].

La scelta delle piante deve necessariamente trovare riscontro nella valutazione economica ed ambientale dell'intera filiera, che deve prevedere anche la valorizzazione dei pannelli residui di disoleazione. In particolare, la parte proteica delle farine di disoleazione potrebbe essere di grande interesse per applicazioni in agricoltura. L'azoto sequestrato a livello degli amminoacidi, infatti, è di facile assorbimento da parte delle piante ed inoltre estratti vegetali ricchi di amminoacidi liberi rientrano potenzialmente nella categoria dei Biostimolanti secondo il DL 75/2010, settore questo in grande espansione a livello comunitario (Ugolini et al., 2015).

Ricerche in queste direzioni potrebbero consentire lo sviluppo commerciale di colture oleaginose in un'ottica di bioraffineria.

## Bibliografia

- Abramovič H., Abram V. 2005. Food Technol Biotech 43, 63-70.
- Akoh C.C. 1994. Journal of the American Oil Chemists' Society, 71(2), 211-216.
- Bondioli P., Folegatti L., Lazzeri L., Palmieri S. 1998. Ind Crop Prod, 7, 231-238.
- Erhan S.Z., Sharma B.K., Perez J.M. 2006. Ind Crop Prod, 24(3), 292-299.
- Glancey J.L., Knowlton S., and Benson E.R. 1998. No. 981999. SAE Technical Paper.
- Lazzeri L., Leoni O., Conte L.S., Palmieri S. 1994. Ind Crop Prod, 3, 103-112.
- Lazzeri L., Mazzoncini M., Rossi A., Balducci E., Bartolini G., Giovannelli L., Pedriali R., Petroselli R., Patalano G., Agnoletti G., Borgioli A., Croce G., D'Avino L. 2006. Ind Crop Prod, 24(3), 280-291.
- Ugolini L., Cinti S., Righetti L., Stefan A., Matteo R., D'Avino L., Lazzeri L. 2015. Ind. Crops and Prod., 75, 15-23.

### **4.3.2 Profilo ed esperienza dei proponenti e partecipanti in relazione all'attività (riportare anche max 5 pubblicazioni in totale) (max 1 pagina)**

#### **Task leader:**

**Luca Lazzeri** - UO CREA-CIN, ed il gruppo di bioraffineria hanno una comprovata esperienza di ricerca e sperimentazione sulle colture oleaginose e sulle potenzialità di utilizzo di oli vegetali in alternativa agli oli minerali e di sintesi in alcuni settori dei biocarburanti e della lubrificazione, maturata al Centro di ricerca per le colture industriali (CREA-CIN) di Bologna. Fin dai primi anni 90 ha svolto prove applicative di coltivazione di alcune decine di ettari di *Crambe abyssinica*, per una utilizzazione nel settore lubrificazione. Inoltre il dott. Lazzeri ha partecipato, in qualità di responsabile della fase industriale, al Progetto Biovit (Biolubrificanti vegetali per l'industria Toscana) (2003-2004) e Dulvit in cui è stata verificata a livello industriale la possibilità di sostituire alcuni oli lubrificanti di origine fossile con lubrificanti a base vegetale nell'industria tessile, conciaria e cartaria. Nel 2008 è stato responsabile di una Convenzione di Ricerca con l'azienda Novamont di Novara in cui sono state esplorate alcune utilizzazioni di oli vegetali nel ciclo di produzione di polimeri a base di amido (bioplastiche), seguendone la fase agro-tecnologica in un'ottica di bioraffineria. Più recentemente ha svolto il ruolo di responsabile della filiera energia da biomasse oleaginose nel Progetto nazionale Bioenergie e successivamente ha coordinato il progetto VALSO sulla valorizzazione dei sottoprodotti della filiera del biodiesel, entrambi finanziati dal MiPAAF.

#### Partecipanti:

**Nerio Casadei** - UO CREA-CIN, nato nel 1962, Diploma di perito agrario, laurea in scienze della produzione animale (equipollente ad agraria) in servizio come CTER tecnico prima presso l'ISCF (foraggicoltura), e dal 2006 presso il CREA-CIN di Bologna con competenze della conduzione delle prove di campo, raccolta dati e campionamenti, trattamento degli stessi fino a livello di report; ricerca bibliografica.

**Susanna Cinti** - UO CREA-CIN, nata nel 1959, Perito Agrario in servizio dal 1980 presso il laboratorio chimico del CREA-CIN, dal 2007 stabilizzata come Operatore tecnico. Vanta competenze nella determinazione e l'analisi dei costituenti che definiscono la qualità (olio, proteine, profilo acidi grassi, fibra, ceneri, glucosinolati) con tecniche classiche (Soxhlet, Kjeldhal, etc) e cromatografiche (HPLC e Gas Cromatografia: F.I.D. e G.M.). L'attività svolta ha riguardato anche saggi di attività enzimatica per via spettrofotometrica, la purificazione di enzimi e di sostanze naturali attraverso tecniche cromatografiche classiche (FPLC Gradifrac).

**Lorena Malaguti** - UO CREA-CIN, nata nel 1964, Perito Agrario in servizio nel laboratorio Chimico del CREA CIN, dal 2007 stabilizzata come Operatore tecnico. Vanta competenze nella

preparazione e la gestione di prove di campo e di laboratorio per la determinazione e l'analisi di qualità (olio, proteine, profilo acidi grassi, fibra, ceneri, glucosinolati) con tecniche classiche (Soxhlet, Kjeldhal, etc) e cromatografiche (HPLC e Gas Cromatografia: F.I.D. e G.M.), fisiche (NMR e NIRS ed elettroforesi). Ha una vasta esperienza, oltre un'ampia competenza in analisi qualitative e quantitative di biomasse oleaginose di origine diverse.

#### Publicazioni

- Bondioli P., Folegatti L., Lazzeri L., Palmieri S. 1998. Native *Crambe abyssinica* oil and its derivatives as renewable lubricants: an approach to improve its quality by chemical and biotechnological processes. Ind. Crops and Prod., 7, 231-238.
- De Nicola G.R., D'Avino L., Curto G., Malaguti L., Ugolini L., Cinti S., Patalano G., Lazzeri L. 2012. A new biobased liquid formulation with biofumigant and fertilising properties for drip irrigation distribution. Ind. Crops and Prod, 42, 113-118.
- Lazzeri L., Mazzoncini M., Rossi A., Balducci E., Bartolini G., Giovannelli L., Pedriali R., Petroselli R., Patalano G., Agnoletti G., Borgioli A., Croce G., D'Avino L. 2006. Biolubricants for the textile and tannery industries as an alternative to conventional mineral derived oils: an application experience in the Tuscany province. Ind. Crops and Prod., 24(3), 280-291.
- Lazzeri L., D'Avino L., Ugolini L., De Nicola G.R, Cinti S., Malaguti L., Bagatta M., Leoni O. 2010. A full biorefinery approach based on oleaginous crop cultivation. J. Biotechnol, 150 Supplement, 389.
- Ugolini L., Cinti S., Righetti L., Stefan A., Matteo R., D'Avino L., Lazzeri L. 2015. Production of an enzymatic protein hydrolyzate from defatted sunflower seed meal for potential application as a plant biostimulant. Ind. Crops and Prod, 75: 15-23.

#### Collaborazioni esterne:

L'UO CREA-CIN dispone di laboratori e strumentazioni appropriate per mettere in atto procedure preparative (estrazione di oli, purificazione di proteine, enzimi e metaboliti secondari) e per effettuare valutazioni chimiche e biochimiche dei materiali, quali microscopi, cappe chimiche, a flusso laminare, celle termostate, centrifughe refrigerate, sistemi cromatografici analitici (HPLC-DAD, HPLC-ELSD, GC-FID, GC-MS) e preparativi di vario tipo, spettrofotometri UV-VIS e a fluorescenza, liofilizzatori, celle per elettroforesi ed altra strumentazione minore necessaria allo svolgimento dell'attività di ricerca su scala di laboratorio.

- Innovhub – SSI – Divisione SSOG (già Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e Grassi) (Struttura pubblica, consulenza onerosa) nella persona del Dott. Bondioli che ha sviluppato un'esperienza più che ventennale su tutti gli argomenti del progetto: dalla tecnologia di preparazione delle sostanze grasse, alla raffinazione, alle trasformazioni chimiche necessarie per differenziare prodotti e tipologie d'impiego, alle analisi chimiche e chimico-fisiche utili a classificare i materiali e a seguirli in prove pilota.

#### **4.3.3 Obiettivi della task**

L'obiettivo generale di questa task è la definizione e lo studio di due filiere di chimica verde basate su altrettante colture oleaginose, al fine di valutare potenziali utilizzi dell'olio e dei coprodotti (essenzialmente le farine residue di disoleazione).

Tale obiettivo generale sarà perseguito attraverso obiettivi specifici:

Obiettivo 1. Reperimento, produzione ed estrazione di semi ad alto contenuto in acido erucico (*Crambe abyssinica* Hochst), alto contenuto in acido oleico (*Carthamus tinctorius* L.).

Definizione delle principali caratteristiche tribologiche e caratterizzazione degli oli tal quali o dopo modificazioni chimiche. Gli oli di crambe e cartamo, infatti, potranno subire processi di purificazione, raffinazione e frazionamento di sostanze grasse a livello pilota e a livello di

laboratorio di idrogenazione selettiva (con procedura brevettata) degli acidi grassi con doppi e tripli legami al fine di migliorarne la stabilità ossidativa e conseguentemente le performance sia come biocarburanti che come lubrificanti/oleanti. Tali prodotti saranno valutati in diversi settori quali fluidi idraulici, oli per la trasmissione (in collaborazione con la scheda CREA-ING ed in agricoltura per la difesa e la gestione delle colture agrarie.

Obiettivo 2. Caratterizzazione e studi per la valorizzazione dei pannelli residui di disoleazione di crambe e cartamo tal quali o in seguito a semplici sistemi di frazionamento e/o separazione, per la definizione di nuovi bio-prodotti di interesse industriale o agricolo, aspetto fondamentale per i bilanci economici ed ambientali delle due filiere.

#### ***4.3.4 Descrizione delle attività che saranno sviluppate nella task***

L'attività nella Task 4.3 sarà articolata in attività di seguito specificate, che avranno come output 3 deliverable. Un deliverable aggiuntivo riguarda l'attività trasversale di divulgazione dei risultati.

Attività 1. Reperimento e riproduzione di seme di crambe e cartamo alto oleico (AO) e disoleazione degli stessi con impianto a pressione. Filtrazione e caratterizzazione degli oli prodotti.

Modificazione degli oli di crambe e cartamo per rettificazione, additivazione o idrogenazione selettiva sugli acidi grassi con doppi e tripli legami in convenzione con Innovhub- Milano.

Il Servizio Sostanze Grasse e Derivati di Innovhub, dispone di un impianto di short path distillation di tipo continuo (portata nominale circa 1 kg/ora, per la realizzazione di purificazioni, raffinazione e frazionamento di sostanze grasse) e di un brevetto (attualmente di proprietà CNR) per l'idrogenazione selettiva delle sostanze grasse con un catalizzatore che non reagisce con i sistemi monoinsaturi. Tale brevetto potrebbe consentire negli oli modificati un innalzamento della resistenza ai processi ossidativi durante la fase di utilizzo degli stessi. Caratterizzazione delle proprietà tribologiche degli oli dopo tali modificazioni chimiche e valutazione delle loro principali caratteristiche. Fornitura al Dr. Pochi di CREA-ING degli oli con le caratteristiche adatte per specifici utilizzi per le prove previste nella sua scheda su banchi motore come fluidi idraulici e come oli per la trasmissione motore.

Valutazione degli oli per il settore agricolo nella difesa e la gestione delle colture agrarie.

Attività 2. Caratterizzazione dei pannelli proteici nell'ottica di una utilizzazione in agricoltura.

Valutazione del tenore proteico nei pannelli e dell'effetto dell'olio residuo sul processo di idrolisi. Messa a punto di un processo enzimatico di semplice scale up basato su endo e esopeptidasi, che permetta di ottenere peptidi a catena corta e/o amminoacidi liberi a partire da farine disoleate e valutazione delle eventuali proprietà biostimolanti su piante.

Attività 3. Valorizzazione dei risultati tramite stesura di articoli scientifici, eventi di divulgazione, eventuale valutazione della possibilità di tutelare la proprietà intellettuale.

#### ***4.3.5 Descrizione degli output della task (deliverable)***

D.4.3.1: Reperimento e riproduzione di seme di crambe e cartamo, estrazione meccanica degli oli e loro caratterizzazione.

D.4.3.2: Produzione di oli modificati per rettificazione, additivazione e/o idrogenazione selettiva e fornitura di oli per prove di laboratorio, pre-pilota su banchi motori (di competenza del CREA-ING e per usi nel settore agricolo.

D.4.3.3: Prima caratterizzazione dei pannelli residui grassi di Crambe e Cartamo per un'utilizzazione in agricoltura. Definizione e valutazione di un protocollo enzimatico di idrolisi delle proteine dei pannelli residui di disoleazione attraverso biosaggi su piante in test in vitro.

D.4.3.4: Valorizzazione dei risultati tramite stesura di articoli scientifici, eventi di divulgazione, eventuale valutazione della possibilità di tutelare la proprietà intellettuale.

#### 4.3.6 Articolazione temporale delle attività e dei deliverable previsti nella task(Gantt)

		Attività	Deliverable
Quadrimestri	1	Attività 1 e 2	
	2	Attività 1 e 2	
	3	Attività 1 e 2	D.4.3.1
	4	Attività 1 e 2	
	5	Attività 1 e 2	
	6	Attività 1 e 2	
	7	Attività 1 e 2	D.4.3.2
	8	Attività 1 e 2	
	9	Attività 1 e 2	
	10	Attività 1	D.4.3.3
	11	Attività 1	
	12	Attività 1	
	13	Attività 3	
	14		
	15		D.4.3.4

Il quinto anno sarà dedicato alla conclusione delle attività in cui il conseguimento dei deliverable attesi fosse stato ritardato a causa di ostacoli al momento non prevedibili e all'attività di divulgazione dei risultati ottenuti.

#### 4.3.7 Risultati attesi, ricadute e benefici, ostacoli prevedibili ed azioni correttive

La Task 4.3 (Obiettivo 1) prevede di sviluppare studi per la produzione biocarburanti e biolubrificanti da colture oleaginose dedicate per una utilizzazione nel settore agricolo. Dalle attività programmate, sarà possibile ottenere una serie di informazioni sull'uso di due oli vegetali con diverse caratteristiche tribologiche in alternativa ad oli a base fossile e ne potranno derivare ricadute positive sia nel settore agricolo che in quello industriale. Sarà inoltre possibile la definizione di nuovi utilizzi nel settore agricolo degli oli e dei coprodotti derivati. Le caratteristiche di rinnovabilità, biodegradabilità e di ipotossicità dei nuovi biolubrificanti e dei prodotti derivati sono destinate a determinare ricadute e benefici sia per l'ambiente, soprattutto nel caso di utilizzazioni a dispersione, sia per gli operatori nei luoghi di lavoro.

Non si prevedono in questa fase particolari ostacoli allo sviluppo delle attività, ma in ogni caso le precedenti esperienze nel settore del gruppo proponente e dei consulenti esterni di Innovhub, consentiranno di affrontarli con la dovuta competenza.

Per quanto riguarda la valorizzazione delle farine residue di disoleazione (Obiettivo 2), si prevede lo studio di alcune applicazioni come mezzi tecnici per l'agricoltura. In quest'ottica saranno caratterizzate le farine per un'utilizzazione come fertilizzanti e biostimolanti, in seguito ad arricchimento in peptidi a catena corta e amminoacidi liberi, tramite idrolisi enzimatica. Saranno valutati con appositi test l'effetto sia sul vigore, sia sulla resistenza agli stress delle piante trattate. Uno degli ostacoli prevedibili potrà essere la bassa resa in amminoacidi liberi e di peptidi, che si immagina potrà essere incrementata attraverso la ricerca delle combinazioni enzimatiche e chimico/fisiche ottimali come compromesso tra le caratteristiche del prodotto e un potenziale il possibile scale up industriale.

#### ***4.3.8 Piano di sfruttamento e divulgazione dei risultati***

I risultati del progetto verranno divulgati tramite pubblicazioni ISI e partecipazioni a congressi ed eventi divulgativi a livello nazionale ed internazionale.

#### ***4.3.9 Tabelle delle richieste finanziarie per singola azione***

**Tabella 4.3.9.1:** Attrezzature tecnico-scientifiche di cui si richiede il finanziamento.

**Tabella 4.3.9.2:** Richiesta complessiva di finanziamento per la task.