Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

LA RICONVERSIONE GREEN DI PORTO MARGHERA

I RESIDUI DI RIFIUTI ORGANICI PER LA SINTESI DI POLIMERI BIODEGRADABILI

Università Ca'Foscari Venezia
Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica

Prof.ssa Cristina Cavinato

24/11/2022

BIO-ENERGIA VERITAS
GreenPropulsionLab

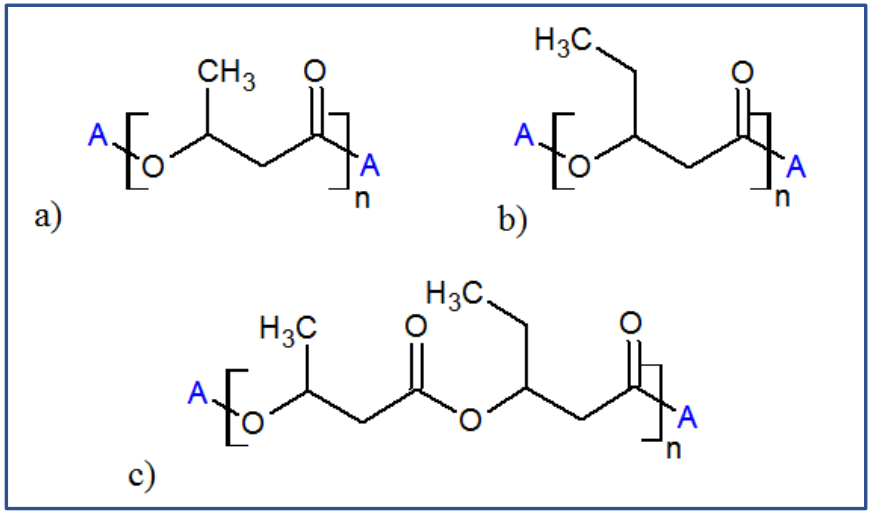
Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

POR ECOPOLIMERI

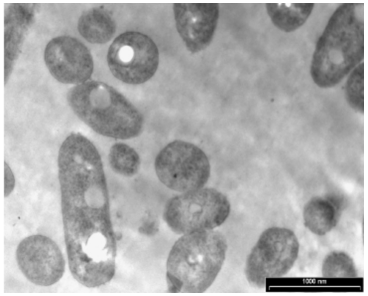
WP 2: OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI FERMENTAZIONE IN COLTURE MISTE DELLO SPREMUTO DI FORSU E MISCELE DI ALTRI SOTTOPRODOTTI QUALI OLII VEGETALI ESAUSTI PER LA PRODUZIONE DI ACIDI GRASSI VOLATILI; VERIFICA E OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI BIOLOGICI CON CEPPI BATTERICI SELEZIONATI PER LA PRODUZIONE DI PHA.

I poli-β-idrossialcanoati o PHA, sono poliesteri alifatici che vengono biologicamente prodotti da diversi gruppi di batteri gram negativi e gram positivi e rappresentano una classe di poliesteri che comprende più di 100 polimeri ottenuti da diversi monomeri di partenza tra cui poliidrossibutirrato (PHB), il poliidrossivalerato (PHV) e il loro copolimero poliidrossibutirrato-co-valerato.

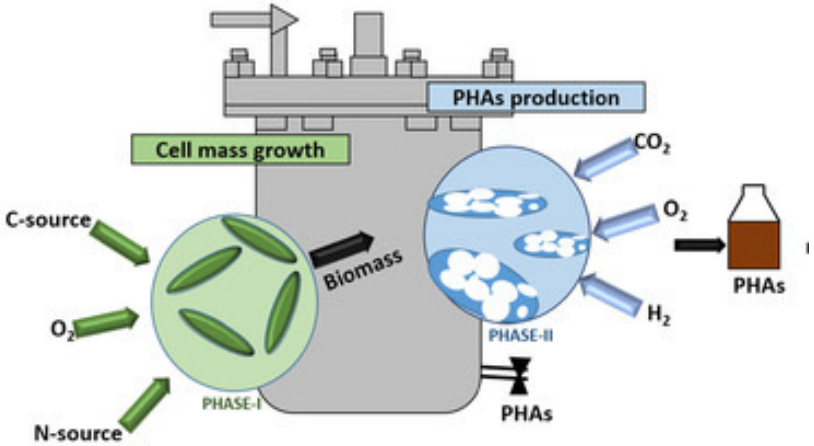


a) PHB b) PHV c) PHBV

I PHA sono attualmente prodotti a livello industriale impiegando colture pure di microrganismi selezionati (ad es. *Cupravidus necator, Pseudomonas oleovorans, Protomonas extorquens, Alcaligenes latus, o Escherichia coli ricombinante*).



Foster, Leslie 2010



Shahina Riaz et al 2021, modified

Table 2. Bacterial strains for pilot and large-scale production of PHAs.

Strain	Carbon Source	DNA Manipulation	Final PHA (%)	Manufacturer
Ralstonia eutropha	Glucose	No	>80%	Tianjin North. Food, China
Alcaligenes latus	Glucose or sucrose	No	>75%	Chemie Linz, btF, Austria, Biomer, Germany
E. coli	Glucose	*P3HBCAB + vgb*	>80%	Jiang Su Nan Tian, China
R. eutropha	Glucose + propionate	No	>75%	ICI, UK, Zhejiang Tian An, China
Pseudomonas putida, P. oleovorans	Fatty acids	No	>60%	ETH, Switzerland
Bacillus spp.	Sucrose	No	>50%	Biocycles, Brazil
R. eutropha + recombinant *E. coli*	Glucose	No	>80%	Tianjin North. Food, China, and Lantian Group China
Burkholderia sp.	Sucrose	No	>70%	Industrial Usina da Pedra-Acucare Alcool Brazil
A. latus	Sucrose	No	>90%	Chemie Linz, Austria
R. eutropha	Glucose	No	>80%	NingBo TianAn, China
A. hydrophila	Glucose + Lauric acid	No	50%	Guangdong Jiangmen Center for Biotech Development, China, Procter & Gamble, USA

Uno degli aspetti più importanti legati alla produzione di PHA mediante monocoltura, è il costo legato alla necessità di lavorare in condizioni sterili e al costo del substrato (spesso glucosio), costi che arrivano a coprire fino a metà del costo di produzione.

Sho *l 2021,*

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

Ne deriva di conseguenza un elevato prezzo finale **(circa 6 €/kg),** non competitivo con quello di polimeri di origine fossile (polipropilene, PP; polietilene, PE) che trovano largo impiego in applicazioni convenzionali per le quali i PHA potrebbero rappresentare un'alternativa bio-based (*Galletti et al 2018*).

COME RIDURRE I COSTI?

- substrati a basso costo, come gli scarti agro-industriali (lignocellulosici)
- polisaccaridi, derivanti, ad esempio, dal processo di produzione dello zucchero di canna
- oli vegetali quali l'olio di palma, siero di latte e glicerolo

IN ALTERNATIVA?

SUBSTRATI A COSTO ZERO

REPORT VERITAS TRACCIABILITà 2022

Università Ca'Foscari Venezia

BIO-ENERGIA VERITAS

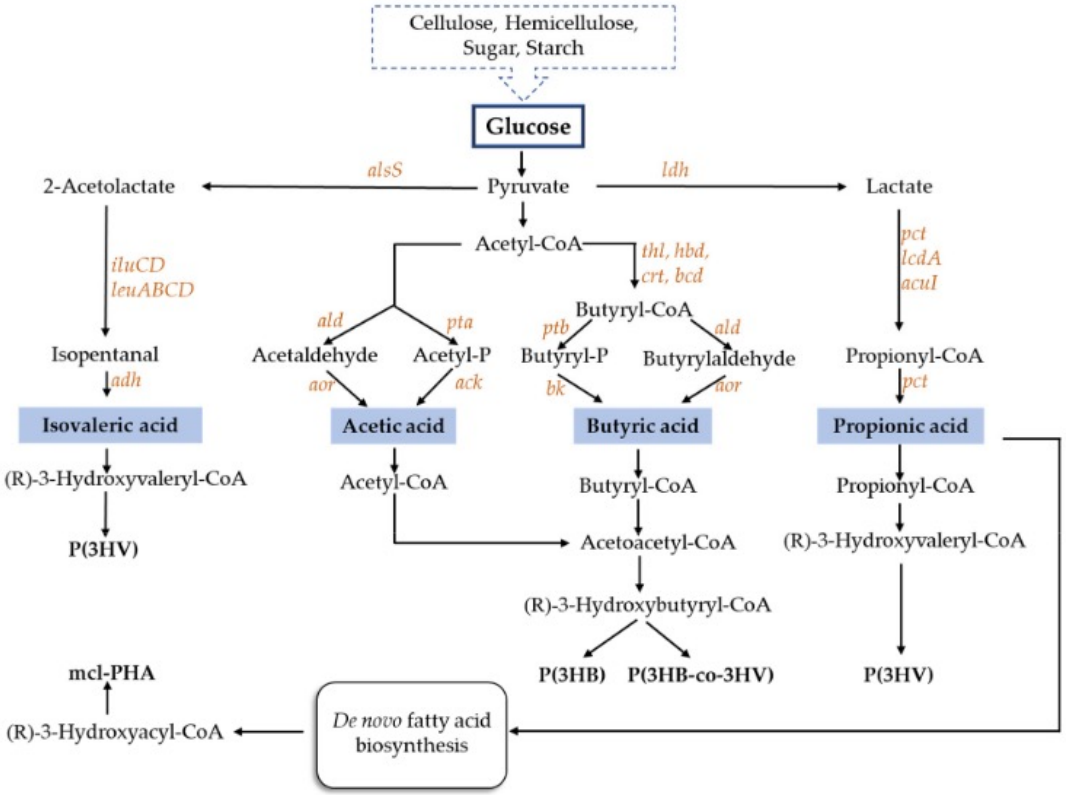
GreenPropulsionLab

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

I VFAs stanno recentemente interessando molti ricercatori che utilizzano questi composti come fonte di carbonio per la sintesi biologica di PHA, in quanto essi sono precursori diretti nella via metabolica



vie metaboliche per la sintesi di VFA e produzione di PHA (Szacherska et al 2021)

Università Ca'Foscari Venezia

GreenPropulsionLab

Università degli Studi di Padova

Microorganismi in grado di utilizzare i VFA come substrato per la sintesi di PHA (Szacherska et al 2021)

Bacteria	Type of PHA	Carbon Source	Biomass (g/L)	PHA Content (%)	PHA Productivity (g/L/h)
Ralstonia eutropha ATCC 17699	P(3HB)	acetic acid	5.4	30.8	0.013
		propionic acid	14.0	29.3	0.036
		butyric acid	14.5	31.9	0.037
Bacillus megaterium OU303A	P(3HB)	propionic acid + glucose	nd	62.4	nd
		propionic acid + glycerol	nd	57.2	nd
Pseudomonas sp. ST2	P(3HB-co-3HV)	propionic acid + glucose	nd	34.0	nd
Bacillus sp. CS8		propionic acid + glucose	nd	24.0	nd
Pseudomonas sp. ST2 + *Bacillus* sp. CS8		acetic acid+ propionic acid + glucose	nd	35.0	nd
Haloferax mediterranei	P(3HB-co-3HV)	butyric acid + valeric acid + Tween 20	nd	58.9	0.010
Ralstonia eutropha ATCC 17699	P(3HB-co-3HV)	acetic acid + propionic acid + butyric acid	1.2	25.0	nd
Ralstonia eutropha KCTC 2658	P(3HB-co-3HV)	acetic acid + propionic acid + butyric acid	1.5	50.0	nd
Cupriavidus necator	P(3HB-co-3HV)	olive mill wastewater effluent rich in acetic, propionic and butyric acid	2.0	55.0	0.022
Methylocystis hirsuta DSM 18500	P(3HB-co-3HV)	acetic acid	nd	2.4	nd
		propionic acid	nd	1.1	nd
		butyric acid	nd	1.8	nd
		valeric acid	nd	9.0	nd
	P(3HB)	acetic acid + biogas	nd	52.3	nd
	P(3HB-co-3HV)	propionic acid + biogas	nd	47.9	nd
	P(3HB)	butyric acid + biogas	nd	52.2	nd
	P(3HB-co-3HV)	valeric acid + biogas	nd	53.8	nd
Ralstonia eutropha DSM 545	P(3HB-co-3HV)	glucose + propionic acid	52.1	78.3	0.74
Bacillus sp. INT005	P(3HB)	butyric acid	0.8	31.5	nd

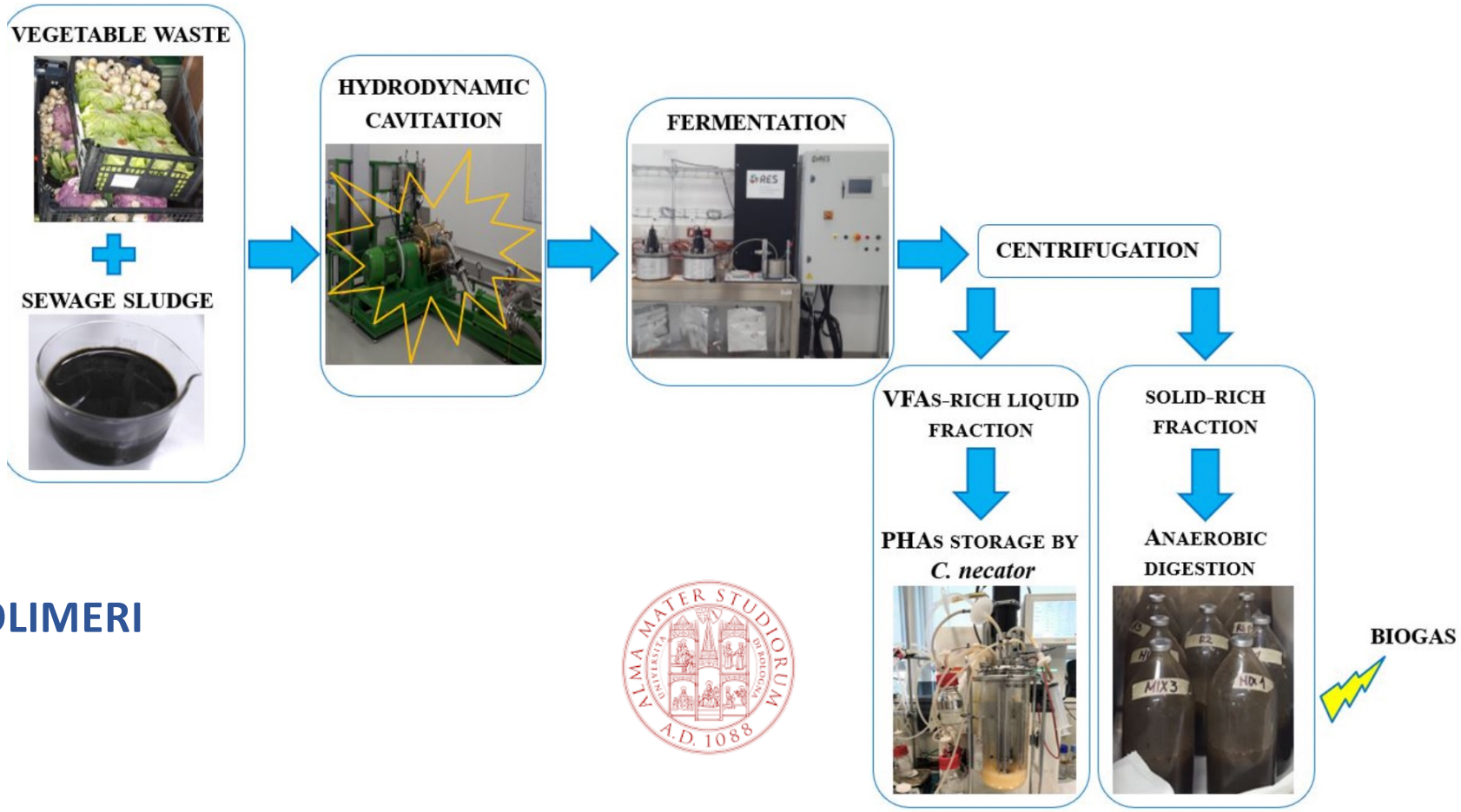
Tra i microrganismi più utilizzati per la produzione di PHA c'è ***Cupriavidus necator*** (anche ***Ralstonia eutropha***)

- Batterio gram-negativo,
- Aerobio facoltativo
- Cresce in ambiente mesofilo (30°C) e non alofilo
- Produce PHA in assenza di nutrienti ed in presenza di una fonte di carbonio.
- Riesce ad accumulare P(3HB) fino all'80% del peso secco cellulare.
- La biosintesi del polimero, avviene in limitazione di N, P o O.

Il processo mediato da *Cupriavidus necator* predilige due reattori: dapprima la produzione di biomassa avviene in CSTR e poi in un reattore batch nel quale le condizioni di incubazione vengono sbilanciate a favore della fonte di carbonio. Tale combinazione garantisce maggiore produttività in termini di biopolimero.

RIFIUTI, RISORSE E RECUPERO

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti



POR ECOPOLIMERI

Università Ca'Foscari Venezia

Processi e tecnologie per ottimizzare il recupero dell'idrogeno dalla fermentazione dei rifiuti-

Prof.ssa Cristina Cavinato

Università degli Studi di Padova

Hydrodynamic cavitator,
GP Lab

Test a 30 e 50 minuti

70% fango e 30% rifiuto su base VS

NON CAVITATO

CAVITATO

- Non ci sono effetti su solidi totali e solidi volatili
- Aumento del COD solubile del 39% (30') e 83% (50')
- VFA passano da 1.8 gCOD/l a 6.8 (30') e 17.3 (50'), il 67% di sCOD.

RIFIUTI, RISORSE E RECUPERO

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

Hydrodynamic cavitator,
GP Lab

Test a 30 e 50 minuti

70% fango e 30% rifiuto su base VS

NON CAVITATO

CAVITATO

Batch test e semicontinuo

HRT 6-6.5 giorni
OLR 8 kgTVS/m3d

Università Ca'Foscari Venezia

GreenPropulsionLab

Processi e tecnologie per ottimizzare il recupero dell'idrogeno dalla fermentazione dei rifiuti-
Prof.ssa Cristina Cavinato

Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale

Batch test e semicontinuo

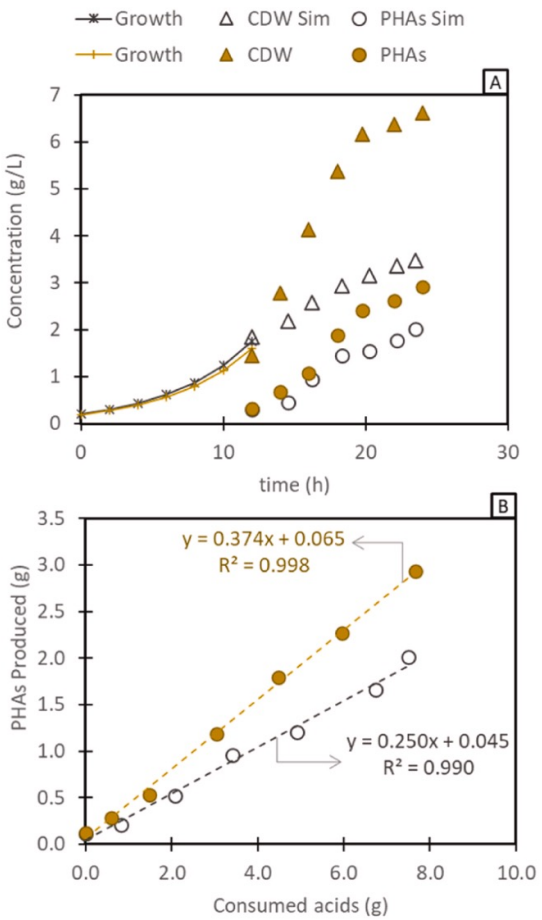
HRT 6-6.5 giorni
OLR 8 kgTVS/m3d

SEMI-CONTINUO

VFA iniziale gCOD/l	VFA FINALE gCOD/l
30’→ 6.8 50’→ 17.3	30’→ 12.9 50’→ 17.9

Considerando i valori del test in semicontinuo con cavitato a 30’ si è raggiunta una resa di **0.53 $gCOD_{vfa}/gTVS_0$**

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti



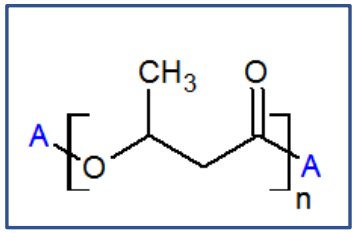
- Accumulo PHA da 0.31 g/l iniziali a 2.1 e 2.9 g/l

RESE

PHB 57% su simulato
PHB 44% su reale

0.25 gPHB/gsubs su simulato
0.37 gPHB/gsubs su reale

ESTRAZIONE E CARATTERIZZAZIONE



Omopolimero

Poliidrossibutirrato

- Peso molecolare
  1.34–1.56 Mda effluente reale
  1.71–1.79 MDa simulato

- Rese simili con fonti di carbonio semplice (e.g., glucose, 1.1 MDa, Samorì et al., 2022).

- Caratteristiche simili a PHB disponibilità in commercio

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

Table 1
Polyhydroxyalkanoate production potential of phylogenetically diverse microbes from biowaste.

Microbes	Biowastes	Polyhydroxyalkanoates			Reference
		Yield (mg/L)	Copolymer		
			PHB[b] (%)	3HV/3HHx[b] (%)	
Firmicutes					
Bacillus cereus RCL 02	Sugarcane molasses	7800	12.4	87.6	Das et al., 2019
Bacillus thermoamylovorans	Waste cooking oil	3500	85.0	15.0	Sangkharak et al., 2020
Bacillus thuringiensis EGU45	Onion peel (OP) + crude glycerol (CG)	630	81.0	19.0	Ray et al., 2017
Bacillus thuringiensis EGU45	Pea-shells + OP + CG	1230	20.0	80.0	Ray et al., 2017
Bacillus megaterium Ti3	Whey	2200	92.0	8.0	Israni et al., 2020
B. megaterium INCQS 425	CG	3310	1.2	98.8[b]	Assis et al., 2019
Bacillus halotolerans KSI1507	Pomegranate peels	36,500	-[a]	–	Rayasam et al., 2020
α-Proteobacteria					
Rhizobium meliloti	Mahua flower extract	1625	97.0	3.0	Anil Kumar et al., 2007
Sphingopyxis terrae	Raw wastewater	796	96.4	3.6	Lam et al., 2017
β-Proteobacteria					
Cupriavidus necator	Pomegranate peels	2400	–	–	Rayasam et al., 2020
Ralstonia eutropha Re2058/pCB113	Poultry animal fats	3307	82.8	17.2	Riedel et al., 2015
	Waste frying oil	2420	86.0	14.0	
R. eutropha Re2133/pCB81	Food waste	570	81.5	18.5[b]	Bhatia et al., 2019
γ-Proteobacteria					
Escherichia coli	Paper recycling waste	6820	99.5	0.5	Scheel et al., 2019
	Raw wastewater	1530	61.5	38.5	Lam et al., 2017
	Waste frying oils	28.0	0.4	99.6[b]	Vastano et al., 2015
Pseudomonas putida	Raw wastewater	1483	94.4	5.6	Lam et al., 2017
Archaea					
Haloferax mediterranei DSM 1411	Rice-based ethanol stillage	13,120	82.1	17.9	Bhattacharyya et al., 2015

[a] Not reported; [b] PHB: polyhydroxybutyrate, HHx: 3-hydroxyhexanoate, HV: 3-hydroxyvalerate.

BIO-ENERGIA VERITAS

GreenPropulsionLab

Università Ca'Foscari Venezia

Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale

RIFIUTI, RISORSE E RECUPERO

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

Chemosphere 301 (2022) 134624

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Hydrodynamic cavitation pre-treatment of urban waste: Integration with acidogenic fermentation, PHAs synthesis and anaerobic digestion processes

A. Lanfranchi [a,*], G. Tassinato [b], F. Valentino [a], G.A. Martinez [c], E. Jones [c], C. Gioia [c], L. Bertin [c], C. Cavinato [a]

[a] Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari Venezia, Mestre, 30174, Italy
[b] Green Propulsion Laboratory, Veritas s.p.a., Fusina, VE, 30175, Italy
[c] Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM), Università di Bologna, Via Terracini, 28, I-40131, Bologna, Italy

Università Ca'Foscari Venezia

Processi e tecnologie per ottimizzare il recupero dell'idrogeno dalla fermentazione dei rifiuti-
Prof.ssa Cristina Cavinato

Settimana europea per la riduzione dei rifiuti

LA RICONVERSIONE GREEN DI PORTO MARGHERA

GRAZIE PER L'ATTENZIONE!!

Università Ca'Foscari Venezia
Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica

Prof.ssa Cristina Cavinato- cavinato@unive.it

BIO-ENERGIA VERITAS
GreenPropulsionLab

Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale