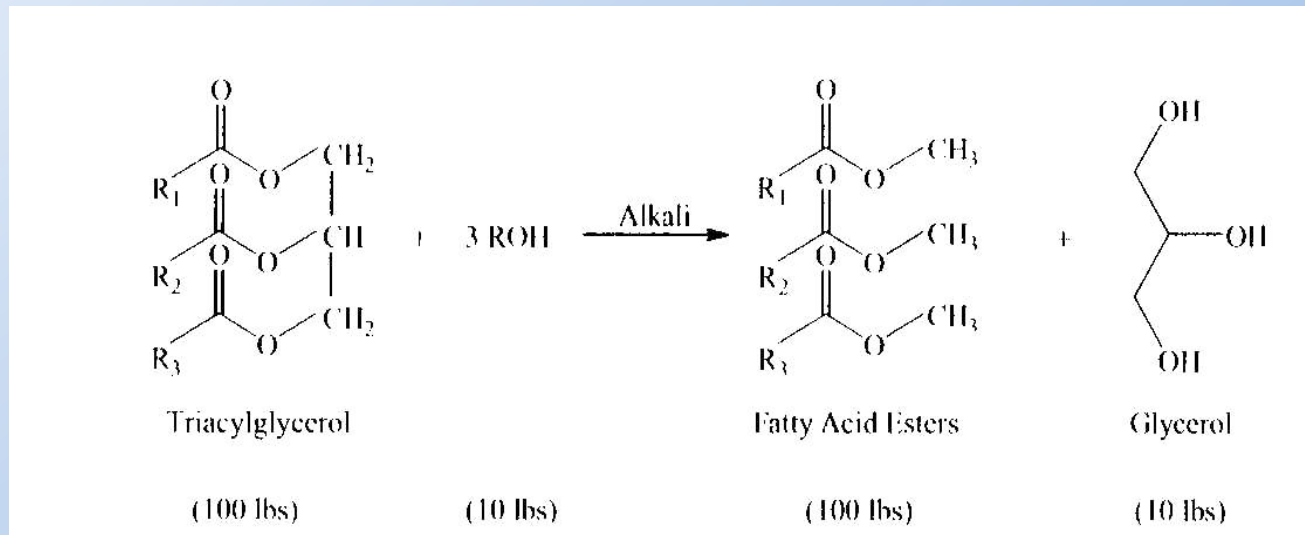


GLICEROLO

GLICEROLO

Per ogni 100 kg di biodiesel sono prodotti 10 kg di glicerolo grezzo che deve essere utilizzato per abbassare i costi e per rendere la produzione ecocompatibile.



Dati rappresentativi della produzione sono quelli americani che negli 2001- 2003 hanno prodotto in media 4.6 milioni di tonnellate di grassi animali e 10.4 milioni di tonnellate di oli vegetali.

Questa enorme produzione, gli incentivi statali, la diminuzione del petrolio hanno contribuito ad aumentare la domanda di biodiesel.

Dal 2005 al 2006 la richiesta è aumentata del 230% ma tutto questo incremento può essere limitato dal costo delle materie prime e dalla possibilità di utilizzare il glicerolo.

La quantità di glicerolo nei materiali residui di lavorazione del biodiesel varia a seconda del processo, ma questi residui sono composti essenzialmente da glicerolo ed alcol (metanolo di solito) con basse concentrazioni di FFA, e da esteri di acidi grassi, di mono- di- e trigliceridi.

Questo ha portato alla chiusura di ditte che producevano glicerolo, ma ha dato spinta a ditte che lo utilizzavano come materia prima.

La quantità di glicerolo come sottoprodotto di biodiesel varia da un 40% se si utilizza la frazione separata a metà processo all'80% se si utilizza il prodotto semiraffinato a fine processo.

Sintesi di poli(idrossialcanoati)

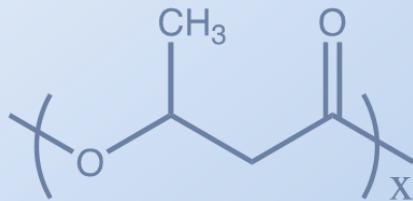
I poli(idrossialcanoati) (PHAs) sono una complessa classe di poliesteri batterici naturali che vengono sintetizzati come riserve di carbonio intracellulare e di energia.

Numerose specie batteriche sono in grado di sintetizzare i PHA e sono note non meno di 150 variazioni strutturali di questi polimeri sulla base della specie e delle condizioni di crescita.

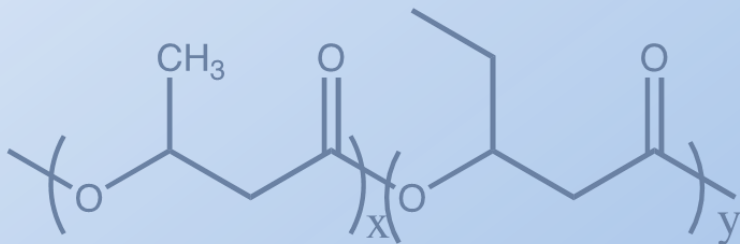
Data la complessità dei polimeri sono state individuate tre classi di polimeri:

- ✧ short-chain-length (*scf*)-PHAs
- ✧ medium-chain-length (*mcl*)-PHAs
- ✧ *scf*-PHA e *mcl*-PHA

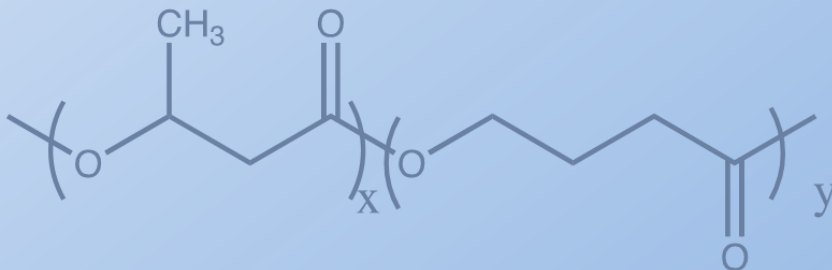
La prima categoria è chiamata short-chain-length (scl)-PHAs: è la più studiata, il polimero è formato da β -idrossi acidi grassi contenenti 3-5 atomi di carbonio (ad esempio poli-3-idrossibutirrato PHB) e si comporta come una termoplastica semicristallina



PHB poli-3-idrossibutirrato

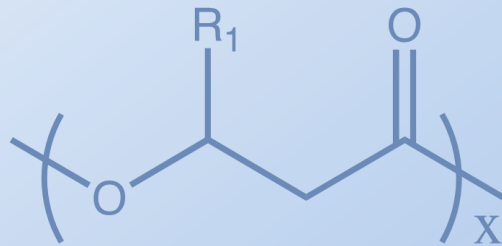


PHB/V poli-co-3-idrossivalerato



PHB/4HB poli-co-4-idrossibutirrato

La seconda categoria è chiamata medium-chain-length (mcl) ed è composta da β -idrossi acidi grassi saturi o insaturi contenenti 6-14 atomi di carbonio.



I polimeri mcl-PHA sono amorfi e generalmente hanno proprietà elastomere dipendenti dalla lunghezza della catena laterale e dal grado di insaturazione.

La terza categoria di PHA comprende polimeri che sono composti da monomeri sia di *scI*-PHA (generalmente $\geq 85\%$) e *mcI*-PHA (generalmente $\leq 15\%$).

Sono polimeri prodotti dalla Procter & Gamble sotto il nome di NODAX.



Il NODAX è un polimero che associa la durezza del *scI*-PHA alla duttilità di *mcI*-PHA.

Questi copolimeri hanno un ridotto punto di fusione che ne facilitano la lavorazione, sono biodegradabili e biocompatibili e studiati come un'alternativa ai polimeri di origine petrolifera soprattutto in medicina, nel rilascio dei farmaci, in agricoltura, in orticoltura, nell'industria delle fibre e nei prodotti di consumo.

Nel 1990 è stato pubblicato per la prima volta che il glicerolo prodotto dalla transesterificazione per la produzione di biodiesel poteva essere usato nella sintesi di PHB.

Il substrato di partenza per la sintesi enzimatica di PHB e mcl-PHA è l'acetilCoA

Sono stati testati molti batteri del genere *Pseudomonas* per la sintesi di PHA da glicerolo.

TABLE 7.1. Bacterial screening for growth, PHA production and polymer composition from glycerol.

Bacterial strain	Cell growth ^a / PHA synthesis ^b	PHA type	Glycerol source	3-Hydroxymethyl esters (mol%)									
				C _{4:0}	C _{6:0}	C _{8:0}	C _{10:0}	C _{12:0}	C _{12:1}	C _{14:0}	C _{14:1}	C _{14:2}	C _{14:3}
<i>P. corrugata</i> 388	+/+	<i>mcl</i> -PHA	Pure	—	1	10	49	11	28	1	Tr ^d	—	—
			Crude ^c	1	4	39	26	4	3	1	5	15	3
<i>P. oleovorans</i> NRRL B-14682	+/+	PHB	Pure	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			Crude ^c	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>P. oleovorans</i> NRRL B-14683	+/-	n/a	Pure						n/a				
<i>P. oleovorans</i> NRRL B-778	-/-	n/a	Pure						n/a				
<i>P. putida</i> KT2442	+/-	n/a	Pure						n/a				
<i>P. resinovorans</i> NRRL B-2649	-/-	n/a	Pure						n/a				

^aCell growth was determined to be positive upon an increase in the absorbance at 600nm after 48h incubation time.

^bPolymer synthesis was determined to be positive if PHA could be isolated from the bacterial strain after extraction in CHCl₃ and reprecipitation into cold methanol.

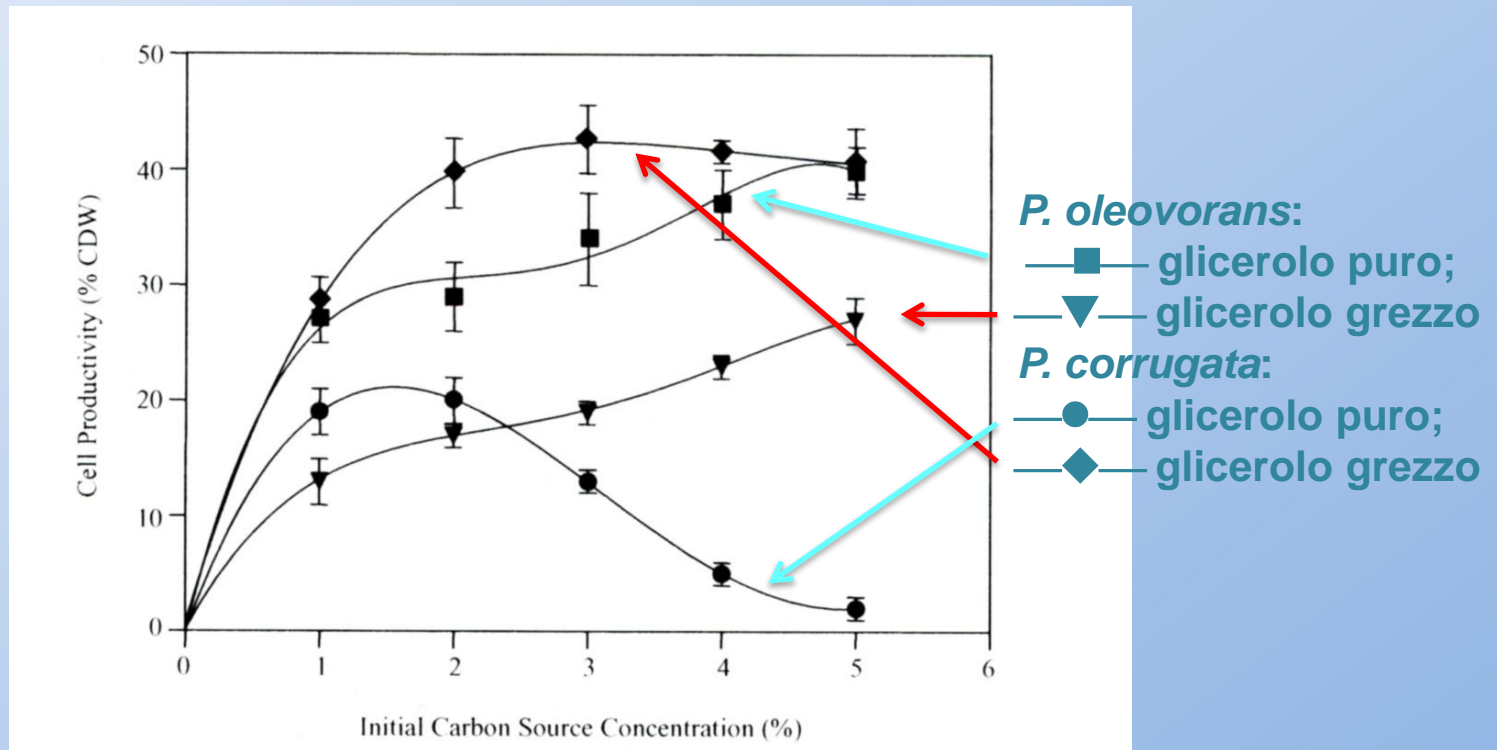
^cCrude glycerol was derived from a biodiesel coproduct stream consisting of 40% glycerol, 34% FFA/FAME, and 26% water.

^dTr = less than 0.5mol%.

Solo due ceppi sono in grado di produrre il polimero, però questo studio ha aperto a strada per l'utilizzo di questo substrato come prodotto di partenza per la sintesi dei poli-idrossialcanoati.

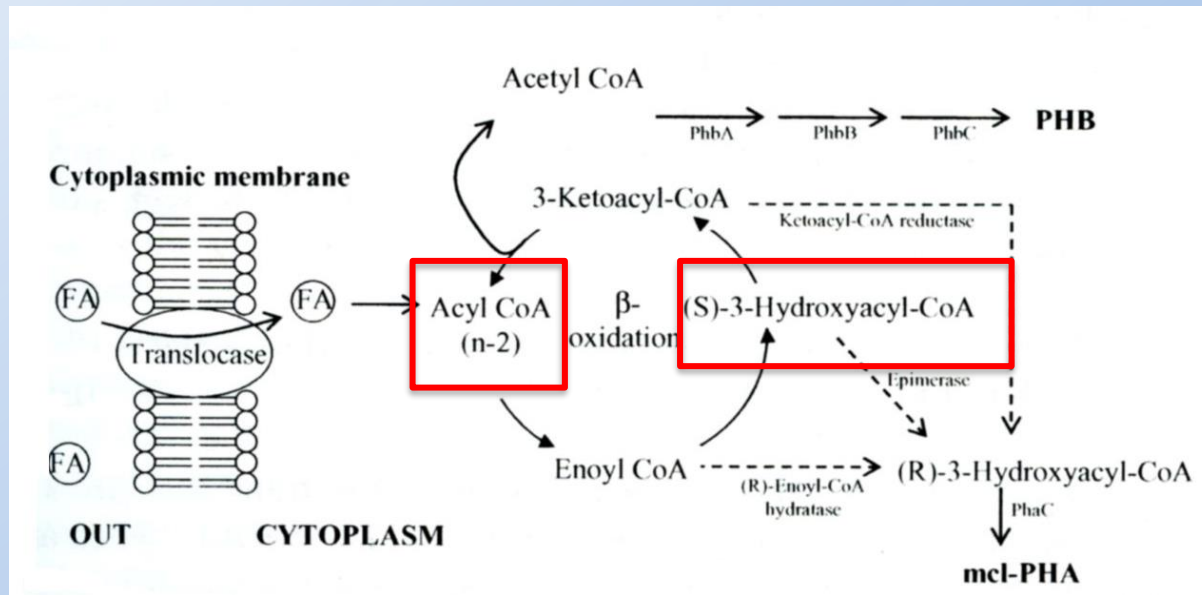
A seconda della purezza del glicerolo di partenza si ottengono polimeri con caratteristiche diverse.

Produzione cellulare di P. oleovorans e P. corrugata



A diverse concentrazioni iniziali di glicerolo puro o grezzo

Questo è uno schema generale della biosintesi di questi polimeri.



L'acil CoA e l'idrossiacil CoA sono gli intermedi chiave della biosintesi.

Sintesi di soforolipidi

I soforolipidi (SLs) sono glicolipidi extracellulari che normalmente vengono sintetizzati da glucosio e da un sorgente di acidi grassi (FA) per mezzo di un certo numero di lieviti (in primis *Candida bombicola*).

Son composti da un disaccaride (soforosio, 2-O- β -D-glucopiranosil- β -D-glucopiranosio) attaccato al gruppo acile di un idrossiacido grasso al carbonio ω -1 o ω .

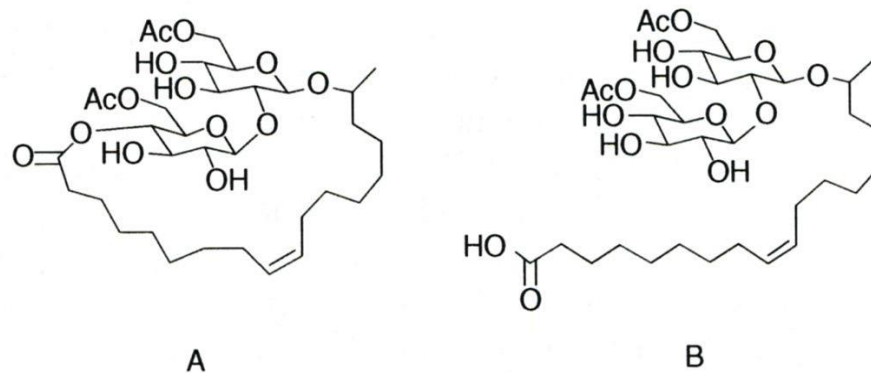
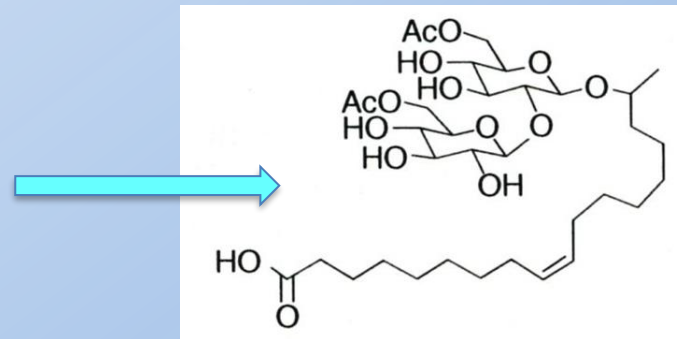
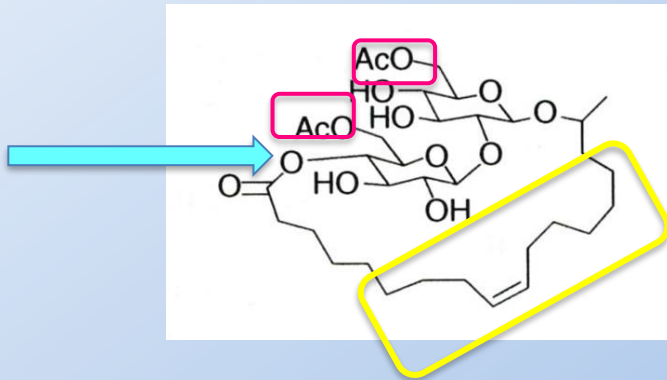


Figure 7.5. Sophorolipid (17-L-(.:2'-O- β -glucopyranosyl- β -D-glucopyranosyl]-oxy)-9-cis-octadecenoic acid 1',4''-lactone 6',6''-diacetate (**A**) and its free-acid form (**B**).

Di solito i gruppi idrossilici 6' e 6'' sono acetilati, la catena dell'acido grasso varia da 16 a 18 atomi di carbonio e può essere insatura o satura.

Inoltre il gruppo carbossilico dell'acido grasso può essere lattonizzato all'anello saccaridico al carbonio 4'' (forma preferita) o aperto.



La natura anfifilica dei sferolipidi dà a questi composti proprietà tensioattive e possono essere usati nei prodotti di bellezza e igiene personale nei detergenti e nell'industria dei lubrificanti.

Questi prodotti sono non tossici, sono biodegradabili e possono essere prodotti in grande quantità utilizzando glicerolo come materia prima.

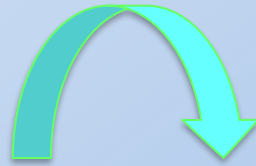
La modificazione della struttura dei SLs altera la proprietà chimiche e fisiche, come la concentrazione micellare critica (CMC) e le proprietà di superficie.

Una delle strategie economiche per la produzione di qualsiasi nuovo prodotto chimico è utilizzare materiali a basso costo.

La sostituzione del glicerolo al posto del glucosio e degli acidi grassi puri riduce i costi di produzione per i SLs e fornisce un nuovo sbocco alla produzione di glicerolo da biodiesel.

E' stato dimostrato che Candida bombicola cresce e produce SLs sia da glicerolo puro (approssimativamente 10g di SL/L di mezzo) sia da glicerolo grezzo (approssimativamente 60g di SL/L di mezzo).

La differenza è dovuta in parte alla mancanza di acidi grassi nel glicerolo alle differenti condizioni di fermentazione.



Il glicerolo puro quando è aggiunto alla fermentazione crea un elevato stress osmotico che ritarda la crescita e quindi la sintesi di SL.

La resa in cellule con glicerolo puro è circa l'80 % inferiore a quella con glicerolo grezzo.

Nel glicerolo puro mancano gli acidi grassi e quindi il microrganismo deve sintetizzarli per poter sopravvivere e per fare questo usa glicerolo che viene sottratto alla sintesi di glucosio che è il prodotto di partenza per il soforosio.

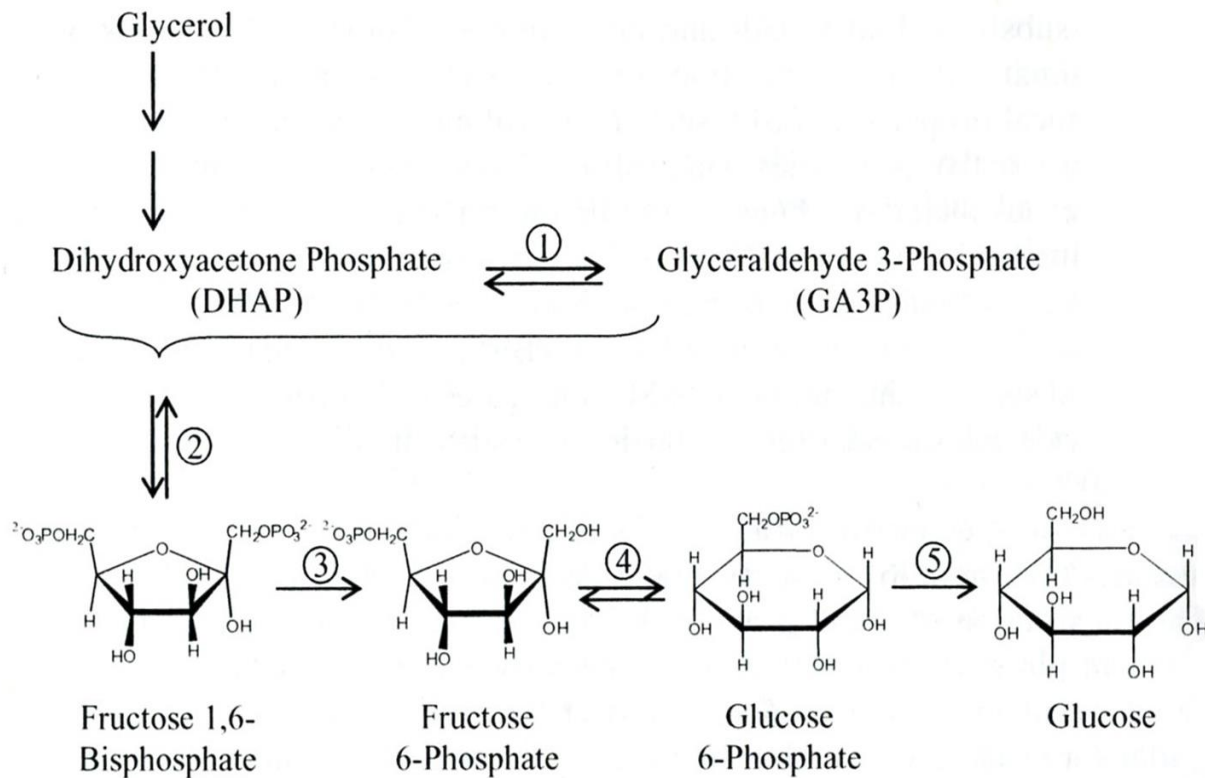
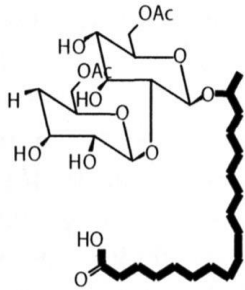
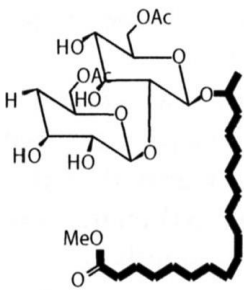
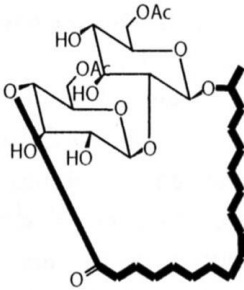


Figure 7.6. The metabolic reactions involved in the conversion of glycerol to glucose, the required precursor in the formation of sophorose. *Note:* Reaction 1 catalyzed by triose phosphate isomerase. Reaction 2 catalyzed by aldolase. Reaction 3 catalyzed by fructose 1,6-bisphosphatase. Reaction 4 catalyzed by phosphoglucose isomerase., Reaction 6 catalyzed by glucose 6-phosphatase.

Distribuzione dei prodotti

TABLE 7.3. Fermentation of glycerol (pure vs. crude) to sophorolipids by *C. bombicola* and the effect on predominant structural form.

Feedstock	Product (mol %) ^a		
	FFA	FAME	Lactone
			
Glucose / Oleic acid	1	—	99
Pure glycerol	1	—	99
Crude glycerol ^b	24	36	41

^aConformational forms were determined by LC/MS according to the procedure outlined in reference (Nuñez *et al.*, 2001).

^bCrude glycerol was composed of 40% glycerol, 34% FFA/FAME, and 26% water.

Glicerolo come intermedio chimico

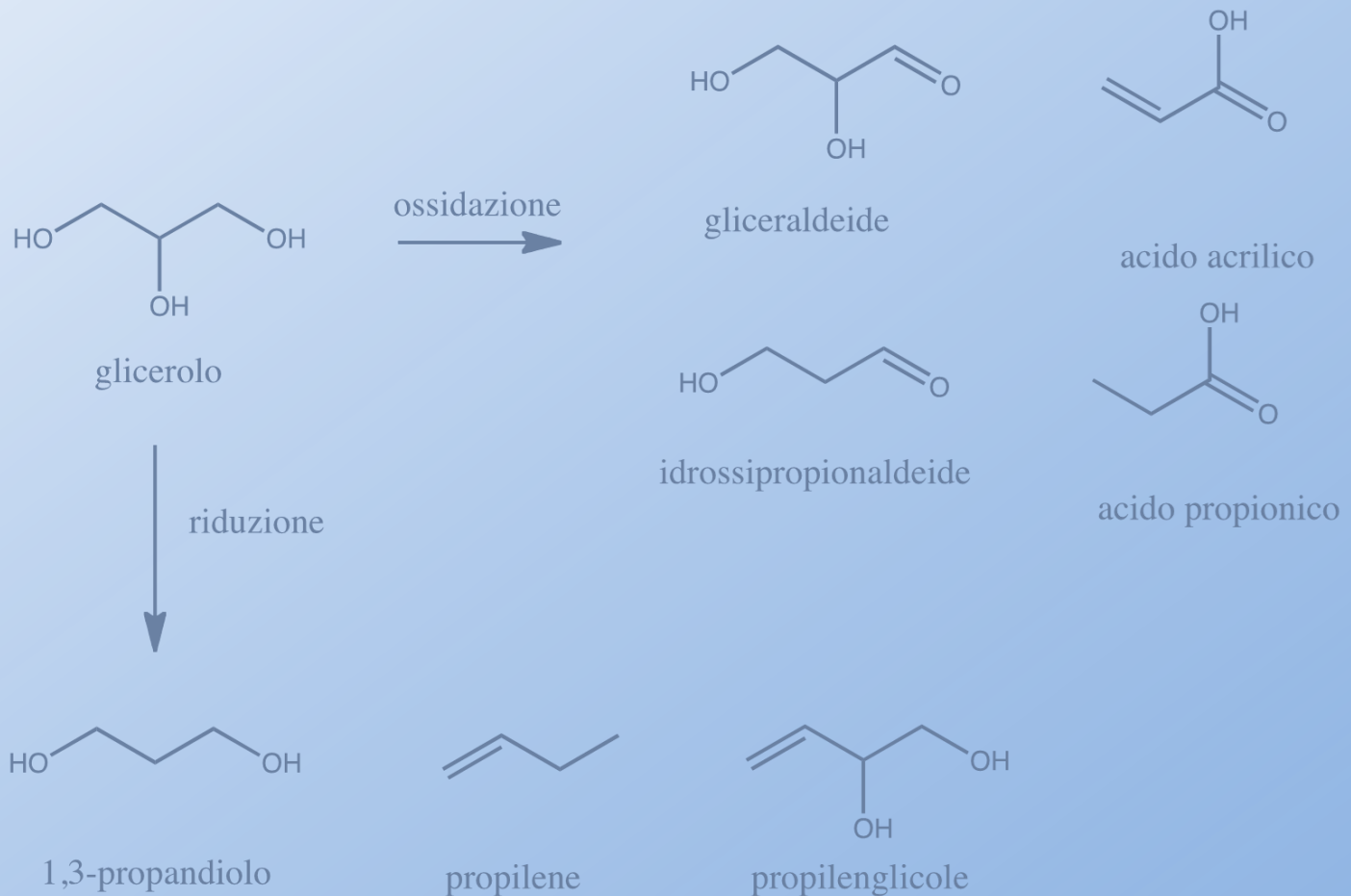
Il glicerolo viene utilizzato nella sintesi di polimeri di condensazione per esterificazione del glicerolo con co-monomeri come acidi dicarbossilici alifatici mediante sintesi enzimatica.

Possono essere prodotti oligomeri iper-ramificati per la sintesi di polimeri biodegradabili.

Hanno impiego in ortopedia ed oftalmologia e in altri campi medici.

Questi polimeri biocompatibili possono essere usati come cosmetici, additivi per cibi, lubrificanti e separatori di fase azeotropica.

Oltre a questi oligomeri molti prodotti si possono ottenere per ossidazione del glicerolo (i.e. acido acrilico, gliceraldeide, idrossipropionaldeide, acido propionico) ed anche per riduzione (i.e. 1,3-propandiolo, propilene, propilenglicole).



Altri utilizzi del glicerolo

- **Produzione idrogeno mediante reforming del glicerolo: necessita di glicerolo sufficientemente puro**
- **Produzione di idrogeno mediante digestione anaerobica: richiede un glicerolo meno puro (95%).**
- **Combustione diretta del glicerolo grezzo impiegando bruciatori appositamente realizzati.**
- **Combustione diretta del glicerolo previa miscelazione con pellets: potere calorifico superiore a quello della legna secca**
- **Fonte nutritiva per la crescita di microrganismi e per le fermentazioni.**

Riassumendo....

100 kg di biodiesel : 10 kg di glicerolo grezzo

Aumenta richiesta biodiesel \implies Aumenta produzione glicerolo

A partire dal glicerolo possono essere prodotti:

- Sintesi di poli(idrossialcanoati)
 - ✧ short-chain-length (*sc*l)-PHAs
 - ✧ medium-chain-length (*mcl*)-PHAs
 - ✧ *sc*l-PHA e *mcl*-PHA
- Soforolipidi
- polimeri di condensazione

