

dell'etilene di origine petrolchimica aprirebbe a questo composto sbocchi enormi, ma tale prospettiva è oggi poco realistica.

Da alcuni anni a questa parte è stato ripreso in considerazione l'impiego dell'etanolo come carburante, ossia come risorsa energetica, oppure come additivo per benzine, da utilizzarsi nei motori a combustione interna.⁶

Tutte le volte che a causa di eventi straordinari si è verificata una carenza di benzina l'etanolo è stato utilizzato come sostituto: ad esempio, durante la prima e la seconda guerra mondiale furono costruiti impianti per la produzione di etanolo da utilizzarsi come carburante. Dopo la crisi petrolifera del 1973 e con la presa di coscienza della limitatezza delle risorse petrolifere e della loro non rinnovabilità, è risplso l'interesse per l'uso dell'etanolo quale combustibile liquido rinnovabile. Si è così pensato di produrre carburanti costituiti da una miscela benzina-alcool in rapporto 90-10 da utilizzarsi con le automobili disponibili, o di realizzare nuovi motori alimentati solo con etanolo.

Ma allo stato attuale, salvo situazioni particolari, condizionate da fattori politico-strategici (come ad esempio in Brasile), l'impiego di etanolo come carburante risulta non conveniente, essendo il costo attuale di tale composto ben superiore a quello della benzina.

In questo settore una situazione diversa si sta però creando, a seguito delle esigenze sempre più sentite di ridurre i consumi di piombo tetraetile che viene additivato alla benzina per le sue proprietà antidetonanti. L'etanolo, infatti, analogamente ad altri alcoli, ha un numero di ottano elevato (NO F. I = 106)⁷ il che rende interessante il suo impiego come additivo per benzina, ma in un'ottica diversa da quella strettamente vincolata alle sue proprietà energetiche (v. par. 7.4.3.7).

Da qui l'interesse a poter disporre di quantitativi importanti di etanolo (necessari per soddisfare le richieste del settore dei carburanti) ad un costo contenuto, ma che può non essere necessariamente inferiore o uguale a quello attuale della benzina.

L'etanolo può essere prodotto con processi fermentativi da soluzioni zuccherine, o con processi chimici per reazione tra etilene e acqua.

Allo stato attuale la via chimica risulta, in generale, più conveniente di quella fermentativa, ma quantitativi relativamente importanti di etanolo vengono preparati in taluni paesi per fermentazione, allo scopo di utilizzare sottoprodotti od eccedenti agricole (USA) o per ragioni politico strategiche (Brasile). Anche in Europa vi è la necessità di smaltire eccedenti agricole, in particolare cereali.

L'etanolo di fermentazione viene prodotto per azione di lieviti su soluzioni zuccherine diluite, ottenute per estrazione da materiali vegetali (barbabietole, canna da zucchero, sorgo zuccherino, frutta, ecc.) o per fermentazione di carboidrati. Le rese delle principali biomasse oggi utilizzabili, espresse anche in termini di etanolo teoricamente ottenibile, sono riportate nella tabella 7.14. Si

6. Il primo motore a scoppio costruito da J. OTTO, precursore degli attuali motori a benzina, funzionava ad etanolo.

7. V. Iacandrea par. 7.4.3.7.

7.4.3 L'etanolo

7.4.3.1 Generalità: impieghi e produzione

I derivati chimici preparati su scala industriale a partire dall'etanolo sono oggi relativamente pochi, anche in termini quantitativi (esteri, etere etilico, etilammine, cloruro e bromuro di etile, aldeide trichloracetica). In un passato recente dall'etanolo veniva preparata l'acetaldide (e da questa tutta la serie acetica), ma quest'ultima sostanza è oggi ottenuta mediante ossidazione diretta dell'etilene. Dall'etanolo è anche ottenibile, per semplice disidratazione, l'etilene (capo stipite dell'industria petrolchimica) ma tale via è antieconomica.

Non vi è dubbio che la disponibilità di etanolo a costi competitivi con quelli

Tab. 7.14 Resa energetica delle principali biomasse coltivate¹ (9)

Biomassa	Rese agricole t/ha	Rese in etanolo l/t	Produzione di etanolo l/ha
Canne da zucchero	56	70	3.800-4.000
Sorgo zuccherino	35	85	2.900-3.000
Barbabetola	30	100	3.000
Manioca	8,8	180	1.500-1.600
Granturco	3,3	360	1.100-1.200
Grano	1,8	340	600-650
Orzo	1,8	250	450-500
Patata	15,5	110	1.700
Batata	8,4	125	1.000-1.050
Riso	2,7	430	1.100-1.150

1) I dati si riferiscono a coltivazioni non fertilizzate chimicamente.

osserva che la resa più elevata è fornita dalla canna da zucchero, in accordo con la scelta strategica fatta dal Brasile.

A differenza degli impianti per la produzione di biogas, relativamente semplici e destinati, per ragioni economiche, ad avere una potenzialità massima corrispondente all'autoconsumo dell'azienda agricola, quelli di fermentazione per la produzione di etanolo per carburanti richiedono, sempre per ragioni economiche, dimensioni piuttosto elevate che superano, almeno nella realtà italiana, la capacità produttiva di biomasse di una azienda agricola.

Le dimensioni e le caratteristiche dell'impianto sono determinate dal tipo e dalla quantità di materie prime economicamente disponibili per la preparazione della soluzione zuccherina. Ad esempio, la superficie che può essere economicamente interessata al trattamento di sottoprodotti agricoli (paglia di grano, foglie di mais, materiale legnoso di portatura ecc.) difficilmente può estendersi oltre il raggio di 25 km, senza un'incidenza antieconomica dei costi di trasporto sul costo della materia prima. In tale area la quantità totale di sottoprodotti disponibili può variare da 100.000 a 400.000 t/anno ed a questi valori si deve adeguare la capacità produttiva dell'impianto. La qualità della materia prima, ovvero il tenore in carboidrati fermentabili e/o la presenza di sostanze nocive alla crescita dei microorganismi utilizzati per la fermentazione, è un altro vincolo tecnologico ed economico da valutare con grande attenzione.

Un processo di produzione di etanolo può essere suddiviso in 3 sezioni: la prima e quella di preparazione della soluzione da fermentare (melasse), segue la sezione di fermentazione ed a valle di questa la sezione di distillazione dell'etanolo e di trattamento delle acque residue di dissoliazione (portande) che sono molto inquinanti. La strutturazione delle tre sezioni dipende dal materiale vegetale utilizzato, che può essere classificato in tre tipi distinti:

1) materiali ricchi di saccarosio come la canna da zucchero, la bietola, il sorgo zuccherino, taluni fruttici.

- 2) materiali ricchi in amido come il grano, il mais, l'orzo, la manioca, il sorgo, la patata (o inulina, come la *Topinambour*);
- 3) materiali ricchi in cellulosa come la paglia, lo stocco del mais, gli scarti legnosi, il bosco ceduo, le bagasse, il giacinto di acqua, ecc.

I primi due tipi di materiale provengono da apposite coltivazioni ed hanno un prezzo di mercato che incide sul costo delle materie prime; quelli del terzo tipo hanno un valore commerciale modesto, valutabile in base al loro potere calorifico; sul loro costo incidono sensibilmente le spese di trasporto. La preparazione della soluzione zuccherina cresce in complessità, e quindi in costo, passando dal primo al terzo tipo di materiale. Con i materiali del primo tipo è sufficiente fare una semplice estrazione degli zuccheri contenuti; con i materiali cellulolici occorre un'idrolisi della cellulosa e l'eliminazione della lignina e delle sostanze fenoliche presenti che inibiscono l'azione degli enzimi.

Verranno di seguito descritte le preparazioni di melasse partendo da materiali tradizionalmente in uso. Si deve però ricordare che molte lavorazioni chimiche e/o agroindustriali producono soluzioni zuccherine che direttamente, o previo trattamento, potrebbero essere utilizzate. Come esempi si possono citare il siero di latte, le acque di lavorazione per la produzione di pecchine da scorze di arance o da mele, quelle solfitiche provenienti dalla produzione di pasta chimica, le acque di vegetazione provenienti dalla spremitura delle drupe di olivo, i mosti di uva, ecc...

La possibilità di utilizzo non indica una convenienza economica certa; essa deve essere valutata caso per caso in relazione a fattori contingenti specifici.

L'utilizzo di residui urbani per la produzione di melasse non è conveniente a causa dell'eterogeneità del materiale e del basso tenore in carboidrati, che è valutabile in ca. 30% (12).

7.4.3.2 Impiego di materiali zuccherini

La preparazione della melassa a partire da materiali zuccherini è molto semplice e si attua nel caso delle bietole (v. par. 4.12) e della canna da zucchero per diffusione in acqua degli zuccheri solubili (39). Per favorire il processo diffusivo il materiale subisce un pretrattamento che consiste in un lavaggio ed in una operazione di taglio o di macinazione. Successivamente esso viene inviato in estrattori solido-liquido operanti in controcorrente ed alimentati con acqua calda. La temperatura dell'acqua viene scelta in funzione del tempo di estrazione e della disponibilità di calore: più alta è la temperatura (60-80°C) minore è il tempo richiesto per l'estrazione, ma maggiori sono i costi di digestione. Dall'estrattore escono il materiale esausto (polpe nel caso delle bietole e bagasse nel caso della canna) e la soluzione zuccherina, che viene inviata direttamente al fermentatore.

Le polpe esauste possono essere utilizzate per l'alimentazione animale o bruciate per fornire il vapore necessario al processo. Le bagasse vengono normalmente bruciate.

7.4.3.3 Impiego di materiali amidacei (e di inuline)

Il materiale amidaceo che per ragioni economiche viene maggiormente utilizzato è il mais (40), ma ne possono essere impiegati altri quali: la patata, il sorgo, il grano, ecc. Il mais ha una composizione media del 72% in amido, 10% in proteine e 4,5% in olio. Il restante comprende la cellulosa, i pentosani, le ceneri, gli zuccheri ed altri componenti secondari.

La lavorazione tradizionale del mais prevede una macinazione a secco dei grani ed una successiva "cottura" della farina ottenuta, in eccesso di acqua, alla temperatura di ebollizione, sino ad ottenere una gelatina. Durante questa fase i granuli di amido assorbono l'acqua e si sfaldano liberando le molecole d'amido che vanno in soluzione e formano la gelatina. Alla fine della cottura la soluzione viene raffreddata a 60°C e ad essa viene aggiunto il malto, che è semplicemente dell'orzo, germinato ed essiccato, ricco α - e β -amilasi. Questi enzimi vengono prodotti dal seme di orzo durante la fase di germinazione e servono al seme per idrolizzare l'amido presente in zuccheri, indispensabili per il suo sviluppo.

L' α -amilasi agisce sulle molecole di amido idrolizzando parzialmente, con formazione di molecole di peso molecolare inferiore; la β -amilasi agisce sulle molecole così prodotte idrolizzando a maltosio, un disaccaride costituito da due unità glucosidiche.

Recentemente è stato proposto un processo che consente di separare l'amido, da inviare alla cottura, dall'olio e dalle proteine presenti nel mais. Il recupero di questi componenti e la loro valorizzazione consentono di ridurre i costi di produzione dell'alcool di circa il 10% (tenendo conto dei maggiori investimenti di circa il 50%).

La lavorazione dei materiali contenenti inuline (41,42) non si differenzia sostanzialmente da quella dei prodotti amidacei.

7.4.3.4 Impiego di materiali cellulotici - Idrolisi della cellulosa

Prima dello sviluppo della petrolchimica, verificatosi dopo la seconda guerra mondiale, l'etanolo da destinare ad usi industriali veniva prodotto principalmente dal legno e da materiali cellulotici in genere.

I primi impianti in Europa furono costruiti agli inizi del secolo ed ebbero un forte sviluppo nel periodo della prima guerra mondiale. Si basavano sull'idrolisi acida del legno: il processo SCHOLLER è stato utilizzato sin verso gli anni 50, in particolare in Svizzera e in Germania.

Questi processi non sono oggi praticamente più in uso a causa di alcuni inconvenienti, quali la bassa resa, la bassa concentrazione della soluzione zuccherina ottenuta (4% in peso), la necessità di partire da un materiale contenente circa il 60% di cellulosa, per contenere i costi di lavorazione, l'elevata corrosione degli impianti, fattori che incidono tutti sensibilmente sul costo della melassa finale, rendendola non competitiva rispetto a quella ottenuta per estrazione a partire da biccole o da canna da zucchero.

Recentemente, la possibilità di ottenere etanolo dal legno ha fatto sorgere la speranza di poter facilmente produrre dei carburanti per veicoli, con conseguente ripresa delle ricerche sui processi di idrolisi della cellulosa effettuati per via chimica od enzimatica.

Purtroppo la lavorazione dei materiali cellulotici per ottenere le melasse è ancora troppo complessa ed onerosa.

7.4.3.4.1 Idrolisi acida

L'idrolisi acida della cellulosa avviene per rottura dei legami etero presenti nelle molecole di cellulosa. Si può operare con acidi sia forti, concentrati (solfurico, cloridrico, fluoridrico) o più deboli diluiti (acido acetico, anidride solforosa).

La lavorazione viene più convenientemente condotta sul legno anziché sulla cellulosa pura.

L'idrolisi con acidi diluiti consente di ottenere solo il 50% del glucosio teorico. Rendimenti un po' più alti sono ottenibili con gli acidi forti. In entrambi i casi l'idrolisi può estendersi alla lignina, con formazione di prodotti che danno luogo ad inconvenienti negli stadi successivi.

Recentemente sono stati ripresi gli studi sull'impiego dell'acido fluoridrico anidro (43-45), che consentirebbe di pervenire a rese in glucosio fino al 99% del teorico. In questo caso la lignina non viene attaccata e l'acido fluoridrico andro può essere riciclato.

Lo schema di un impianto convenzionale di idrolisi con acido solforico è riportato nella figura 7.5. Il materiale lignocellulosico subisce un pretrattamento meccanico che provoca la rottura dei legami lignina-cellulosa e la distruzione, almeno in parte, dell'assetto cristallino della cellulosa. Si ottiene un lango al 13% circa in solidi che viene poi sottoposto al trattamento acido.

La concentrazione dell'acido e la temperatura di idrolisi dipendono dalla qualità del materiale lignocellulosico. Con alcuni materiali l'idrolisi si effettua in soluzioni diluite (pH = 2) a 90°C e con altri in soluzioni sovrifiche al 50% a 200°C (15 bar). La reazione si effettua in autoclavi riscaldate con vapore. Normalmente si utilizzano quantità uguali di legno e di acido solforico. La soluzione resta a contatto col legno per circa 1 h. In queste condizioni si ha solo una parziale idrolisi della cellulosa, ma si ha il vantaggio di minimizzare la degradazione del glucosio.

Il liquido viene poi scaricato e l'operazione ripetuta una decina di volte, alla fine di queste operazioni nell'autoclave resta solo la lignina, che viene scaricata.

La soluzione di glucosio, dopo un *flash* a pressione atmosferica, viene inviata ad un serbatoio per la neutralizzazione con idrossido di calcio. Il solfato di calcio che si forma viene eliminato per decantazione e filtrazione sotto vuoto. Anche la lignina è allontanata per filtrazione. La soluzione che si ottiene contiene circa 4% di zuccheri, dei quali circa il 20% sono dei pentosi.

Durante la reazione si formano dei composti volatili, tra i quali il furfurolo, per idrolisi dell'emullosa a pentosani e successiva loro disidratazione. Questi prodotti vengono recuperati.

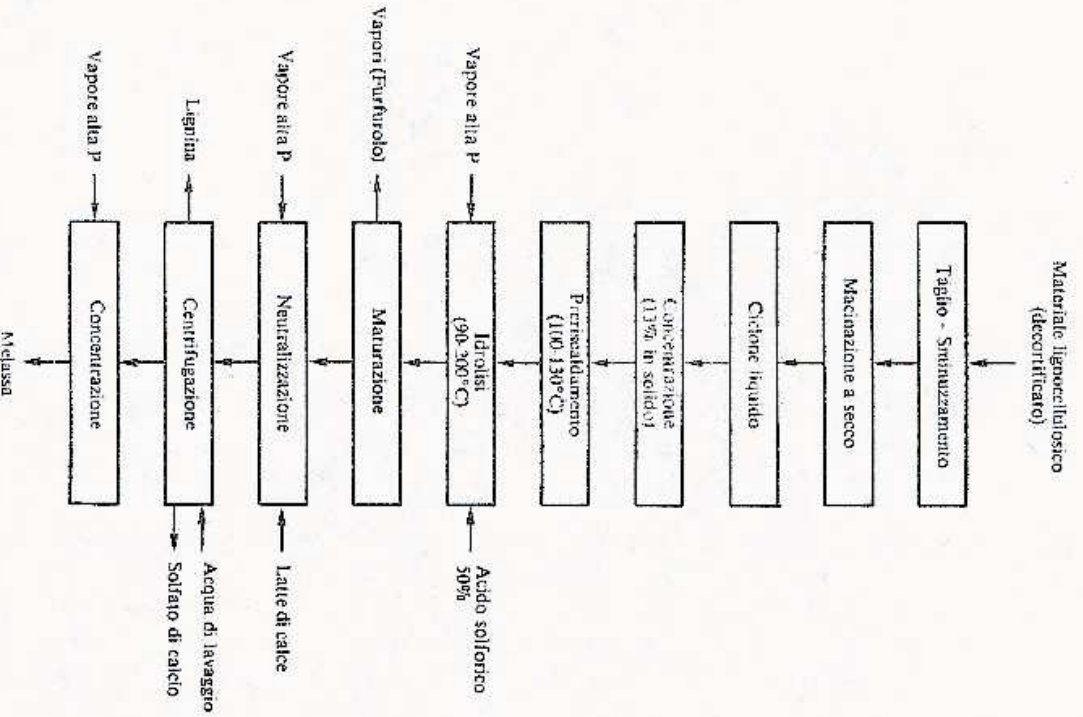


Fig. 7.5 Schema di processo per l'idrolisi acida di un materiale lignocellulosico

Il liquore inviato alla fermentazione alcolica contiene ancora dei pentosi ed altre sostanze solubili che vengono recuperate, dopo fermentazione, dalle code di distillazione dell'etanolo.

Recentemente sono state proposte interessanti innovazioni. In una di queste

la struttura del materiale lignocellulosico viene cellasata per semplice riscaldamento in acqua a temperature superiori a 100°C e successiva rapida espansione a pressione atmosferica (46,47). Il collasso viene provocato dalla rapida evaporazione dell'acqua di impregnazione del materiale. Per la reazione di idrolisi sono stati proposti dei reattori continui costituiti da un estensore con una coppia di viti parallele che miscelano l'alimentazione cellulosica con l'acido solforico (48).

7.4.3.4.2 Idrolisi enzimatica

L'idrolisi enzimatica della cellulosa può essere condotta sia sul legno sia sui residui agricoli, urbani o dell'industria cartaria contenenti almeno 55-60% di materiale celluloso.

Per questo processo sono stati studiati diversi tipi di enzimi del gruppo delle cellulasi (49-52) (endo o esoglucanasi, glucoamidi, xilanasi) ottenuti per fermentazione aerobica di lieviti, del tipo *Trichoderma reesei* o *Trichoderma viride*, coltivati su substrati cellulolici in condizioni asettiche a 30°C e ad un pH compreso tra 3,5 e 5 (53).

In generale è opportuno condurre in sequenza la reazione di idrolisi e quella di fermentazione dello zuccherio ad etanolo, per cui il processo globale risulta essere la trasformazione della cellulosa in etanolo (53).

Prima della lavorazione il materiale deve talvolta subire una sterilizzazione.

Lo schema di un processo di idrolisi enzimatica di materiali lignocellulosici è riportato nella figura 7.6.

I materiali cellulolici decorficati vengono sottoposti a trattamenti meccanici e chimici sino ad avere una sospensione di particelle di dimensioni inferiori a 20 mesh. L'idrolisi viene condotta in una batteria di fermentatori ad una temperatura non superiore ai 50°C e dura circa 24 ore.

La sospensione entrante ha un tenore in solidi di 110 g/l e quella uscente contiene 50-60 g/l di zuccheri (glucosio, cellobosio, xilosio). La resa di conversione in zuccheri è pertanto del 50%. Per filtrazione si separa la soluzione, che può essere concentrata e utilizzata tal quale. Il materiale solido non fermentato può essere riciclato o bruciato per produrre il vapore richiesto dal processo.

Gli enzimi necessari vengono prodotti a parte con un processo di fermentazione a due stadi. Nel primo si sviluppano i microrganismi su un substrato contenente proteine, zuccheri e sali minerali. Nel secondo stadio i microrganismi sono costruiti a svilupparsi su un substrato povero di proteine e di conseguenza producono una elevata quantità di cellulasi. Dopo una permanenza nel secondo stadio di 100-120 ore la soluzione viene centrifugata, i microrganismi recuperati e la frazione liquida viene inviata, dopo chiarificazione, all'idrolizzatore.

In questo processo i pentosi restano in soluzione e vengono recuperati, assieme alle sostanze solubili residue dopo la fermentazione ad etanolo, nelle code di distillazione dell'etanolo.

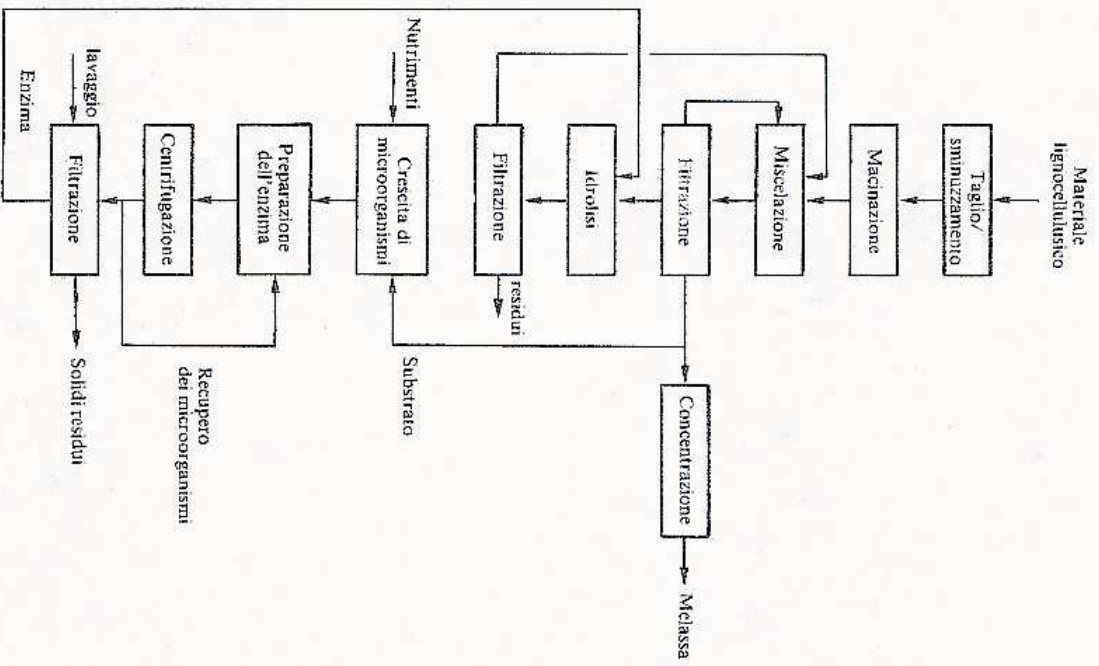
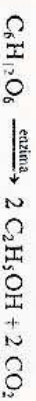


Fig. 7.6 Schema di processo per l'idrolisi enzimatica di materiali lignocellulosici

7.4.3.5 La fermentazione ad etanolo

La reazione enzimatica di produzione dell'etanolo avviene secondo lo schema:



Da una mole di glucosio (180 g) si ottengono 2 moli di etanolo (92 g) e due moli di anidride carbonica (88 g); la resa teorica in alcool è del 51% in peso. Le modalità di fermentazione (temperatura, concentrazione iniziale di glucosio, concentrazione massima in alcool, durata della reazione) dipendono dal tipo di lievito usato. Con lieviti di tipo *Saccharomyces* e *Candida* la temperatura ottimale è tra i 30°C ed i 40°C e la concentrazione finale di etanolo non deve superare il 10%, soglià oltre la quale i lieviti vengono avvelenati; con lieviti termofili del tipo *Thietaria terrestris* la fermentazione può essere condotta a 60-70°C (50).

Nella figura 7.7 è schematizzato il processo di produzione dell'etanolo. Le melasse, dopo essere state portate al valore di pH e di concentrazione di glucosio richiesti, vengono caricate nel fermentatore ed addizionate del lievito. I lieviti più comunemente usati sono del tipo *Saccharomyces Cerevisiae* e vengono preparati nel laboratorio dello stabilimento con colture speciali su gelatina di amido.

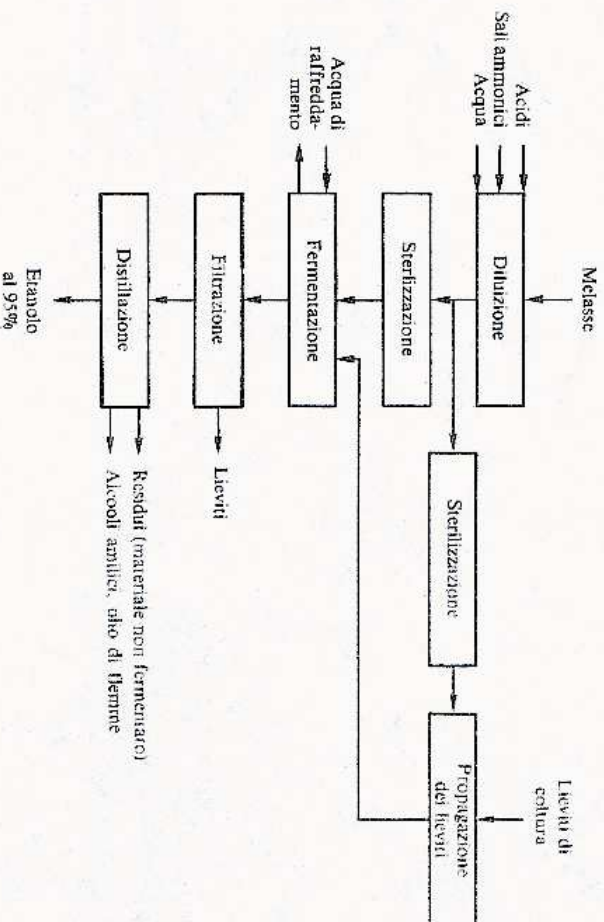


Fig. 7.7 Schema del processo di fermentazione delle melasse ad etanolo

La reazione di fermentazione è esotermica e pertanto, per mantenere il fermentatore alla temperatura ottimale, occorre asportare per scambio termico il calore sviluppato. La fermentazione dura circa 70 ore; la resa rispetto al teorico è del 90% e la concentrazione finale di alcool nella soluzione è del 6-6,5% in volume. Dal fermentato, per filtrazione, si allontanano i lieviti ed il liquido ottenuto viene inviato alla sezione distilleria per separare l'etanolo.

Dalla prima colonna di distillazione si ottiene un prodotto di testa con una concentrazione in alcool del 60-70% in volume, che subisce successive distillazioni per allontanare l'acqua e le impurezze volatili presenti ed un prodotto di coda che contiene il materiale non fermentato (pentosi, oli, fibre, ecc.) e del materiale preteco proveniente dai lieviti. Il prodotto di coda, dopo concentrazione in evaporatori a multiplo effetto ed essiccamento, fornisce un materiale adatto all'alimentazione degli animali.

Recentemente sono state proposte a questo schema base alcune modifiche. L'alcool prodotto dalla fermentazione agisce da inibitore sui lieviti quando si trova in concentrazioni superiori al 2%. Per evitare questa inibizione ed aumentare la velocità di fermentazione alcuni ricercatori della CORNELL UNIVERSITY (52) hanno proposto di condurre la fermentazione a bassa pressione, prossima alla tensione di vapore di una soluzione al 2% in alcool; in queste condizioni l'alcool prodotto viene distillato e la sua concentrazione nel liquido non supera la soglia limite del 2%. Il calore occorrente per la distillazione viene in parte fornito dalla reazione enzimatica. Con questa tecnica, nota come *vacuifer*, si disaccoppia la concentrazione dell'alcool nel fermentato dalla concentrazione degli zuccheri nella melassa. Con un prototipo sperimentale è stato possibile fermentare soluzioni al 18% di glucosio in 12 ore operando alla temperatura di 30°C e ad una pressione di 30-35 mm Hg. Questa idea è stata ripresa dai ricercatori dell'UNIVERSITÀ della PENNSILVANIA che insieme a quelli della GENERAL ELECTRIC di Fairfield hanno isolato un batterio termofilo, il *Clostridium Thermocellum*, capace di fermentare il cellobiosio, un dimero del glucosio, alla temperatura di 60°C (53). Se la fermentazione viene fatta in leggera depressione si può allontanare in continuo l'etanolo prodotto. Gli stessi ricercatori hanno isolato un microorganismo della specie *Thermomonospora* in grado di idrolizzare la cellulosa alla temperatura di 60°C. Dall'azione combinata del *Clostridium Thermobacillum* e della *Thermomonospora* è possibile idrolizzare la cellulosa direttamente ad etanolo alla temperatura di 60°C.

La possibilità di fermentare in continuo ad alte temperature (50°-60°C), e quindi con elevata velocità di reazione, e di utilizzare il calore di reazione per distillare l'alcool prodotto, ha spinto molte società americane operanti nel campo della fermentazione (NATIONAL DISTILLERS CHEMICAL, PUBLICKER IND., ARCHER - DANIELS - MIDLAND) a finanziare le ricerche per ottenere, anche tramite modificazioni genetiche (accordo NATIONAL DISTILLERS - CETUS), dei lieviti più attivi, resistenti all'etanolo e stabili ad alte temperature.

La GULF ha iniziato la costruzione di un impianto per trattare 2000 t/giorno di residui cellulolici per produrre 570.000 l/giorno di etanolo ad un costo valuta-

to in 0,4 dollari/l, competitivo con l'etanolo prodotto per sintesi (54). In Canada lo STATE TECHNOLOGY ha messo a punto un processo per la produzione di etanolo da cellulosa ad un costo previsto sui 0,3 dollari/l (55). Ma solo l'esperienza potrà confermare o meno la validità di queste stime.

Va infine osservato che la produzione di etanolo per fermentazione a costi competitivi con quello di sintesi è anche legata alla valorizzazione dei coprodotti (pentosi-lignina) e alla possibilità di operare in continuo allontanando per distillazione l'alcool formatosi (55-57).

7.4.3.6 La concentrazione e l'anidride dell'etanolo

L'etanolo da utilizzarsi come additivo per benzina deve avere un basso tenore di acqua (in genere non superiore all'1,5%) per prevenire possibili fenomeni di smiscelamento (v. par. successivo).

Dalla fermentazione si ottiene un liquido contenente ca. il 6% in volume di etanolo, che deve essere successivamente distillato per ottenere l'etanolo con le specifiche richieste.

Esistono diverse tecniche di distillazione e di anidride: da quelle classiche, basate sulla distillazione azeotropica con benzene o con dicloridene, a quelle più recenti basate su distillazioni a bassa pressione (diminuendo la pressione diminuisce la percentuale di acqua presente nell'azeotropo acqua-etanolo ed a pressioni inferiori a 125 mm Hg non si ha più azeotropo), su sistemi a multiplo effetto, che utilizzano in modo ottimale i livelli termici delle cascate di calore del processo, e su colonne di distillazione con termocompressori, che riutilizzano il vapore a basso livello termico del processo.

I consumi energetici dei processi di distillazione costituiscono uno dei principali fattori limitanti l'utilizzo dell'etanolo come risorsa energetica rinnovabile. Con la miglior tecnologia esistente occorrono da 8.000 a 10.000 kJ/l di etanolo anidro (99% in volume) e da 5.500 a 8.500 kJ/l di etanolo al 96% in volume.

Difficilmente gli attuali consumi di energia dei processi di distillazione potranno essere ulteriormente ridotti, in quanto i margini residui da ottimizzare sono molto ridotti (58).

Per questo motivo diversi ricercatori hanno preso in considerazione vie alternative alla distillazione ed alla anidride dell'alcool. Dagli studi fatti risulta che nessun processo è competitivo con la distillazione per produrre alcool a concentrazioni del 96% in volume o inferiori; la situazione risulta diversa se si vuole distillare l'alcool. Per produrre alcool anidro, da utilizzare come additivo per benzina, partendo dal liquido di fermentazione, occorre spendere i 2/3 dell'energia totale richiesta per la distillazione ad alcool al 96% in volume ed 1/3 per anidride l'alcool. Questo valore può essere sensibilmente ridotto se si conduce l'anidride con processi di adsorbimento su solidi facilmente rigenerabili come ad esempio le cellulose o gli amidi, tal quali o modificati (carbossimetilcellulosa, copolimeri amido-acrilammide) (59). I settori molecolari (60), ecc., od ancora con processi di estrazione o di purificazione selettiva dell'acqua.

Recentemente è entrato in funzione a Cedar Rapids (Iowa, USA) un impianto per disidratare le soluzioni di etanolo al 90% in acqua che utilizza amido di mais in forma granulata. L'amido, che ha una notevole affinità per l'acqua, viene poi regenerato per essiccamento con aria a 90°C. Con questo processo si realizza un risparmio di 20 Lit./litro di alcool (61).

In un processo industriale (*Brosil* della ALFA LAVVAL) per la produzione di alcool per via fermentativa, i consumi di energia sono stati notevolmente ridotti con l'introduzione di uno stadio di centrifugazione che permette di allontanare in continuo il liquore fermentato (62).

In un altro processo, studiato da BATTLE - PACIFIC NORTHWEST LAB., il consumo di energia si ridurrebbe al 13% di quanto richiesto nei processi tradizionali, distillando la miscela azeotropica sotto pressione in presenza di una miscela di solventi (63).

Molto promettenti sono i processi di anidrideazione che utilizzano tecniche di pervaporazione: membrane contenenti un polialcol consentono di anidrificare l'alcool fino al 99,8% ed oltre con costi molto ridotti (64).

In alternativa alla anidrideazione, alcuni ricercatori dell'Università della California hanno proposto di utilizzare il processo MONSANTO che consente di ottenere direttamente delle benzine da metanolo o da etanolo. Il liquore fermentato con una concentrazione all'8,7% in volume, viene trattato alla pressione di 10 bar su catalizzatori costituiti da zeoliti ZSM-5 modificati. In un'altra alternativa l'etanolo viene prima concentrato al 40% in volume e la reazione catalitica viene condotta a pressione atmosferica. In entrambi i casi si ottiene direttamente della benzina con un risparmio di energia del 50-70% rispetto alla anidrideazione dell'etanolo (65-67).

7.4.3.7 L'utilizzo dell'etanolo come carburante e come additivo per benzine

L'impiego dell'etanolo da solo o in miscela con la benzina (*gasohol*), sia come vettore e proprio carburante, sia come additivo, deve tener conto di talune proprietà chimico-fisiche di tale sostanza.

Il potere calorifico dell'etanolo è di 26.700 kJ/Kg, decisamente inferiore a quello della benzina, che è di 44.000 kJ/Kg. Il minore calore di combustione comporta, a parità di altri fattori, una minor efficienza nei motori a combustione interna, compensabile solo in parte da un possibile aumento del rapporto di compressione del motore. L'elevato numero di ottano dell'etanolo (N.O.FI = 106) lo rende infatti adatto ad alimentare motori con elevato rapporto di compressione ed in miscela con la benzina consente la riduzione del tenore di antidetonanti al piombo (68).

L'etanolo anidro è completamente miscelabile con la benzina. Per aggiunta di etanolo alla benzina si ha un aumento del volume della miscela (volume di eccesso positivo) sino ad un tenore di etanolo del 16% in volume; la massima variazione del volume si ha per miscele al 12,5% (v. Fig. 7.8) (69).

Per aggiunta di acqua alla miscela benzina-etanolo la solubilità reciproca diminuisce sino alla formazione di due fasi liquide: una di benzina e l'altra di etanolo.

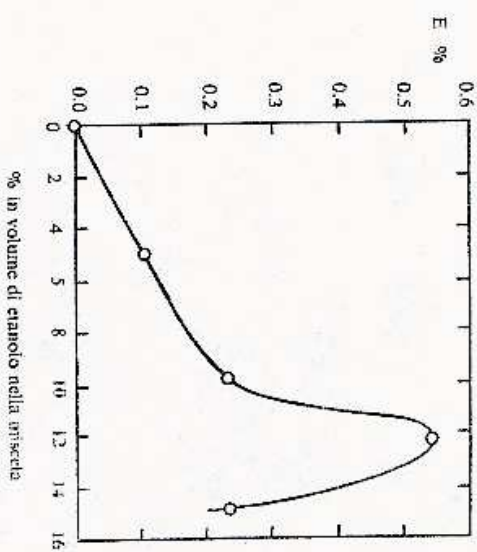


Fig. 7.8 Variazione di volume della benzina (espansione $E\%$ - E - della miscela) in funzione della percentuale in peso di etanolo aggiunto (69)

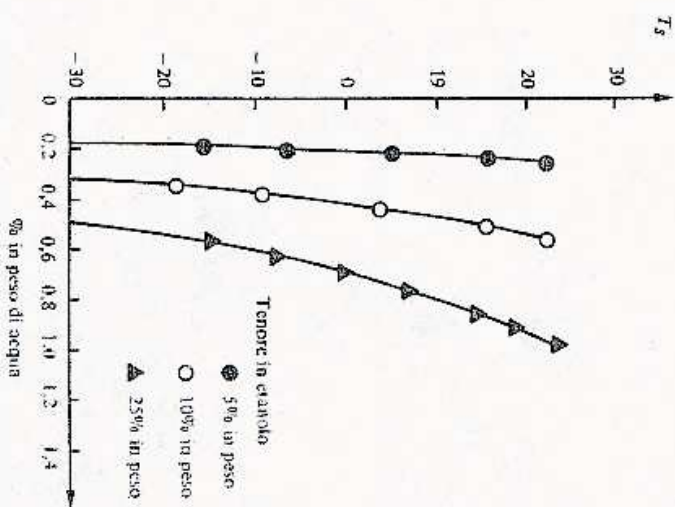


Fig. 7.9 Stabilità delle miscele benzina-etanolo. Temperatura di smiscelamento (T_s) in funzione della percentuale in peso di acqua per alcuni valori del tenore in etanolo (70)

Locandina

Il numero di ottano

Il numero di ottano (N.O.) di un carburante è una misura della sua capacità antidetonante relativa a quella dell'isooctano (2,2,4 trimetilpentano) posta uguale a 100. Bassi valori del N.O. indicano un'elevata capacità detonante.

Il numero di ottano può essere determinato secondo due metodi, entrambi codificati dall'ASTM. Un metodo (ASTM D-2699) è basato su prove di autoignizione condotte in laboratorio ed il valore ottenuto viene indicato con la sigla N.O. F1 o RON; l'altro (ASTM D-2700) è determinato con prove di funzionamento di un motore a scoppio e viene indicato con la sigla N.O. F2 o MON.

In genere il metodo F2 fornisce valori più bassi anche di 10-15 punti rispetto al metodo F1. Il numero di ottano a fini commerciali, ossia quello indicato sulla pompa della benzina, è definito dalla media aritmetica dei due valori.

Il numero di ottano di una miscela non è calcolabile da quello dei componenti puri. Convenzionalmente il numero di ottano di un additivo della benzina viene calcolato con la relazione:

$$NOA = [NOM - NOB (1 - X)] / X;$$

ove NOA : numero di ottano calcolato per l'additivo;

NOM : numero di ottano sperimentale della miscela;

NOB : numero di ottano sperimentale della benzina;

X : frazione in volume dell'additivo.

A temperatura ambiente una miscela di benzina ed etanolo al 90:10 in peso miscela per aggiunta dello 0,5% in peso di acqua (v. fig. 7.9) (70).

Misure sperimentali del numero di ottano di miscele benzina-etanolo condotte su diversi tipi di benzina da vari gruppi di ricercatori hanno mostrato che il numero di ottano dell'etanolo in miscela con benzina super (N.O. = 90,7) (calcolabile con una relazione lineare — v. locandina) nell'intervallo di concentrazioni 5-15% in volume è di 120-130 per determinazioni col metodo F1 e di circa 100 col metodo F2.

Nella figura 7.10 è riportata la variazione del numero di ottano di una benzina super e di una normale in funzione della percentuale in peso di etanolo (70).

Come regola empirica è stato proposto di valutare l'aumento del numero di ottano di una miscela tra benzina super ed etanolo moltiplicando la percentuale in volume dell'etanolo per 0,25.

È interessante ora affrontare il dibattuto tema del consumo di *gasohol* nei motori a scoppio. Per lungo tempo i ricercatori che si occupavano del problema sono stati su fronti opposti: alcuni sostenevano che a parità di prestazioni il consumo del *gasohol* era inferiore a quello della benzina pura, altri non riscontravano alcuna differenza, ma solo qualche difficoltà di carburazione e prestazioni meno brillanti del motore. La discussione tra i due gruppi durò parecchio tempo ed ognuno difendeva la propria posizione con prove e controprove. Solo recentemente è stata trovata la spiegazione sulla discordanza dei risultati.

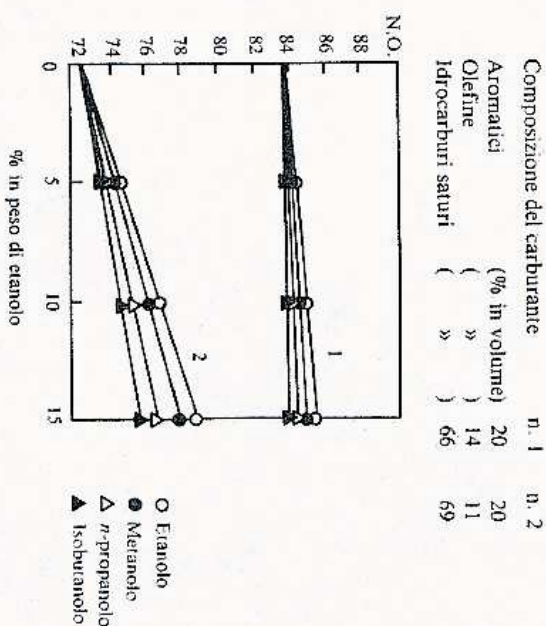


Fig. 7.10 Aumento del numero di ottano delle benzine per aggiunta di etanolo (metodo F2) (70)

Valore del numero di ottano (NOA) di alcune sostanze ossigenate (71)

Sostanza	RON	MON	% Vol.
MTBE	115-120	98-101	10
Alcool isopropilico/metanolo (50/50)	115-120	97-100	25-30
Alcool <i>tert</i> butilico/metanolo (50/50)	112-116	92-97	25-30
Etanolo	120-130	98-104	20

Prezzi in \$/l di alcune benzine e di additivi per benzine (dan USA) (71)

Benzina grezza 87 (ROM + MON)/2	207
Benzina riformata 96 RON	238
(Metanolo)	135)
Etanolo	469
Alcool <i>tert</i> butilico/metanolo	227
MTBE	318

Nei paesi più progrediti l'entrata in vigore di leggi antinquinamento ha costretto le fabbriche di automobili a produrre motori funzionanti con alimentazione sempre meno ricche in benzina, sino ad arrivare ad una alimentazione inferiore allo stechiometrico, in modo da ridurre al minimo la quantità di ossido di carbonio e di idrocarburi presenti nei gas di scarico. Il rendimento effettivo di un motore aumenta al diminuire del tenore di benzina sino al rapporto stechiometrico di combustione. Per valori leggermente inferiori il rendimento resta costante, ma il motore risulta meno brillante (perdita di accelerazione, instabilità di funzionamento, difficoltà di accensione). I motori più recenti, funzionanti con una alimentazione prossima allo stechiometrico, se alimentati con una miscela al 10% di etanolo risultano sottoalimentati a causa del minore calore di combustione dell'etanolo: il rendimento non cambia, ma insorgono le manifestazioni tipiche della sottoalimentazione. Viceversa i motori vecchi, carburanti con un eccesso di benzina del 10-20%, se alimentati con *gasohol* presentano un rendimento effettivo maggiore poiché l'alimentazione si avvicina allo stechiometrico. Ad esempio in Brasile, ove non esistono norme sull'antiquinamento ed il parco macchine è vecchio, una alimentazione con la miscela porta in effetti ad un aumento del rendimento del motore.

Chiari i termini della controversia si è visto che a parità di condizioni, ossia con lo stesso rapporto stechiometrico di combustione, il consumo di *gasohol* è superiore del 3,4% in volume a quello della benzina. Se però si tiene conto del volume di eccesso della miscela la differenza tra i due consumi è trascurabile. Non vi è infatti nessuna ragione termodinamica per avere consumi diversi.

7.4.3.8 Considerazioni termodinamiche

L'etanolo deve essere considerato effettivamente una risorsa energetica e non un "surrogato" della benzina a cui si ricorre quando si verificano particolari situazioni politiche od economiche? Questo è l'interrogativo che oggi molti si pongono (sebbene, come sottolineato in precedenza, vi sia ora la tendenza a considerare l'etanolo come un additivo). In altri termini, ha senso da un punto di vista strettamente energetico la trasformazione di residui e/o di sottoprodotti agricoli in etanolo?

Una risposta può essere data solo facendo un bilancio energetico dell'operazione e valutando l'efficienza della trasformazione (72-74).

Sui criteri da adottare per valutare i bilanci e l'efficienza dell'operazione i pareri sono discordi.

L'INVENTA ha studiato un processo di produzione dell'etanolo da legno di eucalipto o di abete (75). Il bilancio energetico del processo è riportato nella tabella 7.15. In esso si considera il valore di tutte le forme di energia entranti, anche quelle associate alla materia, e l'efficienza del processo viene calcolata come rapporto tra il valore dell'energia contenuta nell'etanolo prodotto e la differenza tra l'energia totale introdotta e quella recuperata dai sottoprodotti.

Tab. 7.15 Bilancio energetico della produzione di etanolo da legno (i dati sono espressi in 10^7 J per 1000 litri di etanolo prodotto) (75)

	Eucalipto	Abete
Energia di combustione del legno	106,7	80
Domanda di energia del processo	42,3	38,6
Energia totale in ingresso	149,0	118,6
Energia recuperata dalla combustione dei sottoprodotti	- 42,3	- 28,6
Richiesta totale di energia	106,7	89,8
Energia di combustione dell'etanolo prodotto	23,5	23,5
Efficienza di trasformazione dell'energia in etanolo	22%	26%

Questa efficienza dà la frazione di energia del combustibile solido che è stata trasformata in quella del liquido.

Un'altra analisi energetica di un processo di produzione dell'etanolo da materiale cellulotico è riportata nella tabella 7.16. Il rendimento del processo è calcolato in base al primo principio della termodinamica; esso risulta elevato in quanto i sottoprodotti vengono considerati come combustibili. Se si adotta il criterio della INVENTA il rendimento si riduce a 0,38, valore che deve considerarsi interessante.

La PED CO INTERNATIONAL fornisce i dati riportati nella tabella 7.17 per un impianto di trasformazione di mais in etanolo: da 6 t di mais ed una di carbone si producono 2 t di alcool, oltre a 2 t di mangime altamente proteico (77).

Tab. 7.16 Bilancio energetico di un processo di produzione di etanolo da cellulosa (i dati sono in 10^7 J/giorno) (76)

Olio combustibile	630
Materie prime Combustibile	15.800
Energia totale di ingresso	3.600
Etanolo	20.030
Sottoprodotti (mangimi)	6.300
Energia termica e meccanica persa	3.300
Energia persa con i gas	6.300
Energia persa con acque reflue	1.930
Energia totale in uscita	2.200
	20.030
Rendimento = $\frac{\text{Energia dei prodotti}}{\text{Energia totale in ingresso}}$	$\frac{9.600}{20.030} = 0,48$

(a) Dati riabilitati da (76).

Tab. 7.17 Bilancio energetico di un impianto di trasformazione di mais in etanolo (77)

	10 ⁹ J/1000 l di etanolo
Consumo di petrolio per le materie prime (compreso fertilizzanti, raccolto, lavoro)	8,08
Energia al processo (vapore, elettricità, utilizzi vari) fornite come carbone	12,54
Energia totale in ingresso	20,63
Contenuto di energia dell'etanolo	24,25
Guadagno netto di energia (dovuto all'energia solare)	3,62

Nel bilancio non si tiene conto del contenuto energetico del mais utilizzato e del mangime prodotto. Proprio per questo sembra che l'impianto violi il primo principio della termodinamica, in quanto l'energia in uscita risulta superiore a quella in ingresso.

Se si considerano equivalenti, sia sotto il profilo energetico sia sotto quello dell'utilizzo, il mais ed il mangime prodotto il bilancio può essere così riformulato: 2,3 t di mais e 0,5 t di carbone producono 1 t di etanolo. L'energia in ingresso è di 76,5 milioni di J e quella in uscita con l'etanolo di 26,7 milioni di kJ; l'efficienza di conversione del combustibile da solido a liquido è del 35%.

Il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) ha promosso uno studio nell'ambito del progetto finalizzato "Energética" sul tema: "Etanolo per via fermentativa - Possibilità e convenienza della produzione in Italia per uso nel settore autostrazione" (12). Diverse possibilità sono state prese in esame e quella proposta come più realistica è la fermentazione dello zucchero ottenuto dalle biotole. Il bilancio energetico per questo processo è riportato nella tabella 7.18.

In questo caso non viene presa in considerazione l'energia associata ai flussi di materia in ingresso ed in uscita.

Dai dati riportati nello studio risulta che mediamente da 1 ha di terreno si possono produrre 3 t di etanolo e pertanto per produrre 1 kg di etanolo si utilizzano 16,6 kg di biotole e contemporaneamente si producono delle polpe esauste aventi un contenuto di energia di 1600 kcal/Kg di etanolo. L'efficienza della trasformazione del combustibile da solido a liquido risulta del 10%.

Come si è visto, parecchi metodi sono stati proposti per calcolare il rendimento del processo di produzione dell'etanolo. È opinione degli scriventi che un processo di produzione di etanolo da utilizzarsi come combustibile debba essere caratterizzato da due parametri:

a) rendimento energetico della trasformazione definito dalla relazione:

$$\eta = \frac{\text{Energia totale disponibile alla fine della trasformazione}}{\text{Energia totale in ingresso}}$$

Tab. 7.18 Bilancio energetico per la produzione di etanolo da biotole zuccherine (12)

	Kcal/Kg etanolo
Coltura	1.900
Trasporto	350
Zuccherificio	535
Fermentazione	300
Distillazione	1.500
Energia richiesta	4.585
Biogas (recupero)	1.000
Energia consumata	3.585
Energia etanolo prodotta	6.400
Resa del processo	44% $\left(\frac{6.400 \cdot 3.585}{6.400} \right)$

Il rendimento energetico è basato sul primo principio della termodinamica; esso è una misura dell'energia persa a causa della trasformazione (perdite per dispersione termica, con acque reflue, con fumi di scarico, per trasformazione di lavoro in calore a bassa temperatura).
b) efficienza di trasformazione del combustibile da solido a liquido. Lo scopo del processo è la trasformazione del materiale combustibile solido, avente intrinsecamente un certo contenuto di energia, in un combustibile liquido che può essere usato più vantaggiosamente. Questa trasformazione richiede dell'energia per azionare le macchine utilizzate per la trasformazione; inoltre vi sono le inevitabili dispersioni termiche.

L'indice di efficienza è definito dalla relazione:

$$\xi = \frac{\text{Energia del combustibile liquido}}{\text{Energia del combustibile solido + altre energie}}$$

Dai dati riportati emerge che l'efficienza della trasformazione varia tra il 10% ed il 20%.

Alcuni autori ricorrono ad altri criteri per valutare la convenienza a produrre etanolo da destinarsi a combustibile liquido, questi criteri sono espressi da indici definiti come:

Indice di trasformazione dell'energia in combustibile liquido = Energia di combustione dell'etanolo ottenuto/Energia fornita dall'esterno all'impianto di produzione dell'etanolo;

in questo caso non si considera l'energia delle materie prime e pertanto l'indice risulta essere superiore ad uno.

Con riferimento al grado di rinnovabilità dell'energia ottenuta si definisce un altro parametro:

Indice di rinnovabilità dell'energia = Energia totale ottenuta/Energia non rinnovabile spesa.

Tutti questi criteri non hanno alcun fondamento termodinamico e possono facilmente portare a conclusioni errate. Ad esempio l'indice di rinnovabilità tende all'infinito in una società autarchica che non disponga o non utilizzi energie non rinnovabili.

Quest'analisi evidenzia che l'etanolo come tale, ottenuto con le attuali tecnologie, non può essere considerato una risorsa energetica, ma tutt'al più un surrogato della benzina utilizzabile solo in particolari contesti o, meglio, un additivo per aumentare il numero di ortano.

7.4.3.9 Considerazioni economiche e conclusive

Da un punto di vista strettamente economico e prescindendo dalla necessità di smaltire eccedenze agricole, la convenienza a produrre etanolo da biomasse su larga scala è legata, oltre che al costo e alla disponibilità delle materie prime (78) ed a fattori di natura tecnica, anche al tipo di impiego che si vorrà fare dell'etanolo stesso: carburante, additivo per benzine o materia prima per l'industria chimica (79,80).

Nel primo caso il costo di produzione andrà confrontato con il costo della benzina, nel secondo con quello dell'etanolo stesso ottenuto da etilene e con quello di altri additivi per benzine (*tert*-metilbutileter: MTBE; miscele varie di alcool) e nel terzo con il costo dell'etilene.

Se si assume che il costo dell'etanolo sia uguale al prezzo dell'etilene⁸ (situazione verificatasi negli ultimi anni) si possono fare alcune considerazioni. Il costo di produzione dell'etanolo dai residui agricoli od urbani risulta essere circa uguale a quello del prodotto di sintesi se sono disponibili residui (con tenore in cellulosa del 60% sul secco) ad un prezzo uguale od inferiore al 20% di quello dell'etilene; la produzione via melassa (prezzo delle melasse: 50% del prezzo dell'etilene) è decisamente sfavorita rispetto a quella dell'etanolo di sintesi; inoltre, lo zucchero prodotto dal legno costa circa il 50% in più di quello prodotto da canna o da bietole di zucchero.

I risultati di calcoli, relativi al 1980, sono riportati nella tabella 7.19.

La valutazione dei costi di produzione dell'etanolo dipende dalla valorizzazione dei sottoprodotti: il limite superiore corrisponde ad una valorizzazione massima, quello inferiore ad una valorizzazione nulla. Si deve inoltre notare che mentre il costo dell'etanolo prodotto da melasse è determinato quasi esclusivamente dal costo delle melasse, per l'etanolo prodotto con processi di idrolisi enzimatica della cellulosa la situazione è invertita: le *utilities* incidono per il 40-50% sul costo totale del prodotto e le materie prime solo per il 18-20%. Si ha inoltre un'incidenza dei prodotti chimici per il 18-20%, del lavoro per il 16-20% e dei costi indiretti di impianto per il 16-20%.

8. Il prezzo dell'etilene in Europa è di 400.500 lit/kg (novembre 1986).

Tab. 7.19 Costo di produzione dello zucchero e dell'etanolo relativo al prezzo di mercato dell'etilene (395 dollari/t) (dati 1980)

	Costo	
Melassa (100%)	0,5	
Zuccheri da legna (100%)	0,85	(20.000 t/anno di zucchero 100% in soluzione 5%)
Etilene	1	Prezzo di riferimento
Etanolo da zucchero	1,15-1,65	(32.000 t/anno di etanolo; costo melasse: 50% costo etilene)
Etanolo da residui	0,85-0,95	(150.000 t/anno di etanolo; costo residui: 20% costo etilene)
Etanolo da legno	1,9-2,4	(32.000 t/anno di etanolo; costo zucchero: 85% costo etilene)

Per quanto riguarda l'utilizzo dell'etanolo come carburante è da ricordare che anche in Brasile, ove si hanno condizioni tra le più favorevoli, il suo costo di produzione è superiore a quello della benzina di importazione.

Ma problematiche ben più articolate vengono poste dalla necessità di far fronte alle eccedenze agricole. Dei 1,2 miliardi di t di cereali prodotti annualmente nel mondo circa 250 milioni di t non trovano compratori. Nella CEE le eccedenze di cereali si aggirano sui 30 milioni di t/anno (su una produzione annua di circa 170 milioni di t). In Italia, nel 1984, sono stati distrutti 8,5 milioni di quintali di agrumi (su una produzione di 24 milioni di quintali⁹), con un costo globale dell'operazione di 250 miliardi di lire; nel 1985 sono stati stanziati 175 miliardi di lire per la distillazione dei surplus di vino ad alcool buongusto. Nel 1985 erano giacenti presso i magazzini fiduciari oltre 8 milioni di ettolitri di etanolo buongusto. Nel periodo 1979-85 l'aumento medio annuo delle giacenze di alcool buongusto è stato di 1 milione di ettolitri.¹⁰

Queste eccedenze sono potenzialmente utilizzabili per la produzione di etanolo per autostrazione e di mangimi:¹¹ dalle eccedenze di grano della CEE si potrebbero produrre annualmente, allo stato attuale, attorno a 10 milioni di t di etanolo. Ma un tale tipo di produzione è condizionato da diversi fattori; tra quelli positivi si possono citare i seguenti:

- lo smaltimento delle eccedenze si tradurrebbe in un vantaggio per l'agricoltura europea;
 - l'aggiunta di etanolo nella benzina (in misura del 5% come previsto in ambito CEE) consentirebbe di ridurre del 50% il tenore di piombo tetraetile nella benzina;
 - la produzione di mangimi consentirebbe di ridurre il relativo deficit europeo;
 - non vi sono, allo stato attuale, altri utilizzi importanti delle eccedenze agricole.
- Per quanto riguarda i fattori negativi, o comunque limitanti, va ricordato quanto segue:
- il costo dei cereali europei è superiore a quello dei cereali reperibili sul mercato internazionale;
 - il costo di produzione dell'etanolo è superiore sia a quello della benzina sia a quello di altri additivi per benzina di origine petrolchimica;
 - la produzione dell'etanolo per autostrazione dalle eccedenze agricole necessita di sovvenzioni, ma a tale scopo sono utilizzabili le somme spese dalla

9. Il quantitativo di agrumi che normalmente viene distrutto ogni anno in Italia è di circa 2 milioni di t, salvo annate particolari, come il 1984.

10. L'etanolo buon gusto, dovendo possedere particolari proprietà organolettiche, ha costi di produzione superiori a quelli dell'alcool per autostrazione, con conseguenti difficoltà di commercializzazione.

11. Da 1 t di cereali sono ottenibili circa 350 kg di etanolo e 300 kg di mangimi.

CEE per immagazzinare e per vendere le eccedenze sul mercato internazionale compensando le differenze di costi.

È da ritenere ed è auspicabile, che il problema delle eccedenze agricole venga risolto al meglio, in un prossimo futuro, da un adeguato sviluppo della *chimica verde*.

Bibliografia

Documentazione generale

- D.A. Tillman, "Wood as an Energy Resource", Academic Press, New York, 1978.
- M.L. Shuler, "The utilization and recycle of agricultural wastes and residues", CRC Press, Boca Raton, 1980.
- "Biomass as Nonfossil Fuel Sources" American Chemical Society-Symposium Series n° 139, 1980.
- S.S. Sofer, O.R. Zaborsky, "Biomass Conversion Process for Energy and Fuels", Plenum, New York, 1981.
- "Biomass as a Nonfossil Fuel Source" Am. Chem. Soc. Symposium Series n° 144, 1981.
- V. Smil "Biomass Energies", Plenum, New York, 1983.
- D.L. Wise, "Liquid Fuel Systems", CRC Press, Boca Raton, 1983.
- D.L. Wise, "Fuel Gas Systems", CRC Press, Boca Raton, 1983.
- J. Twidell, T. Weir, "Renewable Energy Resources", CRC Press, Boca Raton, 1985.
- G. D.Y. Goswami, "Alternative energy in agriculture", CRC Press, Boca Raton, 1986.
- D.A. Tillman, ChemTech 7, 611 (1977).
- K.V. Sarkamen, D.A. Tillman, "Progress in Bioconversion" Academic Press, New York, 1979.
- A. Chauvel, Rev. Inst. Français du Pétrole 36, 685 (1981).
- T.E. Mitchell, B.J. Schroer, M.C. Ziemke, J.F. Peters, ChemTech 13, 242 (1983).
- G.F. Parisi, Chimica e Industria 65, 23 (1983).
- Renagni, "Studio preliminare sulle possibilità ed i limiti della produzione di alcool etilico e metilico per usi energetici dal sistema agro-forestale italiano", Roma, 1984.
- G. D.L. Klass, ChemTech 14, 486 (1984).

Argomenti specifici

1. "Firewood crops, shrub and tree species for energy production", Board on Science and Technology for International Development, National Research Council, Washington, 1980.
2. Riv. Comb. 37, 23 (1983).
3. J. Haggin, J.H. Henneger, Chem. Eng. News (Mar. 14), 28 (1983).
4. D.C. Owsley, J.J. Bloomfield, ChemTech 15, 94 (1985).
5. Chem. Eng. News (Aug. 25) 10 (1980).
6. V. Yang, S.C. Trinidad, I.R. Castello Branco, ChemTech 11, 168 (1981).
7. Chimica e Industria 64, 307 (1982).
8. D.E. Hallberg, ChemTech 14, 308 (1984).