



ITIS - LST ETTORE MOLINARI

Olimpiadi della scienza 2008

“Premio Green Scuola” IV edizione

ELABORATO VINCITORE DEL 1° PREMIO
Categoria gruppi di studenti

BIOMASSE E BIOCARBURANTI
UN PASSO VERSO LA SOSTENIBILITÀ

Studenti: Gian Marco Acquaviva, Ibrahim Allam, Rosa Bollino, Serena Brena, Alberto Bussi, Paolo Di Dio Parlapoco, Laura Gauzzi, Ivano Longo, Cristiano Marengi, Valerio Mazzocchi, Stefano Morandi, Stefano Orsenigo, Lincoln Pereira Borges, Filippo Puleo, Annalisa Quartarella, Pubudu Rupasinghe Dom, Jan Zhu, Davide Zonca.

Docenti tutor: Cesare Brivio, Mariano Calatozzolo, Cristina Carroni, Claudio Chindamo, Sandra Innocenti, Giampaola Negri, Raffaella Razzini, Gemma Santoro, Alberto Scagliarini.

Referente: Mariano Calatozzolo

SOMMARIO

SOMMARIO.....	2
INTRODUZIONE.....	3
1. LO SVILUPPO SOSTENIBILE	4
1.1. Principi dello sviluppo sostenibile.....	4
1.2. I provvedimenti giuridici attuati a livello mondiale	4
2. LE BIOMASSE	5
3. INQUADRAMENTO NORMATIVO	7
4.1. Evoluzione della normativa sui biocarburanti	8
4. ASPETTI AMBIENTALI	9
4.1. BIODIESEL	9
Produzione di oleaginose.....	9
Produzione di biodiesel	10
Confronto biodiesel - gasolio	11
Utilizzo del biodiesel	11
Conclusione	12
4.2. BIOETANOLO	12
Anidride Carbonica	12
4.3. BIBLIOGRAFIA	14
5. PROCESSI INDUSTRIALI	15
5.1. B T L – DALLE BIOMASSE AI COMBUSTIBILI LIQUIDI	15
Il processo Fischer-Tropsch	15
La gassificazione	16
Bibliografia.....	17
5.2. PROCESSI INDUSTRIALI DI SINTESI DI BIODIESEL	17
Tipologia N°1: Grandi potenzialità, medio - alte temperature	18
Tipologia N°2: Basse potenzialità, basse temperature	18
Tipologia N°3: Grandi potenzialità, alte temperature e pressioni	18
5.3. PRODUZIONE INDUSTRIALE DI BIOETANOLO	20
Materie prime	20
Microrganismi e vie metaboliche	20
Processi produttivi	21
ETBE (etil terz-butil etere).....	21
Bibliografia.....	22
6. PARTE SPERIMENTALE	23
6.1. SINTESI DI BIODIESEL	23
La reazione in laboratorio.....	23
Determinazione dell'acidità dell'olio	23
Metodica sintesi.....	24
Titolazione della fase glicerica.....	25
Analisi gascromatografica dei tre biodiesel ottenuti	26
Bibliografia.....	27
6.2. PRODUZIONE DI BIOETANOLO PER FERMENTAZIONE.....	28
Materiali e apparecchiature	28
Metodi.....	28
Risultati e conclusioni	31
Bibliografia.....	34
6.3. RINGRAZIAMENTI A	34

INTRODUZIONE

Il progetto che presentiamo si è sviluppato nell'anno scolastico 2007 – 2008 all'ITIS Molinari di Milano, ed ha coinvolto un gruppo formato da studenti delle classi IV e V chimici e IV liceo scientifico tecnologico nella produzione di biocarburanti da biomasse.

Nel corso degli ultimi anni stanno avendo sempre più rilevanza le tematiche connesse alla necessità di ridurre la produzione di carburanti dai combustibili fossili, sia per l'aumento dei prezzi di gasolio e petrolio, che sembra inarrestabile, sia per non aumentare la produzione di CO₂, il gas maggiormente responsabile dell'effetto serra.

Poiché l'ITIS Molinari è da tempo una scuola sensibile alle tematiche ambientali, si è pensato di introdurre le problematiche dello sviluppo sostenibile in maniera concreta, proponendo ad alcuni studenti di realizzare in laboratorio quei biocarburanti che da più parti vengono indicati come una delle possibili soluzioni ai gravi problemi del riscaldamento del pianeta e della necessità di contenere l'uso di risorse non rinnovabili.

Si è trattato di una attività di approfondimento, svoltasi in parte nelle ore curricolari e in gran parte extracurricolari, nell'ambito dell'iniziativa di scuola aperta, che ha visto la partecipazione di studenti appartenenti a classi diverse e di diversi insegnanti.

Attività di questo genere non sono una novità per il nostro istituto, nel quale è tradizione, in particolare nei corsi chimici, incentrare la didattica sull'apprendimento degli studenti attraverso l'attività di laboratorio.

Oltre alla attività curricolare, ogni anno vengono proposti a gruppi di studenti particolarmente motivati progetti extracurricolari centrati su attività di laboratorio in cui si propongono non esperimenti dalla sicura riuscita, ma un percorso che rappresenta per loro una vera e propria ricerca: dalla documentazione alla sperimentazione, alla documentazione dei risultati.¹

Anche questo progetto è nato da una iniziativa degli studenti che hanno partecipato al convegno dell'INCA al MAC 2007 e successivamente ad una lezione su *Energia pulita dalle piante* tenuta all'Università di Agraria, al convegno *Chimica, industria e ambiente* presso il Politecnico di Milano (ottobre 2007) e ad una conferenza sulla *produzione di Biodiesel in Europa* tenutasi nel nostro Istituto².

L'argomento è stato scelto in quanto permette di sviluppare le tematiche della sostenibilità ambientale nella produzione e nel consumo di energia, ma soprattutto offre agli studenti un percorso articolato, altamente formativo, centrato sull'attività laboratoriale. Volutamente si è scelto di affrontare diversi settori della tematica proposta anche con l'obiettivo di sviluppare le competenze del lavoro di staff e di gestione di problematiche complesse tipiche dell'attuale mondo del lavoro.

Il lavoro si è articolato nelle seguenti fasi:

- reperimento della documentazione
- stesura dei report
- sperimentazione di laboratorio articolata in:
 - produzione di biodiesel da olio di colza, di soia e da olio di frittura, mediante reazioni di transesterificazione e relativo controllo analitico
 - produzione di bioalcol da melassa per fermentazione e relativo controllo analitico

L'elaborato prodotto è articolato in:

- considerazioni sulle tematiche ambientali ed economiche con particolare attenzione alla sostenibilità, che gli studenti hanno svolto elaborando materiali a loro accessibili;
- rassegna dei principali processi di produzione dei biocarburanti
- report dell'attività sperimentale: illustrazione dettagliata della fase sperimentale con le metodiche utilizzate e i risultati ottenuti

¹ http://www.itis-molinari.eu/studenti/progetti/pea/peaconf_files/frame.htm

² Amatruda, L. Biodiesel. Lo sviluppo dei Biocarburanti in Europa. Conferenza. ITIS Molinari, 21.2.08

1. LO SVILUPPO SOSTENIBILE

Il mondo moderno sta utilizzando, come risorse energetiche, prevalentemente combustibili fossili, che sono fonti d'energia non rinnovabili. Secondo le previsioni degli scienziati, in meno di cento anni queste fonti energetiche si esauriranno, inoltre, nei prossimi cinquant'anni, il fabbisogno energetico dovrebbe raddoppiare.

E' quindi di vitale importanza cercare vie alternative ai combustibili fossili, per garantire alle generazioni future una qualità di vita pari, se non superiore, a quella moderna. Si deve dunque intraprendere la strada dello sviluppo sostenibile.

Per sviluppo sostenibile si intende quell' insieme di attività economiche, giuridiche e sociali volto a conseguire un'adeguata crescita della società attuale senza compromettere i diritti e le aspettative delle generazioni future.

1.1. *Principi dello sviluppo sostenibile*

Uno sviluppo sostenibile non è possibile se non si supera inizialmente l'arretratezza dei paesi sottosviluppati o comunque in via di sviluppo.

Lo sviluppo sostenibile punta e si basa sull'equilibrio naturale atto a conservare se non incrementare le risorse naturali

È necessario un rapporto biunivoco tra economia ed ambiente

Lo sviluppo sostenibile è necessario perchè l'incremento delle risorse disponibili non va di pari passo con l'incremento demografico, bisogna quindi migliorare l'utilizzo delle fonti energetiche, diminuire il ritmo di crescita esagerato della popolazione dove è troppo forte, e limitare gli effetti negativi dello sviluppo sull'ambiente.

1.2. *I provvedimenti giuridici attuati a livello mondiale*

L'Agenda 21 è un programma delle Nazioni Unite dedicato allo sviluppo sostenibile: consiste in una pianificazione completa delle azioni da intraprendere, a livello mondiale, nazionale e locale dalle organizzazioni delle Nazioni Unite, dai governi e dalle amministrazioni in ogni area in cui la presenza umana ha impatti sull'ambiente. Il n.° 21 si riferisce al XXI secolo.

Si tratta dell'unico piano programmatico per la tutela dell'uomo e dall'ambiente finora rappresentato dalle nazioni del mondo che pone lo sviluppo sostenibile come priorità da perseguire per tutti i popoli del mondo.

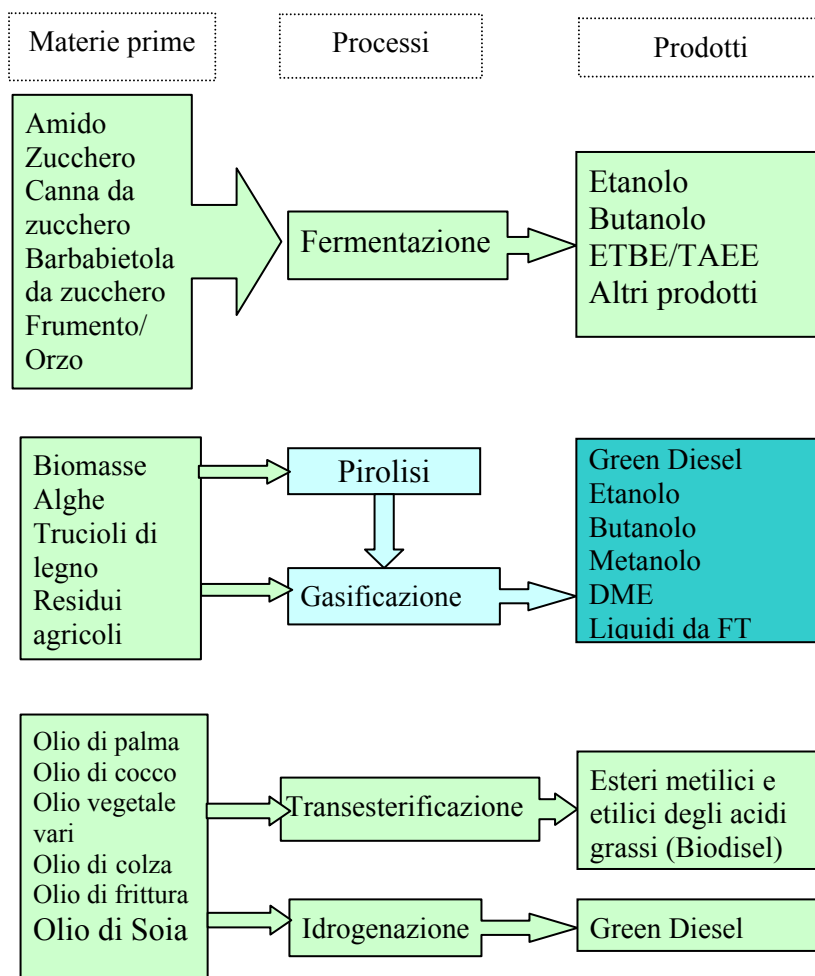
Il protocollo di Kyōto è un trattato internazionale in materia ambientale riguardante il riscaldamento globale sottoscritto nella città giapponese di Kyoto l'11 dicembre 1997 da più di 160 paesi in occasione della Conferenza COP3 della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC). Il trattato è entrato in vigore il 16 febbraio 2005, dopo la ratifica anche da parte della Russia.

2. LE BIOMASSE

Secondo la legislazione italiana ed europea: “Per «biomassa» si intende la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani” [cfr. articolo 2, comma 1 del Decreto legislativo n. 387 del 29 dicembre 2003 che ha recepito la norma europea per quanto riguarda strettamente la definizione di biomassa]³

Da un punto di vista chimico le biomasse sono costituite da carboidrati (zuccheri, amidi, cellulosa), oli e grassi, lignina, proteine. Gli amidi e la cellulosa sono dei polisaccaridi che devono essere depolimerizzati per avere gli zuccheri.

La filiera dei biocarburanti ha molti componenti. Diversi materiali organici possono essere trasformati in carburanti sia con tecnologie già consolidate, sia in fase di sviluppo. Nello schema sono riassunti i principali collegamenti tra biomasse, processi e prodotti⁴.



Attualmente i principali biocarburanti sono il bioetanolo e il biodiesel che si producono da biomasse zuccherine o amidacee e dagli oli. Spesso queste biomasse appartengono anche al settore alimentare, per cui la diffusione dei biocarburanti potrebbe incidere pesantemente sul mercato alimentare. Per evitare una tale pericolosa competizione si stanno sviluppando altre biomasse e processi, detti di seconda generazione, e se ne progettano ulteriori, di terza generazione, riassunti nelle seguenti tabelle⁵

³ http://it.wikipedia.org/wiki/Energie_rinnovabili

⁴ Cascone, R.: Emerging technologies to produce gasoline and diesel from renewable biological resources will reshape the agricultural, chemical and refining industries. Hydrocarbon Processing, September 2007.

Tecnologie e Biomasse 1a Generazione

Materie Prime	Processi	Prodotti
Oli naturali	Transesterificazione	Glicerina e Biodisel
Zuccheri	Fermentazione	Etanolo
Amido	Idrolisi Enzimatica + Fermentazione	Etanolo
Granaglie	Macinazione, idrolisi, cottura e saccarificazione + fermentazione	Etanolo

Tecnologie e Biomasse 2a Generazione

Materie Prime	Processi	Prodotti
Oli naturali	Isomerizzazione	Propano e BTL biodisel
Zuccheri	Fermentazione	Biobutanolo
Amido	Idrolisi Enzimatica + Fermentazione	Biobutanolo
Granaglie	Macinazione, idrolisi, cottura e saccarificazione + fermentazione	Biobutanolo
Cellulosa	Disidratazione acida + Idrogenazione (3a generazione)	Carburante serie P

Tecnologie e Biomasse 3a Generazione

Materie Prime	Processi	Prodotti
Granaglie legnose	Separazione	Carburanti
Cellulosa	Idrolisi Acida o Enzimatica + Saccarificazione (1a generazione) + Fermentazione (1a generazione)	Etanolo
Emicellulosa	Idrolisi Acida o Enzimatica + Saccarificazione (1a generazione) + Idrogenazione + Saccarificazione (1a generazione) + Fermentazione (1a generazione)	Etanolo

3. INQUADRAMENTO NORMATIVO

La sostituzione progressiva di percentuali di biocarburanti nelle miscele di benzine o gasoli viene attuata a partire da interventi normativi dell'Unione Europea, recepiti poi dalle leggi nazionali.

La direttiva 2003/03/CE sui biocarburanti afferma che le quantità raccomandate nelle miscele di benzine e gasoli devono essere del 2% di biofuels a partire dal 2005, e deve essere aumentato ogni anno dello 0,75% per raggiungere il 5,75% di capacità energetica nel 2010.

In Italia, la direttiva 2003/03/CE è stata recepita con il decreto legislativo n.128 del 2005 che fissa come obiettivi l'1% di biofuels del 2005 e il 2,5% del 2010; modificato nel 2006, fissa la quota minima all'1%, da aumentare ogni anno per avere nel 2010 la quota di biofuels del 5%.

Confronto costi di produzione + accise per benzina e bioetanolo*

Gennaio 2008	Benzina €/lt.	Bioetanolo da Barbabietola €/lt.	Bioetanolo da Cereali €/lt.	Bioetanolo da Vino €/lt.
Platts	0,428			
Costo produzione		0,585	0,595	0,973
Accisa	0,564	0,564	0,564	0,564
Totale	0,992	1,149	1,159	1,537

Confronto costi di produzione + accise per gasolio e biodiesel*

Gennaio 2008	Gasolio €/lt.	Biodiesel colza €/lt.	Biodiesel soia €/lt.	Biodiesel palma €/lt.	Biodiesel girasole €/lt.
Platts	0,488				
Costo produzione		0,910	0,866	0,757	1,215
Accisa	0,423	0,423	0,423	0,423	0,423
Totale	0,911	1,333	1,289	1,180	1,638

(*) www.unione petrolifera.it

La quota minima obbligatoria di biocarburanti, attualmente prevista dalla finanziaria 2007, comporta una disponibilità di volumi pari a 400.000 ton nel 2007 e di 800.000 ton nel 2008.

L'obiettivo al 2010 di un quantitativo pari al 5,75% non potrà essere rispettato con la specifica tecnica attuale; pertanto, su richiesta, la Commissione UE ha autorizzato l'Italia a procedere anche con miscele del 20-30%, e in ambito CUNA (Ente Nazionale Unificazione Autovetture) è stata definita la norma sui requisiti minimi per l'uso di tali miscele in veicoli diesel.

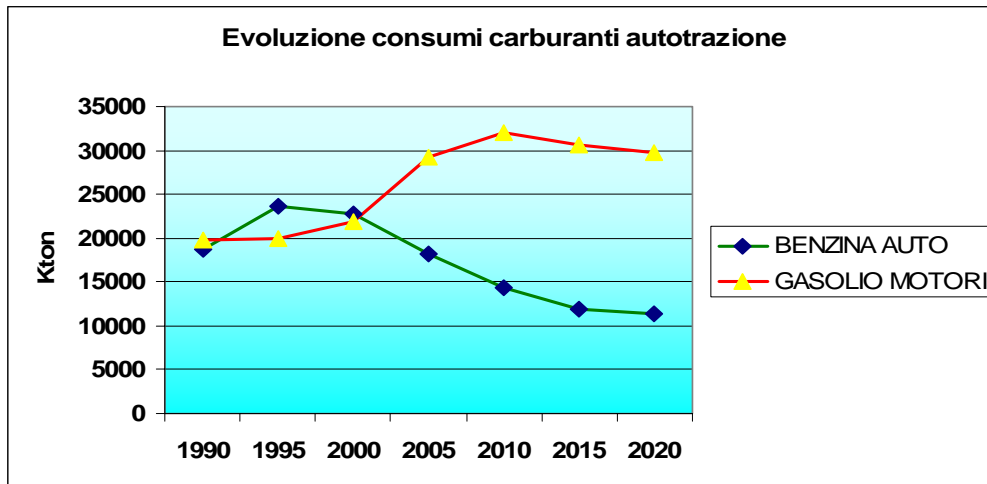
Per il biodiesel esiste una specifica tecnica di riferimento per l'uso in autotrazione; il biodiesel rispondente a tale specifica può essere usato in miscela con gasolio fino al 5%, nel rispetto della direttiva sul gasolio EN590/2004, la quale specifica i requisiti e i termini del gasolio nell'autotrazione.

Per il bioetanolo destinato all'impiego in autotrazione è in corso di definizione la specifica tecnica da parte del CEN e si ritiene sarà disponibile solo alla fine del 2007;

Attualmente la specifica per la benzina EN 228 consente l'additivazione di bioetanolo fino al 5%vol ed ETBE fino al 15%vol; questi limiti derivano dal tenore max. di ossigeno fissato al 2,7%

Tra le problematiche connesse all'aggiunta di bioetanolo come additivo in benzina c'è l'incompatibilità con l'attuale limite massimo di legge per la tensione di vapore nel periodo estivo che è pari a 60 kPa;

In presenza di modeste quantità di acqua, il bioetanolo tende a smiscelarsi dalla benzina per cui la benzina non soddisfa più i requisiti minimi di legge per quanto attiene le caratteristiche ottaniche.



4.1. Evoluzione della normativa sui biocarburanti

A livello nazionale:

fissazione delle percentuali minime per gli anni 2009 e 2010

fissazione dell'aliquota d'accisa per gli anni dal 2008 al 2010

A livello comunitario:

fissazione nelle conclusioni del Consiglio Europeo del marzo 2007, di un obiettivo del 10% per l'uso dei biocarburanti nei trasporti da raggiungere nel 2020 che sarà reso obbligatorio con la revisione della Direttiva 2003/30/CE

4. ASPETTI AMBIENTALI

4.1. BIODIESEL

L'olio diesel è il prodotto chimico sintetizzato maggiormente in Europa e con le più svariate vie di sintesi a partire da materie prime diverse. L'olio diesel si ottiene da tutti i combustibili fossili, da biomasse, ad esempio prodotti dell'agricoltura, alghe o grassi animali, e da altre fonti come i rifiuti plastici.

. Si confrontano vantaggi e svantaggi dell'utilizzo delle biomasse analizzando le tre fasi fondamentali del loro ciclo di vita:

- Produzione di oleaginose
- Produzione biodiesel
- Utilizzo di biodiesel

Inoltre si mette a confronto l'impatto ambientale di gasolio e biodiesel.

Produzione di oleaginose

Le colture di oleaginose presentano, da un punto di vista agronomico, alcuni vantaggi :

- scelta di più colture da biomassa alternate in uno stesso territorio, o alternanza rispetto a monoculture cerealicole favorendo la biodiversità;
- basso rischio di estensione di incendi poiché si tratta di colture verdeggianti ad alto contenuto di umidità;
- riduzione del rischio di degrado della qualità dei suoli perché i terreni restano coperti da coltivazioni per un lungo periodo.
- Tuttavia richiedono, per poter presentare una valida alternativa, requisiti quali:
- Elevata produttività e costanza di coltivazione nel tempo;
- Bilanci economici ed energetici favorevoli;
- Territorialità e trasporto: la distanza tra la zona di coltivazione e quella di trasformazione non deve essere troppo elevata visti i grandi volumi di biomassa trasportata
- Consenso sociale alla loro diffusione

Quest'ultimo punto è oggi particolarmente importante a causa delle numerose polemiche originate dallo sfruttamento dei terreni che sottrae spazio all'agricoltura alimentare. Miliardi di persone soprattutto in Africa, in Asia e in America centro-meridionale sono già colpiti da un rincaro del prezzo dei generi alimentari: in queste zone si è visto un aumento di prezzo di oltre il 75%, la FAO segnala un aumento mondiale dei costi dei cereali quale mais (31%), riso (74%), soia (87%) e grano (130%). Anche se tale aumento è solo in parte imputabile alla produzione di biocarburanti, è sicuramente una preoccupazione di cui tenere conto: occorre evitare che le due filiere produttive, quella alimentare e quella dei biocarburanti si sovrappongano.

Le unità di base di questa parte della filiera sono:

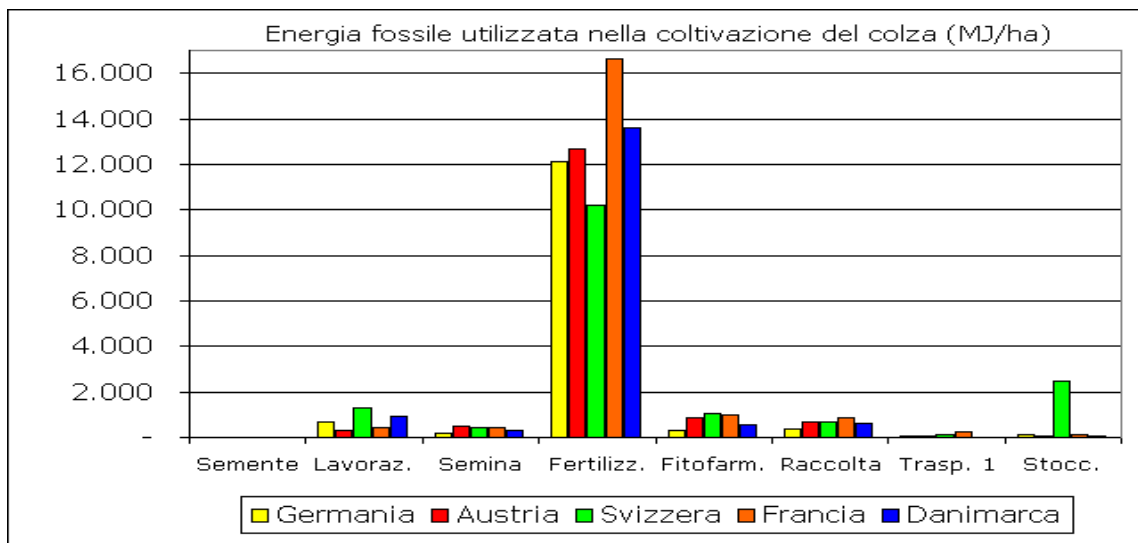
- **Produzione di semi:** comprende tutte le operazioni necessarie per la produzione del seme.
- **Lavorazione del terreno e Semina:** comprende tutte le lavorazioni preparatorie del terreno e la semina, escludendo i trattamenti chimici.
- **Fertilizzazione:** comprende le operazioni di fertilizzazione includendo la produzione dei fertilizzanti utilizzati.
- **Trattamenti chimici:** comprende le operazioni di trattamento chimico della coltura includendo la produzione dei composti utilizzati.
- **Raccolta:** comprende le operazioni di raccolta senza il trasporto.
- **Trasporto allo stoccaggio:** comprende le operazioni di trasporto mediante trattore e carro dal campo all'azienda.

Per l'analisi corretta del ciclo di vita delle colture oleaginose è necessario analizzare l'energia fossile consumata nelle diverse fasi.

L'esame del grafico sottostante reperito nel sito dedicato ai biocombustibili gestito dal Comitato Termotecnico Italiano (CTI) alla voce "aspetti energetico-ambientali" mostra che il maggior consumo di

energia fossile é utilizzato nella fertilizzazione, sia per la quantità di fertilizzante utilizzato sia perché la produzione dello stesso fertilizzante che é dispendiosa in senso energetico.

Il grafico di seguito allegato è relativo alla filiera della colza, ma analoghe osservazioni possono essere fatte per le altre oleaginose



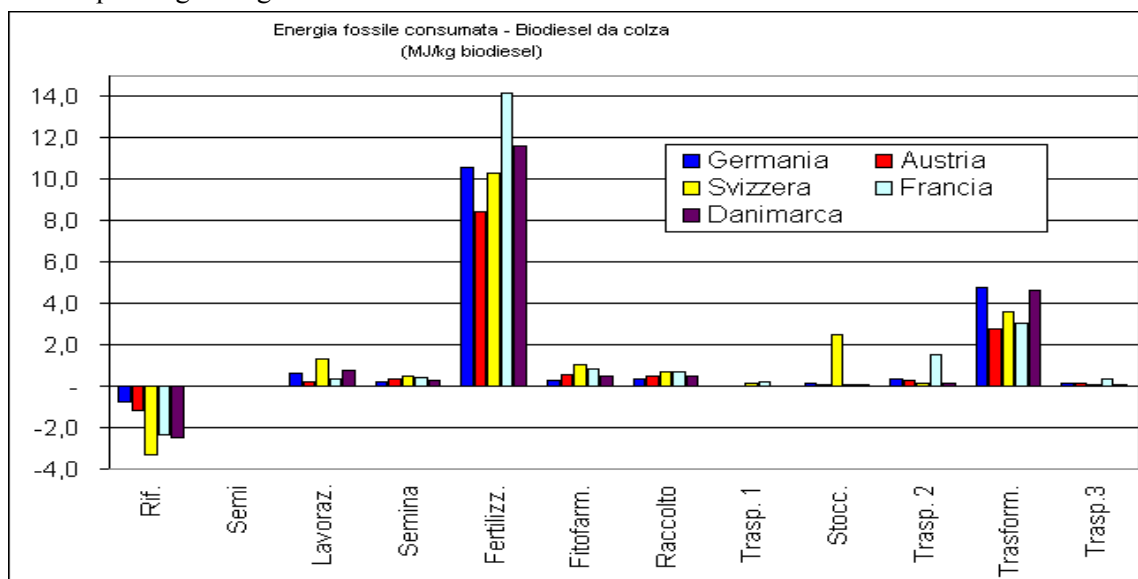
Produzione di biodiesel

Il processo di produzione é diviso in due fasi: estrazione dell’olio e transesterificazione dello stesso. Le fasi della filiera sono le seguenti:

- **Stoccaggio:** comprende le operazioni di immagazzinamento in azienda e i relativi fabbricati.
- **Trasporto all’impianto:** comprende il trasporto mediante camion dall’azienda all’impianto di trasformazione
- **Lavorazione industriale:** comprende tutte le operazioni industriali, i macchinari, gli impianti e i fabbricati utilizzati dal momento del ricevimento del seme al trasporto finale (escluso) del prodotto finito (biodiesel). Comprende l’estrazione, la raffinazione, la transesterificazione.
- **Trasporto al consumo:** comprende il trasporto mediante autobotte del biodiesel al consumo finale.

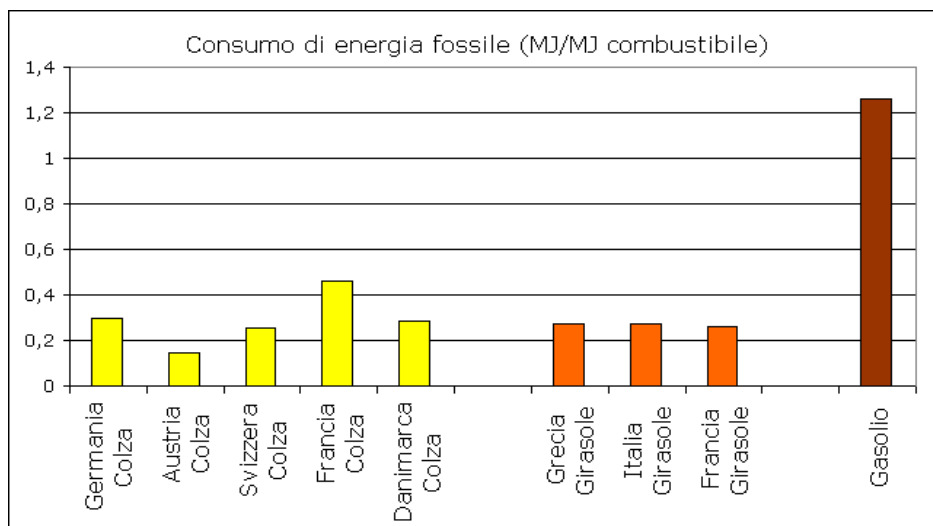
Dalle fonti si riscontra che vi é un imponente consumo energetico nella fase di trasformazione, paragonabile a quella della fertilizzazione.

Viene anche qui allegato il grafico trovato nel sito del CTI relativo alla filiera della colza



Confronto biodiesel - gasolio

Se si confronta l'energia richiesta dalle due filiere, colza e girasole, con quella richiesta per la produzione del gasolio si ottiene il risultato mostrato nel grafico seguente, dove è evidenziato il consumo energetico per produrre un MJ di combustibile. Ad esempio, sostituendo il gasolio con il biodiesel in Germania, per ogni MJ di combustibile si risparmiano circa 0,96 MJ di energia fossile. Il che significa, in termini quantitativi, che per ogni kg di gasolio sostituito da biodiesel si risparmiano circa 40 MJ di energia



Utilizzo del biodiesel

L'inquinamento derivante dall'utilizzo del biodiesel sia in fase di produzione che in caso di inquinamento di emissioni, come per tutti i carburanti, ha un impatto con l'ambiente. Riportiamo i risultati di alcuni studi relativi alle emissioni dal tubo di scappamento.

Bisogna considerare che l'inquinamento viene anche prodotto nella fase di produzione industriale del biodiesel, cioè nella fase di estrazione e di transesterificazione.

Gli inquinanti presi in considerazione sono:

Ossidi di Azoto (NO_x)

Gli ossidi di azoto sono tra i composti maggiormente pericolosi; mediamente si parla di un aumento di NO_x del 10-13% rispetto al gasolio dovuto all'elevato contenuto di ossigeno. In miscela causa un aumento del 2-3%. Si tratta dell'impatto ambientale più sfavorevole al biodiesel

Biossido di zolfo

Il biodiesel non contiene zolfo.

Particolato

Il biodiesel contengono una minore percentuale di molecole aromatiche rispetto al gasolio quindi il particolato emesso dal biodiesel sia mediamente meno pericoloso a quello emesso dalla combustione del gasolio.

Monossido di Carbonio

Le emissioni di CO sono mediamente inferiori del 40% rispetto al gasolio e in miscela al 20% emette mediamente il 15% in meno.

Idrocarburi incombustibili

Gli idrocarburi sono mediamente inferiori del 15-20% rispetto al gasolio.

Opacità del gas di scarico

La fumosità diminuisce del 70%.

Emissione di CO₂

Poiché tale problematiche è analoga per i due biofuels, verrà trattata più avanti

Conclusione

Riassumendo, il biodiesel sintetizzato a partire da oleaginose ha vantaggi quali:

- **Diminuzione delle emissioni tossiche (tranne quelle di NO_x)**
- **Emissione di CO₂ rinnovabile che contribuisce alla diminuire l'effetto serra**
- **Posti di lavoro nell'agricoltura**
- **Indipendenza energetica**
- **Bilancio energetico a favore**

Gli svantaggi della coltivazione di biodiesel sono dovuti maggiormente alla richiesta non sostenibile delle terre destinate alle colture cioè:

- **Aumento del prezzo degli alimenti**
- **Deforestazione**
- **Costi del biodiesel**

4.2. BIOETANOLO

L'introduzione dei biocarburanti induce alcune riflessioni; il quesito che tutti si pongono è: conviene davvero produrre e utilizzare biocarburanti?

Il saldo economico-ambientale a prodotto finito è positivo?

Infatti si possono trovare dati contrastanti in merito che non rendono chiaro se è maggiore l'energia contenuta nei biocarburanti oppure quella utilizzata per produrli.

Analizziamo le tre fasi fondamentali del ciclo di vita del bioetanolo:

- Produzione agricola della biomassa zuccherina e amidacea
- Produzione del bioalcol
- Utilizzo del bioalcol

Prendendo ad esempio la produzione di bioetanolo da mais, bisogna tener presente i seguenti input energetici: **per la produzione della biomassa:**

- Energia necessaria per produrre i fertilizzanti
- Energia per il funzionamento delle macchine agricole;

Per la produzione del bioalcol:

- Energia per la distillazione dell'alcol, che si ottiene usualmente come soluzione diluita (in molti casi intorno al 10%)

Per l'utilizzo del bioalcol come carburante ci sono dati da mettere a confronto:

per via del maggior numero di ottani (108.5 contro 89.7 della benzina) il bioetanolo garantisce prestazioni migliori nei motori dove viene utilizzato e può essere miscelato (E5, E10) senza apportare importanti modifiche al motore, mentre per un impiego più consistente (E85) sono necessari motori dedicati. Gli svantaggi vengono rappresentati da due fattori: le auto faticano a partire con temperature inferiori ai 15 °C circa, inoltre, avendo un potere calorico minore rispetto alla benzina, l'aumento dei consumi è stimabile tra il 15 e 30%; ciononostante, questo difetto presenta un rovescio della medaglia: se rapportato al costo del petrolio attuale, l'aumento dei consumi rimane un fattore marginale.

Vantaggi e svantaggi da mettere a confronto riguardano anche l'inquinamento; infatti è qui che nascono dei dubbi sulle emissioni causate dai processi produttivi, mentre è chiaro che per quanto riguarda i biocarburanti bruciati, l'impatto sull'ambiente risulta positivo.

Le principali criticità dell'impiego dell'etanolo sono legate alla miscelazione con la benzina. Anche per modeste percentuali di etanolo, aumenta in misura significativa la tensione di vapore (circa 10 kPa) e quindi le emissioni evaporative.

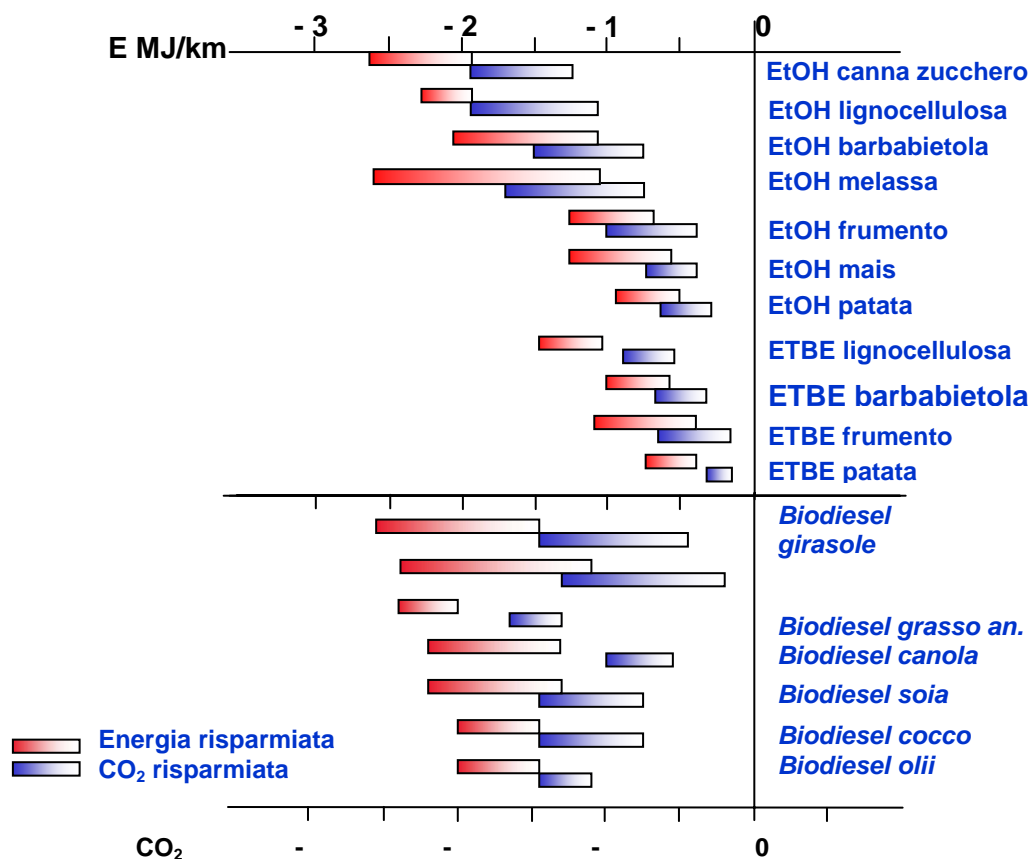
Anidride Carbonica

Il biossido di carbonio presente nell'atmosfera rappresenta circa lo 0,03%. Se le emissioni antropogeniche di biossido di carbonio (i $\frac{3}{4}$ del totale) restassero in atmosfera si registrerebbe un aumento rapido della sua concentrazione in atmosfera: i processi di assorbimento naturale da parte delle biomasse e, più lenti, da parte della superficie acquosa fanno sì che la velocità di aumento sia molto minore, tuttavia la concentrazione media è passata da 315 p.p.m. nel 1958, a 350 p.p.m. nel 1998, fino a 355 p.p.m. nel 1996. Tale fenomeno

rappresenta un grave problema dal momento che il biossido di carbonio è uno dei gas a “effetto serra”, cioè in grado di assorbire la frazione di radiazione solare riflessa dal suolo di energia compresa nella regione infrarossa dello spettro elettromagnetico; l’energia così trattenuta causa il riscaldamento dell’aria circostante. Dopo aver patrocinato la nascita di vari comitati di studio, nel 1990 l’ONU ha adottato una risoluzione sulla protezione del clima. Poiché il 90% dell’energia consumata nel mondo deriva dalla combustione di combustibili fossili, con emissione di anidride carbonica, nel corso della Conferenza di Rio de Janeiro (primo “Earth Summit”) del 1992 è stato posto il problema di un nuovo modello di sviluppo “sostenibile”, cioè compatibile con le esigenze ambientali: è stata approvata la Convenzione sul Clima che, pur stabilendo come obiettivo il contenimento delle emissioni di biossido di carbonio, tuttavia non impone scadenze temporali vincolanti né le modalità di attivazione ai paesi firmatari, delegandone la responsabilità ai singoli governi nazionali. L’Italia l’ha ratificata, ma la legislazione nazionale è ancora carente in materia: nel 1994 per Decreto Ministeriale sono stati fissati i valori massimi degli inquinanti atmosferici nelle grandi città, oltre i quali scattano provvedimenti di limitazione del traffico stradale, riduzione del riscaldamento e delle attività industriali.

Il biodiesel, essendo una fonte di energia rinnovabile, emette anidride carbonica rinnovabile perché lo sfasamento temporale è breve e conseguentemente il loro utilizzo a fini energetici non provoca aumento netto di CO₂ nell’atmosfera.; la CO₂ emessa dalla combustione è pari a quella assorbita durante la fotosintesi. Al contrario la CO₂ emessa del gasolio era stata assorbita durante una fotosintesi avvenuta migliaia di anni fa, quindi altera la composizione attuale dell’atmosfera..

Nel grafico seguente sono riassunti i risparmi energetici e delle emissioni di CO₂ fossile per i biocarburanti, in relazione alla materia prima (da Strassoldo, F.: Approccio al bilancio ambientale dei biocarburanti in aspetti tecnico-economici della Produzione di biocarburanti, Milano 4 dicembre 2006)



4.3. BIBLIOGRAFIA

- Del Manso, F.: *Criteri di Valutazione delle Biomasse da utilizzare come Combustibili*, conferenza al convegno: Chimica, Industria & Ambiente 2007, Politecnico di Milano 25 - 28 ottobre 2007
- Venturi, G., Barbanti, L.: Le diverse colture per produrre materie prime per carburanti. Gruppo di Ricerca Colture Industriali, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali, Università degli Studi di Bologna
- Amatruda L.: *Sviluppo dei biocarburanti* conferenza del 21-02-08 ITIS Molinari
- ECOREC Sito Consorzio recupero oli esausti <http://www.ecorec.it/pag-olio.html>
- CTI Biofit (2000) <http://www.cti2000.it/biodiesel.htm>
- Strassoldo, F.: *Approccio al bilancio ambientale dei biocarburanti in aspetti tecnico-economici della Produzione di biocarburanti*, Milano 4 dicembre 2006

5. PROCESSI INDUSTRIALI

5.1. B T L – DALLE BIOMASSE AI COMBUSTIBILI LIQUIDI

I processi BTL – Biomass To Liquid – rappresentano una concreta prospettiva per svincolare la produzione di biocarburanti dal legame con le risorse alimentari, in quanto permettono di trasformare in combustibili liquidi una vasta gamma di biomasse “*non food*”, quali materiali legnosi, scarti vegetali, rifiuti urbani, ecc. Alcune di queste biomasse devono essere preventivamente trattate, p.e., in un digestore.

La gassificazione è un processo chimico che permette di convertire materiale ricco in carbonio, quale il carbone, il petrolio, o le biomasse, in monossido di carbonio, idrogeno e altri composti gassosi, esso può anche utilizzare materie prime altrimenti poco utili quali combustibili, come i rifiuti organici infatti trova anche applicazione nel trattamento termico dei rifiuti. Inoltre, permette di togliere con le ceneri elementi altrimenti problematici per la successiva fase di combustione, quali ad esempio cloro e potassio, consentendo la produzione di un gas molto pulito.

L'uso del processo di gassificazione per la produzione di calore presenta alcuni vantaggi rispetto alla combustione diretta, al contempo introduce però complicazioni impiantistiche. Il syngas può essere bruciato direttamente in motori a combustione interna, utilizzato per produrre metanolo o idrogeno, o convertito tramite il processo Fischer-Tropsch in combustibile sintetico.

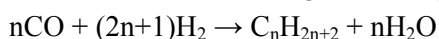
Il processo Fischer-Tropsch

Furono i chimici tedeschi Franz Fischer e Hans Tropsch, ricercatori presso l'Istituto Kaiser Wilhelm, a brevettare il processo nel 1925. Il primo impianto pilota venne realizzato in Germania nel 1934, mentre l'applicazione su scala industriale avvenne nel 1936. Il processo Fischer-Tropsch ebbe un ruolo rilevante nella Germania nazista durante il periodo della seconda guerra mondiale, fornendo energia tramite gassificazione del carbone e quindi evitando la necessità di fare ricorso alle scorte estere di petrolio⁽¹⁾.

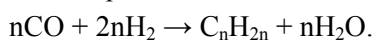
Il processo Fischer-Tropsch è un processo chimico industriale utilizzato per produrre combustibili sintetici o olio sintetico a partire da miscele gassose di monossido di carbonio e idrogeno ("gas di sintesi") in presenza di catalizzatore.

Chimicamente il processo consiste in una riduzione del monossido di carbonio (CO) ad opera dell'idrogeno (H₂) in condizioni di temperatura comprese tra i 170-220°C e pressione di 1-10 atm. La reazione viene condotta su un letto di catalizzatore costituito da ossido di cobalto, cobalto metallico, ossido di magnesio e diossido di torio supportato da kieselgur (farina fossile). In tal modo è possibile ottenere idrocarburi caratterizzati da diversa grandezza della catena carboniosa e diverso grado di saturazione.

La reazione chimica che governa in generale la formazione di alcani è



mentre quella relativa alla formazione di alcheni è



Il meccanismo di reazione implicato prevede l'iniziale formazione di un complesso cobalto-carbonilico (l'effettivo catalizzatore) che successivamente reagisce con l'idrogeno formando un carbinolo. Due molecole di carbinolo danno quindi una reazione di condensazione formando un prodotto che reagisce col monossido di carbonio e con l'idrogeno producendo il cobalto-carbonile e un nuovo complesso metallico alchilato. Il meccanismo è di tipo "a catena" e per ogni ciclo si ha un allungamento della catena alchilica fino al punto in cui avviene la reazione di rottura che porta alla formazione del cobalto-carbonile originario, di acqua e dell'idrocarburo finale.

Da 1 m³ di miscela di CO + H₂ si ottengono 130-140 g di miscela idrocarburica, con un rendimento in peso del 61,9-66,7%. Le benzine ottenute hanno numero di ottano basso (massimo 40) e sono dunque necessari ulteriori trattamenti quali il reforming o l'aggiunta di antidetonanti. La frazione altobollente è un ottimo carburante per motori Diesel.

La gassificazione

Il processo di degradazione termica avviene a temperature elevate (superiori a 700-800°C), in presenza di un agente ossidante: tipicamente aria (ossigeno) o vapore. La miscela gassosa risultante costituisce quello che viene definito gas di sintesi (syngas) e rappresenta essa stessa un combustibile.

Quasi ogni tipo di materiale organico può essere utilizzato quale materia prima per la gassificazione, come il legno, la biomassa, o persino la plastica, questa può essere una tecnologia utile nell'ambito dell'incremento del contributo fornito dall'energia rinnovabile. Al processo di gassificazione della biomassa, come agli altri processi di combustione, potrebbero venire applicate tecnologie per il sequestro delle emissioni di anidride carbonica.

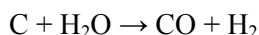
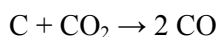
Il processo

In un gassificatore il materiale carbonioso subisce diversi differenti processi:

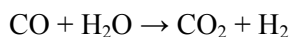
Il processo di pirolisi avviene riscaldando in assenza di ossigeno e vengono liberati composti gassosi quali idrogeno e metano e viene ottenuta una carbonizzazione. Il processo dipende dalle caratteristiche del materiale carbonioso⁽²⁾.

Il processo di combustione avviene quando i prodotti volatili e parte del carbone reagiscono con l'ossigeno formando diossido e monossido di carbonio (ossidazione parziale), liberando calore necessario per le successive reazioni.

Il processo di gassificazione avviene quando il carbone reagisce col diossido di carbonio e col vapor d'acqua producendo monossido di carbonio e idrogeno:



Inoltre, il monossido di carbonio prodotto reagisce col vapore acqueo producendo una reazione d'equilibrio detta reazione di spostamento del gas d'acqua:



In pratica, dopo l'iniziale pirolisi una quantità limitata di ossigeno viene introdotta nel reattore in modo che parte del materiale organico bruci producendo monossido di carbonio ed energia, utile per la reazione successiva che converte ulteriore materiale organico in idrogeno ed altro monossido di carbonio.

Attualmente esistono quattro tipi di gassificatori disponibili per usi commerciali: a letto fisso contro-corrente, a letto fisso equi-corrente, a letto fluido e a letto trascinato.⁽³⁾

Applicazioni attuali

Nell'arco degli ultimi anni, sono state sviluppate tecnologie di gassificazione che utilizzano rifiuti plastici. In Germania un impianto tedesco adotta una tale tecnologia su larga scala per convertire i rifiuti plastici in metanolo, previa produzione di syngas.⁽⁴⁾

Gassificatori su piccola scala di biomasse agricole sono largamente diffusi in India, specialmente nello stato di Tamil Nadu. La maggior parte delle applicazioni riguarda sistemi a 9 kW di capacità, utilizzati per pompare l'acqua potabile (con un risparmio di circa il 70% del costo rispetto alla classica rete elettrica) e per l'illuminazione stradale.⁽⁵⁾

Ruolo nell'ambito dell'energia rinnovabile

La gassificazione può utilizzare all'incirca qualsiasi materiale organico, incluse le biomasse e i rifiuti plastici. Il syngas prodotto brucia producendo vapor d'acqua e diossido di carbonio. Alternativamente, il syngas può essere convertito in combustibile sintetico simile al gasolio tramite il processo Fischer-Tropsch. I componenti inorganici presenti nella materia prima di alimentazione, come i metalli e i minerali, restano "intrappolati" in una forma di cenere inerte e sicura dal punto di vista ambientale che trova uso come fertilizzante.

La gassificazione stessa e i successivi processi correlati non emettono né sequestrano gas serra quali il diossido di carbonio, non influenzando in tal modo il bilancio del carbonio. Ovviamente i processi di combustione del syngas o dei combustibili prodotti portano alla formazione di anidride carbonica. Ad ogni modo, la gassificazione della biomassa può avere un ruolo significativo nell'ambito dell'energia rinnovabile, in quanto la produzione di biomassa rimuove l'emissione di CO₂ in atmosfera. Anche altre tecnologie che

producono biogas e biodiesel hanno un bilancio neutro del carbonio, ma la gassificazione può utilizzare una più ampia varietà di materie prime e produrre anche una più ampia varietà di combustibili, risultando un metodo estremamente efficiente per estrarre energia dalla biomassa. La gassificazione della biomassa è quindi una delle tecnologie più versatili ed economiche nell'ambito delle energie rinnovabili⁽⁶⁾.

Attualmente la gassificazione delle biomasse su scala industriale è poco diffusa nel mondo. Il Renewable Energy Network Austria (RENET)⁽⁷⁾ si è fatto promotore di diversi impianti dimostrativi di gassificazione delle biomasse, incluso un impianto a doppio letto fluido che fornisce la città di Güssing di 2 MW di elettricità e 4 MW di energia termica, sfruttando pezzetti di legno, sin dal 2002⁽⁸⁾.

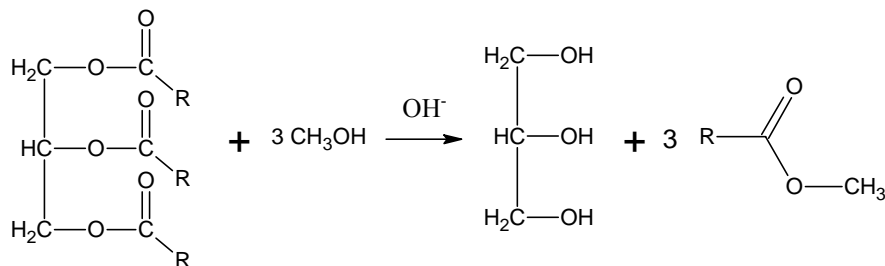
Bibliografia

1. A.N. Stranges, Germany's Synthetic Fuel Industry 1927-45, AIChE 2003 Spring National Meeting
2. (EN) Gasification Basics
3. M.R. Beychok, Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels, U.S. EPA report EPA-660/2-75-011 (1975)
4. (DE) www.svz-gmbh.de
5. (EN) Summary of Biomass Power Generation in India
6. Peter Read, Carbon cycle management with increased photo-synthesis and long-term sinks, Royal Society of New Zealand, topics
7. (EN) sito RENET
8. (EN) 8 MW biomass CHP Güssing

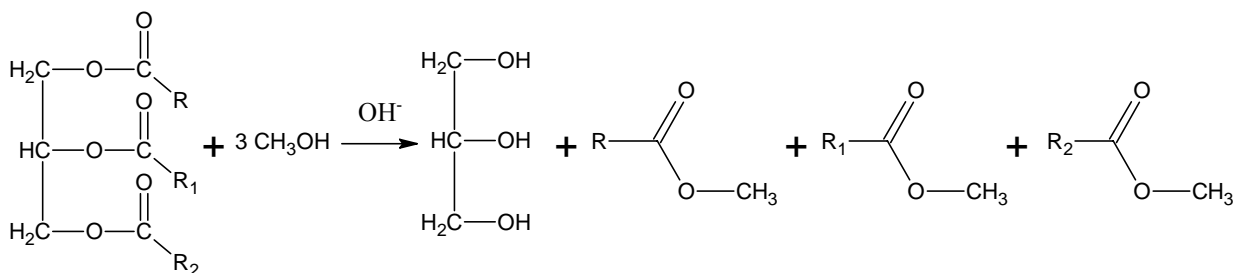
5.2. PROCESSI INDUSTRIALI DI SINTESI DI BIODIESEL

La sintesi di biodiesel a livello industriale avviene attraverso un processo che consente, partendo da semi di oleaginose, di ottenere un metilestere e di sfruttare i sottoprodotti che si formano durante esso. Il processo si basa sulla reazione di transesterificazione tra i trigliceridi e il metanolo.

La reazione di sintesi può essere descritta mediante il seguente schema



Data la varietà di prodotti naturali il gruppo R sui trigliceridi è probabilmente differente di conseguenza è più opportuno utilizzare lo schema nella seguente forma:



Esistono essenzialmente tre diverse tecnologie di processo che differiscono in sostanza per le condizioni operative, la potenzialità e la continuità di processo.

Tipologia N°1: Grandi potenzialità, medio - alte temperature

La prima tipologia di processo è la seguente ed utilizzata per impianti con grandi potenzialità operativi a medio - alte temperature. Essa prevede le seguenti fasi:

1. *Pre-trattamento di raffinazione dell'olio.* È necessario al fine di migliorare le rese e aumentare l'efficienza del processo, dato che è opportuno eliminare le lecitine ed eventuali acidi grassi liberi ed ottenere una materia prima con caratteristiche costanti.
2. *Preparazione della miscela alcol metilico - catalizzatore (KOH o NaOH) in ambiente controllato e sicuro in quanto la reazione libera una notevole quantità di energia,*
3. *Miscelazione dell'olio con la miscela alcol metilico - catalizzatore.* Si opera generalmente aumentando il rapporto olio miscela alcol metilico – catalizzatore sino ad 1:6 al posto dello stechiometrico 1:3. L'utilizzo di metanolo richiede di adottare, come previsto dalla legislazione, opportuni accorgimenti di sicurezza che incidono sensibilmente sui costi. Tale operazione può avvenire in continuo oppure in batch (discontinuo) mediante utilizzo di agitatori. La miscela viene fatta reagire a 70 °C per un'ora. L'ambiente di reazione è corrosivo, per cui tutta l'impiantistica deve essere realizzata in acciaio inossidabile e in materiale plastico.
4. *Purificazione del metilestere* al fine di eliminare tracce della fase idrofila, (glicerolo, eccesso di metanolo, catalizzatore). Normalmente si eseguono semplici lavaggi con acqua, del prodotto che successivamente viene fatto decantare o viene centrifugato.
5. *Recupero dell'alcol metilico* in eccesso per stripping sottovuoto e la sua re immissione nel ciclo. Tale operazione si esegue sia sul prodotto (metilestere) che sulla fase acquosa contenente glicerolo.
6. *Raffinazione della glicerina* ottenuta in funzione dei differenti utilizzi.

Tipologia N°2: Basse potenzialità, basse temperature

La seconda tecnologia di processo trattata riguarda i piccoli impianti di potenzialità compresa tra 1000 e 3000 t/anno. Il processo è fatto avvenire a temperatura ambiente, e questa particolare condizione incide sensibilmente sui costi. Questo tipo di impianto è in grado di esterificare oli grezzi ed oli di frittura, in funzione della composizione delle materie di partenza sono dosati accuratamente i reagenti. Il processo prevede le seguenti fasi:

1. *Analisi dello stock da trattare per poter individuare le giuste quantità di reagenti.*
2. *Miscelazione del metanolo con il catalizzatore (KOH o NaOH) in ambiente controllato.* Poiché il catalizzatore alcalino reagisce con gli acidi della miscela e crea dei saponi si osserva un certo consumo di tale reagente.
3. *Miscelazione dell'olio con la miscela alcol metilico – catalizzatore* in un primo reattore. Anche per questo processo si opera aumentando il rapporto tra olio e miscela alcol metilico – catalizzatore sino a 1:6. Tale miscela viene reagire e fatta decantare e successivamente la frazione idrofila viene allontanata dal fondo del tank. L'intero processo dura 8 ore circa a 20 °C.
4. *Travasamento della fase idrofobica contenente il metilestere* in un altro reattore nel quale si ripete il processo di miscelazione con l'alcol metilico ed il catalizzatore al fine di raggiungere un buon livello qualitativo del prodotto finale. I processi più semplici riducono al minimo, sino a quasi annullarlo, l'impiego di acqua (che implica sempre problemi di smaltimento) per il lavaggio del prodotto.
5. *Neutralizzazione del catalizzatore* con acido fosforico con conseguente produzione di fosfato di potassio (utilizzabile come fertilizzante)
6. *Recupero dell'alcol metilico in eccesso* per mezzo di un procedimento di evaporazione sottovuoto (stripping) e re immissione di esso nel ciclo.

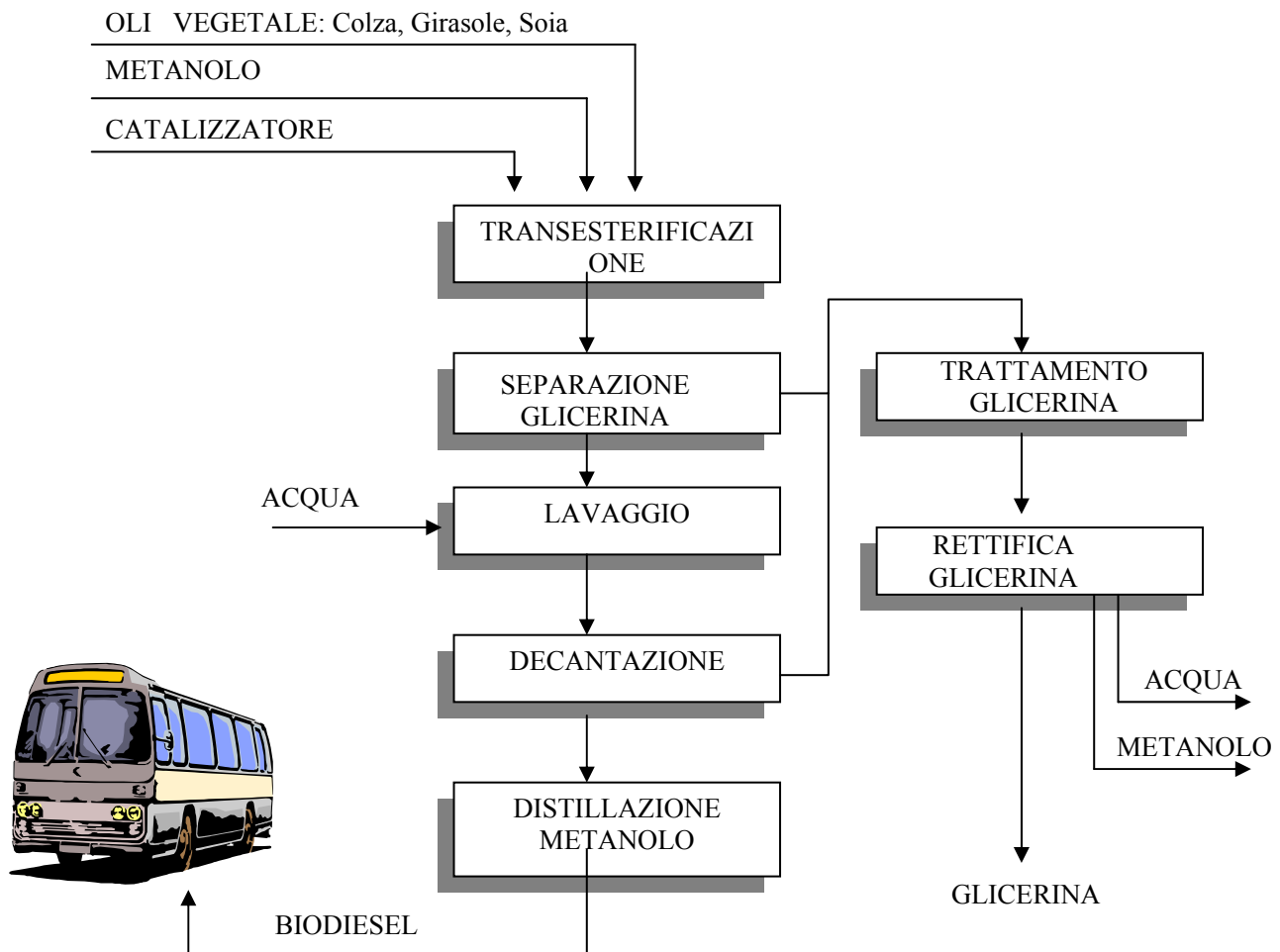
Tipologia N°3: Grandi potenzialità, alte temperature e pressioni

L'ultima delle tecnologie di processo trattate è adatta ad impianti di grandi potenzialità. È una tipologia di processo molto efficace dato che opera in continuo, nonostante i processi generici di esterificazione siano discontinui. Esso è caratterizzato da elevate temperature e pressioni che incidono negativamente sull'analisi dei costi, ma l'utilizzo di un catalizzatore acido permette l'utilizzo di oli con acidità fino al 4% e allo stesso tempo produce glicerolo che non richiede successive raffinazioni, due elementi che sicuramente hanno un effetto positivo sul costo del prodotto. Questo processo è caratterizzato dalle seguenti fasi:

1. *Riduzione del contenuto di fosforo contenuto nell'olio fino a 25-50 mg/kg.*
2. *Miscelazione dell'olio con metanolo (purezza del 99,5%) in quantità pari al 13,5% dell'olio trattato e con il catalizzatore in quantità pari allo 0,15%.*
3. *Riscaldamento a 200°C e la pressurizzazione a 5MPa della miscela in un reattore.*
4. *Recupero del metanolo in eccesso per evaporazione e stripping.*
5. *Decantazione della miscela di reazione al fine di separare l'estere dalla fase acquosa.*
6. *Lavaggio della miscela decantata con acqua.*
7. *Asciugatura dell'estere.*
8. *Distillazione del composto in modo da ottenere una purezza del 99% in metilestere. I mono-, di- e tri-gliceridi residui vengono re immessi nel processo.*
9. *Distillazione di tutte le frazioni per recuperare il metanolo che viene re immesso nel processo (purezza del 98,5%).*
10. *Concentrazione della glicerina per usi industriali (82-88%) o per usi farmaceutici (99%).*

In tutti i processi descritti è presente un controllo della qualità ed un'eventuale aggiunta di additivi (gli stessi utilizzati per il gasolio). In genere, vengono verificati: contenuto in esteri e glicerina e contenuto di catalizzatore o di acido utilizzato per l'arresto della reazione. Se la qualità non è soddisfacente, il prodotto viene rinviato a monte dell'impianto.

Riportiamo uno schema a blocchi di un generico processo di produzione di Biodiesel.



Processo di produzione del biodiesel (Amatruda, L. Biodiesel. Lo sviluppo dei Biocarburanti in Europa. Conferenza. ITIS Molinari, 21.2.08)

5.3. PRODUZIONE INDUSTRIALE DI BIOETANOLO

La produzione di bioetanolo rappresenta attualmente una via per rendere sostenibile i processi di combustione in quanto permette di ridurre l'immissione nell'atmosfera di CO₂ di origine fossile.

Per questo motivo è stato ripreso l'uso di etanolo come combustibile nei motori, che era stato abbandonato a causa dell'elevato costo, in relazione ai prezzi dei carburanti di origine fossile.

Materie prime

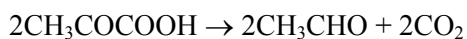
Tra le materie prime ricordiamo le biomasse contenenti zuccheri semplici (monosaccaridi e disaccaridi) e polisaccaridi (amidi e cellulosa). Gli zuccheri semplici sono direttamente utilizzabili dai microrganismi produttori di etanolo, gli amidi e la cellulosa devono essere prima idrolizzati. Gli amidi si idrolizzano enzimaticamente, mentre per la cellulosa si utilizza l'idrolisi chimica. Per i materiali lignocellulosici è necessario prima separare la cellulosa e poi idrolizzarla a glucosio che si fermenta ad etanolo. Anche se ci sono enzimi in grado di idrolizzare la cellulosa, il loro sviluppo non garantisce ancora un'efficienza industriale.

Microrganismi e vie metaboliche

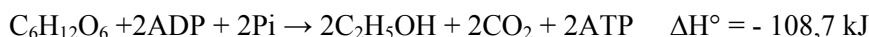
Il microrganismo maggiormente impiegato nella produzione di bioetanolo è il *Saccharomyces cerevisiae*, il lievito utilizzato per la panificazione e per la produzione di vino, birra e alcoli industriali. Si utilizzano ceppi particolarmente produttivi e che tollerano l'alcol anche ad alte concentrazioni (¹).

Oltre al lievito, la cui tecnologia d'uso è ormai consolidata, si sta introducendo l'uso dello *Zymomonas mobilis* un batterio facoltativo che è più produttivo e più tollerante all'etanolo del *S. cerevisiae*. Ci sono però degli aspetti negativi: lo *Z. mobilis* fermenta solo glucosio, fruttosio e saccarosio, produce sottoprodotti quali sorbitolo, acetoino, glicerolo, and acido acetico e il levano, un polisaccaride del fruttosio extracellulare. (²).

Per il *S. cerevisiae* il cammino metabolico che porta alla formazione dell'alcool etilico a partire dal glucosio è costituito, in una prima fase, dalla glicolisi, che porta alla formazione del piruvato. Quindi il piruvato è decarbossilato ad acetaldeide che a sua volta si riduce ad etanolo, secondo le reazioni:



che si riassumono nella reazione globale:

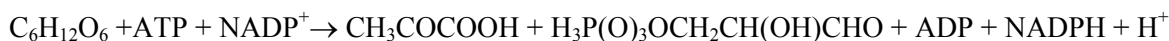


Il processo risulta nel complesso esotermico. Lo smaltimento del calore della fermentazione resta uno dei punti critici, per il limitato salto termico disponibile, essendo la temperatura della fermentazione usualmente non superiore ai 35° C.

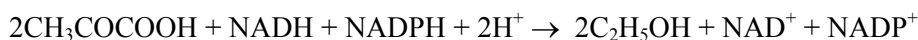
Sebbene il processo sia anaerobico, una minima quantità di ossigeno deve essere fornito per la sintesi di acidi grassi insaturi e di ergosterolo, costituente importante della membrana cellulare.

Oltre al glucosio, il brodo di fermentazione deve contenere significative quantità di azoto, che incrementa notevolmente la crescita dei microrganismi.

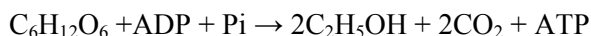
Per lo *Z. mobilis* la via metabolica è quella Entner–Doudoroff, (³) in cui il glucosio è trasformato in piruvato e in gliceraldeide 3 fosfato, anch'essa trasformata in piruvato, secondo le reazioni:



Segue la decarbossilazione del piruvato ad acetaldeide e la riduzione ad etanolo:



Complessivamente si ha



Con l'ottenimento di una sola mole di ATP, con il vantaggio di avere produzione di meno biomassa durante la fermentazione.

Processi produttivi

Si possono individuare tre fasi:

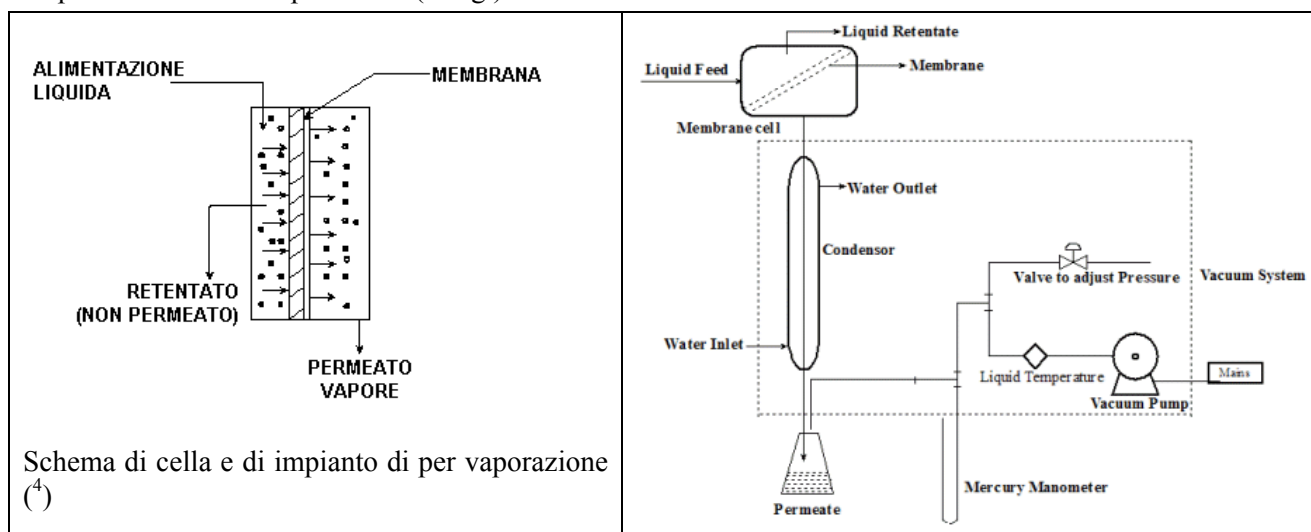
1. preparazione del brodo di fermentazione;
2. fermentazione;
3. distillazione dell'alcol

La prima può variare molto, in relazione alla materia prima. Si va dalla semplice diluizione dei melassi, alla macinazione e saccarificazione (idrolisi enzimatica) delle granaglie.

Le altre fasi non differiscono di molto. La fermentazione può essere condotta in discontinuo o in continuo. Con i lieviti si opera a pH 4/ 4,5 e a temperature di 30 – 35°C, comunque le più alte possibili in relazione al ceppo utilizzato. La durata è di alcuni giorni. La concentrazione zuccherina si regola in modo da avere la massima conversione in etanolo in relazione al ceppo utilizzato e il minimo zucchero residuo, tenendo presente che da una mole di glucosio se ne formano teoricamente due di etanolo.

La distillazione è la lavorazione che richiede più energia. L'ottimizzazione e i recuperi termici di questa fase sono un fattore chiave per il rendimento di tutto il processo, il cui fine, è bene ricordare, è quello di produrre energia. Le miscele etanolo – acqua presentano il fenomeno dell'azeotropismo, per cui non si possono risolvere con una semplice distillazione, con cui si ottiene al massimo l'etanolo azeotropico al 95,6% in massa. Per la miscelazione con la benzina è necessario arrivare all'etanolo anidro o assoluto.

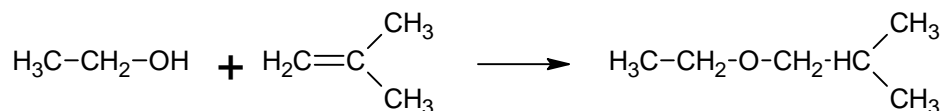
Per ovviare ai pesanti costi della distillazione si stanno sviluppando tecniche alternative basate sull'uso di membrane permoselettive. La tecnica più consolidata è la *pervaporazione* ⁽⁴⁾ in cui la miscela acqua – alcol è spinta sotto pressione in una cella a membrana. L'etanolo diffonde più velocemente dell'acqua attraverso la membrana ed evapora a causa della differenza di pressione esistente tra i due lati della membrana, per cui si ha permeazione ed evaporazione (v. fig.).



ETBE (etil terz-butil etere)

L'utilizzo diretto dell'etanolo come carburante pone alcune difficoltà per la sua igroscopicità e per l'elevata volatilità. Una via per superarle è la sua trasformazione in etil terz-butil etere (ETBE). L'ETBE appartiene alla classe degli ossigenati composti ad alto N.O. che hanno agevolato l'eliminazione degli additivi al piombo consentendo di contribuire al miglioramento delle emissioni di agenti inquinanti delle automobili. L'ETBE è l'alternativa più valida per l'impiego diretto dell'etanolo che permette di superare i problemi di volatilità, di miscibilità e di igroscopicità con la benzina, mantenendo la quota di energia rinnovabile apportata dall'etanolo.

L'ETBE si prepara per reazione dell'etanolo con isobutene su catalizzatori principalmente costituiti da resine a scambio ionico in forma acida, secondo la reazione:



Bibliografia

1. Fermentis: Ethanol Red™ Dry alcohol yeast, nota tecnica.
2. Gunasekaran, P., Chandra Raj, K.: Ethanol fermentation technology – *Zymomonas mobilis*.
<http://www.ias.ac.in/currsci/jul10/articles14.htm>
3. Dawes, E. A. Ribbons D. W., Large, P. J.: The Route of Ethanol Formation in *Zymomonas mobilis*.
Biochem. J. (1966) 98, 795
4. Mahesh K. S.: Pervaporation: An Overview, in Online Chemical Engineering Information.
<http://www.cheresources.com/pervaporation.pdf>

6. PARTE SPERIMENTALE

6.1. SINTESI DI BIODIESEL

La reazione in laboratorio

Il lavoro sperimentale sul biodiesel è iniziato lo scorso anno con la sua produzione a partire dall'olio di soia. La reazione di transesterificazione rappresentava una valida applicazione di laboratorio nell'ambito del programma di chimica organica del quarto anno.

L'entusiasmo e la curiosità degli allievi ci hanno spinto a ripetere ed approfondire tale lavoro sperimentale con alcuni allievi dalla nuova classe quarta. Abbiamo ampliato la gamma dei materiali di partenza ed abbiamo cercato di approfondire l'aspetto quantitativo della reazione

I reagenti della reazione di transesterificazione, che ha come obiettivo di rompere la molecola di trigliceride per diminuirne la viscosità, sono : la miscela di trigliceridi contenuti nell'olio di partenza, l'alcol (generalmente metanolo che dà una migliore resa di reazione) ed un catalizzatore in genere basico (NaOH o KOH)

Se l'acidità dell'olio di partenza è molto elevata (superiore all'1%) con una reazione condotta in ambiente alcalino si può andare incontro a formazione di saponi, consumando il catalizzatore ed ottenendo un sottoprodotto che deve essere eliminato.

E' dunque necessario, prima di iniziare la reazione, valutare l'acidità dell'olio di partenza

Gli oli da noi utilizzati in questa reazione sono stati:

- olio di soia (per la sua facile reperibilità e abbondanza)
- olio di colza (di provenienza tedesca) reperito in supermercato
- olio di frittura proveniente dalle cucine di diversi allievi

Determinazione dell'acidità dell'olio

Per acidità di una sostanza grassa si intende il contenuto percentuale di acidi grassi liberi. Qualora si voglia il reale contenuto percentuale in acidi grassi liberi, si introduce il peso molecolare medio degli acidi grassi della sostanza in esame.

La sostanza grassa, viene disciolta in miscela alcool-etero, e titolata con una soluzione di idrossido alcalino con indicatore fenolftaleina.

Reagenti

- Miscela alcool-etero 1;2
- Idrossido di sodio 0,1 N
- Indicatore Fenolftaleina

Procedimento

- Nella beuta da 200 mL si pesa esattamente una aliquota di campione tal quale.
- Si aggiungono 100 mL di miscela alcool-etero e si agita fino a soluzione completa.
- Si aggiungono 5 gocce di indicatore e si titola fino a viraggio con soluzione di idrossido alcalino 0,1N.
- Siccome abbiamo a che fare con NaOH, la normalità coincide con la molarità.

Si definisce l'acidità dell'olio secondo la relazione sotto riportata,

$$\text{Acidità} = \frac{V \cdot N \cdot M.M.}{M} \cdot 100$$

Dove:

V = volume soluzione di idrossido consumato (L)

N = normalità della soluzione di idrossido alcalino

M = massa del campione prelevato per la determinazione (g)

M.M. = massa molare dell'olio

Titolo HCl

Volume NaOH usato per titolare l'HCl	23,5 mL
Molarità _(HCl)	0,0996 M
Molarità _(NaOH)	0,1055 M

Risultati

	Mazzocchi – Zhu <i>Olio di soia</i>	Morandi – Pereira <i>Olio di colza</i>	Zonca – Marenghi <i>Olio di frittura vario</i>
Massa Olio Titolato	50,66 g	53,23 g	40,19 g
Volume NaOH Primo viraggio	2,5 mL	1,3 mL	2,6 mL
Volume NaOH Secondo viraggio	2,6 mL	1,6 mL	//
Volume Medio	2,55 mL	1,45 mL	2,6 mL
Acidità Olio %	0,149 %	0,0972 %	0,172 %

Come si può vedere dai risultati ottenuti, l'acidità degli oli da noi presi in considerazione è sufficientemente bassa da poter consentire di procedere con la catalisi basica

Metodica sintesi

- Preparare una soluzione di soda alcolica ponendo 0,6 grammi di NaOH in 40 mL di alcol metilico.
- Lasciare sotto agitazione sino alla completa dissoluzione di NaOH.
- In un pallone a tre colli porre sotto agitazione 200 mL di olio.
- Introdurre la soluzione soda - alcol in un imbuto gocciolatore ed inserire quest'ultimo in uno dei colli laterali del pallone.
- Immergere un termometro nel restante collo in modo da controllare la temperatura di reazione.
- Nel collo centrale fissare il ricadere.
- Portare l'olio ad una temperatura di 50°C utilizzando un riscaldamento a bagnomaria.
- Quando si raggiunge la temperatura, iniziare a gocciolare la soda alcolica, assicurarsi inoltre che per l'intero processo la temperatura non salga oltre i 60°C.
- Al termine del gocciolamento il tempo di reazione deve essere di almeno 90 minuti mantenendo l'agitazione.
- Terminati i 90 minuti, togliere la soluzione dal bagnomaria e porla in un imbuto separatore dove deve riposare una settimana, così da ottenere una completa separazione tra la fase di biodiesel e quella glicerica.
- Trascorsa la settimana, separare le due fasi allontanando la glicerina.
- Lavare il biodiesel con acqua deionizzata fino a pH neutro delle acque di lavaggio. A questo punto mettere il biodiesel in una beuta asciutta ed con sodio solfato anidro.
- Lasciare riposare e filtrare con un batuffolo di cotone in un'altra beuta asciutta.
- Nel caso in cui si abbia a che fare con olio di frittura, prima di procedere alla transesterificazione, occorre trattare quest'ultimo filtrando e portando all'ebollizione per eliminare la tracce d'acqua.

Risultati

	Mazzocchi – Zhu <i>Olio di Soia</i>	Morandi – Pereira <i>Olio di Colza</i>	Zonca – Marengi <i>Olio di Frittura</i> Vario
<i>Massa Olio di partenza, Sintesi</i>	185,42 g	183,75 g	183,75 g
<i>Massa Metanolo</i>	31,60 g	31,60 g	31,60 g
<i>Massa Fase Glicerica</i>	26,20 g	26,22 g	25,07 g
<i>Massa Biodiesel</i>	175,26 g	170,23 g	161,10 g
<i>Prodotti (glicerina + biodiesel)</i>	201,28 g	196,45 g	186,17 g
<i>Reagenti</i>	217,02 g	215,36 g	215,35 g
<i>Massa persa(event.saponificaz.)</i>	15,74 g	18,91 g	29,18 g

In letteratura (Amatruda, L. Biodiesel. Lo sviluppo dei Biocarburanti in Europa. Conferenza. ITIS Molinari, 21.2.08) abbiamo trovato le seguenti rese industriali:

Per 100 Kg di olio si ottengono teoricamente:

97,68 kg di biodiesel e

10,12 kg di glicerina

La resa reale è in funzione dei processi

Nel nostro caso la resa è più bassa: il 94,2% contro il 97,68% per olio soia
 il 92,6% contro il 97,68% per olio colza
 il 87,7% contro il 97,68% per olio frittura

Si è voluto quindi valutare la percentuale di saponificazione determinando la perdita di NaOH in tale reazione parassita; a tale scopo si è effettuata la titolazione dalla fase glicerica con HCl per determinare NaOH rimasto

Titolazione della fase glicerica

Con questa titolazione abbiamo voluto verificare quanta base fosse stata consumata dalla saponificazione. La soluzione glicerica è stata titolata con una soluzione di HCl 0,0996 M. Abbiamo usato 0,6 g di NaOH nella reazione di sintesi di biodiesel, ed essendo un catalizzatore, la sua quantità dovrebbe rimanere invariata.

Procedimento

Trasferire quantitativamente il contenuto della beuta glicerolo in un matraccio da 50 mL sciacquando ripetutamente con metanolo e portare a volume con esso.

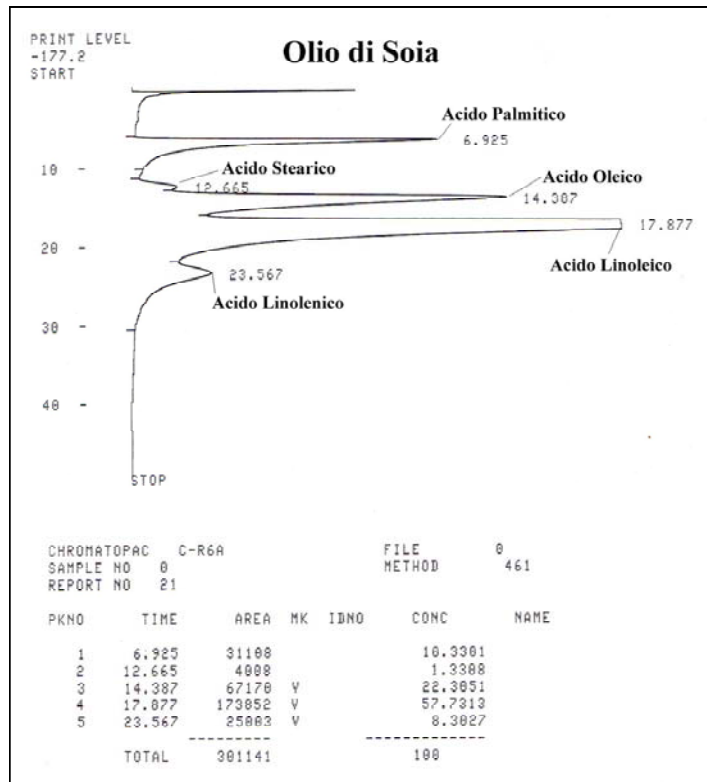
Trasferire 10 mL di tale soluzione in beuta e titolare con HCl 0,0996 M standardizzato, indicatore fenolftaleina fino a che non si avvertirà un cambiamento di colore.

Titolazione Fase Glicerica % NaOH	Mazzocchi – Zhu <i>Olio di Soia</i>	Morandi – Pereira <i>Olio di Colza</i>	Zonca – Marengi <i>Olio di Frittura</i> Vario
Volume HCl	0,7 mL	9,0 mL	3,6 mL
Molarità _(HCl)	0,0996 M	0,0996 M	0,0996 M
Massa NaOH	0,013944 g	0,179 g	0,07172 g
Massa NaOH consumata nella saponificazione	0,584056 g	0,421 g	0,52828 g
% NaOH nella Fase Glicerica	2,32 %	29,83%	11,95 %

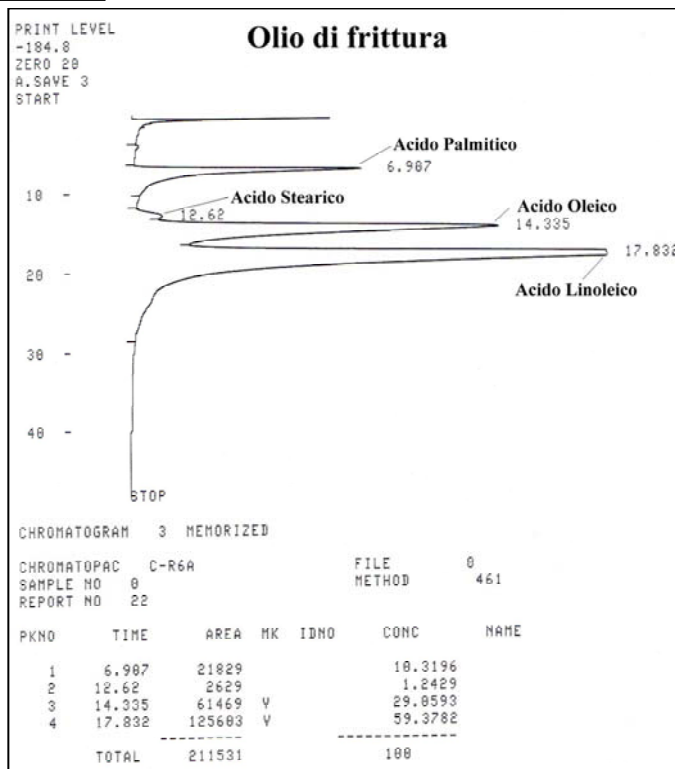
Analisi gascromatografica dei tre biodiesel ottenuti

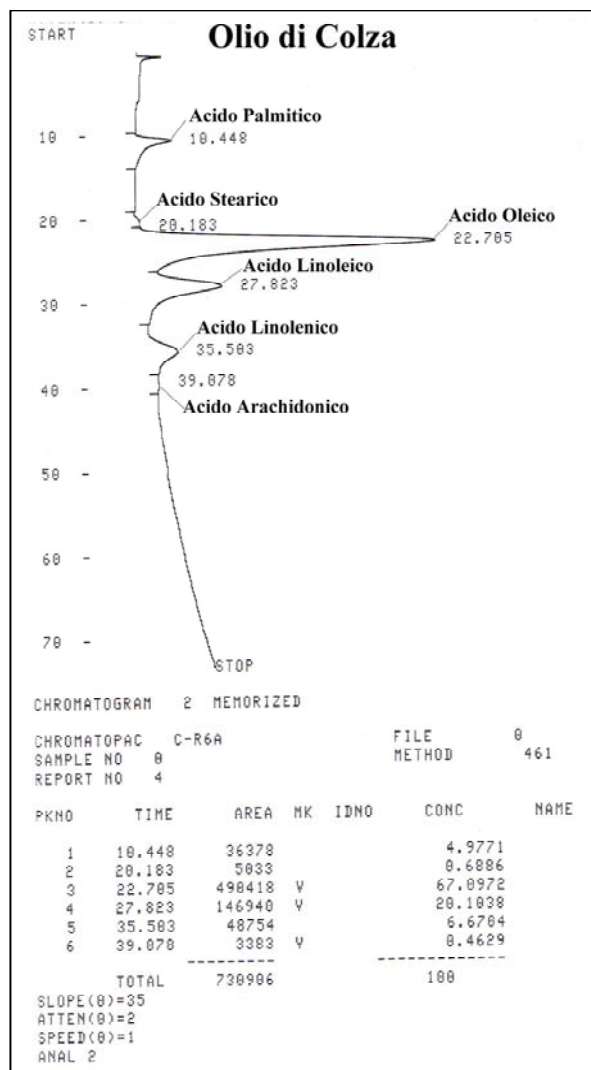
Abbiamo determinato la composizione in metilesteri dei tre biodiesel ottenuti effettuando la loro separazione ed il successivo riconoscimento per via GC. La colonna usata è stata una colonna DEGS a polarità +++.
 Le condizioni di temperatura sono state: isoterma a 180° per olio di soia e olio di frittura e programmata per l'olio di colza (la programmazione è riportata sul cromatogramma). Per tutti i cromatogrammi si è operato con $T_{inj} = 250^{\circ}C$ e $T_{riv} (FID) = 290^{\circ}C$

Vengono a seguito riportati i cromatogrammi ottenuti.



Notare come la composizione in trigliceridi dell'olio di frittura sia simile a quella dell'olio di soia. Manca l'acido linolenico, probabilmente degradato dal processo di frittura





Per l'analisi di questo trigliceride, ricco in componenti più pesanti, è stata impostata una programmazione di temperatura:

170°C per 19 minuti, poi 0,5 °C/min fino a 200°C

Lo scopo, in questo terzo caso, era di riconoscere l'estere metilico dell'acido erucico (C 22), componente fondamentale dell'olio di colza.

L'analisi GC ci ha chiaramente negato la presenza di tale acido grasso, probabilmente del tutto assente dall'olio di colza alimentare da noi usato.

Bibliografia

La metodica è stata elaborata dalle insegnanti di chimica organica e dagli allievi che hanno partecipato al progetto, partendo da queste fonti:

- *Biodiesel analytical method (08/2002-01/2004) Gerpen, Shanks and Pruzsko . NREL (National Renewable Energy Laboratory) Colorado*
- *Review of Engineering Aspects of the Biodiesel Industry (August 2003)*
- *Biodiesel Production and Fuel Quality Jon Van Gerpen (University of Idaho)*
- *Biodiesel in casa? (ecco come si fa) in www.aamterranoova.it/article1301.htm*
- *Mike Pelly's biodiesel method in http://www.journeytoforever.org/biodiesel_mike.html*

6.2. PRODUZIONE DI BIOETANOLO PER FERMENTAZIONE

La fermentazione alcolica è stata più volte sperimentata nei nostri laboratori ma sempre partendo da terreni zuccherini preparati in laboratorio. Nell'ambito di questo progetto si è voluto provare con una tipica materia prima per la produzione di alcol per fermentazione. Per motivi di disponibilità, si è scelto il melasso proveniente dallo zuccherificio di Casei Gerola. In ogni caso i melassi sono tra le materie prime a minor costo per la produzione di etanolo, nella misura in cui è possibile considerarli dei sottoprodotti (12, 13, 14). Dopo alcune brevi prove si sono effettuate prove di maggior durata utilizzando sia il comune lievito fresco pressato, sia il lievito secco "Ethanol Red"TM (7), specifico per la produzione di bioetanolo. Si è operato sostanzialmente nelle stesse condizioni, così da poter fare un confronto tra i due lieviti.

Materiali e apparecchiature

- Lievito fresco pressato per panificazione GB Ingredients Italy
- Lievito secco Ethanol RedTM Fermentis
- Melasso da barbabietola Zuccherificio Casei Gerola
- Diabur test Roche (strisce reattive per la determinazione semiquantitativa del glucosio)
- Reagenti puri da laboratorio
- Spettrofotometro UV- Vis Thermo Spectronic HELIOS β
- Gascromatografo DANI 8510 con colonna capillare cianopropilfenilpolisilossano (BP624) da 25 m, diametro interno 0,33 mm, spessore fase stazionaria 1,8 μ m, rivelatore FID.
- Bioreattore Applikon da 3 litri con agitatore ad elica Rushton, interfacciato a computer di controllo Applikon ADI1030 e software di acquisizione dati Applikon Biowatch, con controllo in continuo di pH, temperatura e livello, registrazione in continuo di pH, temperatura, ossigeno disciolto, aggiunte di base/acido e antischiuma.
- Autoclave PBI alfa 10 plus.
- Microscopio Zeiss Axiolab corredato di telecamera JVC e monitor, interfacciato a PC per l'acquisizione delle immagini e software per l'elaborazione delle immagini.
- Densimetri ad immersione (1,100-1,200; 1,300 – 1,400 g/mL)
- Potenzimetro/ Piaccametro Metrom E 516
- Rifrattometro digitale Mettler Toledo Refracto 30P

Metodi

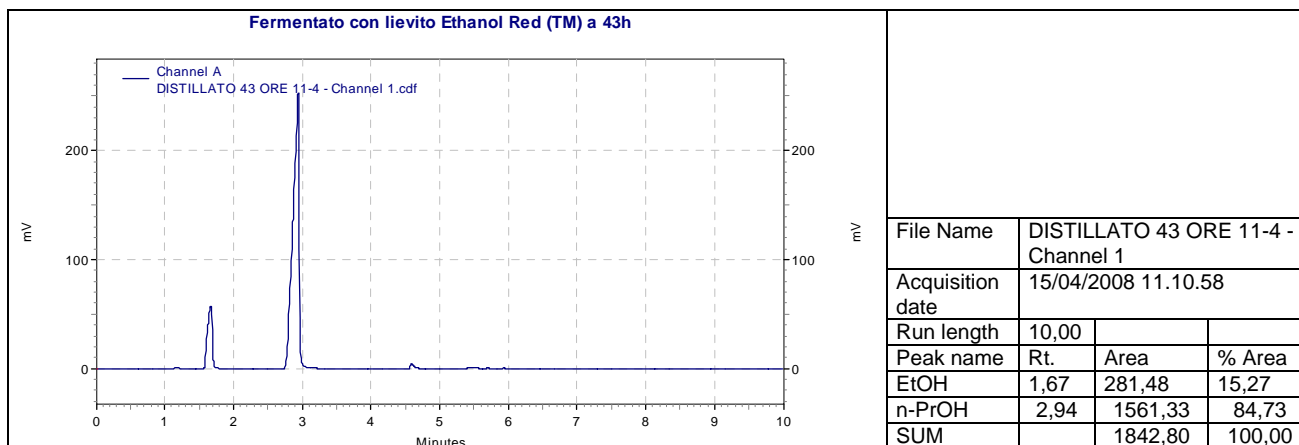
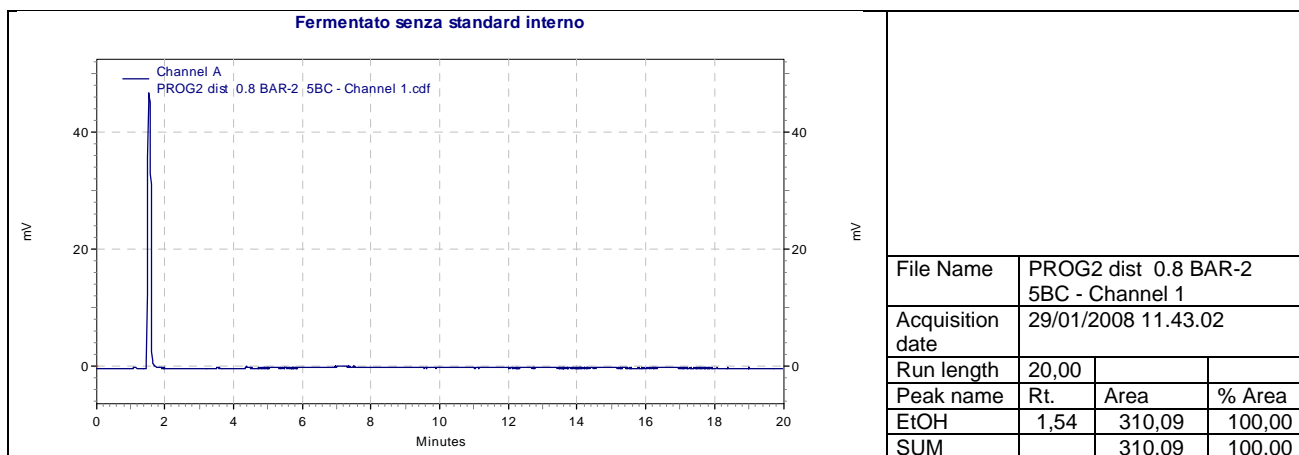
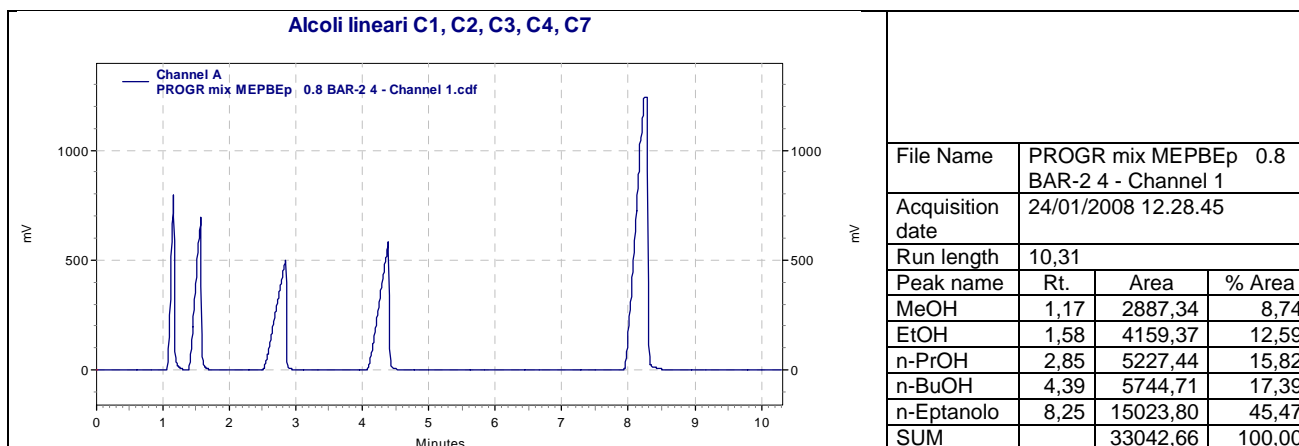
Determinazioni analitiche

Etanolo in gascromatografia

Condizioni operative. Iniettore: 230 °C. Rivelatore: 250 °C. Forno: temperatura programmata di 45 °C per 2,5 minuti, poi rampa di 20 °C/minuto fino a 215 °C. Tra iniezioni successive si effettua una programmata a vuoto fino a 215°. Carrier: azoto a 0,8 bar.

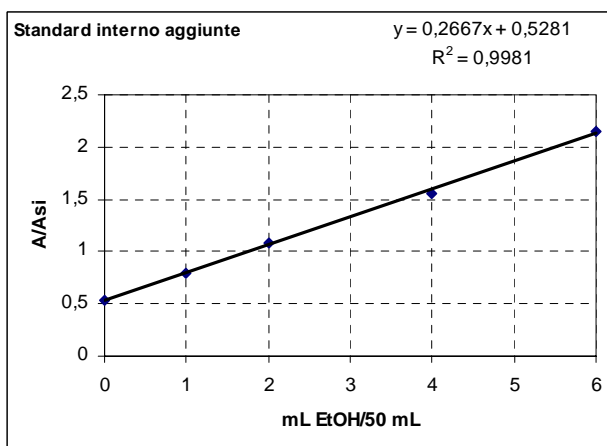
Messa a punto del metodo. Si è ottimizzata la separazione utilizzando una miscela sintetica a base acquosa contenete gli alcoli lineari C₁, C₂, C₃, C₄ e C₇.

Si è scelto come standard interno il n-propanolo (⁴) dopo averne verificato l'assenza nei campioni e l'ottimale separazione dall'etanolo (v. fig.).



Preparazione dei campioni. I brodi di fermentazione si centrifugano o si filtrano su celite per eliminare il materiale in sospensione. Si pongono 3 mL di n-propanolo in matraccio tarato e si portano a 50 mL con il campione, quindi si distilla raccogliendo 40 mL di distillato.

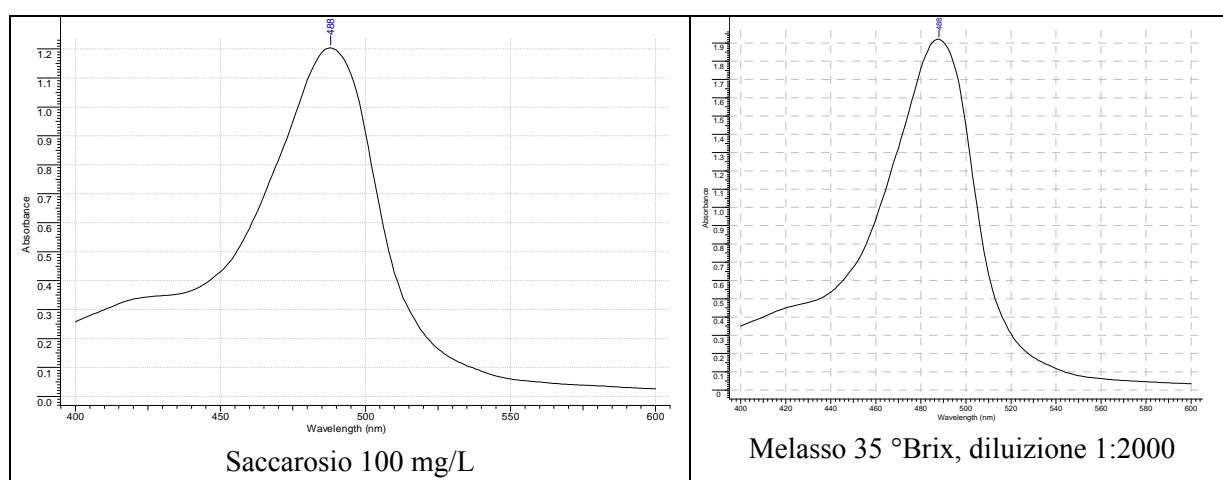
Preparazione della curva standard. A campioni del brodo di fermentazione preparati come sopra si aggiungono 0, 1, 2, 4 e 6 mL di etanolo assoluto. I distillati di tali campioni sono iniettati nel GC. Si è scelto il metodo delle aggiunte, basato su aggiunte scalari dell'analisa al campione, per le difficoltà incontrate nel preparare campioni con aggiunte



standard di etanolo a partire dal melasso iniziale. Utilizzando il melasso di partenza è risultato problematico distillare campioni ad elevato contenuto zuccherino. L'elaborazione dei dati al foglio elettronico ha dato l'equazione di regressione $y = 0,2667x + 0,5281$, $R^2 = 0,9981$, dove y rappresenta il rapporto tra le aree dei picchi dell'etanolo e dello SI e x rappresenta la concentrazione volumetrica dell'etanolo.

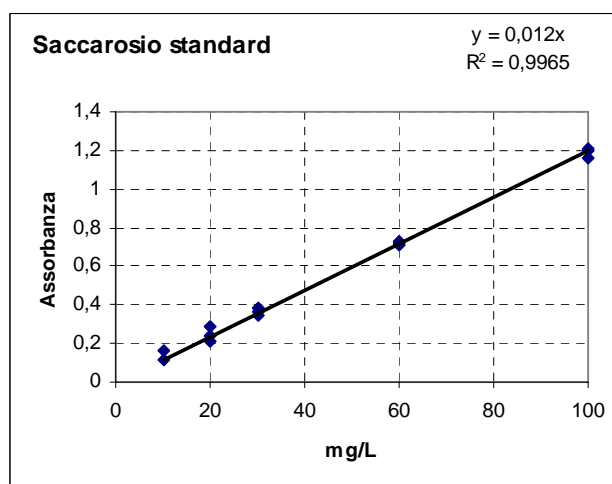
Zuccheri

Si è utilizzata la procedura di Dubois (⁵), praticabile nei nostri laboratori, adatta alla determinazione contemporanea di diversi zuccheri, sia esosi, sia pentosi, mono e oligosaccaridi con gruppi riducenti liberi o che diventino tali nelle condizioni di preparazione del campione. Si fanno reagire con fenolo e acido solforico concentrato e si ottiene una colorazione stabile giallo arancio, per cui i campioni assorbono nel visibile con massimi a lunghezze d'onda non molto differenti, circa a 490 nm per gli esosi e a 480 nm per i pentosi (v. fig.). Il metodo ovviamente dà risposte quantitative per i singoli zuccheri, è comunque utilizzato da diversi autori per la determinazione degli zuccheri nei melassi, utilizzando come standard il saccarosio (3) (8).



Preparazione del campione. Dal campione centrifugato e opportunamente diluito si prepara un triplicato da 1 ml a cui si aggiungono 1 ml di fenolo all'85% diluito 1:20 e 5 ml di acido solforico concentrato. Si lascia a riposo per 10 minuti, si agita e si porta a 30 °C per 20 minuti. Si determina l'assorbimento a 490 nm contro il bianco, preparato con la stessa procedura utilizzando 1 mL di acqua distillata.

Curva standard. Si preparano soluzioni scalari di saccarosio in acqua distillata a partire da una soluzione madre per diluizioni a cascata, a 10, 20, 30, 60 e 100 mg/L. Per ogni concentrazione si preparano i campioni in triplicato e si misura l'assorbanza. L'elaborazione dei dati al foglio elettronico ha fornito la retta di regressione forzata all'origine di equazione $y = 0,012x$, $R^2 = 0,9965$, dove y esprime l'assorbanza e x la concentrazione in mg/L a 490 nm.

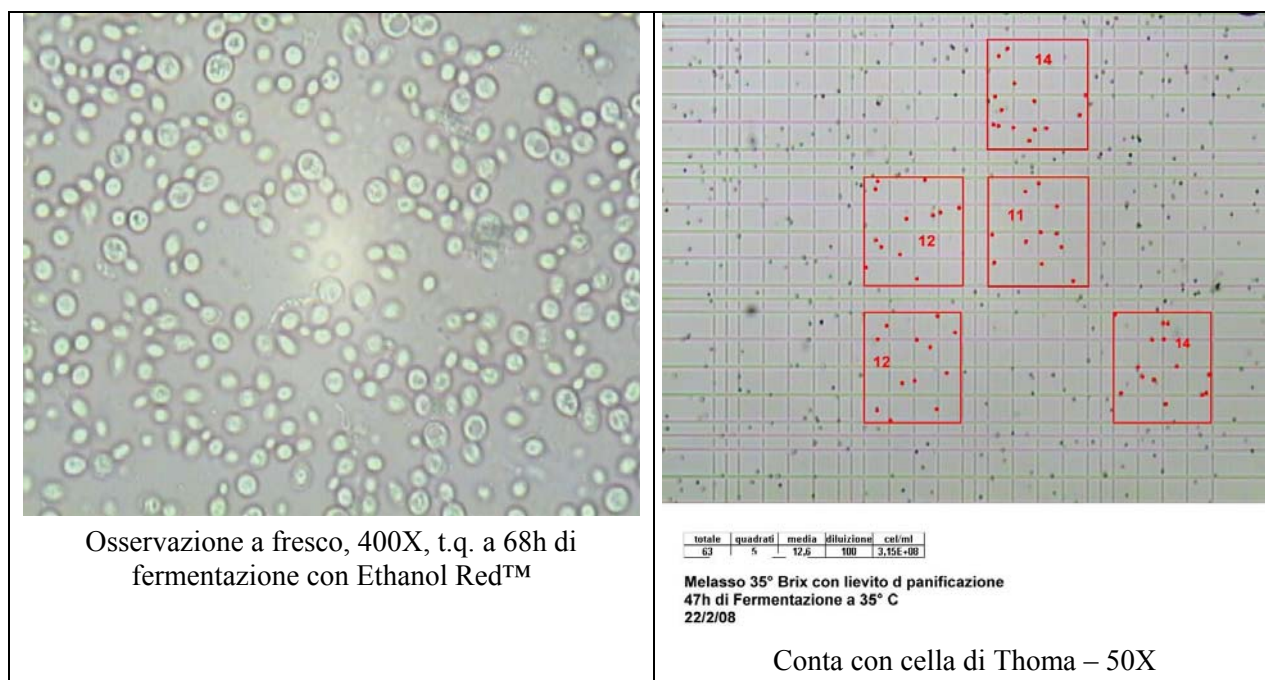


È stato utilizzato anche il Diabur-test, che permette di determinare per via enzimatica il glucosio nei liquidi biologici. È costituito da strisce indicatrici che permettono di avere una determinazione semiquantitativa della concentrazione del glucosio per confronto con una scala cromatica standard.

Controllo microbiologico

Su ogni campione si effettua l'osservazione a fresco al microscopio per una valutazione qualitativa dello stato della popolazione microbica e la conta con cella di Thoma. Per la conta non si è utilizzata la

colorazione con blu di metilene per differenziare le cellule vive dalle morte, quindi i dati si riferiscono al totale. Le immagini sono state registrate su file e la conta è stata effettuata anche utilizzando un programma di elaborazione grafica (v. fig.).



FERMENTAZIONE ALCOLICA:

Le prove sono state effettuate impostando la temperatura a 35° C e l'agitazione a 300 rpm.

Preparazione del brodo di fermentazione

Il melasso di partenza ha mediamente una densità di 1,38 kg/dm³, corrispondente a circa 75° Brix, e un pH di circa 9. È negativo al Diabur test, anche dopo l'acidificazione. Per la fermentazione lo si diluisce a 35° Brix (circa 1,16 kg/dm³) con acqua minerale, per evitare l'uso di acqua clorata, si acidifica con H₂SO₄ 2M a pH 4 – 4,5, quindi si sterilizza nel fermentatore a 121°C per 15 minuti. Prima della fermentazione lo si integra con (NH₄)₂SO₄ 5,2 g/L, KH₂PO₄ 1,5 g/L, MgSO₄·7H₂O 0,6 g/L (8).

Prova con lievito fresco

1,4 L di brodo a pH 4, addizionato di nutriliti, si porta nel fermentatore a 35 °C e si inocula con 50g di lievito fresco pressato, preventivamente stemperato in 200 mL di acqua sterile e tiepida. Si eseguono prelievi periodici di 60 mL, fatti a 0, 23, 47, 119, 143 e 168 ore di fermentazione, Una prima aliquota del prelievo è utilizzata per il controllo microbiologico, il restante è centrifugato per separare il materiale cellulare in sospensione per la determinazione del contenuto zuccherino e alcolico.

Prova con lievito secco Ethanol Red™

1,6 L di brodo a pH 4,5, addizionato di nutriliti, si porta nel fermentatore a 35 °C e si inocula con 0,9 g di lievito secco reidratato per 20 minuti in 10 mL di acqua sterile a 30°C (6). Si eseguono prelievi periodici, fatti a 0, 19, 43, 68, 89, 139 e 159 ore, che si trattano come sopra.

Risultati e conclusioni

Le due fermentazioni sono state protratte per circa 7 giorni, fino all'inizio del declino della concentrazione cellulare. I risultati dei controlli periodici sono riassunti nelle tabelle seguenti.

Fermentazione con lievito fresco						
Tempo di fermentazione (h)	pH	Temp, °C	dO ₂ , %	Cellule/mL (cella di Thoma)	zucchero, g/L	Etanolo, % v/v (GC)
0	4,0	35	23	-	415	-
23	4,0	35	2,7	3,07E+08	293	0,9
47	4,1	35	2,9	3,15+08	244	1,0
119	4,1	35	1,5	3,65+08	308	1,2
143	4,1	35	2,2	3,85+08	267	2,1
168	4,1	35	1,76	3,40+08	177	4,0

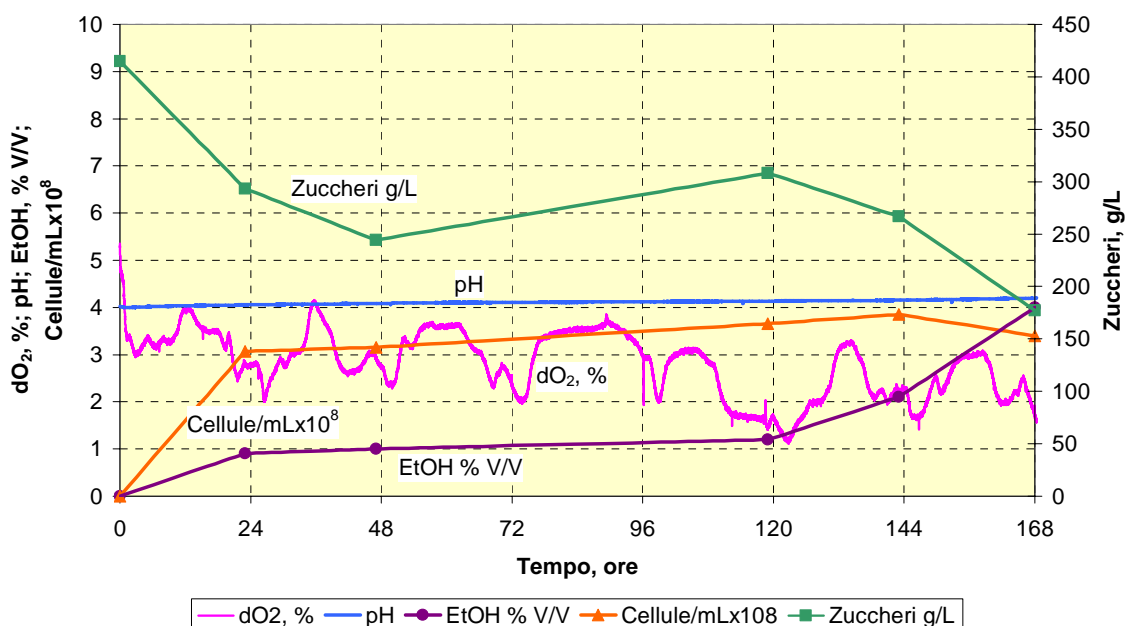
Fermentazione con lievito Ethanol Red™						
Tempo fermentazione, h	pH	Temp., °C	dO ₂ , %	Cellule/mL (cella di Thoma)	zucchero, g/L	Etanolo, % v/v (GC)
0	4,6	35	24	-	295	-
19	4,6	35	2,5	2,0E+06	251	0,7
43	4,6	35	2,2	3,5E+07	325	1,4
68	4,6	35	1,8	5,2E+07	263	2,4
89	4,6	35	2,3	4,4E+07	161	3,2
139	4,6	35	1,7	3,6E+07	130	4,2
159	4,6	35	2,0	4,4E+07	105	5,3

All'osservazione a fresco non si sono notati significativi fenomeni di contaminazione batterica. Si è sempre osservato il fenomeno della gemmazione, ovviamente più frequente nelle prime fasi delle fermentazioni.

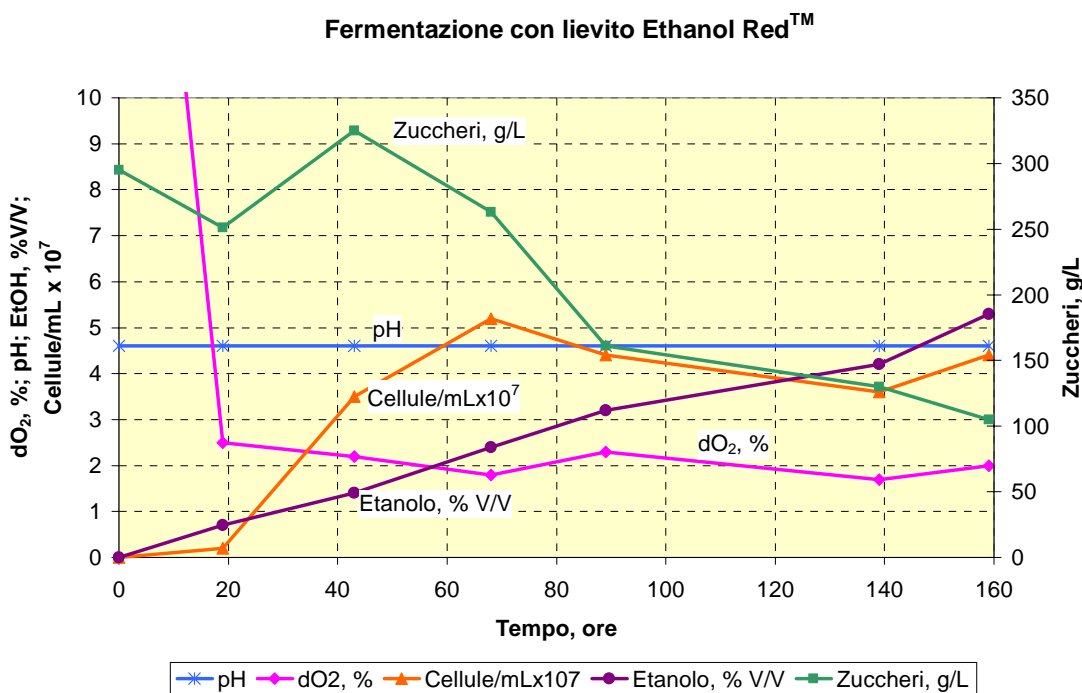
Il rendimento della fermentazione, si calcola tenendo conto che da una mole di glucosio, 180 g, se ne formano due di etanolo, $46,07 \times 2 = 92,1$ g, equivalenti a circa 118 mL, per una resa teorica di circa 66 mL per 100 g di glucosio. Se il riferimento, come nel nostro caso, è il saccarosio (342,3 g/mol), la resa teorica è di 69 mL per 100 g di saccarosio.

Fermentazione	Zucchero consumato	Resa	Rendimento sul teorico
Lievito fresco	238 g	17 mL/100 g	24%
Ethanol Red™	190 g	28 mL/100 g	40%

Fermentazione con lievito fresco

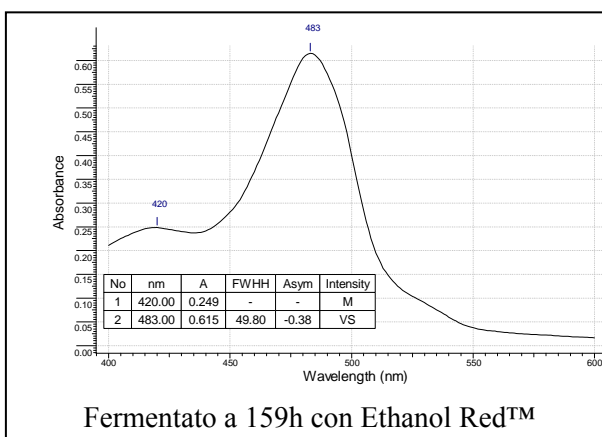


L'andamento delle due fermentazioni è riassunto nei grafici allegati. Per maggior chiarezza non si è riportata la temperatura poiché non ha subito variazioni significative rispetto al valore impostato. Per la fermentazione con lievito fresco l'andamento di pH e dO_2 corrisponde alle registrazioni in continuo.



In entrambi i casi è possibile notare una risalita nella concentrazione degli zuccheri dopo il consumo iniziale. Indubbiamente il melasso è un terreno complesso, si può ipotizzare una qualche attività enzimatica che rende disponibile più zuccheri; l'effetto è più marcato con il lievito secco. Non era negli scopi di questo progetto effettuare un'adeguata indagine sulla composizione del melasso, in ogni caso la negatività del Diabur test indica che la presenza del glucosio libero non è significativa, in accordo con i dati di letteratura (2, 11). Inoltre gli spettri per il dosaggio degli zuccheri del fermentato finale con Ethanol Red™ mostrano un massimo d'assorbimento spostato a 483 nm e un nuovo picco di media intensità a 420 nm (v. fig.). Tale cambiamento si è iniziato a manifestare, in modo meno pronunciato, fin dal prelievo a 68h, ma non è stato riscontrato nella fermentazione con lievito fresco. Si può ipotizzare che il lievito secco abbia inciso più selettivamente sulla composizione del brodo di fermentazione.

Il lievito Ethanol Red™, che dovrebbe essere altamente produttivo e tollerare l'alcol fino al 18% (7), non ha dato i risultati di produttività attesi, anche se la resa del 40% non è molto lontana dal 47% riportato da alcuni autori (9) e da altri dati simili (1, 10). La concentrazione zuccherina utilizzata si può considerare elevata, anche se compatibile con i dati di letteratura (8), del resto adeguata nell'ottica di verificare la possibilità di raggiungere tassi di alcol elevati. Si può comunque presupporre un eccessivo stress osmotico delle cellule oltre a una possibile azione tossica di sostanze presenti nel melasso. Tra i due lieviti ne ha risentito maggiormente Ethanol Red™, la cui concentrazione cellulare non arriva a 10^8 , come invece previsto (6), che presenta una più pronunciata fase di lag e che comincia a decadere molto prima del lievito fresco. In ogni caso la resa in alcol è decisamente superiore con Ethanol Red™, specie tenendo conto della minor concentrazione cellulare raggiunta. La temperatura scelta, di 35° C, forse è al limite superiore per il lievito fresco, cade invece nel tipico range di utilizzo di Ethanol Red™ (7), del resto



temperature inferiori, renderebbero più oneroso lo smaltimento del calore della fermentazione in un impianto industriale. Sicuramente con ulteriori prove sarà possibile migliorare il rendimento e ottimizzare le condizioni per l'impiego del melasso.

Bibliografia

1. Braisher M., Gill S., Treharne W., Wallace M., Winterburn J.: Design Proposal: Bio-ethanol production plant. Honour School of Engineering Science. May 2006.
2. Curtin, L.V.: Molasses - General Considerations, in: Molasses In Animal Nutrition. National Feed Ingredients Association, 1983.
3. Das NEVES, M. A.: Bioethanol Production from Wheat Milling By-products. Diss., Tsukuba University, 2006.
4. Dennis V. Canfield Moraine D. Smith Heather J. Adam Eric R. Houston: Selection of an Internal Standard for Postmortem Ethanol Analysis. DOT/FAA/AM-9815 Office of Aviation Medicine Washington, February 1998.
5. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem. 28: 350-356, 1956.
6. Fermentis: Ethanol Red™ Directions for use, nota tecnica.
7. Fermentis: Ethanol Red™ Dry alcohol yeast, nota tecnica.
8. Goksungur, Y., Zorlu, N.: Production Of Ethanol From Beet Molasses By Ca-Alginate Immobilized Yeast Cells In A Packed –Bed Bioreactor. Turk. J. Biol. 25: 265 – 275, 2001.
9. Harris, M.: Preparation of ethanol from molasses. http://journeytoforever.org/ethanol_molasses.html
10. Iconomou L, Psarianos C, Kanellaki M, Kalliafas A, Kana K, Koutinas AA.: The promotion of molasse alcoholic fermentation using Saccharomyces cerevisiae in the presence of gamma-alumina. Appl Biochem Biotechnol. 1991 Oct;31(1):83-96. Resa
11. R&H Hall: Molasses Composition. http://www.rhhall.ie/bulletins/molasses_4.htm
12. Panvini, A.: Bioetanolo – Produzione, utilizzo, valutazioni economiche e ambientali. Comitato Termotecnico Italiano – Bio-Nett, 2007. http://www.cti2000.it/Bionett/Bionett_ita_deliv.htm
13. PROMAR International: Ethanol production from us sugar: a bad idea on economic and practical grounds, February 2007. <http://www.sweetenerusers.org/Ethanol%20production%20from%20US%20sugar.pdf>
14. USDA: The Economic Feasibility of Ethanol Production from Sugar in the United States, July 2006.

6.3. RINGRAZIAMENTI A ...

Marina Giovannini, per la generosa disponibilità, la solida professionalità e la continua e fattiva assistenza nelle attività di laboratorio.

Lina Bruni, profonda conoscitrice del linguaggio di programmazione Pascal, ha generosamente messo a disposizione le sue competenze per risolvere con rapidità ed eleganza un annoso problema di trasferimento dati dell'impianto di fermentazione.

Pierre Basuyaux, Sales Manager Western Europe (Fermentis) divisione della S. I. Lesaffre, per l'illimitata disponibilità e la pazienza con cui ha chiarito tempestivamente tutti i nostri dubbi durante le prove di fermentazione.

Fermentis - Lesaffre Group, per il generoso dono di un campione di lievito secco Ethanol Red™.