BIOMASSA

Per **biomassa** intendiamo qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale, destinata a fini energetici o alla produzione di ammendante agricolo. La brevità del periodo di ripristino fa si che le biomasse rientrino tra le fonti energetiche rinnovabili, in quanto il tempo di sfruttamento della sostanza è paragonabile a quello di rigenerazione. Quando si bruciano le biomasse, estraendone l'energia immagazzinata, l'ossigeno presente nell'atmosfera si combina con il carbonio delle piante e producendo anidride carbonica, che viene, però, riassorbita dall'atmosfera durante la crescita delle biomasse, si avrà così un processo ciclico che fino a quando la quantità di biomassa bruciata sarà la stessa di quella riprodotta la quantità di CO_2 emessa nell'aria sarà nulla.
La **biomassa** utilizzabile per scopi energetici è costituita da tutti quei materiali organici che possono essere o utilizzati direttamente come combustibili o trasformati in combustibili solidi, liquidi o gassosi.
Tra le biomasse, si inseriscono, oltre alle specie coltivate espressamente per scopi energetici, anche tutti i prodotti delle coltivazioni agricole e della forestazione, i residui delle lavorazioni agricole, gli scarti dei prodotti agro-alimentari, i residui, non trattati chimicamente, dell'industria del legno e della carta, tutti i prodotti organici contenuti nei rifiuti urbani; si può quindi considerare **Biomassa** tutto il materiale di origine organica sia vegetale, sia animale.

I combustibili solidi, liquidi o gassosi derivati da questi materiali (direttamente o in seguito a processi di trasformazione) sono definiti **biocombustibili**, mentre qualsiasi forma di energia ottenuta con processi di conversione della biomassa è definita **bio-energia**.

Biogas

Con il termine **biogas** si intende una miscela di vari tipi di gas prodotto dalla naturale fermentazione batterica in anaerobiosi (assenza di ossigeno) da sostanze organiche rappresentate spesso da rifiuti o da reflui zootecnici. L'intero processo vede la decomposizione del materiale organico da parte di alcuni tipi di batteri, producendo anidride carbonica, idrogeno molecolare e metano (metanizzazione dei composti organici) e può considerarsi neutrale nel bilancio dell'anidride carbonica; è una fonte **alternativa**, **rinnovabile**, utilizzabile per la produzione di **energia elettrica** e **termica**.

Composizione media del biogas

- Metano (CH_4) 50-80%
- Anidride carbonica (CO_2) 35-45%
- Idrogeno solforato (H_2S) 0,02-0,2%
- Idrogeno, ammoniaca, ossigeno,

E' stato stimato che 1 m^3 di biogas può produrre la stessa energia di:

- 0,8 l Benzina
- 1,3 l alcol etilico
- 0,7 m^3 metano
- 1,4 kg carbone di legna
- 2,7 kg legna

Produzione di biogas

La fermentazione metanica (nota anche come digestione anaerobica) è un processo naturale complesso che consiste nella biodegradazione della sostanza organica in condizioni di assenza di ossigeno (anaerobiosi) in digestori di varia grandezza, con formazione di biogas.

Il processo di digestione anaerobica avviene in tre fasi successive a carico di diversi gruppi batterici che agiscono in serie:

- **Idrolisi**: i batteri idrolitici spezzano i composti organici complessi, cioè carboidrati, proteine e grassi, in sostanze più semplici.
- **Fermentazione:** le sostanze vengono trasformate, inizialmente in acidi organici mediante reazione di acidogenesi e successivamente, mediante reazione di acetogenesi in acetato, anidride carbonica e idrogeno.

- **Metanogenesi** : i batteri metanigeni trasformano i prodotti formatisi nella fase precedente in metano (CH_4) ed anidride carbonica (CO_2), principali costituenti del biogas.

Trattamento del biogas

Al fine sia di aumentare la percentuale di CH_4 a discapito di altri gas, in modo da accrescerne il suo potere calorifico, sia di ridurre la presenza di sostanze corrosive come l' H_2S, il biogas, prima del suo utilizzo deve essere sottoposto ad opportuni trattamenti.

Infatti il potere calorifico finale del gas dipende dalla concentrazione di metano nella miscela per cui maggiore è la percentuale di questo gas, maggiore è il potere calorifico, mentre la presenza di anidride carbonica, azoto e acqua, produrrebbe l'effetto contrario. La scelta dei trattamenti più opportuni dipende sia dalle caratteristiche di partenza del biogas sia dalle utilizzazioni previste.

Il biogas è una realtà già abbastanza diffusa nel settore delle discariche, però molte possibilità interessanti per l'applicazione di tale tecnologia riguardano il comparto zootecnico. Con il termine "deiezioni zootecniche" vengono definiti i prodotti di scarto (o reflui) di un allevamento, risultato della miscela di feci, urine, acqua, lettiera, peli, residui alimentari, ecc. Si parla invece di deiezioni tal quali o propriamente dette, quando ci si riferisce solamente al sottoprodotto fisiologico degli animali (feci e urine). Le deiezioni zootecniche presentano una composizione estremamente variabile non solo in funzione dell'origine (bovina, suina, avicola, ecc.), ma anche in funzione delle modalità di allevamento e di gestione. In particolare l'apporto di acqua e quindi, all'opposto, il contenuto in sostanza secca, gioca un ruolo determinante nella scelta della modalità di trattamento/smaltimento più idonea. Le deiezioni zootecniche migliori ai fini dello sfruttamento energetico sono quelle ricadenti nella definizione di liquame, ovvero quelle che hanno un contenuto di sostanza secca inferiore al 10 – 12%.

Il **potenziale energetico** dei liquami zootecnici è in diretto rapporto con il **contenuto in sostanza organica**.

Infatti è proprio la sostanza organica che attraverso il processo di fermentazione o di digestione anaerobica dà luogo alla formazione di biogas, combustibile ad alto potere calorifico. Oltre alla quantità di sostanza organica presente è altrettanto importante considerare la qualità del materiale in quanto tale aspetto può condizionare il rendimento in biogas e il contenuto in metano.

I fattori di particolare rilievo sono:

Composizione del materiale

Condiziona la velocità di degradazione (degradabilità), ovvero il passaggio da lignina a cellulosa, da questa a grassi, da cui le proteine ed infine i carboidrati. Un liquame bovino, a maggior contenuto di materiale cellulosico, presenta una velocità di degradazione superiore ad uno suino più ricco in grassi che, tra l'altro, sono la sostanza che consente di ottenere maggiori rendimenti di biogas.

Presenza di elementi essenziali

Il carbonio, l'azoto, il fosforo e lo zolfo sono elementi essenziali alla crescita dei batteri responsabili del processo di fermentazione. Il rapporto tra carbonio e azoto (C/N) non deve mai superare il valore di 35, con un attimo di 30.

Presenza di elementi tossici

Sono spesso micronutrienti quali sodio (Na^+), potassio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), ammonio (NH_4^+), zolfo (S^{2-}) che, se presenti in eccesso, possono indurre tossicità. Anche i metalli pesanti quali rame (Cu^{2+}), nichel (Ni^{2+}), cromo (Cr), zinco (Zn^{2+}), piombo (Pb^{2+}) possono risultare dannosi se presenti in concentrazioni superiori a 1 mg/l. Altre sostanze capaci di bloccare la digestione sono i detergenti ed i composti chimici di sintesi.

Vantaggi ambientali del biogas

La CO_2 prodotta dalla combustione del metano (principale componente del biogas) equivale a quella inglobata nel processo di produzione del biogas stesso: la CO_2 emessa dal biogas è la stessa CO_2 fissata dalle piante (o assunta dagli animali in maniera indiretta tramite le piante), al contrario di quanto avviene per la CO_2 emessa dalla combustione dei carburanti fossili che è stata sottratta ai serbatoi geologici dove è rimasta immagazzinata per milioni di anni.

Ulteriore vantaggio ecologico nell'utilizzo del biogas è quello di impedire la diffusione nella troposfera del metano emesso naturalmente durante la decomposizione di carcasse e vegetali: il metano è infatti uno dei gas serra più potenti ed è quindi auspicabile la sua degradazione in CO_2 e acqua per combustione. L'emissione di 1 kg di CH_4 in un orizzonte temporale di 100 anni equivale ad emettere 21 kg di CO_2.

Anche la possibilità di mitigare l'impatto derivante dalla pratica di spandere i reflui zootecnici sui terreni agricoli è di rilievo ambientale: la percolazione dei nitrati nelle falde acquifere sotterranee è uno dei problemi che gli agricoltori devono affrontare. In tal senso gli impianti di digestione anaerobica possono mitigare il problema, cambiando la disponibilità nel tempo dei nitrati, o addirittura eliminarlo, prevedendo l'integrazione nell'impianto di biogas delle strutture destinate alla denitrificazione.

Principali impieghi del biogas

I principali impieghi del biogas sono relativi alla produzione di energia termica e/o elettrica, è possibile produrre:

- Calore, sotto forma di acqua calda, di vapore o d'aria calda;
- Elettricità, generalmente in motori con turbine a vapore o con turbine a gas;
- Produzione combinata di calore e di elettricità in motori endotermici con rendimenti medi complessivi intorno all'80% (termico 50%, elettrico 30%). Questa risulta attualmente la soluzione più comunemente adottata;
- Produzione di carburante per autotrazione;
- Combustibile primario o secondario nei forni industriali;
- Produzione di gas naturale impiegato come combustibile nel trasporto pubblico.

BIOCARBURANTI

I biocarburanti sono prodotti derivati dalla biomassa che, oltre a prestarsi per produrre calore e/o energia elettrica, possono essere usati per autotrazione, sia miscelati con i carburanti da combustibili fossili che, in alcuni casi, utilizzati puri. Le due tipologie principali di biocombustibili sono:

Oli vegetali estratti da piante oleaginose (colza, girasole, soia e palma), usati sia allo stato greggio che trattati chimicamente (esteri metilici o etilici: "*biodiesel*");

Alcool etilico (bioetanolo, biometanolo), ottenuto da culture zuccherine (canna da zucchero, mais, sorgo zuccherino, frumento) o un suo derivato chimico, l'mtbe (ethyl-tetra-buthylether)

Tra i biocombustibili più utilizzati vi è il biometanolo e bioetanolo, ma il metanolo è tossico ed eventuali perdite potrebbero causare inquinamento mentre l'etanolo dà un azeotropo con l'acqua e la sua depurazione dall'acqua è dispendiosa energeticamente.

In sostituzione al disel si possono utilizzare oli vegetali, ma questi presentano elevata viscosità e numerose contro indicazioni per i motori, quindi vengono effettuate reazioni di trans esterificazione per evitare questi inconvenienti. Prodotto di questa reazione è un biocombustibile, il biodisel, che può essere utilizzato anche all'80% con il gasolio senza apportare sostanziali modifiche ai motori.

Biodiesel

Il biodiesel è un prodotto *rinnovabile*, in quanto ottenuto dalla coltivazione di piante oleaginose di ampia diffusione, è *biodegradabile,* cioè se disperso si dissolve nell'arco di pochi giorni e garantisce un rendimento energetico pari a quello dei carburanti e dei combustibili minerali ed un'ottima affidabilità nelle prestazioni dei veicoli. Rispetto al gasolio tradizionale non presenta rilevanti differenze sia per quanto riguarda il funzionamento, l'usura e le prestazioni delle auto così alimentate. Il biodiesel può essere utilizzato puro al 100 % modificando leggermente i motori, mentre i motori non è necessaria nessuna modifica, se viene utilizzato in miscela al 40% con gasolio tradizionale.

Il biodiesel presenta per l'ambiente i seguenti vantaggi:

• riduce le emissioni di CO e di idrocarburi incombusti emessi nell'atmosfera

• non contenendo zolfo, non produce SO_2 e consente maggiore efficienza alle marmitte catalitiche

• diminuisce la fumosità dei gas di scarico

• non contiene i idrocarburi aromatici (benzene, toluene o policiclici)

• non presenta pericoli, come l'autocombustione, durante la fase di trasporto e di stoccaggio

• la sua diffusione promuove lo sviluppo di produzioni agricole non destinate alla alimentazione che quindi non generano eccedenze

• le emissioni di CO_2 sono particolarmente basse

• le emissioni di particolato risultano essere circa il 30% di quelle del gasolio

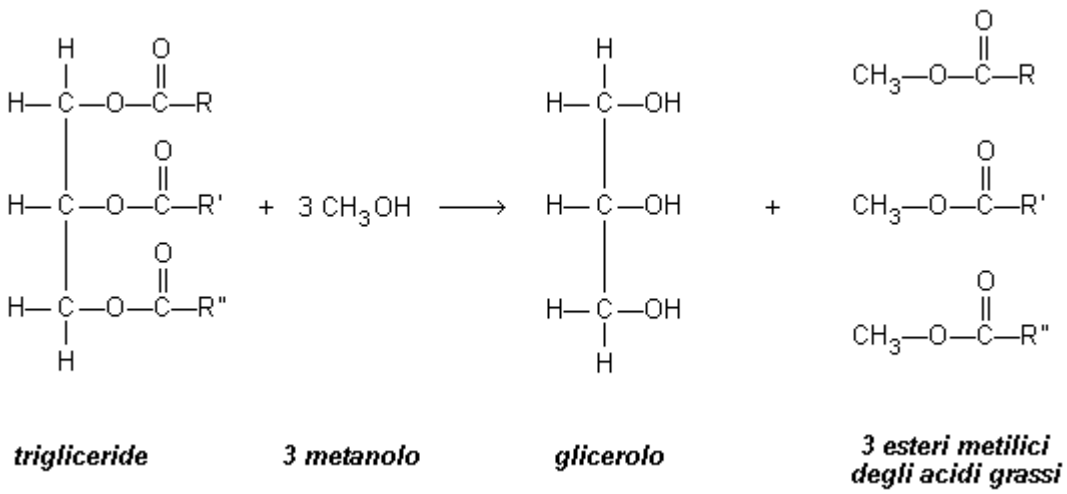
La reazione

Il biodisel è' un estere metilico che si ottiene dalla spremitura di semi oleoginosi di colza, soia, girasole, ecc. e da una reazione detta di transesterificazione con metanolo in catalisi alcalina (può essere utilizzato anche etanolo che dà un minor inquinamento ma anche minori rese) La reazione di trasesterificazione porta alla rottura della molecola del trigliceride in tre molecole più piccole di estere metilico quindi meno viscose. La miscela di esteri metilici non contiene zolfo e componenti aromatici e dà come sottoprodotto la glicerina che depurata può essere utilizzata a fini cosmetici o farmaceutici

Nella reazione di transesterificazione si possono usare metanolo o etanolo, in entrambe i casi si ha un catalizzatore basico NaOH o KOH che rende l'alcol più aggressivo e la reazione può essere condotta a pressione atmosferica e a temperature non troppo elevate (se ci sono troppi acidi grassi liberi con catalisi basica si può avere la formazione di saponi). E' una reazione di equilibrio per aumentare la resa si lavora in forte eccesso di alcol o allontanando la glicerina che si forma. Solitamente per semplici impianti la reazione dura un'ora sotto forte agitazione alla temperatura di 45-60°C, oppure a 32°C con quattro ore di agitazione; l'alcol in eccesso può essere recuperato per distillazione e quindi riutilizzato.

Bilancio di massa semplificato dell'intero processo

1000 kg di olio raffinato + 100 kg metanolo = 1000 kg biodiesel + 100 kg glicerolo



Caratteristiche del biodisel

- Acidità: parametro che esprime la quantità in mg di KOH necessari per neutralizzare gli acidi grassi liberi in un grammo d'olio. Alti valori possono essere dannosi per il motore perché possono corrodere le parti metalliche (deve essere minore di 0.5 mg di KOH/g)

- Non deve avere una bassa volatilità perché questo comporterebbe un'inadeguata vaporizzazione nella camera a scoppio e quindi si possono avere combustioni incomplete, processi di cracking e formazione di prodotti di condensazione e idrocarburi policiclici aromatici

- Numero di cetano: indica il comportamento del combustibile all'accensione e quindi influenza l'avviamento a freddo, la rumorosità del motore oltre alla qualità dell'accensione. Il numero di cetano è indice del tempo che intercorre tra iniezione e combustione. Più è alto questo valore e maggiore è la prontezza del combustibile all'accensione. Il valore di questo parametro per un estere metilico varia da 46 a 51 in funzione dell'olio di partenza. Il tipico valore del numero di cetano per un gasolio normale va da 40 a 55. Il numero di cetano per il biocombustibile dipende oltre che dalla specie oleaginosa di partenza anche dalle condizioni climatiche della zona dove cresce la coltura in quanto climi diversi comportano una diversa composizione chimica dei semi

- Numero di iodio: indica il grado di insaturazione, I doppi legami possono subire reazioni di addizione anche da parte dell'ossigeno, ciò può precludere la qualità del combustibile (grammi di iodio che reagiscono con 100 grammi di prodotto)

- Punto di infiammabilità è la temperatura minima alla quale i vapori di un composto si accendono in presenza di fiamma in condizioni di pressione atmosferica (se il valore è troppo basso si possono avere composti volatili nel biodisel come metanolo, più alto è il valore e più sicuro è lo stoccaggio)

Impianti industriali

Esistono differenti tecnologie di processo

A - processo a medio-alta temperatura: utilizzato per grandi impianti prevede:

1. Un pretrattamento di raffinazione dell'olio. Per migliorare le rese e aumentare l'efficienza del processo è necessario avere una materia prima con caratteristiche costanti

2. miscelazione dell'alcol con il catalizzatore in ambiente sicuro e controllato in quanto la reazione libera una notevole quantità di energia

3. miscelazione dell'olio con la miscela alcol/catalizzatore. Normalmente si lavora con il doppio del rapporto stechiometrico (quindi 1:6). Tale operazione può avvenire in continuo o in bach utilizzando 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 materiale plastico

4. purificazione del metilestere per eliminare le 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 in eccesso per mezzo di un procedimento di evaporazione sotto vuoto (stripping) e suo riciclo. Tale operazione si esegue sia sul prodotto che sulla fase acquosa contenente glicerolo

6. raffinazione della glicerina ottenuta in funzione dei differenti utilizzi

B - processo a temperatura ambiente: utilizzato per piccoli impianti (1000-3000 t/anno). Richiede poca energia ed è relativamente economico. Anch'esso utilizza catalisi basica può essere utilizzato per esterificare oli grezzi o oli esausti di frittura ma i reagenti devono essere dosati in funzione della composizione della materia prima. Prevede le seguenti fasi

1. analisi della materia prima per individuare le giuste quantità di reagenti

2. miscelazione dell'alcol con il catalizzatore in ambiente controllato

3. miscelazione dell'olio con la miscela alcol/catalizzatore. Normalmente si lavora con il doppio del rapporto stechiometrico (quindi 1:6) in un primo tank (bach1). Tale miscela viene fatta reagire e decantare e successivamente la fase idrofila viene allontanata dal fondo del tank. L'intero processo dura 8 ore a circa 20°C

4. Travaso della fase idrofobica contenente il metilestere in un altro tank (bach2) nel quale si ripete il processo di miscelazione con l'alcol e il catalizzatore al fine di raggiungere un buon livello qualitativo del prodotto finale

5. neutralizzazione del catalizzatore con acido fosforico con conseguente produzione di fosfato di potassio (utilizzato come fertilizzante)

6. recupero dell'alcol (vedi sopra)

C - processo continuo ad alta temperatura e pressione: normalmente il processo di esterificazione è discontinuo, ma per impianti con elevate capacità si può realizzare un processo in continuo caratterizzato da elevate pressioni e temperature di reazione dall'uso di catalizzatore acido e quindi dalla possibilità di utilizzare oli con acidità fino al 4%, altro vantaggio è la produzione di glicerina che non richiede successiva raffinazione

La sua produzione è del tutto ecologica, poiché non presuppone la generazione di residui, o scarti di lavorazione. La reazione di transesterificazione prevede la generazione di glicerina quale "sottoprodotto" nobile dall'elevato valore aggiunto, della quale sono noti oltre 800 diversi utilizzi.

L'utilizzo può essere diretto poiché non richiede alcun tipo d'intervento sulla produzione dei sistemi che lo utilizzano (motori e bruciatori) **nell'autotrazione** (motori diesel) e **nel riscaldamento** sia puro che miscelato con il normale gasolio in qualsiasi proporzione.

Il biodiesel in autotrazione

Il funzionamento, l'usura dei motori e le prestazioni sono del tutto assimilabili a quelle ottenute con gasolio tradizionale in termini di resa ed affidabilità.

• puro al 100 % od in miscela con gasolio in qualunque proporzione, in tutti i mezzi di trasporto dotati di motore diesel di recente concezione senza accorgimenti tecnici

• puro al 100 % in tutti i mezzi di trasporto dotati di motore diesel di produzione antecedente, con lievi modifiche da eseguire in officina (sostituzione di guarnizioni e condotti in gomma, eventuali semplici modifiche al circuito di iniezione)

• in miscela con gasolio fino al 30- 40% su tutti i mezzi di trasporto dotati di motore diesel, di qualunque età, senza la necessità di accorgimenti tecnici.

Aspetti ambientali

In confronto con il gasolio, il biodiesel determina numerosi effetti positivi per l'ambiente

• non contribuisce all'effetto serra poiché restituisce all'aria solo la quantità di anidride carbonica utilizzata da colza, soia e girasole durante la loro crescita

• riduce le emissioni di monossido di carbonio (- 35%) e di idrocarburi incombusti (- 20%) emessi nell'atmosfera

• non contenendo zolfo, il biodiesel non produce una sostanza altamente inquinante come il biossido di zolfo e consente maggiore efficienza alle marmitte catalitiche

• diminuisce, rispetto al gasolio, la fumosità dei gas di scarico emessi dai motori diesel e dagli impianti di riscaldamento (- 70%)

• non contiene sostanze pericolosissime per la salute quali gli idrocarburi aromatici (benzene, toluene ed omologhi) o policiclici aromatici

• giova al motore grazie ad un superiore potere detergente che previene le incrostazioni

• non presenta pericoli, come l'autocombustione, durante la fase di trasporto e di stoccaggio

• la sua diffusione determina l'attivazione di un circuito virtuoso che promuove lo sviluppo di produzioni agricole non destinate alla alimentazione (non food), quindi non generatrici di eccedenze

• il bilancio energetico è di soli 0,31 unità di energia fossile per produrre 1 unità di biodiesel

• le emissioni di CO_2 sono particolarmente basse (una riduzione del 78% rispetto al gasolio fossile), suggerendone un utilizzo urbano

• le emissioni di particolato risultano essere complessivamente il 32% di quelle del gasolio (il particolato sotto ai 10 µ- altamente nocivo- inferiore del 68%)

• il monossido di carbonio CO è il 35% rispetto al gasolio

• gli ossidi di zolfo non superano mai l'8% rispetto al gasolio

Il bilancio energetico

Approssimativamente è possibile stabilire che l'estrazione e la coltivazione dell'olio di semi richiedono circa il 41% dell'energia dell'intero processo, la raffinazione ne richiede il 23%, mentre la transesterificazione ne richiede il 5% ed il restante 31% rappresenta il contenuto energetico del metanolo.

Bilancio energetico per la produzione di biodiesel [gj/ha] (sharmer & gosse , 1996)

Energia per produrlo 26- 35

Energia ricavata dal biodiesel 42- 50

Energia ricavata dai sottoprodotti 31- 37

Le variabilità dei valori dipende dalla raffinatezza del processo produttivo adottato (trattandosi di una fonte rinnovabile il bilancio risulta essere sempre più che positivo). Importantissimo inoltre il contributo dei "sottoprodotti" che già da soli renderebbero il processo vantaggioso. Nel caso di impiego di oli usati, i vantaggi sono ulteriormente amplificati.

Considerazioni economiche

Ipotizzando di investire a colza 300.000 ha, si produrrebbero, con una resa media di 3 t/ha, 900.000 t/anno di semi oleosi, trasformabili in 350.000 t di olio e 531.000 t di panello proteico. Conseguentemente, sono producibili 336.300 t di

biodiesel (oltre a 40.356 t di glicerina), che sostituirebbero una quantità praticamente equivalente di gasolio. In questa ipotesi, verrebbero creati quasi 5.000 posti di lavoro (1 ogni 70 t/anno di produzione). I minori introiti per il fisco derivati dalla necessaria defiscalizzazione del combustibile (che altrimenti non risulterebbe competitivo con il gasolio) risulterebbero compensati per circa il 70% dalla tassazione dell'aumento del fatturato globale indotto dalla produzione del biodiesel. La rimanente parte (circa 36 mln €) potrebbe essere considerata a carico dei vantaggi ambientali acquisiti (corrispondenti a circa 0,09 € per litro di biodiesel).

Conclusioni sul biodiesel

Da tutti gli studi ed i dati emerge quanto sia vantaggioso e auspicabile l'utilizzo di fonti energetiche pulite e rinnovabili come il biodiesel

Il biodiesel oltre ad essere pulito ed economicamente conveniente, rappresenta una valida via per la differenziazione delle fonti energetiche, essendo in proposito l'italia il fanalino di coda della ue in ultimo, ma non per importanza, è bene porre l'attenzione sul valore dei "sottoprodotti" dell'intero processo di produzione che, anzichè imbarazzanti e scomodi scarti di lavorazione, costituiscono coprodotti nobili dall'alto valore aggiunto, sia in termini energetici che economici

Bioetanolo

La fermentazione alcoolica è un processo di trasformazione dei glucidi contenuti nelle produzioni vegetali in bioetanolo (alcool etilico), prodotto utilizzabile anche nei motori a combustione interna. Oggi, tra i prodotti, quello che mostra il miglior compromesso tra prezzo, disponibilità e prestazioni è proprio il bioetanolo. In Brasile fin dagli anni 30 si usa etanolo ricavato dalla canna da zucchero che viene utilizzato in normali motori a combustione interna opportunamente tarati; negli USA si utilizza una carburante chiamato "E 85" formato da alcool etilico ricavato dal mais e dal 15% di benzina. I residui di lavorazione e produzione sono sostanze azotate e minerali quindi fertilizzanti che immessi nei terreni di coltura completano e chiudono il ciclo energetico. L'uso di combustibili derivati dai vegetali migliora il bilancio di emissione di anidride carbonica in quanto,questi ultimi, quando bruciano rilasciano la CO_2 che avevano precedente assorbito durante la fotosintesi clorofilliana

Le materie prime per la produzione di etanolo possono essere:

- residui di coltivazioni agricole e di coltivazioni forestali;
- eccedenze agricole ;
- residui di lavorazione delle industrie agrarie e agro - alimentari;
- rifiuti urbani;
- coltivazioni specifiche

Per quanto riguarda le coltivazioni specifiche, le più sperimentate e diffuse sono la canna da zucchero , il grano, il mais

Biometanolo

L'alcool metilico o metanolo, di formula CH_3OH, venne scoperto nel 1661 da Boyle nei prodotti di distillazione del legno.

In natura si trova sotto forma di estere: salicilato nell'essenza di fiori di arancio; oppure come etere con numerosi fenoli (eugenolo, vanillina, ecc.). L'alcool metilico era ottenuto industrialmente per distillazione secca del legno. Il distillato, detto acido pirolegnoso, contiene il 3-5% di alcool metilico la cui separazione è molto laboriosa. Attualmente tutto l'alcool metilico si ottiene per idrogenazione dell'ossido di carbonio secondo la reazione $CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$. Bisogna operare a 350-400 °c e a circa 200 atm. In presenza di ossido di cromo e ossido di zinco. Il prodotto così ottenuto è puro e le rese sono pressoché quantitative. Il metanolo bolle a 67°c, è miscibile in acqua e in numerosi solventi. Industrialmente viene impiegato come solvente per la produzione di eteri metilici degli acidi organici e inorganici.

Fino agli anni 70 tutto il metanolo veniva prodotto da sintesi, dopo la crisi energetica vi è stata una notevole ripresa d'interesse per la produzione di metanolo a partire dalla biomassa. La gassificazione delle biomasse, specialmente legnose, è un metodo per produrre metanolo a partire da materia vegetale.

Nella gassificazione si introduce nel combustibile una quantità sottostechiomtrica di ossidante (aria, vapore e ossigeno), in questo caso brucia unicamente una parte della legna. Il calore prodotto serve a scomporre termicamente la rimanente massa di legno. Il risultato del processo è un gas di sintesi composto da idrogeno, monossido di carbonio, vapor acqueo, metano, carbonio e azoto. Poiché la gassificazione non è mai totale si formano anche composti indesiderati come catrame e fenoli

Reazioni della gassificazione

$$\text{Biomassa} + O_2 \rightarrow CO + H_2 + \text{calore} \qquad \text{ossidazione parziale}$$

$$\text{Calore} + \text{biomassa} + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \text{pirolisi}$$

$$\text{Calore} + CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Il prodotto risultante è immesso in un convertitore dove in presenza di catalizzatori avviene la reazione esotermica principale

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + \text{calore} \qquad \text{ricombinazione catalitica}$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \text{ricombinazione catalitica}$$

TECNOLOGIE D'IMPIEGO

L'utilizzo delle biomasse presenta una grande variabilità in funzione dei tipi dei materiali disponibili e, nel tempo, sono state sviluppate molte tecnologie di conversione energetica, delle quali alcune possono considerarsi giunte ad un livello di sviluppo tale da consentirne l'utilizzazione su scala industriale, altre, invece, più recenti e molto complesse, necessitano di ulteriore sperimentazione al fine di aumentare i rendimenti e ridurre i costi di conversione energetica.
I processi utilizzati attualmente sono riconducibili a due categorie: **processi termochimici** e **processi biochimici**, all'interno dei quali si suddividono le tecnologie attualmente disponibili, tra le quali – ad eccezione della combustione diretta – tutte le altre rappresentano pretrattamenti, mirati ad aumentare la resa termica, a sfruttare sino in fondo il materiale disponibile, a migliorarne la praticità di trasporto ed impiego e le caratteristiche di stoccaggio oppure a ridurre residui dopo l'utilizzazione:

processi termochimici

I processi di conversione termochimica sono basati sull'azione del calore che permette le reazioni chimiche necessarie a trasformare la materia in energia e sono utilizzabili per i prodotti ed i residui cellulosici e legnosi in cui il rapporto C/N abbia valori superiori a 30 ed il contenuto di umidità non superi il 30% (tali valori sono indicativi di riferimento). Ad esempio, 1 kg di legna secca (15% umidità residua) fornisce 4,3 kWh di energia e, quindi, 3 kg di legno equivalgono ad 1 kg di gasolio mentre 2,3 kg di legno corrispondono a 1 m^3 di metano.

Le biomasse più adatte a subire processi di conversione termochimica tal quale sono:

- la legna e tutti i suoi derivati (segatura, trucioli, etc.),
- sottoprodotti colturali di tipo ligno-cellulosico (paglia di cereali, residui di potatura della vite e dei fruttiferi, etc.)
- scarti di lavorazione (gusci, noccioli, etc.).

1. combustione diretta

è il più semplice dei processi termochimici e consiste nell'ossidazione completa del combustibile a H_2O e CO_2; è attuata, in generale, in apparecchiature (caldaie) in cui avviene anche lo scambio di calore tra i gas di combustione ed i fluidi di processo (acqua, olio etc.). La combustione di prodotti e residui agricoli si attua con buoni rendimenti, se si utilizzano come combustibili sostanze ricche di glucidi strutturati (cellulosa e lignina) e con contenuti di acqua inferiori al 30%. I prodotti utilizzabili a tale scopo sono i seguenti:

- legname in tutte le sue forme (cippato e pellet); – paglie di cereali; – residui di raccolta di legumi secchi; – residui di piante oleaginose (ricino, catramo, etc.); – residui di piante da fibra tessile (cotone, canapa, etc.); – residui legnosi di potatura di piante da frutto e di piante forestali; – residui dell'industria agro-alimentare.

2. Carbonizzazione

è un processo di pretrattamento del materiale vegetale che consiste nell'alterazione termochimica della biomasse mirato a conferirle migliori caratteristiche attraverso la trasformazione delle molecole strutturate dei prodotti legnosi e cellulosici in carbone (carbone di legna o carbone vegetale), mediante somministrazione di calore in presenza di poco ossigeno e la conseguente eliminazione dell'acqua e delle sostanze volatili non combustibili dalla materia vegetale.

3. pirolisi

è un processo di degradazione termochimica di materiali organici, attraverso l'azione del calore, a temperature elevate (tra 400 e 800°C), in completa assenza degli agenti ossidanti (aria o ossigeno) o con una ridottissima quantità di ossigeno (in questo caso il processo può essere descritto come una parziale gassificazione). Dalla pirolisi si ottengono prodotti gassosi, liquidi e solidi, in proporzioni che dipendono dai metodi utilizzati (pirolisi veloce, lenta, o convenzionale) e dai parametri di reazione. La produzione di energia basata su questa tecnica presenta ancora alcuni problemi connessi alla qualità dei prodotti così ottenuti, che non ha ancora raggiunto un livello sufficientemente adeguato rispetto alle applicazioni (con turbine a gas o con motori diesel). Attualmente, le prospettive migliori sono per impianti di grandi dimensioni che utilizzano olio da pirolisi, e per impianti di piccola taglia che usano i prodotti pirolitici con motori a ciclo diesel.

4. gassificazione

il processo consiste nella trasformazione in combustibile gassoso di un combustibile solido o liquido, nel caso specifico della biomassa, attraverso una decomposizione termica (ossidazione parziale) ad alta temperatura (900÷1.000°C). Il gas prodotto è una miscela di H_2, CO, CH_4, CO_2, H_2O (vapore acqueo) e N_2, accompagnati da ceneri in sospensione e tracce di idrocarburi (C_2H_6). La proporzione tra i vari componenti del gas varia notevolmente in funzione dei diversi tipi di gassificatore, dei combustibili e del loro contenuto di umidità.
Questo gas (detto gas di gasogeno) è di potere calorifico inferiore medio-basso, La tecnologia presenta ancora alcuni problemi, principalmente per il non elevato potere calorifico dei gas ottenuti e per le impurità il loro presenti (polveri, catrami e metalli pesanti). Inoltre, l'utilizzo del gas di gasogeno quale vettore energetico è limitato per i problemi connessi ai costi dello stoccaggio e del trasporto, causa il basso contenuto energetico per unità di volume rispetto ad altri gas. Per rendere economicamente più valido questo processo si trasforma il gas in alcool metilico (CH_3OH), che può essere impiegato per l'azionamento di motori. Il metanolo, caratterizzato da un potere calorifico inferiore dell'ordine di 21.000 kJ/kg, può essere successivamente raffinato per ottenere benzina sintetica, con potere calorifico analogo a quello delle benzine tradizionali.

5. Steam Explosion (SE)

è un trattamento innovativo, a basso impatto ambientale, mediante il quale si può ottenere una vasta gamma di prodotti,

utilizzando come materia prima le biomasse vegetali. Rispetto agli altri processi di pretrattamento, lo SE presenta il vantaggio fondamentale di separare in tre differenti correnti le frazioni costituenti i comuni substrati vegetali (emicellulosa, cellulosa, lignina) rendendo possibile l'utilizzazione totale delle biomasse.

Il processo consiste nell'uso di vapore saturo ad alta pressione per riscaldare rapidamente legno, o qualsiasi altro materiale lignocellulosico, in un reattore che può essere ad alimentazione continua o discontinua.

Si citano anche la **Co-Combustione** e la **Co-Gassificazione** volti a utilizzare nello stesso impianto le biomasse insieme a combustibili tradizionali come il carbone o i derivati dal petrolio.

processi biochimici

I processi di conversione biochimica sono dovuti al contributo di enzimi, funghi e micro-organismi, che si formano nella biomassa sotto particolari condizioni e vengono impiegati per quelle biomasse in cui il rapporto C/N sia inferiore a 30 e l'umidità alla raccolta superiore al 30%.

Risultano idonei alla conversione biochimica:

- colture acquatiche
- alcuni sottoprodotti colturali (foglie e steli di barbabietola, ortive, patata, ecc.)
- reflui zootecnici
- scarti di lavorazione (borlande, acqua di vegetazione, etc.)
- biomassa eterogenea immagazzinata nelle discariche controllate

6. la digestione anaerobica

è il processo di fermentazione (conversione biochimica) della materia organica ad opera di micro-organismi in assenza di ossigeno; consiste nella demolizione delle sostanze organiche complesse contenute nei vegetali e nei sottoprodotti di origine animale (lipidi, protidi, glucidi), che dà origine ad un gas (biogas) costituito per il 50-70% da metano e per la restante parte soprattutto da CO_2, con un potere calorifico medio dell'ordine di 23.000 kJ/Nm³. Questo processo di fermentazione della sostanza organica ne conserva integri i principali elementi nutritivi presenti (azoto, fosforo, potassio), agevolando la mineralizzazione dell'azoto organico, in modo che l'effluente ne risulti un ottimo fertilizzante.
Il biogas prodotto viene raccolto, essiccato, compresso ed immagazzinato per utilizzarlo come combustibile per caldaie a gas nella produzione del calore o per motori a combustione interna (si utilizzano motori di tipo navale a basso numero di giri) per produrre energia elettrica.
Gli impianti a digestione anaerobica possono essere alimentati anche con residui ad alto contenuto di umidità, quali le deiezioni animali, i reflui civili, i rifiuti alimentari e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani e questo potrebbe rappresentare un'interessante opportunità negli impianti di raccolta dei rifiuti urbani. Però, la raccolta del biogas

sviluppato nelle discariche, anche se attrezzate allo scopo, non supera il 40% circa del gas generato e quasi il 60% è disperso in atmosfera, esito non auspicabile perché la gran quantità di metano presente nel biogas ha conseguenze negative sull'effetto serra. Pertanto questo processo andrebbe svolto essenzialmente in appositi impianti chiusi (digestori), dove quasi tutto il gas prodotto viene raccolto ed usato come combustibile.

7. digestione aerobica

consiste nella metabolizzazione ad opera di batteri delle sostanze organiche, in ambiente condizionato dalla presenza di ossigeno. Questi micro-organismi convertono sostanze complesse in altre più semplici, liberando CO_2 e H_2O e producendo un elevato riscaldamento del substrato, proporzionale alla loro attività metabolica. Il calore prodotto può essere così trasferito all'esterno, mediante scambiatori a fluido. In Europa viene utilizzato il processo di digestione aerobica termofila autoriscaldata (Autoheated Termophilic Aerobic Digestion) per il trattamento delle acque di scarico. Più recentemente tale tecnologia si è diffusa anche in Canada e Stati Uniti.

8. La fermentazione alcolica

è un processo che opera la trasformazione dei glucidi contenuti nelle produzioni vegetali in etanolo. L'etanolo risulta un prodotto utilizzabile anche nei motori come combustibile. Se, però, l'iniziale ampia disponibilità ed il basso costo degli idrocarburi avevano impedito di affermare in modo molto rapido l'uso di essi come combustibili, dopo lo shock petrolifero del 1973 sono stati studiati numerosi altri prodotti per sostituire il carburante delle automobili (benzina e gasolio); oggi, tra questi prodotti alternativi, quello che mostra il miglior compromesso tra prezzo, disponibilità e prestazioni è proprio l'etanolo, o più probabilmente il suo derivato ETBE (EtilTerButilEtere), ottenuto combinando un idrocarburo petrolifero (l'isobutene) e l'etanolo.

9. Estrazione oli vegetali e produzione di biodiesel

alcune essenze vegetali presentano la caratteristica di avere semi ricchi di oli che possono essere estratti ed utilizzati come combustibili per alimentare gruppi elettrogeni attraverso la combustione diretta.
Queste piante dette oleaginose (soia, colza, girasole, mais, ecc.) producono quantità di olio in misura del 35-45% del peso con un notevole potere calorico (fino a 10.000 kcal/kg) sono adatti, per semplicità di trasformazione ed utilizzazione, alla produzione di energia elettrica ed energia termica con impianti di combustione a tecnologia molto semplice.
Inoltre, offrono interessanti opportunità per la riutilizzazione dei sottoprodotti del processo dell'estrazione dell'olio dai semi; infatti i residui ricchi di materie proteiche sono impiegati per gli alimenti della zootecnia o nell'industria farmaceutica (ad esempio la glicerina) ed infine per la produzione di pellet.
Gli oli vegetali combustibili sono utilizzati nello stato in cui vengono estratti, a condizione che presentino le caratteristiche idonee in termini di contenuti minimi di acqua ed impurezze, o meglio dopo esterificazione (processo che avviene tramite aggiunta di metanolo per la eliminazione della glicerina), in modo da assicurare la compatibilità con i motori endotermici.

.