

BIOMASSA COME RISORSA RINNOVABILE DI PRODOTTI ED AUSILIARI CHIMICI INDUSTRIALI

Sul tema delle potenzialità delle biomasse di sostituire le risorse fossili di C organico, Italic 4 ha evidenziato che sono in corso di sviluppo tecnologie di trattamento delle biomasse per il recupero di composti chimici naturali e per la loro valorizzazione sul mercato chimico che potrebbero apportare un valore aggiunto alle biomasse sia coltivate che di scarto. L'utilizzo di biomasse per scopi energetici dovrà ancora attendere ulteriori aumenti del prezzo delle risorse fossili per poter essere economicamente competitivo.

Nel contesto del corrente dibattito sull'uso di risorse rinnovabili e non rinnovabili come fonti di energia e prodotti chimici Italic 4 ha trattato di materiali lignocellulosici naturali, appositamente coltivati e di scarto, da utilizzare a scopo energetico o per la produzione di intermedi, ausiliari chimici e materiali al posto degli stessi prodotti ottenuti per sintesi chimica da fonti non rinnovabili. Tale aspettativa nasce da una serie di considerazioni.

L'intera superficie verde terrestre, circa 10^{10} ettari pari a 76% di quella delle terre emerse ed al 22% della superficie terrestre totale, produce una quantità di carboidrati che per combustione possono sviluppare energia termica pari a quella sviluppata da 37×10^9 t/anno di petrolio [1], più di dieci volte il consumo annuo

attuale di petrolio [2, 3]. Ciò prospetta l'opportunità di produrre energia da biomassa attraverso lo sfruttamento di piantagioni di energia. Queste presentano il vantaggio di essere rinnovabili, ossia di avere un ciclo di rigenerazione annuale, infinitamente più breve di quello delle risorse fossili di C organico. La proposta di tali piantagioni comporterebbe tuttavia la destinazione a scopi energetici di vaste superfici di suolo attualmente occupate da boschi e foreste, se non addirittura, come nel caso dell'Italia, di tutta la superficie di terreno utilizzata per scopi alimentari [1]. Ciò è riconducibile al maggior contenuto di entropia delle risorse vegetali rispetto ai combustibili fossili. Questa situazione ha posto il petrolio nella posizione di risorsa privilegiata per uso energetico e per l'ottenimento di prodotti e materiali organici di largo consu-

mo, rispetto al legno usato in epoca precedente. Il grande sviluppo economico e sociale nell'era del petrolio, e la conseguente urbanizzazione della popolazione, hanno tuttavia prodotto una gran quantità di biomasse di scarto, le quali da un lato preoccupano per l'impatto ambientale, ma per altro verso costituiscono una risorsa di C organico concentrato. Perciò l'era del petrolio ha comportato la produzione inaspettata di un risorsa rinnovabile a basso contenuto di entropia, potenzialmente fruibile in modo concorrenziale con il petrolio, senza le remore sopra evidenziate per le piantagioni di energia.

La Tab. 1 mostra che la biomassa di scarto annualmente prodotta nel mondo potrebbe virtualmente coprire il fabbisogno energetico oggi soddisfatto dall'uso di petrolio. In questo panorama non va dimenticato che allo stato attuale grandi foreste vengono già sfruttate per la produzione di pasta e segati di legno e che tale industria produce insieme alla pasta desiderata una quasi pari quantità di reflui stimata in 10^8 tonnellate di solidi/anno, contenente una moltitudine di composti organici (principalmente lignina solubilizzata, emicellulose ed oligosaccaridi) e perciò una notevole quantità di energia chimica potenziale da utilizzare.

Ciò premesso, nel termine biomassa vanno inclusi piante e vegetazione terrestre ed acquatica, coltivazioni agricole, residui forestali, di sminuzzamento o lavorazione meccanica del legno, e delle coltivazioni agricole, scarti e deiezioni animali, reflui dell'industria della pasta di cellulosa, alimentare, e della lavorazione della

carne, fanghi di depurazione di fogne urbane e rifiuti solidi urbani. Dal punto di vista strettamente pratico, e cioè dell'efficienza di trasformazione dell'energia potenziale di tali biomasse in lavoro utile, i rifiuti solidi urbani sono in partenza i più favoriti per via della loro maggior concentrazione in spazi ben delimitati e del loro più elevato contenuto di carbonio organico [10, 11].

Il Convegno Italic 4 sulle suddette tematiche è stato articolato in 5 sessioni che hanno coperto tre principali prodotti di trasformazione delle biomasse, e cioè i combustibili, i materiali ed i prodotti per la chimica fine. Il presente articolo verte solo sulle presentazioni del Convegno che riguardano i prodotti per la chimica fine.

La conferenza di apertura del Convegno [12] ha riferito che la biomassa terrestre disponibile potrebbe fornire una quantità annua di energia pari a $1,5-2,5 \times 10^{15}$ kcal, sufficiente per le esigenze termiche della fabbricazione di 150 milioni di tonnellate di prodotti organici. Ciò ha fatto sorgere l'idea della bioraffineria, uno stabilimento che trasforma biomassa in prodotti da usare a scopo energetico o chimico. Per far ciò, una strategia tecnologica è la demolizione della sostanza organica della biomassa in composti organici più semplici, se non addirittura in CO ed H₂, mediante tecniche microbiologiche [13, 14] o termochimiche [15], per poi procedere alla ricombinazione di tali prodotti per l'ottenimento di altre molecole e materiali desiderati. Una seconda alternativa è l'estrazione di prodotti naturali contenuti nella biomassa che possano servire come intermedi di base o solventi. Al momento l'attrattiva economica

Tab. 1 - Stime approssimative in t/anno (T/A) di biomassa di scarto prodotta e consumo di petrolio

	Mondo		Europa
	Miliardi T/A	Milioni T/A	Milioni T/A
Biomassa di scarto (BS) prodotta	5-10 ^a		2500 [4]
Petrolio Equivalente a BS	0,75-4,5 ^b		
Consumo di petrolio	3,3 [2, 3]		
Consumo di petrolio per usi energetici	3,1 [2, 3]		
Consumo di petrolio per produzione chimica		200-250 [3, 5]	
Consumo di petrolio per produzione tensioattivi di sintesi		1,5-2 [3, 6] ^c	
Consumo totale di tensioattivi		18 [7] ^c	
Rifiuti solidi urbani a discarica	1,1 [8]		146 [9]
Rifiuti solidi urbani combusti		143 [8]	38,5 [9]

^a Stima basata sull'analisi di dati di letteratura citata nella bibliografia che include rifiuti urbani, reflui agroalimentari industriali, residui di lavorazione agricola e zootecnici, residui forestali, scarti di macellazione; dati pubblicati per Europa, Stati Uniti e Giappone, ed estrapolati tenendo conto della popolazione totale nel mondo

^b Assumendo un valore calorico di 1.500-4.500 kcal/kg per BS

^c Questi dati non derivano da un'indagine merceologica esaustiva. Tra i riferimenti bibliografici citati esistono forti discordanze sulla dimensione del mercato mondiale dei tensioattivi. Questo fatto presumibilmente deriva dal tipo di composti e dalla forma di commercializzazione (prodotto solido puro, formulato o soluzione), non esplicitamente dichiarati, ai quali i diversi autori si riferiscono



delle bioraffinerie resta da dimostrare, ed in larga misura dipende dal prezzo di mercato delle risorse fossili [15]. Una diffusa ed ampiamente condivisa argomentazione a favore dei bioprodotti riguarda però il loro minor impatto ambientale. I bioprodotti sarebbero più facilmente biodegradabili e darebbero metaboliti non tossici o meno nocivi dei prodotti di sintesi. Inoltre, la biomassa è considerata non influire negativamente sul bilancio della CO_2 atmosferica, in quanto la sua combustione non introduce nell'atmosfera maggiore CO_2 di quella necessaria per la sua rigenerazione. Non va dimenticato in questo contesto tecnologico, che le limitazioni al potenziale sviluppo delle biomasse come risorsa di prodotti chimici non risiedono solamente nel loro elevato contenuto entropico, ma anche nella loro scarsa conoscenza chimica strutturale [16, 17]. Questo problema riguarda in particolar modo la lignina che viene tuttora descritta come un polimero avente prevalentemente unità ripetitive metossifenilpropiliche (MeOPhPr) legate tra loro a formare un complesso e un non ben noto reticolo di legami covalenti che è responsabile di importanti proprietà quali durezza meccanica ed insolubilità in acqua.

La valorizzazione delle biomasse come risorsa di intermedi ed ausiliari chimici è stata direttamente o indirettamente oggetto di circa metà delle presentazioni del Convegno. I reflui del processo Kraft di produzione di pasta di cellulosa [1] sono stati oggetto di una presentazione a cura della STFI-Packforsk di Stoccolma [18], una delle principali compagnie mondiali di ricerca e sviluppo nel campo delle paste di cellulosa e della carta. Questa compagnia, attraverso la sua affiliata LignoBoost [19], ha recentemente avviato un impianto dimostrativo per l'estrazione di lignina dai reflui del processo Kraft di produzione di pasta di cellulosa. In tale processo la lignina viene

portata in soluzione attraverso la sostituzione dei legami tra alcune unità ripetitive con legami -SH ed -OH. La conseguente diminuzione del grado di reticolazione della lignina e la maggior idrofilia conferita dai -SH ed -OH impartiscono al prodotto di reazione (lignina Kraft) solubilità a pH alcalino, ma non a pH acido. Il processo di isolamento LignoBoost della lignina Kraft (LK) consiste nella concentrazione del refluo acquoso in una serie di evaporatori a multiplo effetto fino a concentrazione di solidi disciolti di 30-45%, e nella precipitazione di LK per abbassamento del pH alcalino del refluo fino a pH acido mediante aggiunta di CO_2 . Il prodotto viene ottenuto con titolo in LK del 70% circa, basso contenuto di ceneri (0,2%) e valore calorico di 4.187 kcal/kg, risultando così un combustibile migliore della lignina separata con metodi convenzionali.

Tra i possibili maggiori sviluppi di LK viene proposta la sua solfonazione per ottenere lignin solfonati (LS). Tali prodotti hanno attualmente un ampio mercato, dell'ordine di 1 milione di t/anno, e sono i principali sottoprodotti del processo al solfito acido, il secondo maggior processo chimico di ottenimento di pasta di cellulosa. Una differenza sostanziale tra LK ed LS è che i secondi contengono il gruppo $-SO_3H$, invece dei gruppi SH ed OH. Il gruppo solfonico, per via della sua maggiore forza acida ed idrofilia, aumenta la solubilità in acqua del prodotto in tutto il campo di pH e ne cambia le proprietà acide e tensioattive.

I lignin solfonati vengono attualmente commercializzati come agenti disperdenti, leganti, ed emulsionanti.

Altre applicazioni potenziali proposte per la lignina Kraft sono la fabbricazione di fibre di carbonio, di resine e l'ottenimento di fenolo per idrogenazione catalitica. Per ogni proposta applicazione, il valore in € ricavato dall'utilizzo di 1 tonnellata di LK e dalla vendi-

ta del corrispondente prodotto varia come segue: 150 nel caso di LK commercializzata come combustibile, 300-500 nel caso di LK usata per la produzione di fenolo, 1.000-1.600 per LK usata come agente disperdente o chelante, 3.800-4.500 per LK usata per la produzione di fibra di carbonio. Questi dati suggeriscono di puntare alla valorizzazione della lignina come ausiliario o intermedio per la chimica. Tuttavia il mercato chimico non può assorbire tutta la lignina Kraft prodotta nel mondo e perciò il suo uso come combustibile resta sempre valido nella misura in cui assolve al duplice scopo di smaltire le eccedenze di reflui del processo Kraft e di risparmiare petrolio per usi energetici.

Sempre sui reflui dell'industria della pasta di cellulosa, alcuni ricercatori finlandesi [20] hanno evidenziato come da tali reflui si possano isolare glucomannani (GCM) con potenziali interessanti proprietà di emulsionanti, addensanti, gelificanti e stabilizzanti da usare nell'industria alimentare, cosmetica e farmaceutica.

Altre presentazioni hanno riguardato sottoprodotti della bioindustria

che per le quantità in gioco possono definirsi bioprodotti di nicchia. Questo è il caso dell'industria del sughero che produce un residuo di 40.000 t/anno, che viene principalmente bruciato per il recupero di energia termica. Alcuni ricercatori dell'Università di Aveiro in Portogallo hanno riportato [21] che la suberina contenuta nei residui di lavorazione del sughero può essere depolimerizzata per ottenere una miscela di idrossiacidi alifatici da usare come monomeri per la sintesi di poliuretani e poliesteri. Altri hanno riportato lavori sui derivati dell'acido scichimico maggiormente presenti come estrattivi nel legno, tra i quali i lignani [22], gli acidi resinici [23] ed i loro derivati di ossidazione [22] aventi proprietà farmacologiche.

Due importanti aspetti, il tipo di biomassa da utilizzare (coltivazione o scarto) e la tecnologia per il suo pretrattamento, sono stati anche discussi [24]. Secondo l'Agenzia Internazionale per l'Energia (IEA), l'uso di terreno agricolo per la coltivazioni di piantagioni a scopo chimico ed energetico entrerebbe in conflitto con la crescente domanda alimentare e causerebbe aumenti di prezzo



Tab. 2 - Proprietà di vari tensioattivi commerciali di sintesi a partire da petrolio e ottenuti da biomasse: concentrazione critica micellare (cmc) e tensione superficiale alla cmc (γ_{cmc})

	γ_{cmc} , nM m ⁻¹	cmc, g L ⁻¹
Lignina Kraft, lignosolfonati e derivati [10]	28-45	2,6-7,6
Carboidrati estratti da cereali e successivamente O-alchilati [29]	26-27	0,01-1,1
Acidi umo-simili ^a solubili estratti da compost ^b	28-38	0,4-2,1
Anionici di sintesi (sodio dodecilsolfato e sodio dodecilbenzene solfonato) [10]	37-40	0,7-2,3
Cationici di sintesi (cetil trimetil ammonio bromuro) [10]	36	0,33
Non ionici di sintesi (poliossietil, alchil eteri e poliossietil, alchilaril eteri)	31-40 [30]	0,027-0,26 [31]

a In letteratura taluni riservano il termine acidi umici ai prodotti isolati dal suolo, mentre i composti con simili proprietà e caratteristiche strutturali, isolati con lo stesso metodo, ma da fonti diverse, vengono denominati acidi umo-simili
b Dati dell'autore

sia per la biomassa da destinare alla bioraffineria sia per gli alimenti. Riguardo al secondo aspetto, si pone il problema di effettuare un pretrattamento della biomassa per facilitare il compito ai batteri selezionati di demolire la sostanza organica nei prodotti desiderati. Ciò richiede un'efficiente separazione della parte organica cellulosa dalla lignina, e/o possibilmente l'aumento della solubilità in acqua della frazione organica da sottoporre all'azione batterica per l'ottenimento dei prodotti desiderati. Altre barriere tecnologiche ed economiche da superare riguardano principalmente le rese ed i costi di produzione di enzimi selezionati. In tale contesto, c'è da osservare infine che il problema della sottrazione di terreno agricolo per scopi alimentari da parte delle piantagioni per usi energetici e chimici non riguarda le biomasse acquatiche, le quali offrono interessanti prospettive come risorsa per la produzione di biocombustibili e prodotti chimici [25].

Una fonte di carbonio organico particolarmente interessante è il compost [10, 11, 26-28], ottenuto dalla frazione organica umida dei rifiuti solidi urbani e residui di giardinaggio urbano pubblico e privato (RSU). Tale materiale è disponibile presso molte aziende municipalizzate di trattamento di rifiuti ed ha elevate concentrazioni di sostanza organica, fino al 70%.

Il processo di compostaggio è un processo di biodegradazione aerobica della sostanza organica durante il quale i polisaccaridi vengono biodegradati a CO₂ ed H₂O, mentre la lignina viene modificata in sostanze ligninomiche solubili (acidi umici e fulvici) ed insolubili (umina) in acqua. Il gruppo dell'Università di Torino [26], di cui fa parte l'autore del presente articolo, ha presentato un lavoro sulle proprietà tensioattive e sul comportamento di tali acidi umici (AU) come ausiliari chimici in varie applicazioni tecnologiche chimiche. Dai dati di tensioattività riportati (Tab. 2) si evidenzia come i suddetti AU possano classificarsi a tutti gli effetti biotensioattivi che, per la loro capacità di produrre forti abbassamenti

della tensione superficiale dell'acqua a concentrazioni relativamente basse, sono fortemente competitivi con altri biotensioattivi isolati da biomasse di scarto agricole ed industriali ed con i maggiori tensioattivi di sintesi commerciali. In coerenza con le aspettative dei dati di tensioattività, i suddetti ricercatori hanno dimostrato come in quattro applicazioni tecnologiche studiate, e cioè la tintura ed il lavaggio delle fibre tessili, la fotodegradazione dei bagni esausti di tintura, e la bonifica di suoli inquinati da idrocarburi aromatici policiclici, i suddetti AU diano prestazioni paragonabili o migliori dei tensioattivi di sintesi commerciali.

In Fig. 1 è riportato un esempio di tintura di microfibra di nylon 6 con colorante Blu Sandolan in assenza ed in presenza di biotensioattivo isolato da compost e di tensioattivi commerciali di sintesi, a due rapporti bagno (R.B.) diversi. Sia dall'intensità che dall'u-

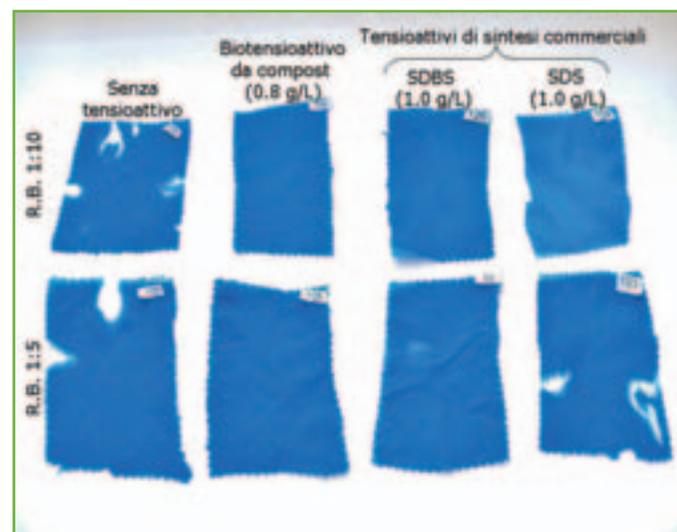


Fig. 1 - Prove di tintura di microfibra di nylon 6 con colorante Blu Sandolan (1% rispetto alla fibra) a pH 5,4. R.B. = rapporto fibra/bagno peso/volume, SDBS = sodio dodecilbenzenosolfonato, SDS = sodio dodecilsolfato

niformità della colorazione dei campioni è possibile osservare come la qualità del prodotto in presenza di biotensioattivo sia uguale o superiore a quella ottenuta in presenza dei tensioattivi di sintesi. Ciò che rende i biotensioattivi isolati da compost particolarmente interessanti rispetto a tutti gli altri composti riportati in Tab. 2 è che i primi sono prodotti naturali, non modificati per sintesi chimica, come invece avviene per tutti gli altri per i quali vengono eseguite alcune reazioni chimiche per ottenere derivati allo scopo di migliorarne le proprietà tensioattive. In Fig. 2 è rappresentato un proposto modello strutturale per il biotensioattivo isolato da compost ed utilizzato nelle prove di tintura di Fig. 1. È possibile osservare in tale modello la presenza di diversi frammenti molecolari che stanno ad indicare la memoria delle molecole di origine da cui il biotensioattivo deriva a seguito della biodegradazione batterica, nella fattispecie unità ossifenilpropiliche in memoria della lignina originale, lunghe catene di atomi di carbonio alifatico terminate da gruppi ammidici in memoria di acidi grassi e/o proteine, carboni anomerici e corte catene di atomi di carbonio alifatici in memoria di carboidrati. Dal confronto con l'unità ripetitiva MeOPhPr della lignina, è possibile anche osservare che il biotensioattivo contiene una maggiore quantità relativa di carboni alifatici.

In effetti biotensioattivi diversi per le relative concentrazioni di carboni alifatici, aromatici e gruppi acidi idrofili, sono ottenibili da compost diversi per il tipo di rifiuti da cui derivano e per la durata e le condizioni di compostaggio. Queste caratteristiche strutturali influenzano le proprietà tensioattive di tali composti, e perciò un impianto di compostaggio si configura come un laboratorio biochimico nel quale vengono sintetizzati spontaneamente una grande varietà di tensioattivi o di ausiliari chimici senza costi energetici o necessità di ricorrere a ceppi di microrganismi selezionati. In virtù di quanto sopra, nonché del valore di mercato dei tensioattivi di sintesi commerciali (1-2 €/kg) e della possibilità di sostituirli con i biotensioattivi derivati da compost, gli autori hanno calcolato forti benefici economici derivanti dal valore aggiunto di tali acidi umici per impianti di trattamento di rifiuti umidi organici urbani opportunamente integrati con processo da sviluppare per l'estrazione dei suddetti acidi umici. Dai dati in Tab. 1 è realisticamente ipotizzabile che il mercato mondiale dei tensioattivi possa assorbire quantità significanti di biotensioattivi derivati da RSU. Tale prospettiva, da un lato produrrebbe notevole risparmio di petrolio derivante dalla sostituzione dei tensioattivi di sintesi con i nuovi biotensioattivi, e dall'altro avrebbe un forte impatto economico positivo sulla gestione dei rifiuti solidi urbani.

A giudizio dell'autore, una ragionevole conclusione dei lavori del Convegno è che, dal punto di vista delle prospettive di utilizzo, le biomasse possano dividersi in due tipi, e cioè vegetali coltivate e

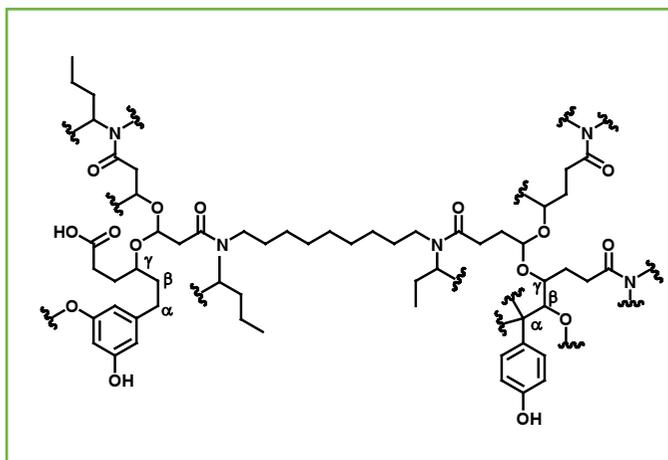


Fig. 2 - Frammento molecolare di acido umico isolato da compost [10]

rifiuti vegetali ed animali. Per il futuro a breve termine, le prospettive di utilizzo del secondo tipo sembrano più realistiche, specie se si considerano i rifiuti urbani, per numerosi fattori che principalmente risiedono nella crescente necessità di smaltirli e nel loro relativamente basso contenuto di entropia. Anche se tali rifiuti non sono stati oggetto di discussione del Convegno, fatta eccezione per una sola presentazione [26], in virtù del loro forte impatto nella vita sociale odierna è importante osservare qui che anche per questi si pone il problema di come utilizzarli, e cioè se a scopo energetico o se a scopo chimico. I trattamenti attuali dei rifiuti contemplano solo un impiego energetico, o attraverso la combustione o mediante digestione anaerobica per la produzione di biogas. La sola eccezione è il trattamento dei rifiuti urbani mediante compostaggio, dal quale si ottiene un prodotto promosso come fertilizzante o ammendante di suoli. Gli elevati costi di trattamento e il valore dei prodotti ottenuti (energia o compost) fanno sì che tutti gli impianti di trattamento di rifiuti con la tecnologia attuale rappresentino un costo netto [8, 9, 26] per le aziende che operano in questo settore, il quale viene coperto con la tassazione della collettività.

Italic 4 ha però evidenziato che sono in corso di sviluppo tecnologie di trattamento delle biomasse per il recupero di composti chimici naturali e per la loro valorizzazione sul mercato chimico che potrebbero apportare un valore aggiunto alle biomasse sia coltivate che di scarto. L'integrazione di tali tecnologie potrebbe trasformare impianti, la cui conduzione al momento rappresenta un costo, in impianti che producono reddito e maggior occupazione. Mentre questa prospettiva è più realisticamente contemplabile nel caso di estrazione di prodotti ad alto valore aggiunto dalle biomasse, il loro utilizzo per scopi energetici dovrà ancora attendere ulteriori aumenti del prezzo delle risorse fossili per poter essere economicamente competitivo.

Bibliografia

- [1] I. Pasquon, L. Zanderighi, *La Chimica Verde*, Ulrico Hoepli Editore SpA, Milano, 1987.
- [2] Annual Energy Outlook, DOE/EIA-0383, EIA Washington, D.C., February, 2006.
- [3] I. Pasquon, G.F. Pregaglia, *Principi della Chimica Industriale* 5. Prodotti e Processi dell'Industria Chimica, Città Studi Edizioni Srl, Milano, 1998.
- [4] S. Piccinini, *La Digestione Anaerobica e il Compostaggio: l'integrazione Operativa dei Due Sistemi*, Milano, December 6, 2005, available at www.compost.it/biblio/2005_12_06_dig_anaer_comp/Piccinini-MI-6-12-05.pdf
- [5] M. Gonzales, D.W. Reicher, *Fostering the Bioeconomic Revolution in Biobased Products and Bioenergy*, 2001, Nrel/mp-28950 produced for the biomass research and development board by the national renewable energy laboratory, available at <http://www.bioproducts-bioenergy.gov>
- [6] R.F. Modler *et al.*, *Ceh Marketing Research Report. Linear Alkylate Sulfonates*, 2006, available at <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/Sample.pdf>
- [7] USA EPA, 2004 Small Business Award, Presidential Green Chemistry Challenge, available at <http://www.epa.gov/green-chemistry/pubs/pgcc/winners/sba04.html>, last updated on June 26th, 2006.
- [8] L. Alibardi, R. Cossu, *Energy from Wastes and Biomasses: Opportunities and State of the Art*, Proceedings of the Biomass and Waste to Energy Symposium, Cini Foundation, Venice, Italy, 2006, November 29 to December 1.
- [9] B. Bilitewski, *State of the Art and New Developments of Waste to Energy Technologies*, Proceedings of the Biomass and Waste to Energy Symposium, Cini Foundation, Venice, Italy, 2006, November 29 to December 1.
- [10] L.P. Quagliotto *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **24**, 98.
- [11] M. Ozores-Hampton, T. Obreza, *Compost facilities in Florida.pdf*, published 2001-2006, available at www.imok.ufl.edu/compost/pdf/Compost_Utilization.pdf [accessed April 13, 2007].
- [12] L.A. Lucia *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 13-19 and oral presentation.
- [13] M. Wang *et al.*, Office of the Biomass Program. Multi-Year Analysis Plan FY04-FY08. U.S. Department of Energy, 2004, available at <http://www.osti.gov/bridge>
- [14] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass, the Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, 2004, available at <http://www.osti.gov/bridge>
- [15] F. Trifirò *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 125-128 and oral presentation.
- [16] D.S. Argyropoulos *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 23-26 and oral presentation.
- [17] I. Kilpeläinen *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 45-48 and oral presentation.
- [18] K. Lindgren, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 54-57 and oral presentation.
- [19] STFI-Packforsk AB Press release 12 February 2007, Production Start for New Bio-fuel, available at http://www.lignoboost.com/upload/3857/Press_070212_eng.pdf [accessed May 27, 2007]
- [20] S. Willför *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 121-1245 and oral presentation.
- [21] A.F. Sousa *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 101-105 and oral presentation.
- [22] R. Saladino *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 114-115 and oral presentation.
- [23] P. Saranpää *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 106-109 and oral presentation.
- [24] W.O. Doherty, L.A. Edye, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Abstract in Proceedings Book pages 129-132 and oral presentation.
- [25] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 133-136 and oral presentation.
- [26] E. Montoneri *et al.*, *Italic 4 Science & Technology of Biomass: Advances and Challenger*, 2007, May 8-10, Proceedings Book pages 137-140 and oral presentation.
- [27] P.J. Stoffella *et al.*, *Food & Fertilizer Technology Center Bulletin* 1997-12-01, available at <http://www.agnet.org/library/abstract/tb147.html> [accessed April 13, 2007].
- [28] E. Kraft *et al.*, Eds., *Proceedings of the International Conference Orbit 2006 Biological Waste Management from Local to Global*. Weimar: verlag ORBIT e.V.; ISBN 3-935974-09-4.
- [29] B. Estrine, *Surfactants Derived from Wheat Byproducts*, available at <http://www.chemsoc.org/networks/gcn/industry3.htm> [accessed May 27, 2007]
- [30] Z. Wu Wang *et al.*, *J. Dispersion Science and Technology*, 2005, **26**, 441.
- [31] E. Pramauro, E. Pelizzetti, *Surfactants in Analytical Chemistry, Applications of Organized Amphiphilic Media*. Ch.1.- *Comprehensive Analytical Chemistry XXXI*. Elsevier Science BV, Amsterdam, 1996.