



Emanuela Giovarruscio^{1,2},
Rossella Bortolo¹,
Samantha Reale²,
Francesco De Angelis²
¹Centro Ricerche per le
Energie non Convenzionali
Istituto eni-Donegani,
Novara
²Dipartimento di Chimica,
Ingegneria Chimica
e Materiali
Università dell'Aquila
deangeli@univaq.it

BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE PER BIOCARBURANTI DI SECONDA GENERAZIONE: UNA PANORAMICA

I biocarburanti di seconda generazione derivano da parti della pianta non utilizzabili a scopo alimentare. In quest'articolo vengono illustrati i processi ed i problemi connessi alla saccarificazione di biomasse lignocellulosiche, che rappresenta lo stadio maggiormente critico nella produzione di tali biocarburanti.

I biocarburanti: definizione e problematiche

Attualmente quello dei trasporti è l'unico settore in cui le emissioni di CO₂ sono ancora in crescita [1]. Per quanto si indichi come soluzione ai problemi ambientali l'introduzione sul mercato di autoveicoli elettrici o a idrogeno, siamo ancora ben lontani da motori alternativi davvero efficienti. Inoltre, non è al momento disponibile una tecnologia di gene-

razione dell'elettricità o dell'idrogeno realmente sostenibile e non derivante comunque da combustibile fossile. In attesa dei veicoli del futuro lontano, i biocarburanti sono l'opzione più praticabile per ridurre le emissioni nel settore trasporti.

I biocarburanti più noti e in fase di produzione sono il bioetanolo e il biodiesel.

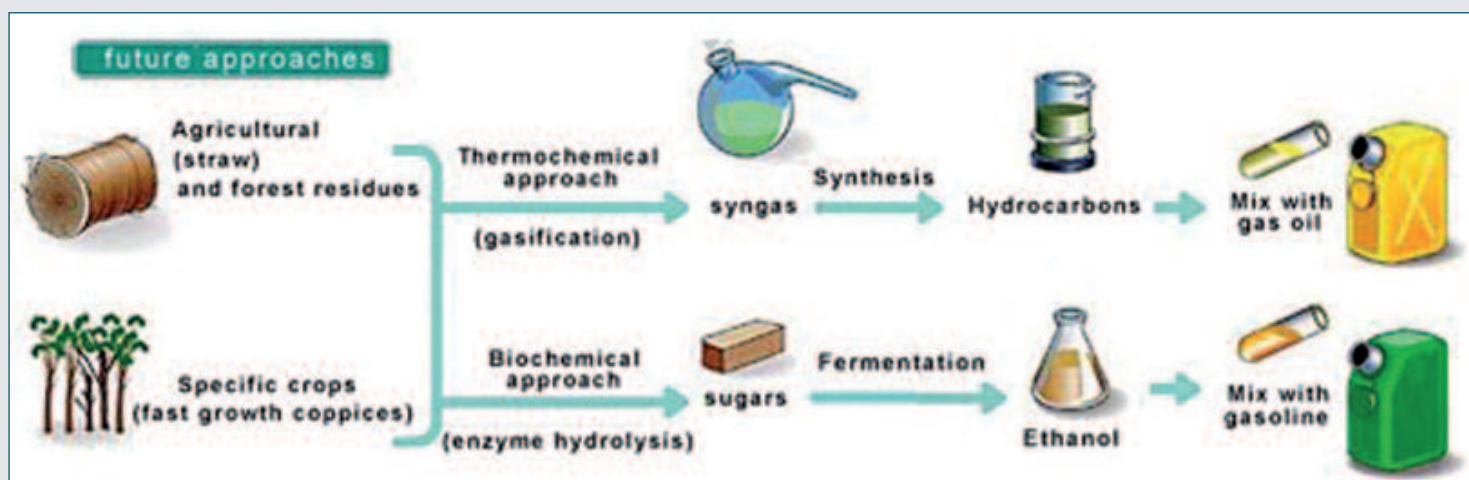


Fig. 1 - Processi per la produzione di biocarburanti di seconda generazione [2]

Nei cosiddetti biocarburanti “di prima generazione” il bioetanolo deriva dalla fermentazione di piante amidacee (per esempio mais o grano) o da piante ad alto tasso zuccherino (canna da zucchero), mentre il biodiesel (fatty acid methyl ester, FAME) si ottiene per transesterificazione degli oli di piante oleaginose (per esempio colza, palma o girasole).

Sono detti di “seconda generazione” quei biocarburanti la cui fonte di carbonio deriva da parti della pianta non utilizzabili a scopo alimentare. La loro produzione coinvolge processi di tipo biologico o termochimico (Fig. 1). Un esempio di processo biologico è la produzione di bioetanolo di seconda generazione per saccarificazione e successiva fermentazione della cellulosa ricavata dalle parti legnose, non edibili, della pianta.

Per quanto riguarda i processi termochimici, il più noto è la gassificazione delle biomasse con produzione di bio-syngas che può essere trasformato in idrocarburi e quindi in frazione diesel attraverso la sintesi di Fischer-Tropsch, seguita da idrocracking [3].

I biocarburanti sono un mezzo per la trasformazione dell'energia del sole in energia per l'autotrazione: il carbonio contenuto nei fuel liquidi ottenuti da vegetali deriva dalla fissazione della CO_2 da parte della pianta, grazie alla fotosintesi. Per questo motivo i biocarburanti vengono considerati “neutri” dal punto di vista della produzione globale di gas-serra: il bilancio tra la CO_2 consumata e quella prodotta viene raggiunto in un arco di tempo confrontabile con la vita umana (Fig. 2).

In realtà, per valutare la sostenibilità di un qualunque prodotto o processo, non è sufficiente considerare l'impatto finale e locale che produce (per esempio, emissioni di CO_2 o risparmio energetico nel consumo), ma è necessario realizzare un'accurata analisi del ciclo di vita (*life cycle analysis*, LCA). Quest'ultimo prende in considerazione tutte le fasi che sono coinvolte nella produzione di un bene, dalla sua generazione a partire dalla fonte primaria fino allo smaltimento finale, passando per il ciclo di produzione e di distribuzione.

Perché siano accettabili, le biomasse utilizzate per i biofuel devono essere prodotte in modo sostenibile in termini di pratiche agricole, gestione delle foreste, protezione della biodiversità, efficiente e

responsabile uso dell'acqua. Oltre alla sostenibilità ambientale ed energetica, sarebbe necessario valutare anche la sostenibilità “etica”, ovvero l'impatto che la produzione di un bene ha sulle popolazioni e sui territori coinvolti.

Da alcuni anni i biocarburanti di “prima generazione” sono oggetto di contestazione in merito al loro bilancio energetico, ma soprattutto per il loro impatto sociale. Nei processi per la loro produzione, infatti, si utilizzano le parti edibili della pianta, implicando un'evidente concorrenza con il settore alimentare. Inoltre, le piante utilizzate a questo scopo sono spesso piuttosto esigenti in termini di nutrienti e acqua, e richiedono terreni fertili. Ne risulta che anche l'impatto energetico, oltre a quello etico, è discutibile: il dibattito è tuttora molto acceso, anche per gli interessi economici coinvolti, soprattutto negli USA [4].

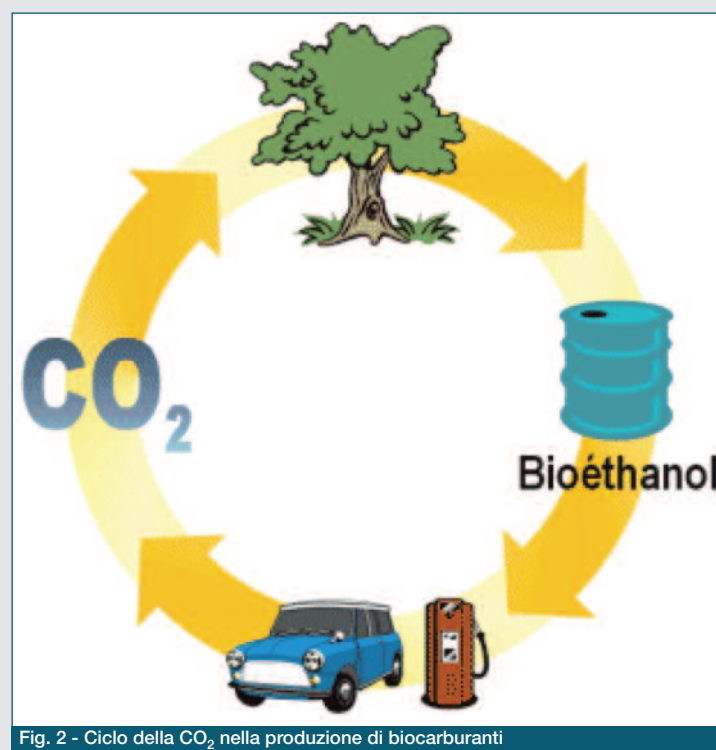


Fig. 2 - Ciclo della CO_2 nella produzione di biocarburanti

Tab. 1 - Quantità di residui ottenibili da varie coltivazioni nei Paesi dell'area mediterranea e stima della potenzialità di trasformazione in bioetanolo

Paese	Coltura	Produzione vegetale 2007 (Mt)	Scarti agricoli (Mt)	Etanolo		
				MI	Mton	Mtoe
Francia	Cereale	58,7	8,8	2641	2,1	3,2
Turchia		30,2	4,5	1359	1,0	1,6
Spagna		24,1	3,6	1086	0,86	1,34
Egitto		22,0	3,3	993	0,79	1,23
Italia		20,5	3,0	922	0,73	1,14
Spagna	Olive	5,79	1,74	522	0,416	0,65
Italia		3,48	1,04	312	0,248	0,39
Grecia		2,60	0,78	234	0,186	0,29
Turchia		1,52	0,46	138	0,110	0,17
Italia	Uva	8,5	1,70	255	0,203	0,36
Francia		6,5	1,30	195	0,155	0,24
Spagna		6,0	1,20	180	0,143	0,22
Turchia		3,9	0,78	167	0,133	0,28
Turchia	Pomodoro	9,9	2,97	445	0,354	0,55
Egitto		7,5	2,26	339	0,270	0,42
Italia		6,0	1,81	270	0,215	0,34
Spagna		3,6	1,08	162	0,129	0,20
Produzione totale				10,220	8,042	12,62

Le critiche crescenti nei confronti della prima generazione di biocarburanti hanno dato grande impulso alla ricerca sui processi di seconda generazione, che sembrano avere un bilancio favorevole in termini di energia ed emissioni di gas-serra, e, se ben gestiti, possono creare un ritorno positivo anche sul piano sociale.

Le biomasse necessarie ai processi di seconda generazione possono essere sia piante coltivate "ad uso energetico", sia residui di lavorazioni agricole o forestali (sfalci, residui di potatura o di lavorazione di legno e carta ecc.).

Le piante ad uso energetico più promettenti sono generalmente piante erbacee ad alta produttività, alta velocità di crescita, basse necessità di acqua o nutrienti; esempi interessanti sono la canna comune, il miscanto, il sorgo da fibra, il panico. Tutte queste piante sono adatte a crescere su terreni marginali o normalmente poco utilizzabili per i fini agricoli e la loro coltivazione, quindi, potrebbe favorire l'utilizzo di terreni in abbandono o non sfruttati.

Altre specie adatte all'uso energetico sono le colture arboree a rapido accrescimento: tipici esempi sono il pioppo, il salice o, soprattutto per i Paesi nordici, le conifere.

In Italia i terreni potenzialmente utilizzabili per colture energetiche sono i terreni fertili messi a riposo forzato a causa delle eccedenze di produzione alimentare in seguito alle normative comunitarie di produzione agricola (terreni in *set-aside*), i terreni precedentemente utilizzati ma attualmente in abbandono per diverse ragioni economico-sociali, ed infine i terreni marginali, poco fertili o inadatti a colture intensive. Da uno studio realizzato nel 2004 [5], a fronte di una superficie agricola utile ("SAU") italiana pari a circa 13 milioni di ettari, 230 mila ettari erano posti nel 2003 in *set-aside* (fonte EUROSTAT) e ben 1,5 milioni

di ettari risultava abbandonata dagli agricoltori (fonte ISTAT, 2000).

Oltre alle coltivazioni ad uso energetico, un potenziale ancora maggiore hanno le cosiddette biomasse residuali.

Uno studio molto recente [6] ha stimato la potenzialità di produzione di etanolo da biomasse di scarto nei Paesi del bacino mediterraneo: la Tab. 1 riporta la quantità di residui ottenibili da varie coltivazioni nei diversi Paesi dell'area mediterranea e una stima della potenzialità di trasformazione in bioetanolo.

L'Italia, ad esempio, produce 7,55 milioni di tonnellate di residui agricoli da cui ricavare 1,4 milioni di tonnellate di etanolo, pari a 2,2 milioni di tonnellate di petrolio equivalente.

Nonostante queste ottimistiche posizioni, comunque, l'uso delle biomasse residuali o delle coltivazioni energetiche su terreni dismessi o marginali, è una soluzione ancora in fase di messa a punto per difficoltà logistiche e organizzative.

Ancora una volta, il problema più complesso da risolvere sarà di tipo politico, in quanto una gestione realmente sostenibile del problema energetico richiede un grande coordinamento tra gli organismi nazionali ed internazionali, l'imposizione di regole e controlli, la sottoscrizione di accordi.

La biomassa lignocellulosica

Le biomasse legnose sono formate da cellulosa (circa 40-55%), emicellulosa (20-30%) e lignina (20-30%) (Fig. 3).

Le percentuali relative di cellulosa, emicellulosa e lignina variano in funzione delle diverse specie di piante. Contengono, inoltre, componenti minori (ca. 5%) definiti estraibili, tra cui resine, terpeni e acidi grassi, e ceneri (0-2%) costituite da vari composti inorganici. La cellulosa è un poliglicoside costituito da un gran numero di molecole di glucosio (da ca. 300 a 3.000) unite da un legame β -1 $\rightarrow$ 4 glicosidico.

Le catene lineari sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di

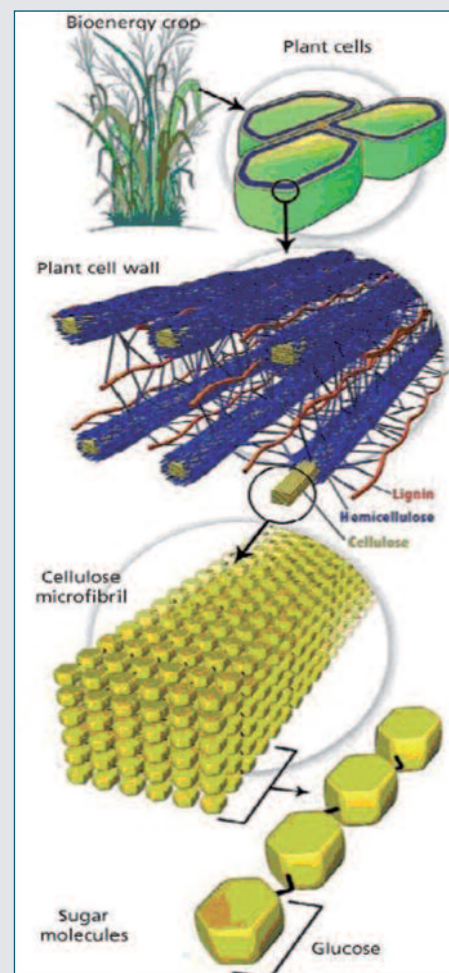


Fig. 3 - Organizzazione microscopica delle pareti cellulari vegetali

legami ad idrogeno, formando fibrille localmente molto ordinate, al punto da raggiungere una struttura cristallina, intervallata da domini amorfi.

Le emicellulose sono polisaccaridi costituiti da zuccheri differenti con struttura ramificata

e amorfa. Le emicellulose si distinguono in base al tipo di zucchero da cui sono principalmente composte [7]. La più diffusa è quella degli *xilani*, caratterizzata da una catena principale costituita da D- β -xilopiranosio le cui unità sono legate fra loro con legame 1 $\rightarrow$ 4. Irregolarmente e con frequenza variabile a seconda della specie vegetale e/o della parte della pianta interessata, su questa catena possono innestarsi ramificazioni, costituite ancora da xilosio, oppure da (in ordine di frequenza decrescente): arabinosio (in forma L-arabinofuranosidica), acido 4-O-metil-glucuronico, mannosio, galattosio, ramnosio. Un secondo tipo di emicellulosa, chiamata *glucomannano*, contiene invece prevalentemente mannosio e glucosio, in rapporto molare circa 3:1, con minori percentuali di xilosio, arabinosio e galattosio. La lignina è un polimero costituito da unità fenilpropaniche legate fra loro a formare una complessa struttura aromatica, molto resistente alla degradazione chimica ed enzimatica. Si trova principalmente nella parete cellulare dei vegetali, e ha la funzione di legare e cementare tra loro le fibre per conferire ed esaltare la compattezza e la resistenza della pianta.

La molecola della lignina ha un elevato peso molecolare, e deriva dall'assemblamento di tre precursori: alcool cumarilico, coniferilico e sinapilico derivanti dalla via biosintetica dell'acido scichimico.

Cellulosa ed emicellulosa contenuti nei materiali lignocellulosici devono essere convertiti in zuccheri semplici prima della fermentazione attraverso un processo di idrolisi, mentre la lignina rimane come un by-product.

Bioetanolo di seconda generazione

Il processo di produzione di bioetanolo può essere schematizzato in 3 fasi principali (Schema 1).

Dopo la raccolta e la macinazione, la biomassa viene sottoposta ad un pretrattamento per facilitarne la successiva idrolisi. L'idrolisi ha lo scopo di liberare gli zuccheri di cui sono composte cellulosa ed emicellulosa, in modo da renderli disponibili alla fermentazione a bioetanolo. Questo schema generale può essere realizzato con varie tecnologie ancora oggetto di studio e ottimizzazione. Infatti, tuttora non è stato identificato un processo che soddisfi a pieno i requisiti di efficienza ed economicità richiesti perché l'etanolo di seconda generazione diventi competitivo con i derivati del petrolio.

A causa della resistenza dei materiali legnosi, in quasi tutti i processi di idrolisi delle biomasse è presente uno step di pretrattamento [8], che ha lo scopo di destrutturare la fibra, distruggendo il "guscio" di lignina e riducendo la cristallinità della cellulosa, in modo da aumentare la porosità del materiale e rendere le catene glicosidiche accessibili all'idrolisi. La steam explosion è un trattamento termo-meccanico in cui il materiale lignocellulosico viene esposto a vapore ad alta temperatura



Schema 1 - Fasi principali nella produzione di bioetanolo

(160-260 °C) ed alta pressione (1-4,8 MPa) per un tempo relativamente breve, e quindi sottoposto ad una violenta depressurizzazione. Le fibre vegetali letteralmente esplodono, destrutturandosi e provocando una riduzione nella cristallinità della cellulosa e una solubilizzazione e parziale idrolisi dell'emicellulosa amorfa. Ha un impatto ambientale favorevole e una relativamente bassa richiesta energetica ma richiede apparecchiature complesse.

Un processo simile è l'AFEX (Ammonia Fiber Explosion), nel quale la biomassa è trattata con ammoniaca liquida ad alta temperatura e pressione, e quindi rapidamente depressurizzata. I risultati sono migliori di quelli ottenuti con la steam explosion solo nel caso di biomasse con basso contenuto di lignina (<15%). Per ciò e per le condizioni drastiche e l'alto costo, l'AFEX non ha trovato applicazione nei processi industriali.

Nella Carbon Dioxide Explosion, la CO₂ viene utilizzata come fluido in fase supercritica (T_c=31,1 °C; p_c=7,39 MPa). Il processo avviene a temperature più basse rispetto alla steam explosion, ma i risultati ottenuti finora sono stati inferiori sia a quest'ultima che all'AFEX.

L'idrotermolisi è un pretrattamento di tipo termico, in cui la biomassa è trattata con acqua mantenuta allo stato liquido, senza catalizzatori, in condizioni notevolmente variabili. L'idrotermolisi a bassa o media temperatura è meno efficace rispetto alla steam explosion, ma richiede apparecchiature più semplici e genera un residuo di biomassa sufficientemente destrutturato da poter subire un'efficace idrolisi. Se invece viene condotta a temperatura elevata, più che un pretrattamento abbiamo già un vero e proprio processo di idrolisi. La depolimerizzazione della biomassa è elevata, ma si registra anche una notevole



Tab. 2 - Confronto tra i principali tipi di pretrattamento in funzione degli effetti sulle biomasse

	Aumento area superficiale	Decristallizzazione cellulosa	Rimozione emicellulosa	Rimozione lignina	Alterazione struttura lignina
Steam Explosion non catalizzata	■		■		□
Idrotermolisi	■	N.D.	■		□
Idrotermolisi a pH controllato	■	N.D.	■		N.D.
Flow through liquid hot water	■	N.D.	■	□	□
Acido diluito	■		■		■
Flow through acid	■		■	□	■
AFEX	■	■	□	■	■
APR	■	■	□	■	■
Lime	■	N.D.	□	■	■

□ Effetto minore
■ Effetto maggiore
N.D. Non determinato

degradazione termica degli zuccheri: di conseguenza, tale processo non è indicato per ottenere soluzioni da sottoporre a fermentazione, mentre potrebbe trovare applicazioni nella produzione di composti per bioraffineria (furfurali, acido levulinico, derivati fenolici ecc.).

Tra i pretrattamenti di tipo chimico, il processo che prevede l'uso di acidi è quello più comune, e, a seconda delle condizioni, si pone al confine tra una destrutturazione e un'idrolisi vera e propria. In genere, si usano acidi diluiti (<2%), a temperature moderate e tempi brevi (minuti o secondi). In questo caso si ottiene la solubilizzazione e parziale idrolisi dell'emicellulosa, mentre la cellulosa diventa più accessibile per il successivo step di saccharificazione vera e propria, che in genere è condotto per via enzimatica. L'acido più utilizzato è H_2SO_4 , per il basso costo e la praticità d'uso, ma sono stati usati anche H_3PO_4 , HNO_3 e HCl .

Il pretrattamento può essere condotto anche utilizzando sostanze alcaline: il più noto è il processo che utilizza $Ca(OH)_2$ (lime). In questo processo la biomassa viene impregnata con la calce e lasciata a temperatura ambiente in una sorta di digestore. Temperature più elevate riducono i tempi di reazione che però rimangono troppo lunghi. Oltre al basso costo e alla semplicità, un vantaggio è la quasi completa delignificazione della biomassa, che non si ottiene con i trattamenti acidi o termomeccanici, e che migliora la digestibilità della cellulosa nel successivo step di idrolisi enzimatica. Inoltre, in ambiente basico a bassa temperatura non si ha formazione di sottoprodotti derivanti dalla disidratazione degli zuccheri. Tuttavia le soluzioni di zuccheri derivanti dall'emicellulosa richiedono neutralizzazione, con abbondante produzione di sali il che, unitamente ai lunghi tempi di reazione, ha scoraggiato l'applicazione industriale di questo metodo.

Trattamenti alcalini con basi diluite, quali $NaOH$ o NH_3 (per esempio ARP: Ammonia Recycle Percolation), sono stati riportati ma, al di là di una parziale solubilizzazione della lignina, che con basi diluite è comunque limitata, non si sono dimostrati vantaggiosi rispetto ai più veloci trattamenti acidi.

Prodotti ossidanti, quali ozono o acqua ossigenata, sono stati testati per i processi di destrutturazione delle biomasse. L'ozonolisi riduce sensibilmente il contenuto di lignina, mentre non intacca la cellulosa e solubilizza solo in modo limitato la frazione emicellulosica. I risultati

ottenuti sulla digestibilità in seguito al trattamento sono promettenti: non si hanno sottoprodotti ed il processo viene condotto a pressione e temperatura ambiente. La limitazione più pesante è l'elevato costo, a causa soprattutto della notevole quantità di reagente necessario.

Acqua ossigenata in soluzione acquosa (ca. 2%) è stata utilizzata per processi di *wet oxidation* con lo scopo di aumentare la digestibilità della biomassa solubilizzando la lignina e l'emicellulosa; la reazione avviene a bassa temperatura, ma richiede molte ore. Infine, sono allo studio trattamenti biologici, che sfruttano le capacità di alcuni microrganismi (prevalentemente funghi) di degradare sia la lignina che la cellulosa. Il vantaggio è la selettività di substrato e le condizioni blande, ma i tempi sono così lenti da essere improponibili per un'applicazione industriale.

In Tab. 2 è riportato un confronto tra i principali tipi di pretrattamento in funzione degli effetti sulle biomasse [9].

La saccharificazione, ovvero l'ottenimento di zuccheri fermentabili da polisaccaridi, è stata effettuata, fin dagli anni Venti del secolo scorso, per idrolisi chimica [10-12]. Viene condotta in presenza di catalizzatori acidi o basici: generalmente viene preferita l'idrolisi acida, poiché l'idrolisi basica è lenta e richiede condizioni drastiche.

Dall'idrolisi chimica della frazione emicellulosica si ottengono zuccheri pentosi (xilosio e arabinosio) ed esosi (mannosio, galattosio, glucosio), mentre dalla cellulosa si ottiene glucosio. La lignina formalmente non dà reazione nelle condizioni usuali di idrolisi acida, ma può essere in piccola parte solubilizzata e di conseguenza è possibile rilevare la presenza nell'idrolizzato di composti fenolici in minima quantità.

L'idrolisi con acidi concentrati viene condotta a bassa temperatura (ca. 40 °C) e porta ad alte rese di zuccheri (e in soluzioni più concentrate), più di quanto non si ottenga con acidi diluiti [13]. Generalmente si utilizza H_2SO_4 in concentrazioni molto elevate (30-40%) il che rende il processo costoso per la necessità di impiegare materiali resistenti alla corrosione. È necessario, inoltre, prevedere il recupero dell'acido: la neutralizzazione, che in genere viene fatta per aggiunta di calce, porta alla formazione di grandi quantità di gesso e il recupero dell' H_2SO_4 è realizzato con membrane o resine. Nonostante questi problemi, sono in fase di sviluppo tre processi che utilizzano l'idrolisi con H_2SO_4 concentrato (Biosulfurol [14], Arkenol [15], OxyNol [16]): tutti seguono sostanzialmente lo stesso schema generale, differenziandosi per piccoli accorgimenti.

I processi di idrolisi con acido diluito vengono condotti in almeno due step, di cui il primo applica condizioni simili a quelle del pretrattamento, in modo da favorire la successiva idrolisi della cellulosa e da minimizzare la degradazione degli zuccheri dell'emicellulosa a furfurale e 5-idrossimetilfurfurale (Schema 2). Furfurale e HMF sono i sottoprodotti presenti in maggiore quantità ed esercitano un'azione tossica nei confronti dei microrganismi fermentanti. La loro soglia di tossicità dipende dal tipo di microrganismo, ed è stato dimostrato come il fur-

furale sia in grado di inibire l'attività *in vitro* di molti importanti enzimi in misura maggiore rispetto all'HMF.

Inoltre, non tutti i microrganismi che danno fermentazione etanolica sono in grado di utilizzare zuccheri diversi dal glucosio: prevedere l'idrolisi dell'emicellulosa separatamente da quella della cellulosa permette, all'occorrenza, di diversificare il destino dei prodotti, indirizzando i pentosi ad usi alternativi (per esempio per la produzione di chemicals) e utilizzando per la fermentazione solo l'idrolizzato della cellulosa. Contrariamente ai processi con acido concentrato, in cui la reazione di idrolisi viene condotta praticamente a temperatura ambiente, in questo caso le temperature in gioco sono tra i 100 °C e i 250 °C e la degradazione degli zuccheri diventa un'importante limitazione. Di conseguenza è necessario sottrarre i prodotti man mano che si formano e per questo motivo i reattori batch vengono utilizzati solo a scopo di ricerca, mentre per i processi industriali sono stati studiati sistemi in continuo, quali reattori CSTR (continuous stirred tank reactor), reattori a letto fisso, a percolazione, in controcorrente o shrinking bed.

Tipici processi di idrolisi in acido diluito sono quelli dei laboratori dell'NRrel [17] e della società svedese Sekab [18].

Gli unici trattamenti delle biomasse realmente applicati utilizzano acidi minerali. Esiste tuttavia una vasta letteratura brevettuale e scientifica che riporta studi su possibili catalizzatori acidi alternativi, siano omogenei, eterogenei o in fasi non convenzionali, quali i liquidi ionici.

Il limite all'utilizzo degli acidi non minerali è principalmente il loro costo che rende non economico il processo se il catalizzatore non viene completamente recuperato. Inoltre, mentre tracce di anioni inorganici sono in genere ben tollerati dai lieviti fermentanti, anche piccole quantità di acidi organici nel mezzo di reazione possono rivelarsi tossici per i microrganismi.

L'acido trifluoroacetico, poiché molto forte, è un buon candidato per competere con gli acidi minerali. Tuttavia, nonostante il suo basso

punto di ebollizione (72,4 °C), forma un azeotropo di massima temperatura a 105,5 °C con acqua, il che rende più oneroso il recupero. La sua efficienza di idrolisi su farina di conifera è stata valutata in diverse condizioni, ottenendo buone conversioni e limitata formazione di inibitori [19].

Gli acidi dicarbossilici, tra i quali l'acido maleico e ossalico, sono stati testati nel pretrattamento di biomasse [20-22]. Un recente lavoro [23], per esempio, ne riporta l'uso in presenza di elevate concentrazioni (30%) di NaCl: il sale favorirebbe la rottura dei legami a idrogeno della matrice cellulosa, permettendo di condurre la reazione in condizioni più blande con conseguente maggior selettività.

Oltre alla catalisi acida in fase omogenea, sono stati testati anche diversi tipi di acidi in fase eterogenea. Si hanno esempi [24-26] in cui si fa uso di zeoliti acide, zirconia sulfonata, γ -allumina, resine polimeriche, carboni attivi sulfonati o attivati con funzionalità carbossiliche o idrossiliche. Tra questi, quelli che hanno dimostrato migliori prestazioni sono i carboni solfonati, ma, confrontati con i catalizzatori in fase omogenea, le rese sono decisamente scarse a causa della difficile e lenta diffusione del catalizzatore all'interno del substrato. Inoltre, il recupero del catalizzatore è poco realizzabile, poiché, anche se si avesse idrolisi completa, rimarrebbe comunque il residuo solido di lignina.

Per ovviare a ciò, sono stati tentati approcci con reagenti o solventi non convenzionali, quali ad esempi i liquidi ionici, noti per avere un non comune effetto solvente sulla cellulosa [27-32]. Ciononostante, al di là degli interessanti risultati accademici, i liquidi ionici sono estremamente costosi e disponibili in piccole quantità. Inoltre, a causa sia dell'elevata viscosità sia del loro potere solvente, il processo di recupero degli zuccheri dopo l'idrolisi risulta particolarmente problematico.

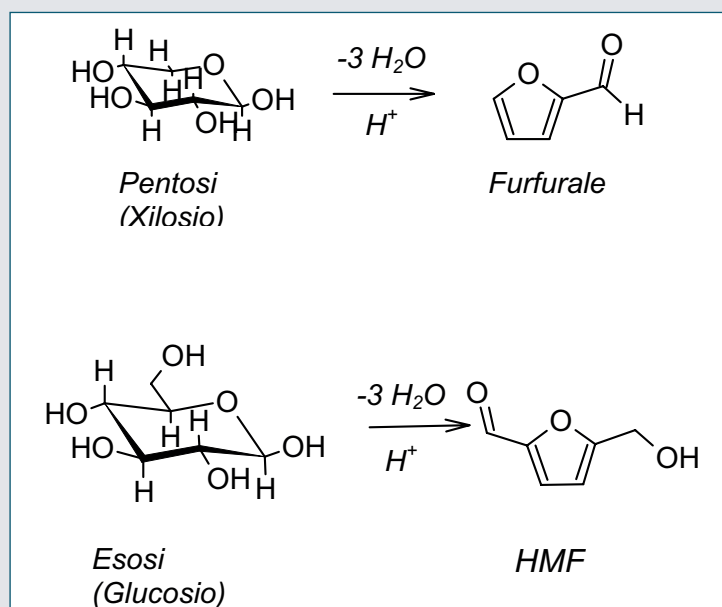
La maggiore difficoltà nella messa a punto dei processi di saccarificazione per via chimica sta nell'ottimizzazione delle condizioni per massimizzare la conversione della biomassa e minimizzare la produzione di sottoprodotti.

Attualmente il processo più promettente è l'idrolisi enzimatica, più blanda e più selettiva rispetto alla catalisi chimica, ottenuta attraverso consorzi enzimatici relativamente poco costosi e potenzialmente utilizzabili su larga scala [33]. D'altra parte, prima dell'idrolisi biologica è sempre necessario il pretrattamento per permettere la diffusione dell'enzima all'interno delle fibre, mentre nell'idrolisi chimica, in opportune condizioni, si può evitare il pretrattamento perché l'acido riesce a destrutturare la cristallinità della cellulosa.

Comunque, la bassa temperatura, l'assenza di acidi e la specificità dell'enzima permettono di ottenere una soluzione di idrolizzato praticamente priva di sottoprodotti, ma il processo è decisamente più lento dei trattamenti per via chimica.

Gli enzimi responsabili dell'idrolisi della cellulosa, detti *cellulasi*, sono in realtà un consorzio enzimatico piuttosto complesso ottenibile da varie specie fungine microscopiche, tra cui *Trichoderma*, *Penicillium* e *Aspergillus*.

Un limite dell'idrolisi enzimatica, oltre alla lentezza del processo e al costo degli enzimi, è l'inibizione da prodotto che subisce il catalizzato-



Schema 2 - Principali prodotti di degradazione derivanti da esosi e pentosi

re, di conseguenza anche con l'idrolisi biologica è difficile arrivare ad una conversione quantitativa della frazione cellulosica della biomassa. Per ovviare a questo inconveniente, è stata messa a punto una metodologia di saccarificazione e fermentazione contemporanea (SSF, *Simultaneous Saccharification and Fermentation*) nella quale il glucosio prodotto viene immediatamente consumato dal microrganismo fermentante e quindi sottratto all'equilibrio. Lo svantaggio in questo caso è dato dal fatto che le condizioni ottimali di fermentazione in genere sono diverse dalle condizioni in cui si hanno le migliori prestazioni dell'enzima. In alternativa può essere utilizzata la tecnica di saccarificazione e fermentazione sequenziale (SHF, *Sequential Hydrolysis and Fermentation*) in cui l'effluente dell'idrolisi enzimatica, realizzata utilizzando per esempio enzimi supportati, viene inviato in continuo alla sezione di fermentazione.

La fermentazione è forse la più antica biotecnologia conosciuta e utilizzata dall'uomo. Essa consiste nell'attività di alcuni microrganismi che metabolizzano gli zuccheri monomerici producendo *etanolo* e *an-*

dride carbonica secondo la seguente reazione:



Per essere economicamente sostenibile, la produzione di etanolo da idrolizzati lignocellulosici richiede microrganismi efficienti che sopportino bene potenziali inibitori. Il lievito *Saccharomyces cerevisiae* ha storicamente dimostrato essere resistente a molte sostanze "tossiche" (incluso lo stesso prodotto della reazione) permettendo di ottenere elevate conversioni in etanolo e piccole quantità di sottoprodotti. I microrganismi tradizionali utilizzati nella fermentazione (*S. cerevisiae* e *Zymomonas mobilis*) non sono in grado di metabolizzare gli zuccheri a 5 atomi di carbonio (pentosi, come lo xilosio derivante dall'emicellulosa), condizione essenziale per migliorare le rese del processo di produzione dell'etanolo. Sono stati identificati, comunque, batteri, lieviti e funghi, sia naturali che ricombinanti, capaci di assimilare e fermentare lo xilosio a etanolo con rese medio alte, fra cui val la pena menzionare *Pichia stipitis*.

Bibliografia

- [1] Report IEA - International Energy Agency - 2008a, "Energy Technology Perspectives 2008: Scenarios and Strategies to 2050", OECD/IEA, Paris.
- [2] www.ifp.com/axes-de-recherche/carburants-diversifies/biocarburants-de-2eme-generation
- [3] G.W. Huber *et al.*, *Chemical Reviews*, 2006, **106**, 4044.
- [4] Report IEA - International Energy Agency - November 2008, "From 1st to 2nd generation biofuel technologies", OECD/IEA, Paris.
- [5] Le colture dedicate ad uso energetico: il progetto Bioenergy Farm. Quaderno ARSIA 6/2004 ARSIA, Firenze.
- [6] V. Faraco, Y. Hadar, *Renewables and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 252.
- [7] R. Sun *et al.*, *Carbohydrate Polymers*, 1996, **29**, 325.
- [8] P. Kumar *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 3713.
- [9] N. Mosier *et al.*, *Bioresource Technol.*, 2005, **96**, 673.
- [10] E.C. Sherrard, W.H. Gauger, *Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 63.
- [11] E.C. Sherrard, G.W. Blanco, *Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 611.
- [12] E. Hagglund *et al.*, *Phys. Chem.*, 1928, **177**, 248.
- [13] M.J. Taherzadeh, K. Karimi, *BioResources*, 2007, **2**, 472.
- [14] <http://biosulfurol-energy.com/technology/Technology.html>
- [15] www.arkenol.com
- [16] www.masada.com
- [17] Report NRel Oregon April 13, 2000 "Biomass-to-Ethanol Project: Pre-feasibility Study and Modeling Results".
- [18] www.sekab.com
- [19] T. Marzalletti *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 7131.
- [20] A.M.J. Kootstra *et al.*, *Biochem. Eng. Journal*, 2009, **43**, 92.
- [21] N.S. Mosier *et al.*, *Biotechnol. Prog.*, 2001, **17**, 474.
- [22] U. Wongsiriwan *et al.*, *Energy & Fuels*, 2010, **24**, 3232.
- [23] T. vom Stein *et al.*, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1844.
- [24] P.L. Dhepe, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 969.
- [25] A. Onda *et al.*, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033.
- [26] S. Suganuma *et al.*, *Journal American Chemical Society*, 2008, **130**, 12787.
- [27] M. Zaverl *et al.*, *Biores. Technol.*, 2009, **100**, 2580.
- [28] Y. Zhang *et al.*, *Energy & Fuel*, 2010, **24**, 2410.
- [29] C. Sievers *et al.*, *Ind. Appl. Chem. Res.*, 2009, **48**, 1277.
- [30] A.S. Amarasekara, O. S. Owereh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 10152.
- [31] Z. Zhang, Z.K. Zhao, *Carbohydrate Res.*, 2009, **344**, 2069.
- [32] C. Li *et al.*, *Green Chem.*, 2008, **10**, 177.
- [33] M. Galbe, G. Zacchi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, **59**, 618.

ABSTRACT

Ligno-cellulosic biomasses for the second generation bio-fuels production

Second generation bio-fuels derive from non-food parts of the plant. The most critical step in their production is the isolation of fermentable monomeric sugars from ligno-cellulosic biomasses since they contain the sugars polymers (cellulose and hemicelluloses) strongly embedded in lignin. For this reason hydrolysis of sugars polymer requires necessarily pre-treatments to eliminate lignin from biomasses and allow sugars polymers hydrolysis.