

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Produzione di materiali adsorbenti dell'H₂S per la
purificazione del biogas nell'ottica dell'economia
circolare**



Relatori

Prof. Raffaele Pirone

Dott.ssa Francesca Demichelis

Candidato

Salvatore La Canea

Luglio 2023

Abstract

L'aumento della quantità di rifiuti prodotti nel mondo comporta problemi economici, ambientali e sociali che attualmente vengono attenuati e gestiti mediante l'adozione dei principi dell'economia circolare e bioeconomia. L'obiettivo del presente lavoro di tesi, è quello di realizzare un biochar tramite il processo di pirolisi lenta di biomasse di scarto, e poi successivamente testarlo come materiale adsorbente per la purificazione del biogas; in particolare per l'adsorbimento dell' H_2S . Il processo di pirolisi è stato condotto in due atmosfere diverse (CO_2 ed N_2) e sono state utilizzate tre biomasse di scarto: (la frazione umida degli RSU, il rice husk ed il grape waste). I biochars, ottenuti dal processo di pirolisi, sono stati analizzati attraverso la caratterizzazione chimico-fisiche (analisi elementare per il contenuto % di C, H, N, S, O, e analisi TGA per il contenuto di materiali volatili, ceneri e carbonio fisso) e morfologica (analisi per il calcolo della superficie specifica e del volume dei pori). Dal risultato delle analisi morfologiche, si è constatato che i biochars ottenuti dalla pirolisi del food waste, biomassa maggiormente caratterizzata da carboidrati, proteine e lipidi, hanno superficie specifica e porosità minori rispetto a quelli che sono derivati da rice husk e grape waste. Il biochar prodotto dal rice husk a $600^\circ C$ a $15^\circ C/min$ in atmosfera di CO_2 ha dato i migliori risultati in termini di superficie specifica ($141\ m^2/g$); e quindi successivamente, è stato testato per le prove di adsorbimento di H_2S . I risultati delle prove di adsorbimento di H_2S dimostrano che la capacità adsorbente del biochar testato è pari a $16,71\ mg\ di\ H_2S /g\ di\ adsorbente$, invece quella del carbone attivo, utilizzato come baseline, è di $25,02\ mg\ di\ H_2S /g\ di\ adsorbente$. Tali risultati indicano che la capacità adsorbente del biochar, prodotto nel presente lavoro di tesi, è circa il 60 % della capacità del carbone attivo commerciale. Il presente lavoro di tesi prova la fattibilità tecnica di convertire scarti organici in prodotti dall'alto valore aggiunto, quale biochar, applicabile come materiale adsorbente per la rimozione di H_2S . In tal modo il presente lavoro di tesi fornisce un contributo nella gestione dei rifiuti e nella purificazione del biogas.

Sommario

1. Introduzione	9
1.1 <i>Problematiche relative agli scarti e gestione degli scarti</i>	9
1.2 <i>Digestione anaerobica</i>	11
1.2.1 <i>Il processo biologico di digestione anaerobica</i>	11
1.2.2 <i>I prodotti del processo di digestione anaerobica</i>	15
1.2.3 <i>L'H₂S nel biogas da digestione anaerobica: purificazione del biogas.</i>	16
1.3 <i>Pirolisi</i>	20
1.3.1 <i>Il processo di pirolisi: tecnologie e parametri di processo</i>	21
1.3.2 <i>I prodotti del processo di pirolisi</i>	23
1.4 <i>Uso del biochar per la rimozione di H₂S del biogas</i>	24
2. Materiali e Metodi	25
2.1 <i>Biomasse</i>	25
2.1.1 <i>Food Waste</i>	25
2.1.2 <i>Rice Husk</i>	26
2.1.3 <i>Grape waste</i>	26
2.2 <i>Il processo di pirolisi</i>	27
2.2.1 <i>Set-up del processo di pirolisi</i>	27
2.2.2 <i>Campionamento del pirogas e micro-GC</i>	30
2.2.3 <i>Fase di campionamento del prodotto liquido e descrizione del rotovapor</i>	30
2.2.3.1 <i>Rotovapor</i>	31
2.2.4 <i>Fase di campionamento del biochar</i>	32
2.2.5 <i>Set up del processo di adsorbimento dell'H₂S</i>	32
2.3 <i>Tecniche analitiche</i>	36
2.3.1 <i>Micro-GC</i>	36
2.3.2 <i>GC-MS gascromatografia a spettrometria di massa</i>	38
2.3.3 <i>Analisi elementare CHNSO</i>	39
2.3.4 <i>Analisi termogravimetrica</i>	41
2.3.5 <i>Analisi pH</i>	43
2.3.6 <i>Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier</i>	44
2.3.7 <i>Fisisorbimento di N₂ a 77 K e metodo B.E.T. per il calcolo della superficie specifica e del volume dei pori</i> 46	
3. Risultati del processo di pirolisi	48
3.1 <i>Caratterizzazione delle biomasse</i>	48

3.1.1 Risultati analisi CHNS e analisi TGA delle biomasse	48
3.2 Risultati della pirolisi del food waste	51
3.2.1 Simulazione alla TGA del processo di pirolisi	51
3.2.2 Risultati delle prove di pirolisi sia in atmosfera di N ₂ che di CO ₂	52
3.2.3 Le caratteristiche del pirogas	54
3.2.4 Le caratteristiche del prodotto liquido	55
3.2.5 Le caratteristiche del biochar	57
3.2.5.1 Analisi elementare e analisi TGA	57
3.2.5.2 Calcolo della superficie specifica e del volume dei pori	59
3.2.5.3 Analisi FT-IR	60
3.3 Risultati della pirolisi del rice husk	63
3.3.1 Simulazione del processo di pirolisi alla TGA	63
3.3.2 Risultati delle prove di pirolisi	64
3.3.3 Le caratteristiche del pirogas	66
3.3.4 Le caratteristiche del prodotto liquido	67
3.3.5 Le caratteristiche del biochar	68
3.3.5.1 Analisi elementare e analisi TGA	68
3.3.5.2 Calcolo superficie specifica e volume dei pori	71
3.3.5.3 Analisi FT-IR	72
3.4 Risultati della pirolisi del grape waste	74
3.4.1 Simulazione alla TGA del processo di pirolisi	74
3.4.2 Risultati delle prove di pirolisi sia in atmosfera di N ₂ che di CO ₂	75
3.4.4 Le caratteristiche del prodotto liquido	78
3.4.5 Le caratteristiche del biochar	80
3.4.5.1 Analisi elementare e analisi TGA	80
3.4.5.2 Calcolo superficie specifica e volume dei pori	82
3.4.5.3 Analisi FT-IR	83
4. Confronti caratteristiche biochars	87
4.1 Rese di biochar ottenute dai diversi processi di pirolisi	87
4.2 Biochar	88
5. Prove di adsorbimento di H₂S	93
5.1 Risultati prove su carbone attivo e biochar	93
5.2 Confronto risultati con ricerca bibliografica	97
Bibliografia	101

Figura 1: Proiezione produzione di rifiuti nel mondo negli anni (Fonte statista, 2023) . Errore. Il segnalibro non è definito.	
Figura 2: Gerarchia rifiuti UE (Fonte: Zero waste to landfill, Network Digital 360, 2006)	10
Figura 3: Impianto biometano nel vicentino (Fonte: TVIWEB, 2023)	11
Figura 4: Le 4 Fasi della digestione anaerobica (Fonte: Penn state, 2022)	12
Figura 5: Produzione di biogas e digestato (Fonte: NetSolWater, 2022)	15
Figura 6: Lavaggio con acqua (Fonte: Cheng-Chang Lien1*, 2014)	17
Figura 7: Tecnica PSA (Fonte: DISAT Polito, 2021)	17
Figura 8: Separazione a membrana (Fonte: DISAT Polito, 2021)	18
Figura 9: BF e BTF (Fonte: Jewel Das a, 2022)	18
Figura 10: Bioscrubber	19
Figura 11: I processi termochimici, rapporto di aria stechiometrico e prodotti (Fonte: DISAT Polito, 2020)	20
Figura 12: Pirolisi (Fonte: Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste, 2017)	21
Figura 13: bio-olio (fonte: DISAT POLITO)	24
Figura 14: Biochar (fonte: DISAT Polito).....	24
Figura 15: Schema progetto tesi	24
Figura 16: Food Waste	25
Figura 17: Rice Husk.....	26
Figura 18: Grape Waste.....	27
Figura 19: Impianto di pirolisi (Fonte: DISAT Polito).....	28
Figura 20: Set up sperimentali del processo	29
Figura 21: Processo di filtrazione	30
Figura 22: Rotovapor	31
Figura 23: Impianto adsorbimento H ₂ S.....	33
Figura 24: Retta di taratura (Concentrazione H ₂ S vs Area dei picchi)	34
Figura 25: Micro GC	36
Figura 26: TCD Detector	36
Figura 27: GC-MS.....	38
Figura 28: Schema GC-MS	39
Figura 29: MacroCube della Vario	40
Figura 30: Autocampionatore da 60 posizioni	40
Figura 31: TGA.....	41
Figura 32: Schema della TGA	42
Figura 33: pHmetro.....	43
Figura 34: Spettro IR	44
Figura 35: Camera interna per campione.....	45
Figura 36: FTIR ATR Brucker Tensor 27	45
Figura 37: Schema azione raggio infrarosso	45
Figura 38: Risultato Teoria BET e relativa equazione per la pressione.....	46
Figura 39: Micromeritics® TriStar II Plus	47
Figura 40: Materiali volatili nel food waste	49
Figura 41: Ceneri nel food waste.....	49
Figura 42: Materiali volatili nel rice husk	50
Figura 43: Ceneri nel rice husk.....	50

Figura 44: Pirolisi del food waste alla TGA	52
Figura 45: Rese della pirolisi del food waste in azoto	53
Figura 46: Rese della pirolisi del food waste in anidride carbonica	54
Figura 47: Composizione pirogas della pirolisi del food waste	55
Figura 48: Bio-olio da pirolisi di food waste in anidride carbonica	56
Figura 49: Bio-olio da pirolisi di food waste in azoto.....	56
Figura 50: Analisi FTIR biochars da pirolisi del food waste (anidride carbonica HR=5°C/min).....	61
Figura 51: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (azoto, HR=5°C/min)	61
Figura 52: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (azoto, HR=15°C/min)	62
Figura 53: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (anidride carbonica, HR=15°C/min)	62
Figura 54: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (azoto, HR=15°C/min)	62
Figura 55: Pirolisi del rice husk alla TGA.....	63
Figura 56: Rese della pirolisi del rice husk in azoto	64
Figura 57: Rese della pirolisi del rice husk in anidride carbonica.....	65
Figura 58: Composizione pirogas della pirolisi del rice husk	66
Figura 59: Bio-olio da pirolisi del rice husk in anidride carbonica	67
Figura 60: Bio-olio da pirolisi del rice husk in azoto	68
Figura 61: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=5°C/min e azoto).....	72
Figura 62: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=5°C/min e anidride carbonica)	73
Figura 63: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=15°C/min e anidride carbonica)	73
Figura 64: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=15°C/min e azoto).....	74
Figura 65: Pirolisi del grape waste alla TGA.....	75
Figura 66: Rese della pirolisi del grape waste in N ₂	76
Figura 67: Rese della pirolisi del grape waste in CO ₂	77
Figura 68: Composizione pirogas dalla pirolisi del grape waste	78
Figura 69: Bio-olio da pirolisi del grape waste in azoto	79
Figura 70: Bio-olio da pirolisi del grape waste in anidride carbonica	79
Figura 71: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste (HR=15°C/min e azoto).....	84
Figura 72: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste (HR= 5°C/min e azoto)	84
Figura 73: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste (HR=5°C/min e anidride carbonica)	85
Figura 74: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste (HR=15°C/min e anidride carbonica)	86
Figura 75: Valori dei biochars ottenuti in atmosfera di azoto	88
Figura 76: andamento materiali volatili (Pirolisi in azoto ad HR=5°C/min per rice husk e grape waste)	89
Figura 77: Andamento volume dei pori (Pirolisi in azoto ad HR=5°C/min per rice husk e grape waste)	89
Figura 78: Andamento volume dei pori (Caso biochar da food waste)	90
Figura 79: Andamento materiali volatili (Caso biochar da food waste in CO ₂).....	90
Figura 80: Andamento SSA (Biochar da grape waste)	90
Figura 81: Andamento SSA (Biochar da rice husk)	90
Figura 82: Fotografia alla SEM (Biochar da grape waste prodotto in anidride carbonica)	91
Figura 83: Fotografia alla SEM (Biochar da grape waste prodotto in azoto).....	91
Figura 84: Fotografia alla SEM (Biochar da rice husk prodotto in anidride carbonica)	92
Figura 85: Fotografia alla SEM (Biochar da rice husk prodotto in azoto)	92
Figura 86: Andamento concentrazione di H ₂ S all'uscita del reattore nel tempo (Carbone attivo)	93
Figura 87: Andamento concentrazione di H ₂ S all'uscita del reattore nel tempo (Biochar)	94
Figura 88: Confronto carbone attivo e biochar (concentrazione uscente vs tempo, prove a 700 ppm).....	96

Indice delle Tabelle

Tabella 1: Rese biogas e biometano prodotto in base alla tipologia di processo.....	14
Tabella 2: Composizione media biogas.....	15
Tabella 3: Requisiti qualità minimi digestato agro-zootecnico.....	16
Tabella 4: Caratteristiche BF e BTF.....	19
Tabella 5: Reazioni del processo di pirolisi (Fonte: DISAT Polito).....	22
Tabella 6: Le diverse tecnologie del processo di pirolisi.....	23
Tabella 7: Temperature e velocità di riscaldamento adottabili.....	28
Tabella 8: Condizioni di funzionamento del Rotovapor.....	32
Tabella 9: Portate entranti al reattore in ml/min.....	34
Tabella 10: Tabella per la retta di taratura.....	34
Tabella 11: Analisi CHNS delle biomasse e relativi poteri calorifici.....	49
Tabella 12: Processo di essiccamento food waste.....	49
Tabella 13: Analisi TGA delle biomasse.....	51
Tabella 14: Poteri calorifici superiori del pirogas.....	55
Tabella 15: Analisi CHNS del biochar da pirolisi del food waste in azoto.....	57
Tabella 16: Analisi CHNS del biochar da pirolisi del food waste in anidride carbonica.....	58
Tabella 17: Analisi TGA biochars da pirolisi del food waste.....	58
Tabella 18: Rapporti C/N, H/C, O/C e PCS biochars.....	59
Tabella 19: Superficie specifica.....	60
Tabella 20: Volume dei pori.....	60
Tabella 21: Poteri calorifici superiori del pirogas.....	67
Tabella 22: Analisi CHNS dei biochars da pirolisi del rice husk in azoto.....	69
Tabella 23: Analisi CHNS dei biochars da pirolisi del rice husk in anidride carbonica.....	69
Tabella 24: Analisi TGA biochars da pirolisi del rice husk.....	70
Tabella 25: Rapporti C/N, H/C, O/C e PCS dei biochars.....	70
Tabella 26: Superficie specifica.....	71
Tabella 27: Volume dei pori.....	71
Tabella 28: Poteri calorifici superiori del pirogas.....	78
Tabella 29: Analisi CHNS biochars da pirolisi del grape waste in azoto.....	80
Tabella 30: Analisi CHNS biochars da pirolisi del grape waste in anidride carbonica.....	81
Tabella 31: Analisi TGA biochars da pirolisi del grape waste.....	81
Tabella 32: Rapporti C/N, O/C, H/C.....	82
Tabella 33: Superficie specifica.....	83
Tabella 34: Volume dei pori.....	83
Tabella 35: Rese Biochar da food waste.....	87
Tabella 36: Rese Biochar da rice husk.....	87
Tabella 37: Rese Biochar da grape waste.....	87
Tabella 38: Condizioni ottimali per la massima resa di biochar.....	87
Tabella 39: Andamento concentrazione di H ₂ S all'uscita del reattore nel tempo.....	94
Tabella 40: Andamento concentrazione di H ₂ S all'uscita del reattore nel tempo (prove su Biochar).....	95
Tabella 41: Conversione da ppm a mg/m ³	95
Tabella 42: Tempi di saturazione e massima quantità di H ₂ S adsorbita.....	96
Tabella 43: Quantità di H ₂ S adsorbita dal materiale per grammo di adsorbente.....	97
Tabella 44: Quantità di H ₂ S adsorbita, confronto con (Maxime Hervy a b, Febbraio 2018).....	98

Tabella 45: Prove dopo funzionalizzazione, quantità di H ₂ S adsorbita, confronto con (Maxime Hervy, Febbraio 2018)	98
Tabella 46: Tempo di saturazione, confronto con (Elena Surra a, Luglio 2019)	99
Tabella 47: Quantità di H ₂ S adsorbita, confronto con (Elena Surra a, Luglio 2019).....	99

Indice delle Equazioni

Equazione 1: Calcolo del tempo di riscaldamento necessario per raggiungere T1	28
Equazione 2: Volume impaccato di materiale adsorbente	32
Equazione 3: Calcolo GHSV (velocità spaziale)	33
Equazione 4: Conversione ppm in mg/m ³	35
Equazione 5: Calcolo mg di H ₂ S adsorbiti da tutto il materiale	35
Equazione 6: Calcolo mg di H ₂ S adsorbiti per g di materiale	35
Equazione 7: Calcolo frazione molare X _i	37
Equazione 8: Calcolo portate massiche componenti gassosi	37
Equazione 9: Calcolo potere calorifico superiore (PCS)	41
Equazione 10: Variazione % di massa	41
Equazione 11: Complemento a 100.....	43
Equazione 12: Conversione da ppm a mg/m ³	95
Equazione 13: Quantità di H ₂ S adsorbita da tutto il materiale.....	96
Equazione 14: Quantità di H ₂ S adsorbita (mg per grammo di adsorbente).....	97

1. Introduzione

1.1 Problematiche relative agli scarti e gestione degli scarti

Nello scorso secolo, il progresso della scienza e il miglioramento delle condizioni di vita hanno permesso alle persone di vivere una vita più benestante e longeva; a conseguenza di ciò, la popolazione mondiale è aumentata in maniera smisurata. L'aumento della popolazione globale ha avuto come conseguenza la nascita di una miriade di problematiche in tutto il mondo: la riduzione delle risorse pro capite necessarie per vivere, la deforestazione per costruire nuove infrastrutture, l'aumento delle emissioni gassose industriali e agricole e l'aumento della produzione di rifiuti per abitante. Secondo alcuni rapporti pubblicati dalla banca mondiale nel settembre del 2021, la produzione di rifiuti globale nel 2020 ha raggiunto i 2,24 miliardi di tonnellate; e se si proseguirà così, nel 2050 la quantità totale di rifiuti sarà pari a 3,4 miliardi di tonnellate (Daniel Hoornweg, October 2013).

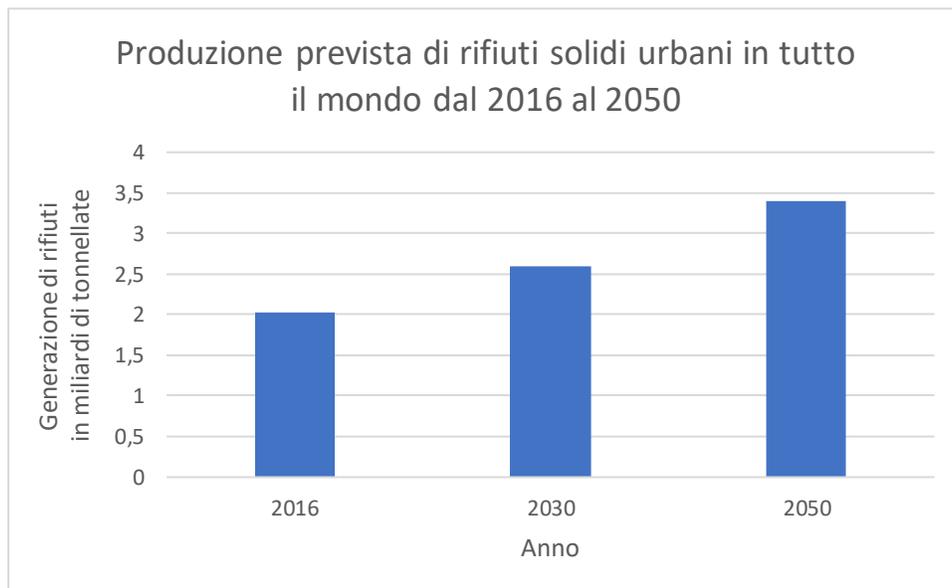


Figura 1: Proiezione produzione di rifiuti nel mondo negli anni (Fonte statista, 2023)

A questo aumento del quantitativo di rifiuti sono connesse molte problematiche che possono mettere in relativa difficoltà la vita del nostro pianeta; infatti, gli scarti producono sia inquinamento paesaggistico sia inquinamento ambientale (GTP, 2023). È possibile dividere le problematiche di inquinamento ambientale in: inquinamento del sottosuolo, delle acque e dell'aria. Il contatto dei rifiuti solidi, liquidi e gassosi, prodotti dalle attività antropiche dell'uomo, con il sottosuolo può avere un impatto disastroso sugli ecosistemi; tra i rifiuti che maggiormente danneggiano il sottosuolo si conoscono: le scorie radioattive e i prodotti fitosanitari utilizzati nell'agricoltura intensiva. A queste problematiche, si aggiunge anche quello relativo al percolato prodotto nelle discariche non controllate di rifiuti solidi; infatti, i composti fortemente tossici contenuti in esso, possono contaminare le falde acquifere e rendere l'acqua inutilizzabile per l'uso potabile. Un'altra forma di inquinamento è quella delle acque superficiali (laghi, fiumi e oceani); lo sversamento dei rifiuti in mare può danneggiare l'ecosistema delle specie che lo abitano e di conseguenza rendere pericoloso il consumo di pesci per l'uomo; uno degli esempi più comuni, al giorno d'oggi, è l'inquinamento

da microplastiche. L'ultima, ma non in ordine di importanza, forma di inquinamento conosciuta è quella atmosferica; l'inquinamento dell'aria può avvenire, o tramite l'emissione di composti volatili, già presenti in origine nei rifiuti, oppure tramite emissioni derivanti da processi biodegradativi dei rifiuti.

La gestione controllata e corretta dei rifiuti è un'operazione fondamentale per evitare la catastrofe ambientale; ed è per questo che gli scienziati, i ricercatori e gli esperti del settore stanno cercando di trovare delle soluzioni che possano contribuire a ridurre l'impatto (Audronè Minelgaitè a, Giugno 2019). Per prevenire l'aumento dei rifiuti, gli esperti raccomandano il riuso del rifiuto oppure il riciclo del materiale; ma nel caso il riciclo del materiale diventasse un'operazione molto complicata, allora, il recupero energetico diventerebbe la sola ed unica soluzione per evitare che il rifiuto venga conferito in discarica.



Figura 2: Gerarchia rifiuti UE (Fonte: Zero waste to landfill, Network Digital 360, 2006)

Lo svolgimento di una corretta raccolta differenziata è necessario per facilitare le operazioni di riuso dei rifiuti a livello industriale; a seconda della tipologia di rifiuto che deve essere trattato, gli esperti del settore hanno un'ampia gamma di scelte per garantire allo scarto una seconda vita. I processi di rivalorizzazione energetica sono una delle possibilità per garantire una nuova funzione al rifiuto; tra i più noti si conoscono: i processi termochimici (combustione, gassificazione o pirolisi per gli scarti); i processi di fermentazione delle biomasse zuccherine per ottenere etanolo; i trattamenti di esterificazione degli oli vegetali per ottenere il biodiesel; il processo di digestione anaerobica della frazione umida per l'ottenimento del biogas; e una miriade di altri trattamenti in continua evoluzione.

Questi trattamenti, col passare del tempo, potranno diventare processi di comune impiego in tutti i settori produttivi, infatti, a causa della crescita dei rifiuti, sta diventando un'esigenza sempre maggiore la creazione di una sezione relativa al trattamento degli scarti all'interno di ogni azienda. Con il passare degli anni, l'economia circolare e la bioeconomia stanno diventando, sempre di più, un modello di produzione e consumo necessario per ridurre l'impatto dei rifiuti prodotto da ogni impresa.

1.2 *Digestione anaerobica*

Uno dei processi maggiormente usati per trattare la frazione organica dei rifiuti è la digestione anaerobica. Per definizione, la digestione anaerobica è il processo di decomposizione della materia organica da parte di una comunità microbica in un ambiente privo di ossigeno (Alastair J. Ward a b, Novembre 2008). Lo scopo di questo processo è di produrre principalmente una corrente di biogas, caratterizzata principalmente da CH_4 , CO_2 ed H_2 e una corrente di digestato. Successivamente alla digestione anaerobica, il biogas viene purificato per ottenere una corrente di biometano ed il digestato viene trattato per ottenere un compost di qualità.

Oggi, nel mondo, la digestione anaerobica sta guadagnando sempre maggiore attenzione; poiché oltre ad essere una buona soluzione dal punto di vista dell'impatto ambientale, potrebbe anche confermarsi come un'importante risorsa energetica per sopperire alla carenza di fonti energetiche. Infatti, secondo alcuni dati dell'EBA (European Biogas Association), nel 2020 in Europa erano presenti circa 20 mila impianti di produzione di biogas, e nell'aprile del 2023 circa 1322 impianti di trasformazione del biogas in biometano.



Figura 3: Impianto biometano nel vicentino (Fonte: TVIWEB, 2023)

I dati per l'Italia non sono così preoccupanti, dato che nel febbraio 2022 erano presenti circa 2000 impianti di biogas, con una produzione di 2,5 miliardi di metri cubi, ad oggi, l'Italia è il quarto paese produttore di biogas al mondo ed il secondo in Europa. La produzione di biogas da digestione anaerobica richiede forza lavoro per la produzione, la raccolta ed il trasporto delle biomasse; inoltre, richiede pure la costruzione, il funzionamento e la manutenzione degli impianti di biogas. Il settore del biogas e della digestione anaerobica può essere un catalizzatore importante per creare indotti di economia circolare sia nel settore industriale che in quello agricolo; nel settore industriale potrebbe contribuire alla rivalorizzazione dei fanghi di depurazione e della FORSU (Frazione organica rifiuti solidi urbani); invece, in quello agricolo alla rivalorizzazione di alcuni scarti (deiezioni animali, colture non alimentari e residui colturali).

1.2.1 *Il processo biologico di digestione anaerobica*

Il processo di digestione anaerobica è caratterizzato dalla convivenza di due biomasse: i microrganismi anaerobi operanti nel processo, ed un substrato, che rappresenta l'insieme dei nutrienti necessari al sostentamento dei microrganismi precedentemente citati. Il processo di digestione anaerobica di una biomassa può essere suddiviso in quattro stadi, a seconda del tipo di ceppo batterico che agisce nella catena metabolica:

- Idrolisi
- Acidogenesi
- Acetogenesi
- Metanogenesi

Il processo di idrolisi comporta la trasformazione di composti organici complessi e insolubili, quali le proteine, i carboidrati e i lipidi rispettivamente in composti organici semplici e solubili, quali amminoacidi, monosaccaridi e acidi grassi. Questo stadio del processo viene effettuato grazie all'azione di alcuni microrganismi anaerobi stretti quali batteri e clostridi. Qui i microrganismi secernono degli enzimi che idrolizzano i e riducono la dimensione delle molecole organiche in modo da renderle assimilabili da parte delle cellule come fonte di nutrimento ed energia. La velocità del processo di degradazione dipende fortemente dalla natura del substrato e dal rapporto superficie/massa del substrato; maggiore è questo parametro, più veloci saranno le reazioni degradative. Il secondo stadio del processo è l'acidogenesi; in questa fase, i monomeri prodotti nella fase idrolitica vengono assorbiti dai batteri acidogeni per essere degradati ulteriormente in acidi organici a catena più corta, i VFA, gli acidi grassi volatili. La terza fase del processo è l'acetogenesi; in questa fase, i prodotti della fase acidogena subiscono un processo di ossidazione anaerobica e vengono convertiti in substrati metanogenici come acido acetico, acido formico, idrogeno, CO₂. La metanogenesi è la quarta fase del processo ed è la più critica e la più lenta; essa consiste nella trasformazione dell'acido acetico, dell'H₂ e della CO₂ in CH₄ ad opera dei batteri.

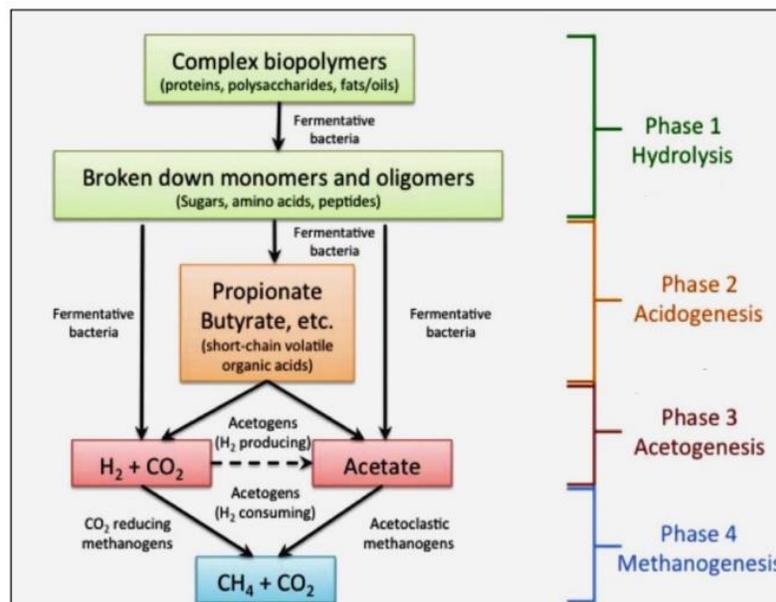


Figura 4: Le 4 Fasi della digestione anaerobica (Fonte: Penn state, 2022)

Il substrato usato nel processo di digestione anaerobica deve soddisfare le esigenze nutrizionali dei microrganismi, che sono fondamentali affinché avvenga la digestione anaerobica. La composizione del substrato scelta influenza l'esito del processo, sia per la quantità dei prodotti ottenuti e sia per la qualità del digestato, specialmente in termini di contenuti vegetali e di potenziali contaminanti.

Le biomasse maggiormente usate sono:

- Letami e liquami animali
- Residui agricoli e sottoprodotti

- Rifiuti organici digeribili dall'industria agroalimentare
- Frazione organica dei rifiuti urbani e della ristorazione
- Fanghi di depurazione
- Colture energetiche dedicate (mais, sorgo, miscanto)

Per ottimizzare il processo di digestione anaerobica bisogna controllare alcuni parametri.

I parametri più importanti sono:

- pH
- Temperatura
- Grado di miscelazione
- Rapporto C/N
- Contenuto di solidi totali nel substrato
- Tempo di ritenzione idraulica (HRT)

La digestione è un processo molto lento e occorrono almeno tre settimane affinché i microrganismi si adattino a nuove condizioni (variazione temperatura, variazione substrato). Per favorire la produzione di biogas; il valore del pH deve essere neutro, poiché la maggior parte degli organismi metanogenici crescono nell'intervallo compreso tra pH=6,7 e pH=7,5.

La temperatura influenza l'attività metabolica dei microrganismi, questo parametro dipende fortemente dallo stadio del processo; gli acidogeni crescono in condizioni mesofile (25-45°C), invece gli organismi metanogenici, ad esempio, preferiscono un ambiente con una più alta T; ogni aumento pari a 10°C raddoppia la velocità del processo.

La miscelazione influisce molto sulla quantità di biogas prodotto; una miscelazione molto intensa può causare il danneggiamento dei microrganismi che popolano il digestore; invece, l'assenza di miscelazione porta alla formazione di schiuma e limita il contatto tra il substrato ed i microrganismi.

Il rapporto C/N è regolato dalla quantità e dalla tipologia di nutrienti che vengono introdotti all'interno del digestore; tuttavia, la digestione anaerobica è caratterizzata da una crescita relativamente bassa dei microrganismi e quindi il fabbisogno di nutrienti è ridotto; il rapporto C/N ottimale è compreso tra 20 e 30. La presenza di azoto è fondamentale poiché serve a costituire le nuove cellule dei microrganismi; ma allo stesso tempo, se il valore di azoto è troppo alto ($C/N < 20$), si rischia di inibire il processo a causa della presenza di NH_3 .

Il tempo di ritenzione idraulica invece è il tempo di residenza del liquido all'interno di un digestore ed è uguale al rapporto tra il volume del reattore e la portata di alimentazione.

È possibile distinguere il processo di digestione anaerobica, a seconda del contenuto percentuale di solidi sospesi in:

- Digestione a secco
- Digestione ad umido
- Digestione a semisecco

Nel processo di AD di tipo a secco, il contenuto di solidi sospesi è superiore al 20% e l'HRT della biomassa è compreso tra 25 e 30 giorni; questa tipologia è molto usata per lo smaltimento del RSU (Rifiuti solidi urbani). I reattori maggiormente usati in questo caso sono i PFR (Plug and flow reactor); quest'ultimi garantiscono assenza di fenomeni retro-miscelatori; infatti, tutti gli elementi fluidi hanno lo stesso tempo di

permanenza all'interno del digestore. La AD a secco non necessita di grossi volumi per il reattore e grossi quantitativi di acque di processo; inoltre, le biomasse alimentate al digestore non hanno bisogno di essere pretrattate come nel caso della digestione in umido.

Nel processo di AD in condizioni umide, il contenuto di solidi sospesi è inferiore al 10% e l'HRT della biomassa ha una forbice che va dai 10 giorni ai 30 giorni; le biomasse trattate sono caratterizzate da una matrice di liquido ad alto contenuto di materia organica. I reattori maggiormente usati sono quelli perfettamente miscelati, i CSTR; questo processo presenta dei vantaggi, quali costi di pompaggio e miscelazione inferiori, ma anche degli svantaggi quali, eccessiva produzione di acqua di processo e fenomeni di corrosione delle pale di miscelazione e del recipiente.

Il processo a semisecco presenta un contenuto di solidi sospesi compreso tra il 10% ed il 20%; l'HRT della biomassa è inferiore rispetto ai primi due casi; infatti, esso è compreso tra 10 e 15 giorni. Il reattore maggiormente utilizzato è un cilindro orizzontale caratterizzato da un sistema di rimescolamento.

Tabella 1: Rese biogas e biometano prodotto in base alla tipologia di processo.

Tipologia del processo	Biogas prodotto per tonnellata di biomassa trattata	% CH ₄ contenuta nel biogas
Digestione a secco	90-150 m ³	50-60 %
Digestione ad umido	100-150 m ³	50-70 %
Digestione a semisecco	100-150 m ³	55-60 %

Si conoscono diverse configurazioni impiantistiche per i digestori anaerobici:

- Processo a singolo stadio
- Processo a multistadio (bistadio)

Il sistema a monostadio è caratterizzato dalla presenza di un singolo reattore, dove avvengono tutte e quattro le fasi del processo di digestione anaerobica regolarmente.

Il caso multistadio è caratterizzato dalla presenza di due reattori; nel primo reattore avviene la prima macro-fase del processo che comprende: idrolisi, acidogenesi e acetogenesi; nel secondo reattore avviene la seconda macro-fase che è la metanogenesi.

Nel primo reattore, avviene principalmente la produzione di idrogeno; qui alcune famiglie di batteri quali i "clostridi", gli "enterobacter" e gli "escherichia coli" trasformano gli acidi grassi e gli alcoli in idrogeno; le condizioni di temperatura possono essere sia mesofile o termofile, e l'HRT dipende proprio dalla temperatura; infatti, a condizioni di alta T si può anche lavorare con un HRT=1-3 giorni. Il digestato che esce dal primo reattore procede verso il secondo reattore; qui gli "idrogenotrofi" trasformano l'H₂ e la CO₂ in CH₄; invece, gli "acetoclastici" trasformano l'H₂ e l'acido acetico in metano. Le dimensioni del secondo reattore di solito sono più grandi rispetto al primo reattore, e anche l'HRT è molto maggiore (>10 giorni). Grazie al processo bistadio, è possibile incrementare la resa di CH₄ e ottenere subito l'H₂ dal primo reattore, che può essere usato per soddisfare le richieste energetiche del secondo stadio del processo.

1.2.2 I prodotti del processo di digestione anaerobica

I prodotti principali del processo di digestione anaerobica sono: il biogas ed il digestato.

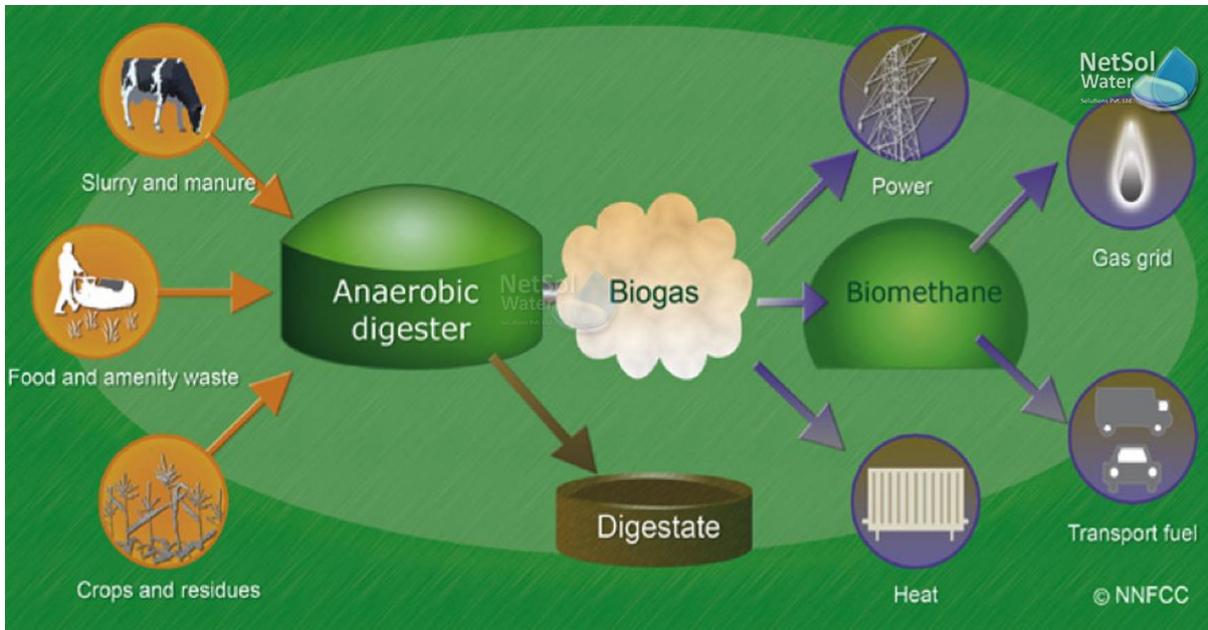


Figura 5: Produzione di biogas e digestato (Fonte: NetSolWater, 2022)

La composizione chimica del biogas dipende dalle condizioni al quale viene effettuato il processo di digestione anaerobica e, soprattutto, dal substrato.

Tabella 2: Composizione media biogas

Composto	% in volume
CH ₄	50-75
CO ₂	30-45
H ₂	10-15
H ₂ S	0,2-2
NH ₃ , N ₂ , CO, O ₂	<1

Il biogas viene principalmente utilizzato per la produzione di energia termica ed elettrica. Il potere calorifico del biogas dipende dalla composizione chimica, ed in media si aggira tra i 15 e i 27 MJ/m³; normalmente, usando un impianto di cogenerazione, con 1 m³ di gas si è in grado di generare circa 2-3 kWh di energia termica e 1,8-2,2 kWh di energia elettrica. Il biogas può essere utilizzato pure come carburante nel settore dei trasporti oppure essere immesso nella rete di distribuzione del gas; in questi due casi, sarà necessario un processo di purificazione per aumentare la percentuale in volume di metano e diminuire quella degli altri composti; tale trattamento è conosciuto con il nome di "Upgrading del biogas". Il biogas è considerato una risorsa rinnovabile, e il suo progresso può, in parte, aiutare l'uomo a sopperire alla mancanza di combustibili fossili. Inoltre, ha dei vantaggi ambientali; infatti, la combustione di idrogeno e

metano non rilascia NO_x o SO_x e genera minori emissioni di CO_2 ; e, se si considera il solo processo di combustione dell'idrogeno, si produce solo acqua.

Il digestato, invece, viene principalmente usato come fertilizzante; a patto che abbia dei requisiti di qualità relativi al suo utilizzo e a patto che non contenga patogeni e contaminanti.

Il digestato viene comunemente distinto in base alla sua origine in:

- Digestato agro-zootecnico: prodotto derivante da scarti agricoli, da deiezioni animali derivanti dall'allevamento, e dal materiale agricolo che non è più destinato al consumo.
- Digestato agroindustriale: prodotto derivante da acque reflue utilizzate nelle industrie, da residui dell'industria agroalimentare, da acque provenienti da frantoi, da sanse umide e da sottoprodotti di origine animale.

Il digestato per essere utilizzato in agricoltura deve avere dei requisiti di qualità minimi:

Tabella 3: *Requisiti qualità minimi digestato agro-zootecnico*

Parametro	% peso sostanza secca
Sostanza Organica	>20
Fosforo totale	>0,4
Azoto totale	>1,5

Ovviamente a questi requisiti qualitativi si accoppiano dei valori limite massimi per i composti metallici nel caso di digestato agroindustriale.

1.2.3 *L'H₂S nel biogas da digestione anaerobica: purificazione del biogas.*

I substrati organici usati per il processo di digestione anaerobica presentano contenuti di zolfo, e di conseguenza, il biogas sarà caratterizzato da una presenza di H_2S , che ne limiterà le potenziali applicazioni. L' H_2S , oltre a conferire al biogas il tipico odore di uova marce, comporta un impatto negativo sulla salute umana e sulla corrosione dei metalli. Secondo l'organizzazione mondiale della sanità, già una bassa concentrazione di H_2S può causare affaticamento mentale e mal di testa; invece, un'alta concentrazione (1000-3000 ppm a lungo termine) può portare anche alla morte (Hao Huynh Nhut a, Marzo 2020). I valori di esposizione limite dell' H_2S secondo l'ACGIH sono: TLV-TWA=14 mg/m^3 e TLV-STEL=20 mg/m^3 .

L'altro problema legato all' H_2S è quello della corrosione dei metalli; infatti, quando il biogas viene utilizzato in un motore a combustione interna, l' H_2S viene ossidato in SO_2 ed SO_3 ; questi due composti sono estremamente corrosivi per tubazioni, strumenti, attrezzature e per qualsiasi superficie metallica. Proprio per questa serie di motivazioni, la concentrazione limite di H_2S per i motori a combustione è fissata a 500 ppm. (a, 2022). Il processo di rimozione dell' H_2S dal biogas è di fondamentale importanza per poter evitare tutte le problematiche sopra elencate.

Col passare del tempo, l'uomo ha sviluppato diversi processi per incrementare le proprietà del biogas; i primi processi hanno sfruttato metodi chimico-fisici, successivamente col passare del tempo, sono stati sviluppati anche processi di natura biologica.

I processi chimico-fisici possono avere un recupero di metano anche maggiore del 96%, ma sono ad alta intensità energetica e presentano grandi impatti ambientali; tra le tecniche maggiormente conosciute ci sono: il lavaggio con acque, la PSA (Pressure swing adsorption), e la separazione a membrana.

Il lavaggio con acqua è caratterizzato dalla presenza di una colonna cilindrica, l'acqua che arriva da un serbatoio entra nella colonna dalla parte superiore e ritorna nel serbatoio da un'uscita inferiore; sul fondo della colonna è posizionata la piastra di aerazione ed il collegamento con il condotto del biogas, da qui il biogas viene pressurizzato sotto forma di bolle piccole e viene mandato in colonna, le bolle sono sufficientemente piccole per permettere la rimozione dell' H_2S e della CO_2 quando vanno in contatto con l'acqua (Cheng-Chang Lien1*, 2014).

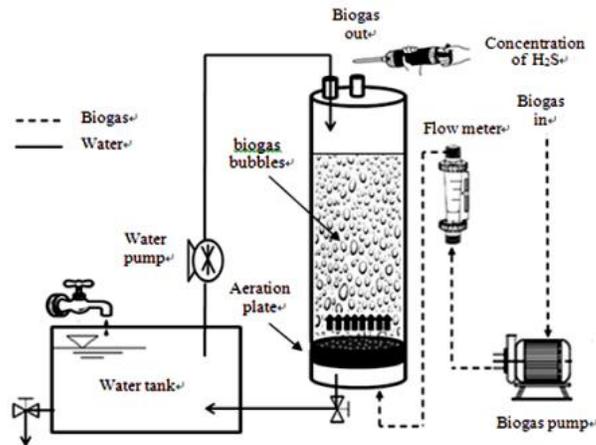


Figura 6: Lavaggio con acqua (Fonte: Cheng-Chang Lien1*, 2014)

La PSA è la seconda tecnica più utilizzata per l'upgrading del biogas; in questo caso il biogas viene compresso fino a 4-10 bar e viene mandato all'interno di una colonna, dov'è presente un materiale adsorbente che rimuove selettivamente la CO_2 . L'adsorbente è un solido molto poroso con un'alta superficie specifica; questo processo spesso, viene preceduto da un altro processo che serve a diminuire la concentrazione di H_2S ; infatti, nella maggior parte dei casi, l'adsorbimento dell' H_2S nei solidi è irreversibile, e quindi, il processo di rigenerazione del prodotto solido potrebbe essere molto complicato.

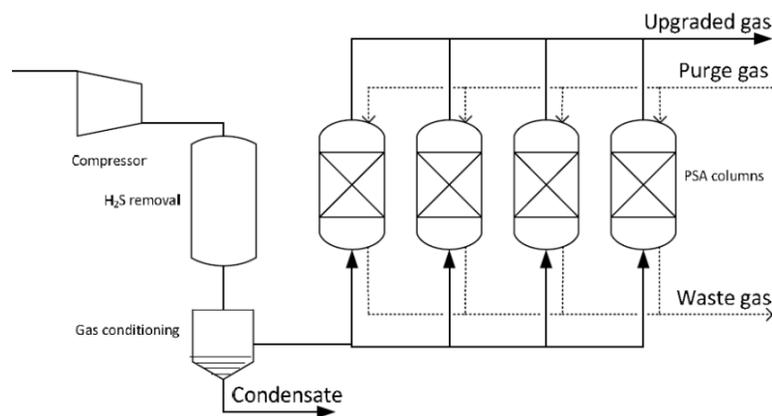


Figura 7: Tecnica PSA (Fonte: DISAT Polito, 2021)

Una terza tecnica abbastanza nota è la separazione a membrana: il biogas, dopo esser stato compresso, viene inviato in un condotto cilindrico circondato da una membrana polimerica; qui la corrente si divide in due: il ritentato ricco in CH_4 ad elevata pressione ed il permeato ricco di H_2S e CO_2 .

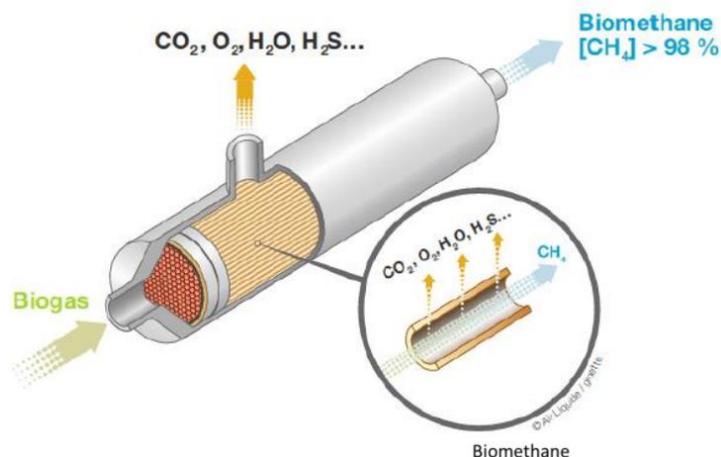


Figura 8: Separazione a membrana (Fonte: DISAT Polito, 2021)

Tuttavia, i processi chimico-fisici hanno diverse limitazioni perché richiedono grandi quantitativi di acqua, e a volte hanno anche, basse capacità di rimozione dell' H_2S ; infatti, è molto comune trovare a monte della PSA e dei processi di separazione a membrana, dei trattamenti specifici per rimuovere l' H_2S . Per questa serie di motivi, ai processi chimico-fisici a volte si sono accoppiati dei più mirati processi di desolforazione biologica; tra i più conosciuti ci sono i processi che fanno uso di bio-scrubbers o biofiltri.

La biofiltrazione è capace di rimuovere l' H_2S sia in condizioni anossiche e sia in condizioni aerobiche, grazie al contatto tra l'agente ed un biofilm che si trova in un bioreattore a letto fisso. Il biofilm è caratterizzato da colonie di microrganismi capaci di convertire gli inquinanti in CO_2 , H_2O e biomassa. I sistemi di biofiltrazione possono essere classificati in biofiltri (BF) o filtri bio-gocciolanti (BTF); nei BTF la fase liquida viene continuamente gocciolata sopra il letto filtrante, invece, nei sistemi BF, una soluzione acquosa o salina viene utilizzata in modo intermittente in modo che il letto filtrante non si asciughi. Le efficienze di rimozione degli inquinanti dal biogas sono strettamente legate con: le caratteristiche del biofilm, il materiale di riempimento del letto filtrante, l'inoculo e le condizioni operative del processo.

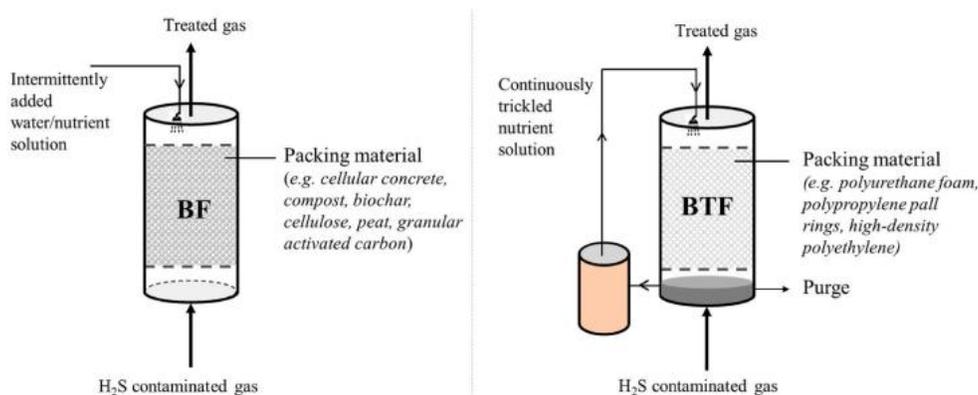


Figura 9: BF e BTF (Fonte: Jewel Das a, 2022)

La selezione del corretto materiale di riempimento della colonna è un requisito fondamentale per assicurare la rimozione dell'agente; tra le caratteristiche più richieste: il letto deve presentare un'ottima porosità, una buona resistenza meccanica, una buona ritenzione idrica e una buona disponibilità di

nutrienti. (Jewel Das a, 2022). I principali vantaggi derivanti dall'uso dei BF e dei BTF sono i bassi costi operativi, la facile manutenzione, l'alta efficienza di rimozione e, ovviamente, il fatto che siano ecologici. Nella tabella 4 sono stati elencati i materiali usati e le condizioni operative più comuni dei processi di biofiltrazione.

Tabella 4: Caratteristiche BF e BTF

Tipologia di filtro	Biofiltro	Filtro bio gocciolante
Materiali usati	cemento cellulare, compost, biochar, carbone attivo	materiali polimerici quali poliuretano e polipropilene.
Efficienza di rimozione H ₂ S	60-99%	80-99%
Condizioni di pH usuali	< 7	6,5-7,5
Range di temperature usate	15°C-25°C	20°C-30°C
Tempo di residenza	30-300 s	40-210 s

Un bio-scrubber è costituito da due unità di trattamento operanti in serie: una torre di assorbimento che assorbe gli inquinanti presenti nel biogas, e quindi anche l'H₂S, in una fase acquosa; ed un bioreattore in cui i microrganismi convertono gli inquinanti disciolti in SO₄, H₂O e biomassa. L'azione di rimozione del prodotto indesiderato avviene pertanto mediante due meccanismi distinti: uno chimico-fisico, nella colonna, e uno biologico, nel bioreattore. I vantaggi principali dei bio-scrubbers rispetto ai biofiltri sono: un'efficienza elevata per la rimozione di inquinanti solubili in acqua e una grossa capacità di operare in un'ampia gamma di condizioni, ad esempio differenti condizioni di pH, temperatura e nutrienti. L'efficienza di rimozione dell'inquinante può crescere se si aggiungono nano fluidi (colloidi di nanoparticelle ad esempio, SiO₂-acqua, Al₂O₃-metanolo, CuO-Acqua) nel liquido di lavaggio. I bio-scrubbers vengono principalmente usati quando all'interno del gas è presente un componente tossico o inibente sulla biomassa; infatti, questo componente solitamente viene rimosso nella prima unità così che nella seconda unità, non ci saranno problemi di danneggiamento della biomassa.

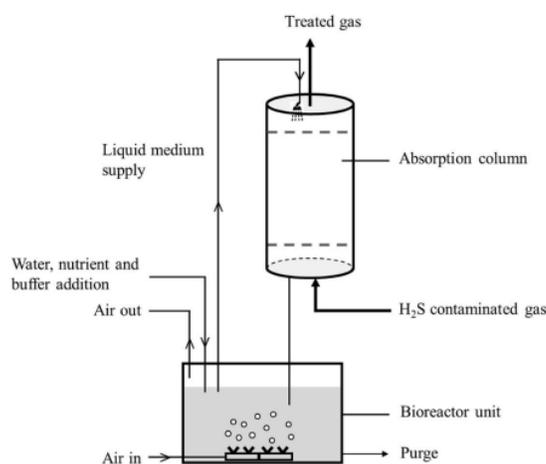


Figura 10: Bioscrubber

1.3 Pirolisi

Sia le biomasse derivanti da materiale animale e vegetale come scarti agricoli, forestali e sia le biomasse derivanti da scarti di rifiuti industriali e rifiuti solidi urbani, possono essere trattate per ottenere della bioenergia tramite processi termochimici. Infatti, la biomassa è principalmente caratterizzata da tante molecole che, attraverso delle reazioni, si decompongono dando vita a combustibili solidi, liquidi o gassosi. Il processo di decomposizione della biomassa, quindi, può generare dell'energia rinnovabile, questo processo a differenza della combustione dei fossili non aggiunge anidride carbonica all'ambiente. L'anidride carbonica rilasciata durante la conversione energetica della biomassa circola attraverso la biosfera e viene riassorbita in depositi equivalenti di biomassa attraverso la fotosintesi. I processi termochimici più conosciuti sono:

- Combustione diretta
- Gassificazione
- Pirolisi

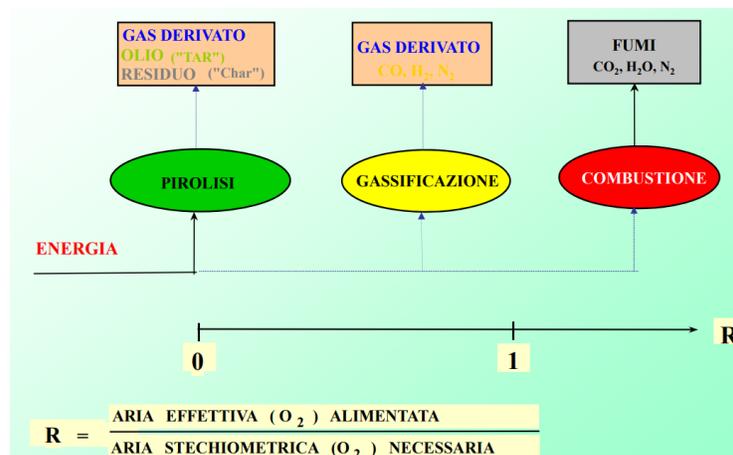


Figura 11: I processi termochimici, rapporto di aria stechiometrico e prodotti (Fonte: DISAT Polito, 2020)

Il processo di combustione diretta, che avviene in presenza di una quantità stechiometrica in eccesso di ossigeno, trasforma la biomassa in calore, ceneri e gas combustibili che sono spesso CO₂, CO, NO_x ed SO₂; il calore prodotto viene usato per surriscaldare del vapore che produce energia elettrica tramite l'espansione in turbina, ed energia termica tramite uno scambiatore.

Il processo di gassificazione avviene a temperature uguali a 1000°C; qui la biomassa viene messa a contatto con una quantità sotto-stechiometrica di ossigeno o con del vapore acqueo; lo scopo del trattamento è quello di trasformare la biomassa in un combustibile gassoso, il syngas, che può essere costituito da N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄; le percentuali in volume dei composti dipendono dalla tipologia di biomassa impiegata e dai parametri usati per lo svolgimento del processo.

Il processo di pirolisi è il processo di decomposizione termica della biomassa in assenza di ossigeno; l'obiettivo principale del processo è la produzione di un biocombustibile liquido con una densità energetica superiore rispetto alla biomassa di partenza.

È importante dire che, anche nel caso di processi termochimici, si ha una quota di inquinamento, e per questo, gli impianti presentano una sezione di abbattimento delle ceneri volanti, degli NO_x, dei gas serra e

di tutte le emissioni gassose. Tutti i processi sopra descritti, ed in particolare gli ultimi due, tendono a produrre anche altri sottoprodotti, che possono avere un'importante rilevanza nei più disparati settori industriali e agricoli; inoltre, questi prodotti hanno una buona spendibilità soprattutto in ottica di economia circolare.

1.3.1 Il processo di pirolisi: tecnologie e parametri di processo

La pirolisi è il processo di decomposizione della biomassa, in condizioni anaerobiche, in molecole più semplici. La biomassa viene disposta nel reattore e viene riscaldata fino ad una certa temperatura con una certa velocità di riscaldamento; non appena si raggiunge il valore stazionario di temperatura desiderato, tale valore viene mantenuto all'interno del pirolizzatore per un certo istante di tempo t , definito tempo di residenza della biomassa.

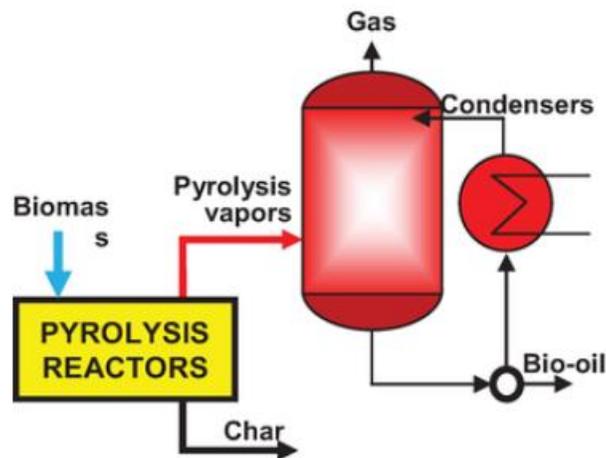


Figura 12: Pirolisi (Fonte: Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste, 2017)

Il processo di pirolisi è regolato da diversi parametri, più o meno importanti, che influenzano sia le rese e sia la conformazione morfologica dei prodotti; i parametri più importanti sono: la temperatura, la velocità di riscaldamento e il tempo di residenza della biomassa nel reattore. Altri parametri che possono influenzare la pirolisi sono: il dimensionamento e la pezzatura della biomassa, il gas carrier usato per creare l'atmosfera inerte.

Nella pirolisi, la temperatura gioca un ruolo importante, infatti essa fornisce l'energia necessaria per rompere i legami chimici delle diverse molecole che si trovano nella biomassa; inoltre, a seconda del range di temperatura al quale è esposta la biomassa accadono diverse reazioni:

- Per $150^{\circ}\text{C} < T < 280^{\circ}\text{C}$ avviene la pirolisi lenta. In questo range di temperatura, avvengono le reazioni di disidratazione della biomassa e le reazioni endotermiche di devolatilizzazione della biomassa; qui infatti, si può vedere, l'evaporazione dell'acqua e lo sviluppo e l'aumento di CO e di CO_2 insieme a tracce di idrocarburi leggeri.
- Per $280^{\circ}\text{C} < T < 380^{\circ}\text{C}$ inizia la pirolisi veloce. Qui, si possono vedere delle reazioni esotermiche che richiedono la rimozione del calore; ad esempio, tutte le reazioni di pirolisi primaria che sviluppano CO , CH_4 ed idrocarburi quali acido formico, acido acetico, aldeide formica e

metanolo. In questo range di temperatura si inizia a vedere l'incremento del prodotto solido e la formazione di TAR infiammabili.

- Tra $380^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C}$, avvengono le reazioni di pirolisi secondaria; qui, infatti, i prodotti della pirolisi primaria continuano il processo di cracking incrementando le rese delle fasi più volatili. Questo range di temperatura è molto importante per l'incremento della resa di prodotto liquido.
- $T = 550^{\circ}\text{C}$, questa è la temperatura che nella maggior parte dei casi di pirolisi, fornisce il picco massimo nella resa percentuale di prodotto liquido; infatti, è possibile vedere un calo della resa di liquido per temperature superiori a questo valore.
- Per T superiori a 500°C , avvengono nuovamente delle reazioni endotermiche che tendono a formare prodotti gassosi con alto potere calorifico quali l' H_2 ; a queste temperature inizia a crescere in maniera notevole la produzione di pirogas, in particolare se il tempo di residenza è alto.

Tabella 5: Reazioni del processo di pirolisi (Fonte: DISAT Polito)

Processo	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	H_2 (mol %)	CO (mol %)	CO_2 (mol %)	HC_5 (mol %)
Eliminazione H_2O	155-200	0	30,5	68,0	2,0
Evoluzione CO_x	200-280	0,2	30,5	66,5	3,3
Inizio evoluzione HC_5	280-380	5,5	20,5	35,5	36,6
Evoluzione HC_5	380-500	7,5	12,3	31,5	48,7
Dissociazione	500-700	48,7	24,5	12,2	20,4
Evoluzione H_2	700-900	80,7	9,6	0,4	8,7

La velocità di riscaldamento influenza fortemente il processo di decomposizione termica della biomassa. Alte velocità di riscaldamento migliorano la depolimerizzazione della biomassa in componenti volatili primari, che alla fine ritardano la resa del carbone; inoltre, l'incremento della velocità di riscaldamento tende ad incrementare la resa di prodotto liquido. Il tempo di permanenza dipende dalla capacità di mantenere un certo livello di temperatura per un certo lasso di tempo; è ampiamente dimostrato che un incremento del tempo di permanenza contribuisca all'avanzamento delle reazioni di carbonizzazione e cracking termico che sfavoriscono l'incremento di produzione di bio-olio.

La dimensione delle particelle può influenzare la velocità con cui il calore viene trasferito alla biomassa; l'aumento della dimensione delle particelle aumenta la distanza tra la superficie della biomassa in ingresso ed il suo nucleo, questo, ritarda il flusso di calore dall'estremità più calda a quella più fredda. Una dimensione minore migliora l'efficienza di scambio termico e incrementa le rese di pirogas e TAR; invece al contrario un aumentata dimensione delle particelle favorisce la formazione di Biochar. I gas carrier maggiormente utilizzati nei processi di pirolisi sono: elio, azoto ed argon. (Anh Tuan Hoang a, Dicembre 2021). A seconda dei valori dei parametri sopra descritti possiamo vedere diverse tecnologie di processo possibili, che sono state elencate nella tabella 6.

Tabella 6: Le diverse tecnologie del processo di pirolisi

Tecniche di Pirolisi	Tempo di residenza	Temperatura	Velocità di riscaldamento	% Pirogas prodotto	% Liquido prodotto	% Biochar prodotto
Pirolisi lenta	15min–2h	300°C-700°C	6-60°C/min	20%-50%	25%-35%	20%-50%
Pirolisi intermedia	10 min	300°C-450°C	5-10°C/min	20%-30%	35%-50%	25%-40%
Pirolisi veloce	0,5-5s	500°C-650°C	10-200°C/s	10%-30%	60%-75%	10%-25%
Pirolisi Flash	<1s	800°C-1000°C	>1000°C/s	10%-30%	60%-75%	10%-25%

1.3.2 I prodotti del processo di pirolisi

I prodotti principali del processo di pirolisi sono: il biochar che è il prodotto solido; il pirogas che è il prodotto gassoso; ed un biocombustibile liquido, il bio-olio, che è il prodotto principale del processo. Il bio-olio è il liquido condensato dei vapori di pirolisi. Esso è caratterizzato da un colore bruno scuro e da un modesto contenuto di viscosità che si riduce all'aumentare del tenore percentuale di acqua. La composizione chimica del bio-olio è caratterizzata da: acqua al 20-25%; la lignina pirolizzata, che è un composto insolubile in acqua, al 25-30%; acidi organici al 5-12%; idrocarburi non polari al 5-10%; anidrosaccaridi al 5-10% e da altri composti ossigenati per il restante 10-25%. A causa del suo alto contenuto di ossigeno, derivante dalla presenza di acqua, il potere calorifico inferiore del bio-olio (circa 16-19 MJ/Kg) è molto minore rispetto a quello dei più comuni combustibili fossili (Diesel =42,9 MJ/Kg); però tuttavia rispetto a quest'ultimi, contiene meno azoto e poche tracce di metalli o zolfo. A causa dei valori medi di pH compreso tra 2 e 4, il bio-olio presenta un alto potere corrosivo e un'alta instabilità, infatti, sono molto noti i problemi di trasporto nelle tubazioni e quelli relativi allo stoccaggio; e proprio questo vengono usati contenitori costruiti in acciaio inox. Per migliorare le sue caratteristiche di combustibile, il bio-olio viene spesso sottoposto a molti processi di upgrading, il più famoso è l'Hydro-treating, che consiste in delle operazioni di deossigenazione e decarbonizzazione. Il miglioramento della natura chimico-fisica del bio-olio conferisce al prodotto quelle caratteristiche necessarie per il suo uso sia da surrogato e sia in miscela con benzina e diesel. (Samy Sadaka, 2017).

Il biochar è, solitamente, caratterizzato da un alto contenuto di carbonio e da alcune tracce di idrogeno e ossigeno; per quanto riguarda l'analisi approssimata, invece, presenta un basso contenuto di materiali volatili, un basso contenuto di ceneri, se confrontato con gli altri combustibili fossili, ed un alto contenuto di carbonio fisso. Il biochar ha anche delle caratteristiche morfologiche importanti: una buona capacità di scambio cationico, un'ampia superficie specifica e una struttura molto stabile. Un'altra grande particolarità del biochar è che le sue proprietà chimico-fisiche possono essere migliorate tramite delle opportune modifiche, infatti, grazie al trattamento con acidi, alcali, agenti ossidanti, ioni metallici, materiali carboniosi, trattamenti con correnti spurgo di vapore e gas si possono incrementare le sue possibili applicazioni. Il biochar, oggi, viene usato: per la bonifica ed il miglioramento del suolo (aumento fertilità), il sequestro del carbonio, il compostaggio di rifiuti solidi organici, la decontaminazione di acque e acque reflue, come

catalizzatore ed attivatore, come materiale per elettrodi e per l'upgrading di correnti gassose. (Jianlong Wang a b, Agosto 2019)



Figura 14: Bio-olio (fonte: DISAT POLITO)



Figura 13: Biochar (fonte: DISAT Polito)

Un altro prodotto del processo di pirolisi è il pirogas. Nella maggior parte dei casi, il pirogas, grazie al suo potere calorifico, viene usato per sopperire alle richieste del processo, tramite il processo di combustione. Il gas prodotto dalla pirolisi è un'opzione eccellente a ciò, poiché ha un impatto ambientale minore del gas prodotto da combustibili fossili. Gli svantaggi del pirogas sono: breve tempo di combustione, stoccaggio difficile ed instabilità termica (Yongnan Zhang a, September 2023).

1.4 Uso del biochar per la rimozione di H_2S del biogas

La rimozione di H_2S ed i relativi processi di upgrading dal biogas risultano uno step fondamentale per incrementare le proprietà del gas e renderlo fruibile per le potenziali applicazioni. Inoltre, come già visto, i metodi di trattamento chimico-fisici risultano molto impattanti dal punto di vista energetico e ambientale; e quindi, è necessario, giorno dopo giorno, provare a trovare nuove soluzioni innovative per quanto riguarda il campo dei metodi di trattamento biologici. Quindi, a seguito di tutte le problematiche illustrate, l'applicazione del biochar prodotto da pirolisi nel campo dell'adsorbimento dell' H_2S può essere un importante soluzione per sviluppare ancora di più la ricerca nel campo della purificazione del biogas. L'obiettivo del lavoro di tesi sarà quello di produrre, tramite il processo di pirolisi, un materiale solido, per poi testarlo come adsorbente dell' H_2S contenuto in una corrente di syngas (matrice di azoto). Dopo aver portato a termine il processo di pirolisi, i biochars prodotti saranno analizzati e confrontati; quindi, il biochar con le caratteristiche morfologiche migliori, ovvero alta superficie specifica e sviluppato volume dei pori, sarà selezionato per lo svolgimento delle prove di adsorbimento e poi confrontato con degli altri adsorbenti testati.



Figura 15: Schema progetto tesi

2. Materiali e Metodi

In questa sezione sono descritte le biomasse trattate e i metodi adottati per caratterizzarle e valorizzarle.

2.1 Biomasse

Le biomasse analizzate sono tre: le materie prime utilizzate per condurre il nostro processo di pirolisi sono state tre: uno scarto che è la frazione organica dei rifiuti derivanti dalla mensa universitaria il cosiddetto "food waste", una biomassa che è il "rice husk" ovvero le lolle di riso che sono i duri rivestimenti del chicco di riso provenienti dall'azienda agricola "Botto" e infine degli scarti provenienti dal vigneto di Torino "grape waste"

2.1.1 Food Waste

Il food waste proveniente dalla mensa universitaria (Politecnico di Torino) è una materia prima caratterizzata da sottoprodotti di origine animale e vegetale e rifiuti di ristorazione misti; questo mix è potenzialmente promettente non solo per la produzione di combustibili a valore aggiunto, ma anche di alcuni composti chimici quali alcoli C4 e C5 come illustrato in (Seong-Heon Cho a, 2018). Il food waste è caratterizzato da un alto contenuto di carboidrati, proteine e lipidi ma presenta anche diversi problemi: ha un odore sgradevole derivante dai composti di azoto (N) e zolfo (S), natura eterogenea e deperibile ed un alto contenuto di umidità (Lee, 2020). [1]

A causa dell'elevato spreco di cibo da parte della popolazione mondiale (circa 74 Kg di cibo pro capite), i processi di trasformazione del food waste in nuovi materiali da riutilizzo oppure in energia sono diventati di fondamentale importanza per ridurre l'impatto ambientale nel mondo; secondo alcune stime è stato calcolato infatti che l'impronta del carbonio del cibo prodotto e non consumato globalmente è pari a 3.3 miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente. (Vanessa Giannetti, 2021) Il caso studio della pirolisi che sarà illustrato avrà come obiettivo proprio di ridare una nuova vita a quello che è a tutti gli effetti uno scarto che va ad occupare le discariche e va soltanto a produrre delle esternalità negative.

Come già illustrato in precedenza, una delle principali problematiche del Food Waste è l'elevato contenuto di umidità, questo rende molto difficile la rivalorizzazione energetica del rifiuto a causa del suo basso potere calorifico, ecco perché la rivalorizzazione materiale è sempre un ottimo aspetto.



Figura 16: Food Waste

2.1.2 Rice Husk

Il rice husk (in italiano Lolla di riso) che proviene dall'azienda agricola "Botto" è un sottoprodotto di scarto che deriva dalla lavorazione del riso, esso corrisponde all'involucro esterno che racchiude il chicco di riso e che viene eliminato durante il processo di sbamatura, studiando la composizione chimica macroscopica possiamo vedere che è costituito per il 78 % da una matrice lignino-cellulosica, e da circa più del 21% che è caratterizzato da silice biogenica amorfa uniformemente dispersa nella matrice. (Chang, 2020)

A causa dell'elevato consumo di riso nel mondo fino ad un paio di decenni fa il rice husk costituiva un significativo problema di smaltimento nel settore alimentare, ma ad oggi questa risorsa grazie al suo importante contenuto energetico e alle sue caratteristiche chimico-fisiche ha ottenuto una grossa importanza strategica in ottica di economia circolare e sostenibilità, ed è per questo che lo sviluppo di processi che permettano di riusare questa materia prima riduce in maniera corposa non solo l'impatto ambientale ma anche quello economico che questo scarto possiede.

Se teniamo conto della importante struttura granulare dei gusci, dell'insolubilità in acqua, della stabilità chimica e dell'elevata resistenza meccanica, si può affermare che il rice husk è un materiale adatto alla preparazione di diversi materiali contenenti C/SiO₂ ed è quindi usato come ingrediente fondamentale in molteplici settori che spaziano dall'agricolo, allo zootecnico e all'industriale; e proprio per quest'ultimo caso che possiamo vedere che la pirolisi del rice husk può essere un importante pretesto per produrre un biochar con caratteristiche rilevanti. (Chang, 2020)



Figura 17: Rice Husk

2.1.3 Grape waste

La terza tipologia di biomassa che andremo a testare è il grape waste proveniente dal "Vigneto di Torino", la scelta di questa tipologia di scarto è fortemente legata al fatto che l'Italia è uno dei primi paesi produttori di vino al mondo; le aziende di viticoltura per ottenere un volume e una qualità di produzione adeguate di vino richiedono lavori di potatura intensiva (compresa rimozione foglie di vite, unitamente ai giovani rametti infruttuosi) che producono un ingente quantità di scarto. (Heuzé V., 2017)

L'aumentata quantità di scarti rappresenta un problema economico per le aziende agricole di viticoltura che devono smaltire queste tipologie di rifiuto, ed è per questo che le aziende la maggior parte delle volte sono costrette a smaltire la biomassa in aree aperte causando gravi problemi dal punto di vista ambientale;

nell'ultimo periodo è diventato di fondamentale importanza per il settore primario il recupero di questa biomassa vegetale e la possibilità di riutilizzo a fini energetici; infatti è proprio grazie a ciò che in Italia si può creare un grosso guadagno in termini di economia circolare e in termini di sostenibilità. (Stefano Acquadro, 2020)

Gli scarti di biomassa vegetale hanno diverse caratteristiche chimico-fisiche che dipendono dalla parte della vite questi hanno origine, ad esempio le foglie sono caratterizzate da composti fenolici (acidi fenolici, flavonoli, stilbeni e antociani); invece gli scarti di potatura della vite sono caratterizzati principalmente da cellulosa, lignina ed emicellulosa; classica composizione di tutte le biomasse di origine legnosa. (Anda Maria Baroi, 2022).

In ottica di riuso sono in forte ascesa la creazione di biofuels (combustibili di tipo secondario), i processi di compostaggio che coinvolgono la frazione maggiormente organica, oppure processi di gassificazione o pirolisi, e quest'ultimo è il processo che abbiamo usato per rivalorizzare la nostra biomassa.



Figura 18: Grape Waste

2.2 Il processo di pirolisi

2.2.1 Set-up del processo di pirolisi

L'impianto di pirolizzazione è costituito da:

- Reattore a letto fisso dove avviene la reazione di pirolizzazione
- Il generatore di energia collegato alla rete elettrica.
- Il condensatore soprastante il reattore dove recuperiamo il prodotto liquido e il syngas.
- Una bombola dal quale ricaviamo la CO₂ usata per il processo
- Una linea che fornisce l'N₂
- Un sistema di controllo (computer) che serve ad impostare il set-up desiderato



Figura 19: Impianto di pirolisi (Fonte: DISAT Polito)

Dopo aver caricato la biomassa scelta nel corpo interno del pirolizzatore, si scelgono la tipologia di gas per creare l'atmosfera inerte, la temperatura che dobbiamo raggiungere per condurre la fase di pirolisi stazionaria e la velocità di riscaldamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) desiderata per raggiungere tale temperatura T_1 . Considerando la velocità di riscaldamento scelta, si calcolano i tempi necessari per il raggiungimento di T_1 , si impostano le condizioni di funzionamento al sistema di controllo (T, t) e si decide quale linea di gas usare per creare l'atmosfera inerte e lo si flussa per 20 minuti all'interno del reattore; dopo essersi assicurati che non ci sia aria all'interno del pirolizzatore si collega il generatore di calore alla rete elettrica e si inizia a fornire l'energia necessaria al raggiungimento della T_1 desiderata.

Equazione 1: Calcolo del tempo di riscaldamento necessario per raggiungere T_1

$$t = \frac{T_1 - T_0}{HR}$$

T_1 = Temperatura di set up da raggiungere dopo il riscaldamento.

T_0 = Temperatura ambiente all'inizio (misurata dal sensore che si trova all'esterno)

HR = Velocità di riscaldamento decisa per condurre il processo.

t = tempo necessario per raggiungere la T_1

Tabella 7: Temperature e velocità di riscaldamento adottabili

T_1	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$
Velocità di riscaldamento	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$		15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

I Set-up sperimentali complessivi del pirolizzatore, quindi, sono 6 e sono illustrati sotto:

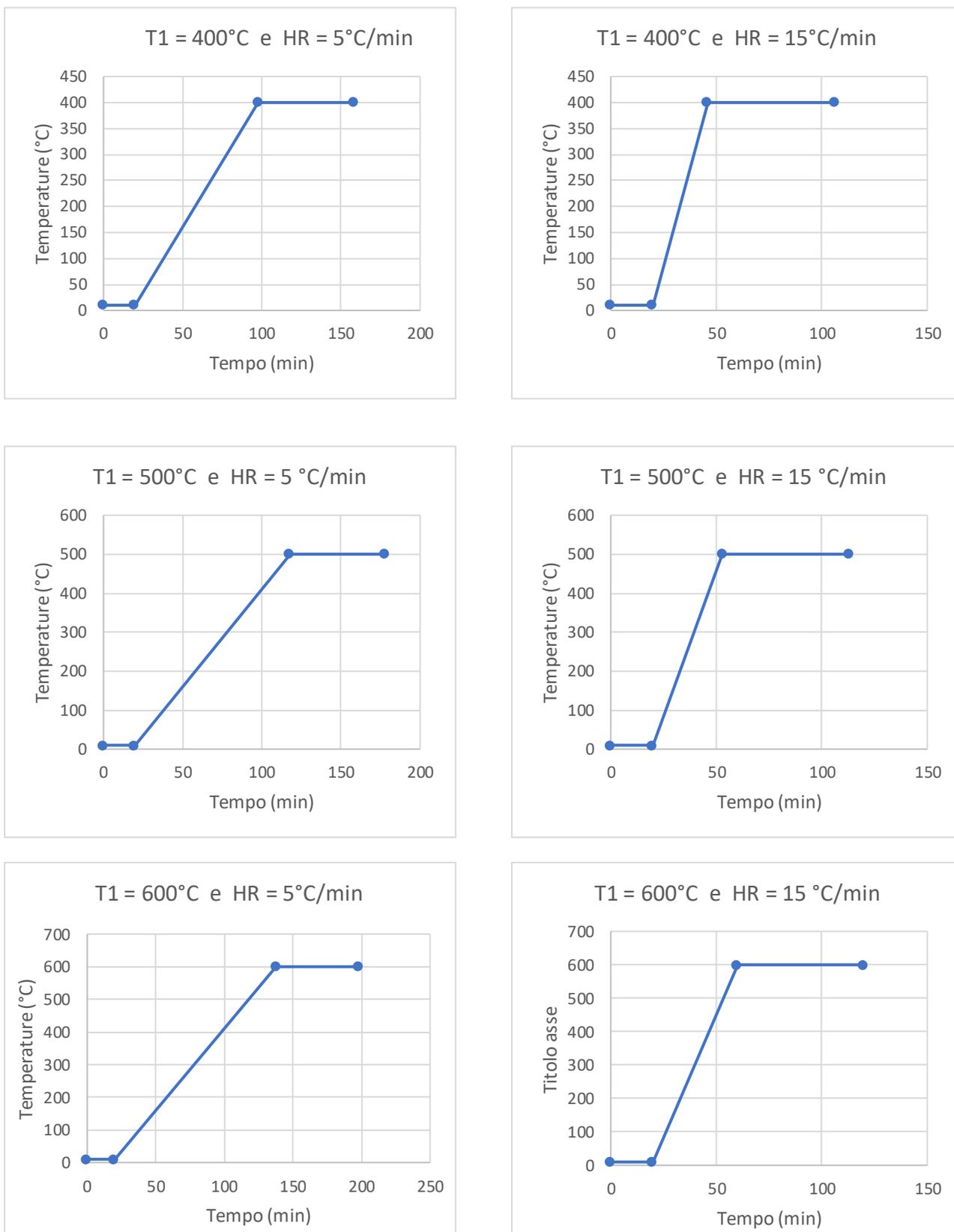


Figura 20: Set up sperimentali del processo

Bisogna tenere in considerazione che i 6 esperimenti sono stati condotti in due atmosfere gassose diverse, prima in atmosfera di N_2 e poi in atmosfera di CO_2 , per un totale di 12 esperimenti. L' N_2 è il gas usato più comunemente per condurre questa tipologia di processo; tuttavia, è molto interessante studiare l'andamento del processo anche in atmosfera di CO_2 , poiché la CO_2 conferisce delle caratteristiche morfologiche vantaggiose al biochar in termini di porosità. Se si tiene in considerazione che le biomasse testate sono 3, i processi a condizioni di HR e T diversa sono 6 e le atmosfere usate 2, sono stati svolti un totale di 36 processi di pirolisi di biomassa, alla fine di ogni processo è stato svolto il campionamento del prodotto liquido, gassoso e solido.

2.2.2 Campionamento del pirogas e micro-GC

Portato a termine il processo di riscaldamento del pirolizzatore e raggiunta la T_1 desiderata all'interno del reattore è stato messo un sacchetto nell'uscita degli incondensabili al di sopra del condensatore che ha campionato il pirogas fino alla fine della pirolisi, terminato quindi il processo di pirolisi stazionaria (1 ora), il gas campionato è stato analizzato da un micro-gascromatografo Micro-GC.

2.2.3 Fase di campionamento del prodotto liquido e descrizione del rotovapor

Le fasi di campionamento del prodotto liquido avvengono il giorno successivo, infatti è necessario che il pirolizzatore raffreddi per ovvi motivi, dopo aver drenato l'acqua si smonta il condensatore dal reattore e misurando la massa del condensatore pieno tramite una bilancia da laboratorio, si effettua la misura della massa di prodotto liquido totale ottenuto, facendo la differenza tra la massa del condensatore pieno e la massa del condensatore quando non presenta prodotto liquido all'interno; il valore corrispondente sarà uguale alla somma tra la massa di bio-olio e quella dell'acqua. Successivamente sono state effettuate delle operazioni al fine di recuperare la totalità del prodotto liquido ottenuto e a campionarlo: vengono aperti l'inlet e l'outlet del lato tubi del condensatore e si inizia ad agitare quest'ultimo in maniera cauta per facilitare la fuoriuscita delle goccioline di acqua (quelle che derivano dall'acqua usata per il drenaggio); si apre la linea dell'olio (outlet mantello) e si svuota il condensatore provando a far fuoriuscire una piccola parte del contenuto di Bio-olio, infatti la più grossa quantità di olio rimane bloccata all'interno del condensatore e per far sì che fuoriesca abbiamo bisogno di utilizzare dell'etilacetato come diluente; grazie all'utilizzo di una siringa si iniettano circa 60-70 ml di etile acetato in più step nel condensatore, e si fa uscire step by step una soluzione dall'outlet, il tutto viene effettuato sempre agitando il condensatore.



Figura 21: Processo di filtrazione

Il prodotto liquido che uscirà dall'outlet sarà caratterizzato da etile-acetato, acqua e bio-olio; per procedere alla rimozione quasi totale dell'acqua si ricorre ad un processo di filtrazione con cotone: viene aggiunto circa mezzo grammo di solfato di sodio alla soluzione di prodotto liquido, si agita la soluzione e la si lascia

filtrare grazie ad un imbuto che usa del cotone come mezzo filtrante al suo interno, nel becher si ottiene una miscela caratterizzata solo da bio-olio e etile acetato con piccolissime parti di acqua. Per separare il bio-olio dall'etile-acetato si esegue un processo di separazione grazie all'utilizzo di un evaporatore rotante. Successivamente una parte del bio-olio separato dal rotovapor viene diluito un'altra volta con etile-acetato in un rapporto 1:20 per poter effettuare l'analisi alla GC-MS.

2.2.3.1 Rotovapor

Il rotovapor è uno strumento utilizzato per effettuare un processo di separazione tra un solvente e la sostanza d'interesse; il principio chimico-fisico che governa il processo è il differente punto di ebollizione tra i due componenti ad un determinato valore di pressione.

Struttura del rotovapor:

- un pallone dove mettiamo la soluzione che deve subire il processo di separazione
- una vasca con acqua nella quale si immerge il pallone che serve a mantenere la T costante
- il condensatore verticale che serve a condensare i vapori che si formano
- il rotore che mette in rotazione il pallone con la miscela
- un pallone che raccoglie il solvente che si è condensato e separato dalla miscela
- una pompa che serve a mantenere un determinato grado di vuoto.



Figura 22: Rotovapor

Il rotovapor deve garantire un buon grado di vuoto affinché la separazione avvenga in maniera corretta; per fare questo bisogna assicurarsi che tutto sia coibentato bene, e che quindi non ci siano perdite oppure fori da dove possa entrare l'aria; inoltre bisogna assicurarsi che la pompa funzioni e mantenga il valore di pressione desiderato. (Gattucci, 2022)

Principio chimico fisico: abbassando il valore della pressione all'interno del sistema si abbassano i valori di ebollizione dei due componenti, la contemporanea azione della rotazione del pallone e dell'immersione in acqua calda facilitano il processo di separazione tra il soluto ed il solvente; quindi i vapori del solvente che sta evaporando salgono in alto raggiungono il condensatore e vengono raffreddati ritrasformandosi in solvente sotto forma di gocce, le gocce formatesi confluiscono in un secondo pallone che raccoglierà quindi tutto il solvente che era evaporato in precedenza.

Tabella 8: Condizioni di funzionamento del Rotovapor

Velocità di rotazione del pallone	90 rpm (ripetizioni per minuto)		
Temperatura dell'acqua della vasca	42°C		
Valori della pressione	1°step	2°step	3°step
	330 mbar	240 mbar	200 mbar

La pressione viene abbassata gradualmente, step by step per poi mantenersi ad un valore di 200 mbar per la maggior parte del tempo, ogni step non ha una durata precisa ma serve solo a procedere con cautela e ad evitare grossi salti di pressione. Successivamente le fiale con il bio-olio vengono diluite con dell'etile-acetato, per il secondo processo di analisi la gas-cromatografia a spettrofotometria di massa (GC-MS).

2.2.4 Fase di campionamento del biochar

Terminata la fase di recupero del liquido, c'è la fase di campionamento del biochar, si smonta il pirolizzatore dalla parte sottostante e viene estratto il prodotto solido che si trova all'interno; i campioni di biochar vengono inseriti in delle provette e l'intero contenuto viene usato per le varie analisi quantitative e qualitative che saranno descritte in seguito.

2.2.5 Set up del processo di adsorbimento dell'H₂S

Il biochar con le migliori caratteristiche di superficie specifica e volume dei pori sarà utilizzato per delle prove di adsorbimento di H₂S.

L'impianto per le prove di adsorbimento dell'H₂S è caratterizzato da:

- Una bombola di H₂S 700 ppm in azoto
- Una bombola di N₂ usata per effettuare le diluizioni
- Portata gestita mediante centralina
- Reattore in vetro a U
- Materiale adsorbente: carbone attivo e biochar con le migliori caratteristiche
- Micro GC

Il biochar ed il carbone attivo vengono inseriti all'interno del reattore ad U come materiale impaccato. Poiché si vogliono confrontare le performances dei due materiali, essi verranno confrontati attraverso adsorbimento per volume; dunque, il volume considerato per ambo i materiali è il medesimo ed è calcolato come di seguito riportato.

Equazione 2: Volume impaccato di materiale adsorbente

$$V = S * h$$

Il volume è uguale al prodotto tra l'altezza, che è pari a 30 mm, e l'area della sezione, il cui raggio è pari a 2 mm; quindi, il volume totale è pari a 376,8 mm³ (3,768*10⁻⁴ L).

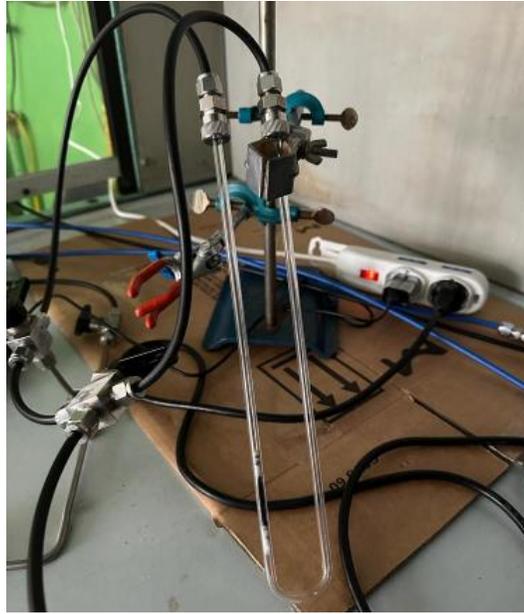


Figura 23: Impianto adsorbimento H₂S

Di conseguenza per capire le performances del materiale, a materiali differenti corrisponderanno masse differenti inserite nello stesso volume del reattore.

Si fissa la portata, si fissa l'altezza del materiale e nota la sezione, si inserisce una quantità volumica di materiale fissa; e quindi, considerando che il carbone attivo ed il biochar hanno una densità differente, si inserirà una massa di materiale adsorbente differente, chiamata m_{car} .

Inserito il materiale adsorbente all'interno del reattore, vengono effettuate delle prove di adsorbimento con concentrazioni di H₂S variabili: 700 ppm, 350 ppm, 175 ppm, 70 ppm, 35 ppm. Per ottenere la concentrazione di H₂S desiderata viene effettuata una diluizione tramite l'ausilio di una bombola in azoto puro. Quindi, ci sono due canali dove entrano due correnti provenienti da due bombole diverse che vanno all'interno del reattore: nel canale 2 inseriamo la corrente proveniente dalla bombola con l'H₂S e nel canale 1 la corrente proveniente dalla bombola di azoto puro. Modulando la portata dell'azoto puro tramite il secondo canale possiamo ottenere una corrente entrante con concentrazione di H₂S variabile all'interno del reattore (variabile dovuta alla presenza del fenomeno di adsorbimento dell'H₂S). La portata totale V_0 che deve entrare all'interno del letto fisso è pari a 200 mL/min (12 L/h), ma le portate entranti nei due canali variano a seconda della concentrazione desiderata. Considerando inoltre che il volume è fisso ed è pari a $3,768 \cdot 10^{-4}$ L; si può calcolare la velocità spaziale GHSV che sarà uguale per tutte le prove.

Equazione 3: Calcolo GHSV (velocità spaziale)

$$GHSV = \frac{12 \frac{L}{h}}{3,768 \cdot 10^{-4} L} = 31874,1 h^{-1}$$

Tabella 9: Portate entranti al reattore in ml/min

Concentrazione di H ₂ S desiderata	Portata proveniente dalla bombola contenente l'H ₂ S (ml/min)	Portata proveniente dalla bombola contenente N ₂ puro (ml/min)
700 ppm	200	0
350 ppm	100	100
175 ppm	50	150
70 ppm	20	180
35 ppm	10	190

Per valutare la capacità di adsorbimento nel tempo dei materiali testati si è eseguita una retta di taratura.

Tabella 10: Tabella per la retta di taratura

Concentrazione	Area media
700 ppm	12579
350 ppm	5817,5
175 ppm	2749
70 ppm	1106
35 ppm	545,5
0 ppm	0

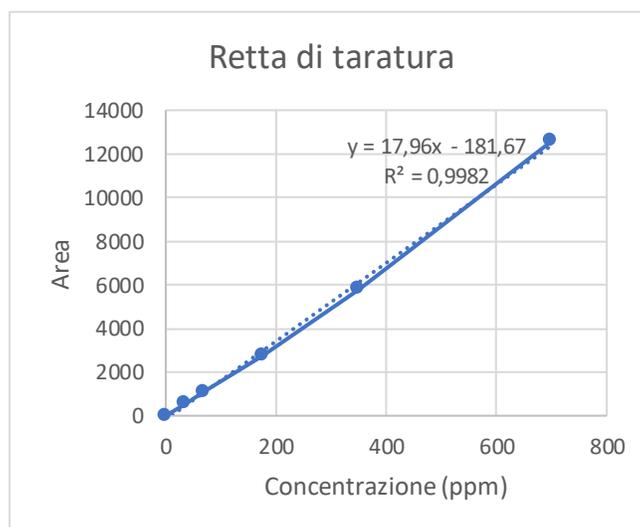


Figura 24: Retta di taratura (Concentrazione H₂S vs Area dei picchi)

(Pendenza) $m = 17,96$ e $q = 181,67$

Le prove di adsorbimento sono state effettuate misurando il tempo t_p ; ovvero il tempo necessario affinché il materiale adsorbente si saturi. Tale valore corrisponde al momento quando la concentrazione di H₂S nella corrente uscente del reattore è uguale alla concentrazione di H₂S nella corrente entrante, definita C_{A0} .

È stata effettuata la seguente procedura per calcolare la quantità di H₂S adsorbiti per grammi di materiale adsorbente testato:

- Conversione ppm in mg/m³

Equazione 4: Conversione ppm in mg/m³

$$\frac{mg}{m^3} = ppm * \overline{PM} * 0,0409$$

0,0409 è il fattore di conversione usato a condizioni di 25°C ed 1 atm.

\overline{PM} è il peso molecolare dell'H₂S che è pari a 34,08 g/mol.

ppm è la concentrazione di H₂S in parti per milione

- Calcolo dei mg di H₂S adsorbiti dalla quantità di materiale presente nel reattore: m₁

Equazione 5: Calcolo mg di H₂S adsorbiti da tutto il materiale

$$m_1 = \sum_{t_i=0}^{t_i=t_p} (C_{A0} - C_{Ati}) * \Delta t$$

C_{A0} è la concentrazione di H₂S nella corrente entrante

t_i è il tempo i-esimo

t_p = tempo di saturazione del materiale

C_{At} è la concentrazione di H₂S nella corrente uscente al tempo t_i

Δt è l'intervallo di tempo tra una rilevazione e l'altra

V₀ è la portata al reattore.

- Calcolo dei mg di H₂S adsorbiti per g di materiale adsorbente: m_{eff}

Equazione 6: Calcolo mg di H₂S adsorbiti per g di materiale

$$m_{eff} = \frac{m_1}{m_{car}}$$

m_{car} = massa di materiale adsorbente caricata nel reattore.

2.3 Tecniche analitiche

2.3.1 Micro-GC

La prova cromatografica per analizzare i composti e le concentrazioni del campione di pirogas viene effettuata al gas cromatografo SRA Micro-GC. La nostra micro-GC è costituita da: una fonte di gas di trasporto, un iniettore, una colonna di separazione della miscela, un detector TCD "Thermal Conductivity Detector" e un software che si occupa del controllo dello strumento, dell'acquisizione dati e dell'analisi finale (Agilent, 2022). Il flusso di gas proveniente dalla colonna viene fatto passare attraverso il nostro rivelatore, e viene utilizzato il segnale ottenuto in funzione del tempo per fare un'analisi qualitativa e quantitativa dei diversi componenti della miscela, nel nostro caso è fondamentale, per lo studio dei componenti della miscela capire come funziona il TCD detector. (Agah, 2018)

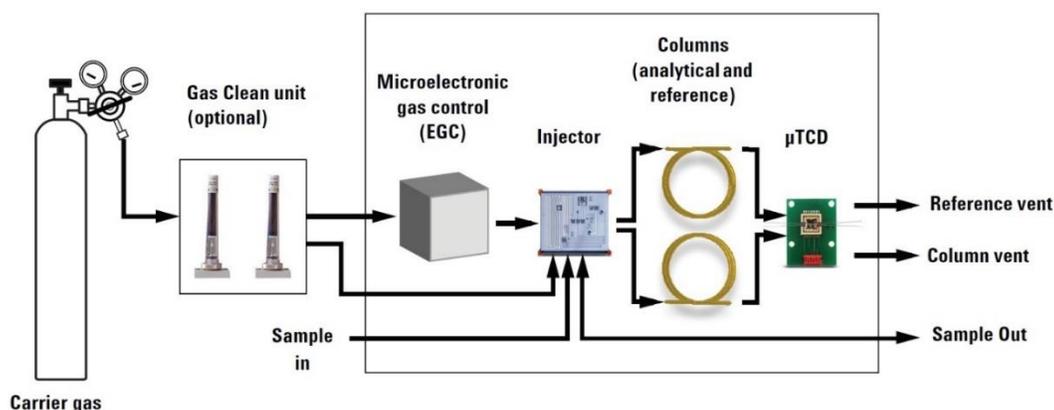


Figura 25: Micro GC

Il TCD detector è formato da un circuito a ponte di Wheatstone, in particolare abbiamo un sistema dove ci sono due colonne diverse, nella prima passa soltanto il carrier gassoso (usato come riferimento), nella seconda passa invece una miscela gassosa caratterizzata dal campione da analizzare e dal carrier gassoso. All'uscita di quest'ultima colonna c'è un filamento resistivo riscaldato elettricamente, la variazione di conducibilità termica causata dalla presenza di altri componenti diversi dal carrier gas rispetto al valore di conducibilità di riferimento determina un aumento della temperatura della resistenza, questa ΔT viene tradotta in una variazione del valore del potenziale, che a sua volta genera un segnale di output ogni secondo; l'output ci permette di ottenere il diagramma cromatografico con i relativi picchi e i valori dei tempi di ritenzione di ogni componente del pirogas. (Agah, 2018)

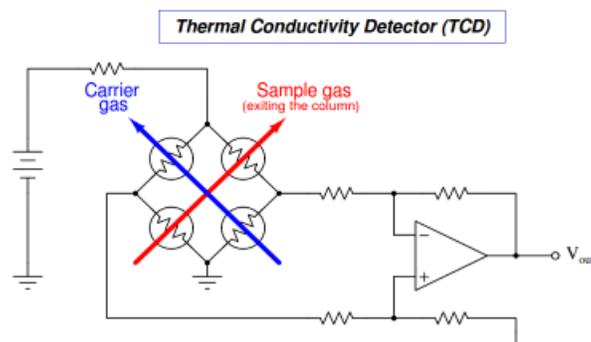


Figura 26: TCD Detector

Il sacchetto dove è stato campionato il pyrogas in seguito al processo di pirolisi è caratterizzato da un beccuccio che si collega alla linea di input del cromatografo, si scelgono le condizioni desiderate al software ed il numero di analisi consecutive da fare (è stato scelto un valore pari a 5); l'analisi totale è durata circa 20 minuti.

Per analizzare i risultati è opportuno conoscere alcuni parametri:

Retention Time: Tempo di ritenzione all'interno della colonna cromatografica, ovvero il tempo necessario ad un composto per uscire dalla colonna e farsi rilevare.

Peak (in mV/s): che corrisponde al segnale di output di ogni picco del cromatogramma.

Per calcolare la concentrazione dei composti bisogna integrare le aree relative ai picchi dei vari cromatogrammi, questa operazione è svolta direttamente dal software che ha fornito direttamente una rilevazione delle frazioni molari dei componenti della miscela analizzata in valori percentuali. Ma dato che la somma delle frazioni molari (%GC) non ha dato un valore pari a cento è necessario scalare i risultati ottenuti in centesimi (Re-scale), successivamente i valori ottenuti sono stati moltiplicati per il peso molecolare in modo da ottenere le portate massiche percentuali finali.

Equazione 7: Calcolo frazione molare X_i

$$X_i = \frac{\%GC * 100}{\sum \%GC_i}$$

X_i = Frazione molare in percentuale del composto i-generico in tutta la miscela del pirogas

Sono state ricavate le portate massiche dei componenti gassosi con la seguente formula:

Equazione 8: Calcolo portate massiche componenti gassosi

$$m_i = \frac{x_i * MM}{100}$$

m_i = portate massiche componenti gassosi

2.3.2 GC-MS gascromatografia a spettrometria di massa

La GC-MS utilizzata per la nostra sperimentazione è un modello 5975C series GC/MSD System (agilent). Il sistema è caratterizzato dall'unione di un gas-cromatografo che separa i composti presenti nel campione da analizzare e di uno spettrofotometro di massa che invece funziona da rilevatore.



Figura 27: GC-MS

La GC-MS è usata per determinare qualitativamente e quantitativamente i composti organici, in tutti i tipi di campioni (gassosi, liquidi e solidi). Le specie chimiche che si trovano nel campione vengono ovviamente separate grazie alla colonna e rilevate dallo spettrometro di massa.

Strumentazione del Gas-cromatografo:

- Iniettore
- Colonna cromatografica
- Una linea che collega il gascromatografo e lo spettrometro di massa

Strumentazione dello Spettrometro di massa:

- Camera di Ionizzazione
- Analizzatore di masse
- Detector
- Computer per analisi dati e controllore elettronico.

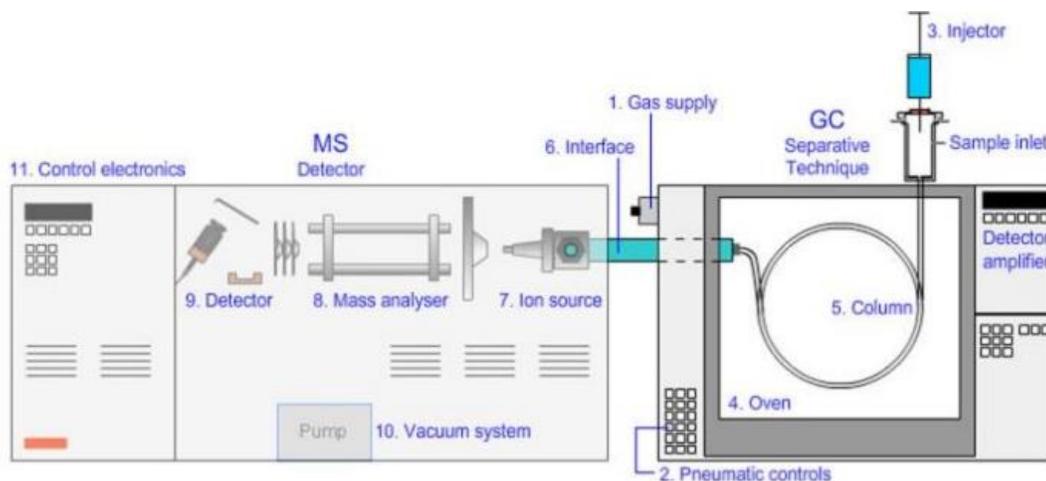


Figura 28: Schema GC-MS

Il campione da analizzare entra nella colonna tramite un auto-iniettore che procede con la gassificazione del campione (allo stesso tempo controlla la T della colonna), successivamente abbiamo una colonna con fondo riscaldato che procede alla separazione dei componenti e infine i componenti vanno allo spettrometro di massa tramite una linea che collega il GC con MS.

Il funzionamento dello spettrometro di massa si fonda sulla conversione di molecole in ioni in fase gassosa grazie ad un processo di ionizzazione e sulla sua successiva separazione in base al loro rapporto massa/carica. Si introduce l'analita nello spettrometro di massa, si producono gli ioni dal campione (camera di ionizzazione), si separano gli ioni in base al rapporto m/z (analizzatore di masse), e infine il detector determina gli ioni prodotti con un determinato rapporto massa/carica producendo una serie di segnali elettrici (conversione energia ionica in segnale elettrico) che una volta amplificati vengono tradotti in un cromatogramma e ovviamente in uno spettro di massa tramite un calcolatore. (Mondello)

Conclusa l'analisi si ha l'identificazione e l'integrazione dei picchi tramite l'ausilio della libreria NIST, che confronta lo spettro di massa corrispondente al picco che si vuole identificare con tutti quelli dei vari database. Il bio-olio è caratterizzato da tantissimi composti organici ed è per questo che tramite questa analisi non è stato possibile effettuare calibrazioni tali da ricavare ottimi risultati quantitativi di tutti i componenti presenti nei campioni, però è possibile effettuare una analisi qualitativa provando a conoscere i nomi dei componenti presenti nei flaconi.

2.3.3 Analisi elementare CHNSO

Gli elementi principali di una sostanza organica ovvero carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e tutti gli altri vengono determinati sempre più spesso dagli analizzatori CHNS, la sostanza organica del quale si vuole studiare la composizione chimica subisce un processo di decomposizione ossidativa e uno di riduzione degli ossidi di azoto e zolfo; alla fine del processo il carbonio viene convertito in anidride carbonica, l'idrogeno ad acqua, l'azoto a gas di azoto/ossido di azoto e lo zolfo ad anidride solforosa; se inoltre sono presenti altri elementi come il cloro, anche questi ultimi saranno ossidati; quindi la sezione di combustione del campione è progettata per raggiungere la quasi completa ossidazione di tutti gli elementi presenti nel campione liquido o solido da analizzare (V. P. Fadeeva, 2008).

Tutti gli analizzatori CHNS richiedono due forniture di gas: un gas di trasporto inerte e una corrente di ossigeno ad alta purezza (99,995%), l'alto grado di purezza dell'ossigeno è fortemente legato alla necessità di ridurre il contributo di 'bianco' di azoto ad un livello irrilevante.

La scelta del sistema di introduzione dipende dalla natura del campione, ad esempio la fase (liquido o solido) e dall'applicazione che si vuole fare.

Generalmente in tutti i più comuni analizzatori elementari i solidi e i liquidi con più alta viscosità vengono pesati in capsule di latta; invece, i liquidi con più bassa viscosità vengono sigillati in singoli flaconi di alluminio, ovviamente sia le capsule e sia i flaconi devono essere pre-pulite ed essiccate per evitare contaminazioni e introduzioni di sostanze indesiderate dall'ambiente esterno. Ogni analizzatore è dotato di un sistema di riscaldamento che fornisce il calore necessario alla reazione di decomposizione dei prodotti sopra descritta.



Figura 29: MacroCube della Vario



Figura 30: Autocampionatore da 60 posizioni

L'analizzatore elementare che è stato usato per la sperimentazione è l'analizzatore CHNS MacroCube della Vario (NC TECHNOLOGIES). Le tipologie di analisi che più comunemente vengono effettuate con questo analizzatore riguardano campioni di biomasse quali: coke di petrolio, lignite, carbone bituminoso, liquidi viscosi come catrame o liquidi meno viscosi.

Strumentazione analizzatore CHNS:

- Analizzatore
- Auto campionatore da 60 posizioni
- Detector a TCD
- Fornace
- Strumentazione per il controllo e PC.

E' stato utilizzato l'analizzatore per studiare la composizione chimica delle nostre biomasse e dei biochars prodotti dal processo di combustione, l'intero processo di analisi è stato caratterizzato da una prima fase di preparazione del campione dove circa 23 mg di sostanza solida da analizzare con un errore massimo di 3 mg venivano posizionati all'interno di un guscio di alluminio, la fase di campionamento è stata svolta facendo attenzione a non introdurre sostanze indesiderate e la massa del campione è stata attentamente misurata per evitare squilibri ed errori nelle fasi di misurazione dell'analizzatore; successivamente dopo aver inserito i gusci di alluminio all'interno dei compartimenti dell'analizzatore è stata lanciata l'analisi usufruendo del metodo DUMAS. Il tempo di analisi è stato di circa 3/4 minuti per elemento. Conoscendo la composizione chimica è stato possibile anche ricavare il potere calorifico superiore PCS delle biomasse e dei biochars, usando la seguente formula:

Equazione 9: Calcolo potere calorifico superiore (PCS)

$$PCS = \left(33.5 * \frac{\%C}{100} \right) + \left(14.3 * \frac{\%N}{100} \right) - \left(15.4 * \frac{\%O}{100} \right)$$

2.3.4 Analisi termogravimetrica

La TGA (termogravimetria) è una tecnica di analisi quantitativa che monitora la variazione di massa di un campione in maniera continua nel tempo mentre è sottoposta ad un programma termico (riscaldamento, raffreddamento, soste isoterme o combinazioni di queste) in un'atmosfera controllata.

Il programma termico viene scelto impostando le condizioni operative desiderate:



Figura 31: TGA

- Temperatura: che può variare da T ambiente fino ad un valore di 1000°C.
- Velocità di riscaldamento: che può variare da 0°C/min a 200°C/min.
- Atmosfera: possiamo scegliere un'atmosfera riducente (Ar, N₂) o un'atmosfera ossidante (O₂).

Equazione 10: Variazione % di massa

$$\Delta m\% = \frac{m_{in} - m_{fin}}{m_{in}} * 100$$

L'analisi alla TGA oggi è comunemente usata per derivare conversioni, cinetiche e meccanismi per qualsiasi processo che prevede una variazione di massa a causa di una reazione isoterma o anche non isoterma. La massa del nostro campione diminuisce, man mano che i composti volatili evaporano o man mano che lo stato di ossidazione diminuisce; invece, negli ambienti reattivi (ad. esempio quando usiamo aria e quindi c'è O_2), la massa dei metalli ad esempio può aumentare. Tra i difetti dell'analisi termogravimetrica c'è l'incapacità di rilevare transizioni di fase, trasformazioni polimorfiche o analisi di reazioni dove non c'è una variazione di massa.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato l'analizzatore termogravimetrico TGA/SDTA851.

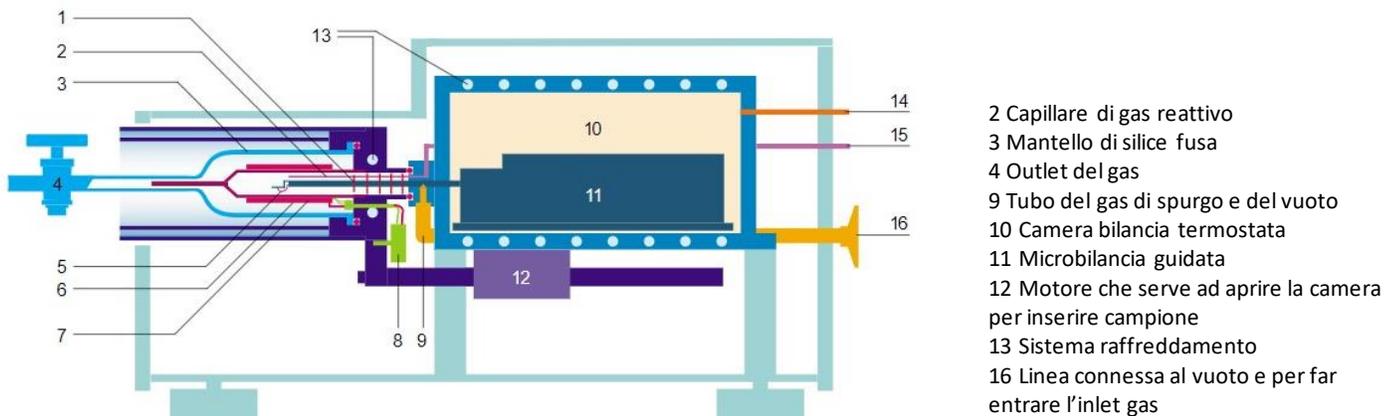


Figura 32: Schema della TGA

L'analizzatore è costituito da una termobilancia collegata ad un piatto dove si posiziona il campione da analizzare che si trova all'interno del forno (bisogna fare molta attenzione a non introdurre sostanze estranee nel campione da misurare); una termocoppia vicina al campione che monitora la temperatura del campione, un software dal quale fornire le condizioni di lavoro e il programma termico desiderato, ed infine un condotto che insuffla il gas che serve a creare l'atmosfera desiderata.

L'analisi termogravimetrica è stata condotta per due scopi:

1. Analisi del comportamento termico della biomassa per selezionare le condizioni operative di pirolisi (temperatura e velocità di riscaldamento)
2. Esecuzione delle analisi prossime del biochar: ovvero è stata utilizzata l'analisi termogravimetrica per calcolare il contenuto di solidi volatili, ceneri e carbonio fisso delle biomasse prima e dei biochars prodotti dal processo di pirolisi dopo; inoltre è stata simulata la reazione di pirolisi studiando la degradazione nel tempo della Biomassa.

Le condizioni al quale abbiamo usato la TGA sono state le seguenti:

- Calcolo del contenuto di materiali volatili: Il processo è avvenuto in atmosfera di Argon ed è stato caratterizzato da 4 step: un primo step di riscaldamento fino a $105^{\circ}C$ a $10^{\circ}C/min$ per rimuovere l'umidità presente nel composto, un secondo step dove la biomassa è stata mantenuta a T costante di $105^{\circ}C$ per assicurarsi che il processo di evaporazione dell'acqua sia stato completato, un terzo step di riscaldamento fino a $900^{\circ}C$ con velocità di riscaldamento di $15^{\circ}C/min$ e un quarto step al quale la biomassa è stata mantenuta a $900^{\circ}C$ per 7 minuti. Alla

fine, la perdita di peso corrisponderà al valore di materiale volatile che è andato via; e quindi il contenuto di solidi volatili nella biomassa di partenza.

- Calcolo del contenuto di ceneri: Il processo è avvenuto in un atmosfera di aria ed è stato caratterizzato da 3 step: un primo step pressoché identico a quello del caso precedente con aumento di T fino a 105°C incluso l'intervallo di tempo stazionario per rimuovere l'umidità del composto, un secondo step di riscaldamento fino a 600°C e un terzo step dove la biomassa è stata mantenuta per 1 ora a T = 600°C. Alla fine del processo il peso del materiale raggiungerà un valore di massa stazionario che corrisponderà al contenuto di ceneri.

Il contenuto di carbonio fisso è stato calcolato come complemento a 1 della somma tra il contenuto in ceneri, il contenuto in materiali volatili ed il contenuto di umidità.

Equazione 11: Complemento a 100

$$100 \% = \% \text{ Carbonio fisso} + \% \text{ materiali volatili} + \% \text{ ceneri} + \% \text{ umidità}$$

2.3.5 Analisi pH

È stato usato il pH-metro per la misura del pH dei biochars; non appena è stato immerso l'elettrodo nella soluzione acquosa contenente il materiale da analizzare abbiamo aspettato una decina di secondi fino a quando il misuratore non completasse la misura, sono state effettuate tre misurazioni; ad ogni misurazione è stato ripulito l'elettrodo per resettarlo al valore di pH=7. (Geass s.r.l., gennaio 2018) Il biochar da analizzare è stato messo in un beaker con acqua distillata in rapporto di massa 1:20 e sono state effettuate 3 misure per ciascun campione da analizzare, dopo aver completato le 3 misurazioni è stato preso il valore medio dei 3. Calcolare il pH è stato importante per capire la quantità di gruppi acilici, basici o carbossilici che sono presenti sulla superficie dei biochars analizzati.



Figura 33: pHmetro

2.3.6 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva molto utilizzata per analizzare e comprendere la struttura delle singole molecole o per capire la composizione delle miscele molecolari.

Quando i fotoni infrarossi investono le molecole del campione, quest'ultime assorbono tali fotoni a specifiche frequenze e l'energia ceduta dal fotone viene convertita in energia vibrazionale; quindi, succede che i legami presenti nella molecola assorbono tale energia e la molecola inizia a vibrare o a ruotare. (UniRoma, 2020)

I modi fondamentali in cui la molecola può vibrare sono due: gli stretching (quando la vibrazione avviene lungo l'asse di legame e si possono vedere accorciamenti o allungamenti dello stesso) o i bending (quando la vibrazione oscillatoria deforma l'angolo di legame).

Alla fine della prova si otterranno gli spettri IR, ovvero dei grafici che riportano l'intensità dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, tali grafici saranno caratterizzati dai picchi di assorbimento e dal numero dei picchi.

L'intensità di ogni picco sarà fortemente correlata alla variazione del momento di dipolo e alla probabilità che avvenga una transizione dallo stato di energia fondamentale a quello eccitato; il numero di picchi invece, sarà correlato al numero di libertà vibrazionale della molecola; ogni picco trovato sarà riferibile ad un gruppo funzionale specifico ed è grazie alla riproducibilità di questi picchi che saremo in grado di risalire alla struttura della molecola in esame.

Lo spettro IR può essere diviso in due intervalli: un intervallo compreso tra 4000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} relativo ai gruppi funzionali e uno tra 1300 cm^{-1} e 600 cm^{-1} che contiene bande originate da vibrazioni dell'intero scheletro molecolare. (UniRoma, 2020)

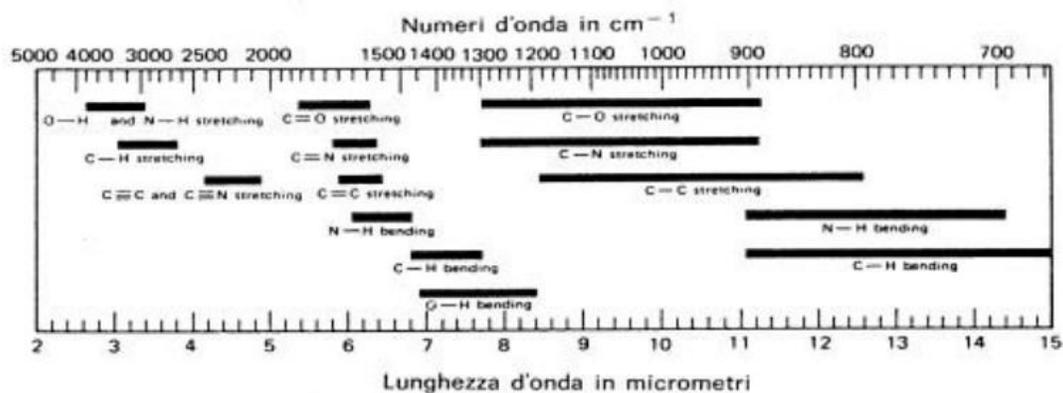


Figura 34: Spettro IR

La spettroscopia FT-IR è stata utilizzata per comprendere la struttura chimica dei biochars ottenuti nel processo di pirolisi ed in particolare è stato usato lo spettrofotometro "FTIR ATR Brucker Tensor 27". (Bruker)



Figura 35: Camera interna per campione



Figura 36: FTIR ATR Brucker Tensor 27

"FTIR ATR Brucker Tensor 27" è caratterizzato da una camera interna dove viene posizionato il campione da analizzare al di sopra di un prisma cristallino fatto di ZnSe (trasparente all'IR).

Quindi la radiazione infrarossa grazie alla natura del prisma cristallino viene riflessa al suo interno molte volte e ad ogni riflessione il raggio penetra e viene in parte assorbito dal campione; dopo alcune riflessioni l'attenuazione del raggio IR è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando vita ad uno spettro FTIR-ATR.

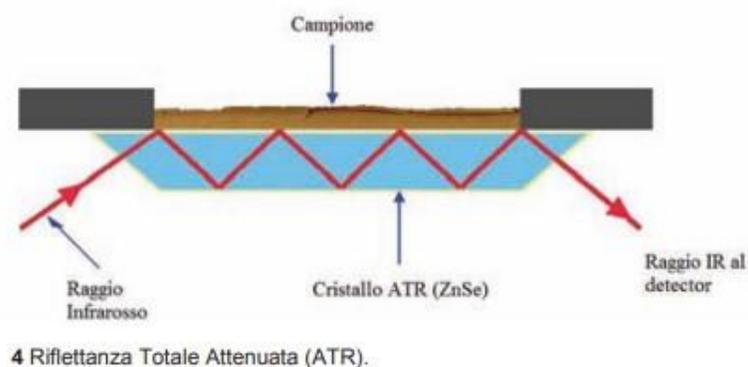


Figura 37: Schema azione raggio infrarosso

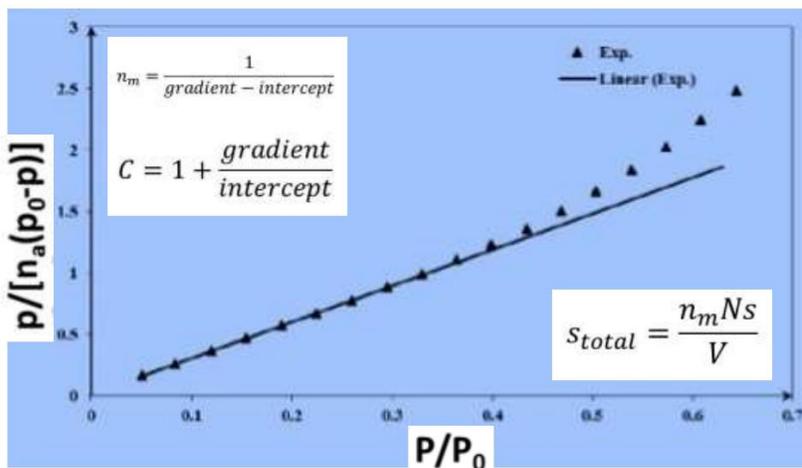
2.3.7 Fisisorbimento di N₂ a 77 K e metodo B.E.T. per il calcolo della superficie specifica e del volume dei pori

La caratterizzazione delle proprietà strutturali dei materiali porosi; il calcolo dell'area superficiale specifica, del volume dei pori, del diametro medio e della distribuzione dei pori è di fondamentale importanza per capire quanto possa essere efficiente il processo di adsorbimento di un gas nella superficie di un solido poroso. Una delle tecniche più utilizzate per caratterizzare un solido poroso è il fisisorbimento in azoto a 77 K (temperatura di liquefazione dell'azoto), questa tecnica misura la quantità di N₂ adsorbito o desorbito dalla superficie del materiale in funzione della temperatura e della pressione parziale dell'adsorbato. (Sposato, 2009)

A 77 K il gas N₂ è al di sotto della temperatura critica e così condensa sulla superficie delle particelle; secondo quanto pensavano Brunauer, Emmett e Teller si presume che all'equilibrio la velocità di condensazione delle molecole sui siti liberi del gas è uguale a quella di evaporazione dei siti occupati e che il gas si adsorbe sulla superficie formando un monostrato, con queste considerazioni è possibile dire che la quantità di gas adsorbito sarà fortemente correlata alla superficie totale delle particelle. La quantità di gas adsorbito in relazione alla pressione relativa (p/p₀) è data dalle isoterme di adsorbimento. Tutte le assunzioni compiute da Brunauer, Emmett e Teller riassumono quella che è la teoria BET dell'adsorbimento, questa teoria può essere applicata in particolare a materiali solidi con pori dispersi, solidi non porosi o solidi macroporosi.

Il risultato di questa teoria è espresso dal seguente grafico e dalla seguente formula:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} S_{total} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$



n_m : la capacità del monostrato

C: Costante di BET

P: pressione d'equilibrio

P₀: tensione di vapore adsorbito alla determinata T

n_a : quantità di gas adsorbito

Si rappresenta l'isoterma di adsorbimento ad una pressione relativa p/p₀ tra 0.05 e 0.35.

Figura 38: Risultato Teoria BET e relativa equazione per la pressione

Come possiamo vedere l'isoterma si dispone in una linea retta.

Il processo di fisisorbimento in azoto liquido a 77K è stato utilizzato anche per caratterizzare i biochars ottenuti dal processo di pirolisi; in particolare è stato utilizzato lo strumento Micromeritics® TriStar II Plus che ha fornito un'analisi rapida con elevata precisione. (micromeritics, 2020).



Figura 39: Micromeritics® TriStar II Plus

Lo strumento è caratterizzato da un collettore di acciaio, resistente alla corrosione; dal vaso di Dewar che riesce a contenere liquidi a temperature più basse di quella ambiente e a garantire un controllo continuo della temperatura; un portaprovette che può contenere fino a tre provette con dentro i relativi biochar da analizzare. In ogni provetta sono stati messi circa 125 mg di biochar per volta; dopo aver immerso le tre provette all'interno del Dewar contenente l'azoto liquido a 77 K si chiude tutto, e si lascia operare lo strumento. Alla fine della prova lo strumento ci restituirà una stima della superficie specifica del biochar in m^2/g e del volume totale dei pori.

3. Risultati del processo di pirolisi

In questo capitolo saranno illustrati i risultati del processo di pirolisi e quelli ottenuti dalla caratterizzazione dei nostri prodotti; quindi, saranno mostrate: le rese in gas, prodotto liquido e biochar del processo, con le relative caratteristiche sia chimiche che fisiche di ogni prodotto. A sua volta queste caratteristiche quantitative saranno confrontate con quelle di altri processi di pirolisi che sono stati trovati nei documenti bibliografici.

3.1 Caratterizzazione delle biomasse

Le biomasse di partenza, come detto nel capitolo precedente, sono state analizzate alla TGA sia per simulare il processo di pirolisi e capire quindi quali sono le condizioni migliori per la vera e propria pirolisi e sia per conoscere i contenuti di ceneri, solidi volatili, carbonio fisso e umidità; inoltre, per determinare la composizione elementare delle biomasse analizzate, è stata condotta l'analisi CHNSO. È importante affermare che queste due analisi ci permettono di capire anche che tipo di macromolecole sono presenti nelle nostre biomasse; infatti, sarà illustrato che i principali macro-componenti delle biomasse sono la cellulosa, l'emicellulosa, la lignina e le ceneri (i minerali); alla fine sarà calcolato anche il pH di ogni biomassa.

3.1.1 Risultati analisi CHNS e analisi TGA delle biomasse

Nel food waste è stato riscontrato che i contenuti di carbonio, azoto e idrogeno sono in linea con i dati relativi ad altri food waste trovati nelle ricerche bibliografiche. Per quanto riguarda le biomasse viste in letteratura (Guangcan Su a, 2022), i valori di carbonio si aggirano sempre intorno al 45%; quelli di H ed N rispettivamente intorno al 5% ed al 3%; invece per quanto riguarda l'ossigeno è possibile visualizzare una percentuale oscillante. In (Guangcan Su a, 2022), le percentuali di O si aggirano in larga parte tra il 30% ed il 40%, valori decisamente inferiori a questo caso studio (48,9%); la ragione a tutto ciò è strettamente legata alla composizione chimica del food waste e quindi alla presenza di legami C-O e soprattutto al tipo di cibo che è stato scartato. Per quanto riguarda il rice husk, i valori % in massa di carbonio ed ossigeno sono rispettivamente 43% e 51.79%, evidenziando quindi un'alta presenza di legami C-O; questi valori sono confrontabili con quelli visti ad esempio in (Yang Yu, 2016) (C = 47% e O= 41%) dove, infatti, la presenza di legami C-O è minore (il tutto dipende esclusivamente dalla composizione del cibo). Analizzando il contenuto percentuale di H (1,8%), possiamo vedere che il rice husk contiene una quantità di carboidrati più bassa rispetto a quella vista in (Muhammad S. Abu Bakar *, 2013) 5,71% e (Yang Yu, 2016) 6,59%; a conseguenza di ciò il valore del potere calorifico del rice husk di questo caso studio non è di buon livello come le biomasse trovate in letteratura; tuttavia questa caratteristica non è molto preoccupante ai fini di questo caso studio poiché lo scopo finale della sperimentazione non è il recupero energetico. Per quanto riguarda il grape waste; i valori di C, O e H non sono sempre simili a quelli delle altre biomasse legnose che si trovano in letteratura; infatti, le percentuali dei composti sono sempre oscillanti a seconda dei contenuti percentuali di cellulosa, emicellulosa e lignina. Un esempio molto comune è quello delle biomasse costituite prevalentemente da lignina, queste presentano più bassi valori percentuali di ossigeno; infatti, è noto dalla letteratura che la cellulosa è caratterizzata dal 49 % di ossigeno, l'emicellulosa dal 54% e la lignina invece ha

una percentuale di ossigeno compresa tra il 12% ed il 29% (treccani, 2021). Un'ultima nota non meno importante la si deve alla percentuale di zolfo; questo elemento è maggiormente presente nel food waste rispetto alle altre due biomasse (1,56 % contro lo 0,35% e lo 0,21% di RH e GW), dato che lo zolfo è presente nelle proteine (alto tenore nella carne) sottoforma di amminoacidi.

Tabella 11: Analisi CHNS delle biomasse e relativi poteri calorifici

Campione	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	PCS (MJ/kg)
Food waste	2,24	40,81	6,46	1,56	48,93	7,06
Rice husk	3,09	42,99	1,79	0,35	51,79	6,68
Grape waste	3,55	48,30	5,50	0,21	42,44	10,43

Studiare la composizione chimica delle biomasse è stato importante per valutare anche il PCS; calcolando il PCS è stato possibile fare una stima del contenuto di energia che può contenere la nostra biomassa in caso straordinario di combustione per recupero energetico.

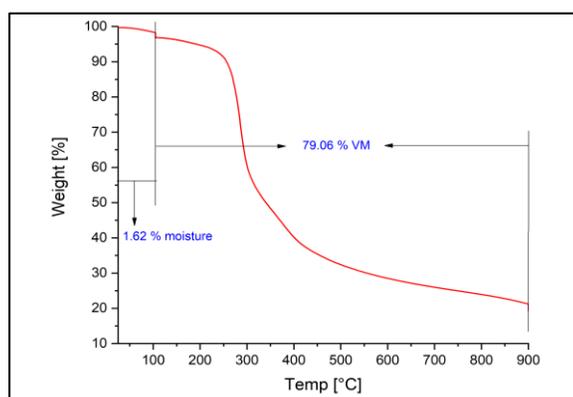


Figura 40: Materiali volatili nel food waste

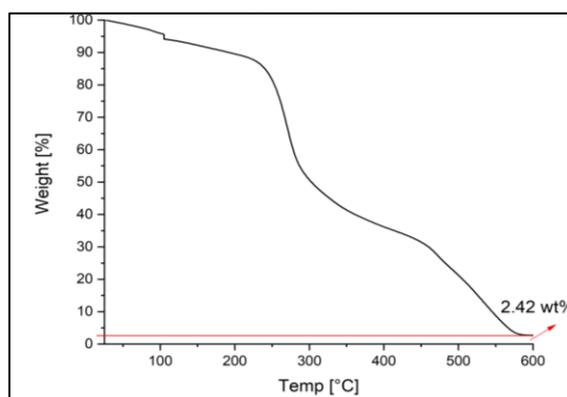


Figura 41: Ceneri nel food waste

I campioni di food waste utilizzati per la sperimentazione presentano un alto contenuto di umidità, ed è per questo che è stato effettuato un processo di essiccamento. Il processo di essiccamento è caratterizzato da 3 step: un primo step dove la biomassa viene messa per 8 ore alla temperatura di 102°C per ridurre il primo contenuto di umidità e altri due step rispettivamente della durata di 12 ore e 2 ore per avere la certezza che tutta l'umidità contenuta nella biomassa sia andata via; questo è il motivo per cui alla fine i valori percentuali di umidità ottenuti per il food waste sono decisamente inferiori rispetto a (N Ahmad1*, 2019).

Tabella 12: Processo di essiccamento food waste

analisi percentuale umidità	variazione dei g
misurino vuoto (tazza)	3,23 g
food waste fresco	45,79 g
massa totale	49,02 g
essiccato al forno a 102°C	
post essiccamento di 8 h	20,82 g
post essiccamento di 12 h	19,38 g
post essiccamento di 2 h	19,38 g
contenuto di umidità	64,73%
percentuale solido totale	35,27%

Per quanto riguarda il food waste, la percentuale di materia volatile è pari circa all'80%; se si considerano alcuni casi di biomasse particolarmente umide (dove probabilmente non è stato effettuato un pre-essiccamento) viste in letteratura (N Ahmad1*, 2019); possiamo subito notare che la percentuale di materiali volatili è molto più bassa, inferiore al 55%, e che quest'ultime hanno caratteristiche di combustione più complicate e quindi hanno bisogno di un maggior apporto di calore per bruciare. La bassa percentuale di ceneri (2,42%) è legata alla mancanza di minerali quali calcio, carbonato ferroso, magnesio, fosforo; infatti, i valori di ceneri ottenuti grazie all'analisi TGA per il FW sono molto più bassi rispetto a quelli di (N Ahmad1*, 2019), che sono oltre il 10%. Infine la percentuale di carbonio fisso è stata del 16,9 %, che è un po' più alta rispetto ai valori trovati in letteratura (N Ahmad1*, 2019), però è possibile affermare che siamo in linea con le ipotesi.

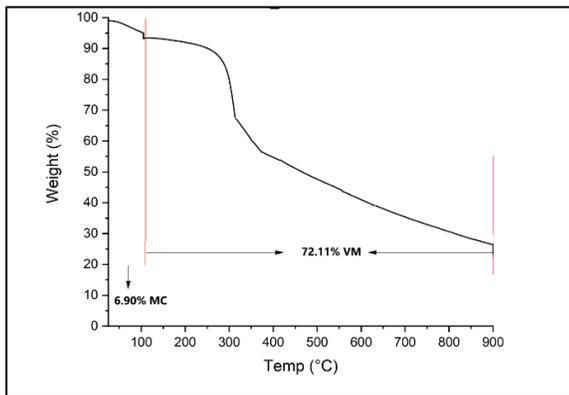


Figura 43: Materiali volatili nel rice husk

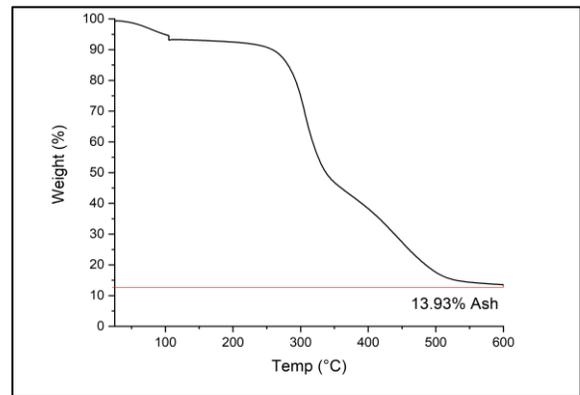


Figura 42: Ceneri nel rice husk

Per quanto riguarda il rice husk, i valori ottenuti della letteratura (Juan F. Saldarriaga, 2015) sono in linea con quelli della sperimentazione effettuata, il caso che si sta analizzando infatti ha dato un valore del 72,11% contro il 65,33% di (Juan F. Saldarriaga, 2015); queste alte percentuali di materiali volatili, come vedremo anche nel caso del grape waste, sono legate maggiormente ad un'elevata presenza di cellulosa ed emicellulosa e non ad un alto contenuto quantitativo di grassi e proteine com'è stato visto per il food waste. Per quanto riguarda il contenuto di ceneri, nel rice husk c'è un'inversione di tendenza rispetto al food waste; i valori di ceneri (13,93%) sono totalmente in linea con (Li Shi a, 2012) (circa 18%), e in questo caso indicano perlopiù un'alta presenza di composti silicati SiO_2 . Invece il valore di carbonio fisso è pari al 7,06%, ed è il valore più basso trovato tra le tre biomasse; e ciò è strettamente connesso al fatto che la biomassa da rice husk ha fatto registrare un valore di potere calorifico molto basso 6,68 MJ/Kg.

Confrontando gli andamenti ottenuti con alcuni dati ricavati dalla bibliografia scientifica (Juan F. Saldarriaga, 2015), è stato possibile notare che i valori ottenuti per il grape waste, sono in linea con molte delle biomasse legnose e vegetali trovate in natura, le cosiddette wood biomasses. I quantitativi percentuali di materiali volatili si aggirano tra il 70% ed il 90%; invece per quanto riguarda i valori di carbonio fisso e ceneri è stato visto che i valori percentuali dipendono fortemente dalla tipologia di biomassa; ad esempio le biomasse derivate da tessuti duri quali tronco o semi possono arrivare ad avere valori di carbonio fisso anche superiori al 25%; invece per tessuti molli quali foglie, rami giovani, arbusti o graminacee il contenuto può essere anche inferiore al 4%; quindi considerando che il carbonio fisso ottenuto per il grape waste usato nel lavoro di tesi è di circa l'8%, si può intuire quale parte della vite è stata usata per questo lavoro sperimentale. Infine i valori delle ceneri hanno invece un andamento inverso, ad esempio gli scarti derivati da tessuti duri possono avere anche contenuto di ceneri inferiore all'1%, per questo caso studio il valore è stato del 2,98%.

Tabella 13: Analisi TGA delle biomasse

Campione	Umidità (%)	Materiali volatili (%)	Ceneri (%)	Carbonio Fisso (%)
Food waste	1,62	79,06	2,42	16,90
Rice husk	6,90	72,11	13,93	7,06
Grape waste	4,90	84,37	2,98	7,75

3.2 Risultati della pirolisi del food waste

3.2.1 Simulazione alla TGA del processo di pirolisi

Analizzando bene il grafico, è stato possibile vedere che nel caso della simulazione della pirolisi del food waste alla TGA, sia nel caso di velocità di riscaldamento pari a 5°C/min e sia in quello pari a 15°C/min; la perdita di massa è delineata da 4 zone. La prima zona va dalla temperatura ambiente fino a circa 250°C ed è caratterizzata da una perdita di massa dovuta perlopiù all'evaporazione dell'acqua (umidità) e dei composti molecolari organici più leggeri. Successivamente, abbiamo una seconda zona che va da circa 250°C a circa 325 °C che è la zona del diagramma con il valore di pendenza più ripida, il motivo dell'alto valore di pendenza indica una perdita percentuale di massa maggiore per grado di temperatura aumentata; in questa parte del grafico si ha la perdita di circa il 45% della massa, questa perdita è dovuta al rilascio della maggior parte dei composti più volatili e quindi alla degradazione di carboidrati, proteine, lipidi e della frazione emicellulosica presente (Mishra1, 2021). La terza zona del diagramma va da 325°C a 425°C, qui la perdita di massa media è stata solo di circa il 20%, ed è dovuta perlopiù alla riduzione del tasso di formazione di vari prodotti di degradazione; in ogni caso a queste temperature dovremmo iniziare a vedere già la degradazione della lignina presente nei pochi costituenti vegetali e legnosi presenti nel "food waste" e la degradazione totale della cellulosa. La quarta zona che va da 450°C a 800°C vede una perdita di massa pressoché stazionaria. Alla fine la perdita di massa totale è stata circa pari al 70% della massa iniziale della biomassa; il rimanente 30% sarà costituito dal prodotto solido e quindi dal biochar. Non si sono notate grosse differenze tra quando il processo viene condotto con una velocità di riscaldamento di 5°C/min e con una velocità di riscaldamento di 15°C/min. Queste prove alla TGA che saranno effettuate anche per rice husk e grape waste servono principalmente a capire quali potrebbero essere le condizioni migliori per effettuare la pirolisi; infine è possibile notare dalla pirolisi alla TGA, che al variare della velocità di riscaldamento e della temperatura di stazionario che si raggiunge, sembra che le caratteristiche dei prodotti cambino veramente poco, ma successivamente si vedrà che con il processo vero e proprio, varieranno molto.

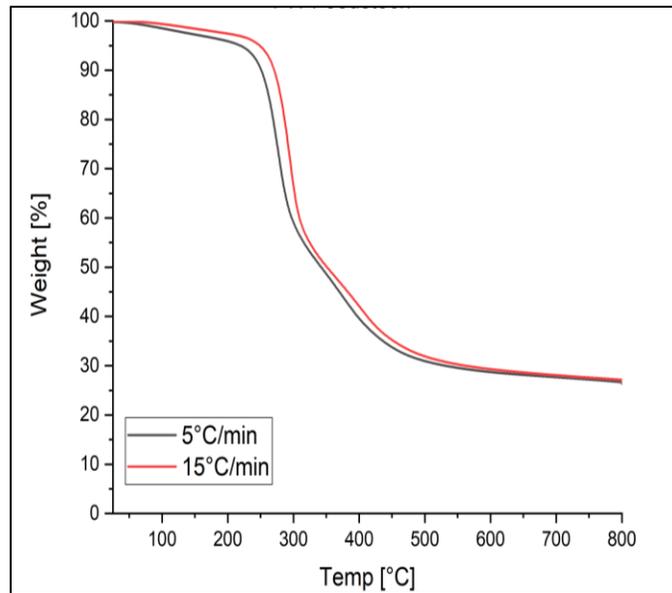


Figura 44: Pirolisi del food waste alla TGA

3.2.2 Risultati delle prove di pirolisi sia in atmosfera di N_2 che di CO_2

Visualizzando il grafico di figura (45) è possibile subito notare, che con l'aumentare della temperatura (T) e della velocità di riscaldamento (HR) sono aumentate le rese di prodotto liquido e gassoso; infatti, l'alta velocità di riscaldamento favorisce la depolimerizzazione della biomassa e la temperatura fornisce l'energia necessaria per rompere i legami chimici. Nel caso del food waste, è stato importante visualizzare che già a 400°C e 15 °C/min è stata ottenuta una resa di prodotto liquido decisamente superiore a quella del biochar, e questo è stato dovuto anche alla composizione chimica del food waste che è caratterizzato da molti materiali volatili (proteine, grassi, emicellulosa, cellulosa) e quindi da composti più bassobollenti. In generale, le rese di biochar hanno sempre i valori più alti, 33% per HR=15°C/min e 37% per HR=5°C/min per T=400°C, e sono in totale accordo con ciò che è stato trovato in (Soosan Kim a 1, 2020) dove, ad esempio, è stato ottenuto un valore del 38.5%. Le quantità massime di prodotto liquido si ottengono alla temperatura di 500°C e sono del 45% per un HR di 15°C/min e del 40% per un HR di 5°C/min; tuttavia, queste percentuali sono piuttosto basse, se confrontate a dei casi di biomasse ad alto contenuto lipidico (A. Ben Hassen-Trabelsi a,2014), dove sono stati ottenuti valori pari al 77,9%. Le rese di pirogas crescono all'aumentare della temperatura e della velocità di riscaldamento grazie al cracking termico dei prodotti solidi e liquidi; per il prodotto gassoso è stato ottenuto un massimo del 34% ad una temperatura di 600°C; confrontando questo valore con la percentuale di gas massima ottenibile in un caso di pirolisi a microonde (Haili Liu a b, 2014); è stato subito possibile vedere che è stata molto più bassa, dato che quest'ultima era uguale al 40%. Infine, grazie a tutti i risultati confrontati con la bibliografia, è stato possibile dedurre che le percentuali di prodotto solido, liquido e gassoso ottenute sono state influenzate maggiormente più delle condizioni

operative (T e HR) e dalla tecnologia usata per il processo che dalla composizione chimica iniziale del food waste.

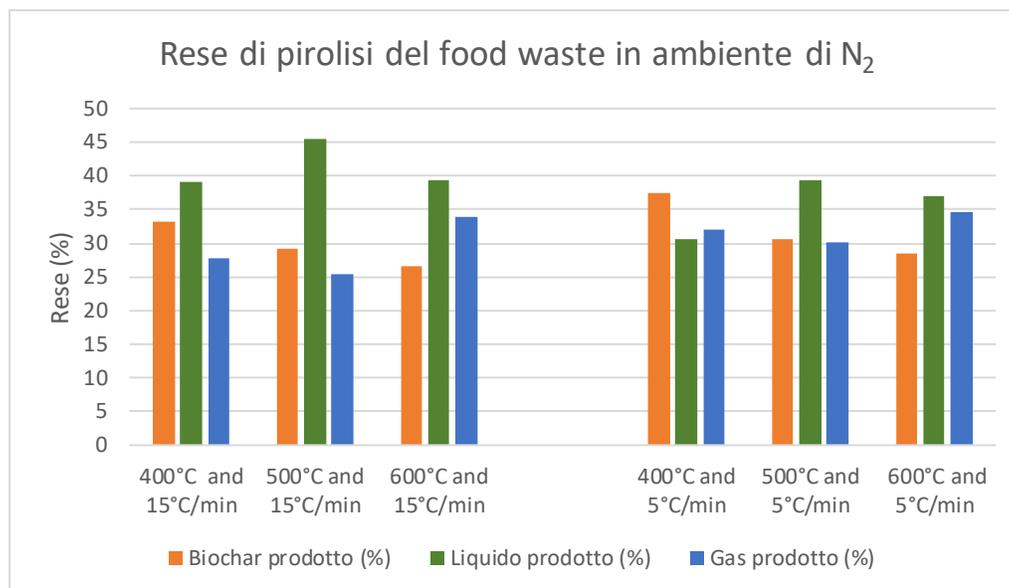


Figura 45: Rese della pirolisi del food waste in azoto

La CO₂ non è un gas ancora molto usato per i processi di pirolisi, e per questo motivo non sono stati trovati molti documenti bibliografici in letteratura relativi alla pirolisi di food waste in ambiente di CO₂. Le rese di biochar ottenute nel caso di atmosfera di CO₂ sono state più alte rispetto al caso in N₂; infatti, per condizioni pari a T=400°C e HR=15°C/min si è passati dal 33,1% in atmosfera di N₂ al 37,1% in atmosfera di CO₂; questo aumento è stato spiegato dalle reazioni di carbossilazione delle molecole di CO₂ con la biomassa, che ha pure causato uno spostamento del carbonio dal prodotto liquido al solido. Dalla letteratura è stato analizzato un caso studio di pirolisi di una biomassa derivante da mix di cibo precedentemente torrefatto (Hoang Vu Ly a b, 2022); dai risultati analizzati è stato possibile notare che ad una T di 450°C le rese di biochar ottenute in azoto sono state le stesse di quelle ottenute in atmosfera di CO₂; invece, ad una T di 400°C la resa di prodotto solido è arrivata anche al 50%; quest'aumento è legato alle caratteristiche chimico-fisiche della biomassa e alla sua reattività a temperature diverse. Per comprendere meglio le rese di liquido e pirogas del caso studio della tesi è stata analizzata la distribuzione del carbonio per atmosfere diverse; infatti, passando da un'atmosfera di N₂ ad una di CO₂, il cracking termico delle specie organiche volatili è stato più efficace e si è visto un importante contributo nell'aumento della percentuale di pirogas e nell'abbassamento della percentuale di prodotto liquido. A seguito di queste considerazioni; è possibile riassumere che la carbossilazione a 400°C e il cracking termico a 600°C sono le due reazioni che hanno governato l'andamento del processo di pirolisi; infatti, guardando i diagrammi a barre è stato possibile

notare un crollo drastico nella resa del prodotto liquido in atmosfera di anidride carbonica. Inoltre, è possibile affermare che in presenza di atmosfera reattiva di CO₂, all'aumentare della temperatura, il processo di pirolisi si comporta quasi come il processo di gassificazione, dando come prodotto principale una corposa quantità di pirogas, che per T=600°C ed HR=15°C/min è pari al 33,6%; invece per T=600°C e HR= 5°C/min è pari al 34,21%; queste caratteristiche non sono state invece osservate in (Hoang Vu Ly a b, 2022) dove sono stati ottenuti valori di gas irrisoni (inferiori al 15%).

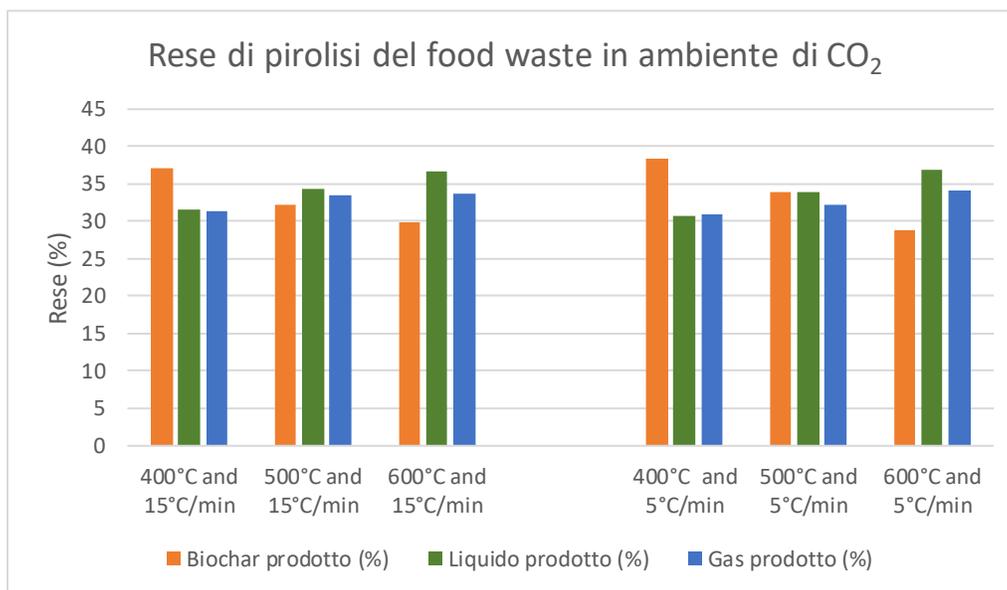


Figura 46: Rese della pirolisi del food waste in anidride carbonica

3.2.3 Le caratteristiche del pirogas

Analizzando la composizione del pirogas, dettagliata in figura (47), è possibile visualizzare che con l'aumento della T e dell'HR sono aumentate le percentuali volume di metano e di idrogeno e sono diminuite quelle della CO₂. Le reazioni di cracking degli idrocarburi, riassunte in: $C_xH_yO_z \rightarrow H_2 + CO + CH_4 + CO_2 + C_aH_b$, hanno contribuito ad aumentare le percentuali di CH₄, di H₂ e dei composti C₂+ quali etano, etilene e propano, con conseguente passaggio degli idrocarburi dal prodotto liquido alla fase gassosa. In letteratura (Jeong-Ik Oh a b 1, 2017), sono state citate le reazioni $3 H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$ e $2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ (Bodouard), queste reazioni a basse T nel caso studio della tesi non sono state molto influenti poiché non favorite termodinamicamente; infatti, possiamo notare che a basse T la quantità di H₂ aumenta soltanto e inoltre quella di CO aumenta solo grazie al contributo del cracking. Per quanto riguarda la percentuale di CO₂ prodotta, è possibile notare un incremento a basse T, determinato dal fatto che l'emicellulosa e la cellulosa, che sono due componenti ricchi di O, reagiscono e si decompongono prima proprio a queste temperature. Analizzando un caso studio di pirolisi con microonde visto in (Jeong-Ik Oh a b 1, 2017), è stato possibile vedere che la produzione di CH₄ è stata più alta in atmosfera reattiva di CO₂; questa caratteristica è stata vista anche nel caso studio usato per la tesi, infatti per T=600°C e per HR=15°C/min con un'atmosfera di CO₂, la percentuale di CH₄ è stata pari a quasi il 50%, e quindi, più alta del 40% ottenuto in atmosfera di N₂; la spiegazione a tutto ciò è descritta in (Qinhui Wang, 2018); infatti l'ambiente reattivo della CO₂ ha favorito la rottura dei radicali CH₂- che a sua volta hanno reagito con i radicali H- per dare vita a metano. In questo caso studio, gli idrocarburi leggeri quali i composti C₂+ sono stati rilevati maggiormente in atmosfera di

azoto, infatti in presenza di N₂ e non di CO₂, i radicali CH₂- tendono maggiormente a reagire con altri radicali CH₂- e di meno con altri radicali H-. Per quanto riguarda i poteri calorifici superiori del pirogas; è evidente che aumentando la concentrazione di metano, idrogeno e C₂+ e diminuendo quella di CO₂; sia possibile osservare un aumento; infatti, i valori di PCS più alti sono stati ottenuti in atmosfera di CO₂, atmosfera dove gli idrocarburi hanno avuto percentuali superiori.

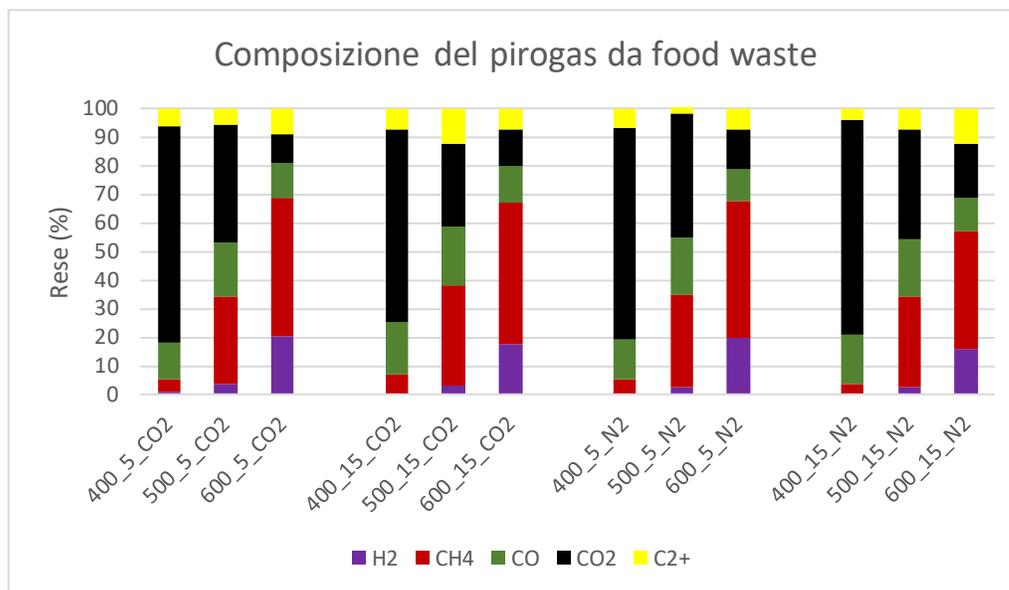


Figura 47: Composizione pirogas della pirolisi del food waste

Tabella 14: Poteri calorifici superiori del pirogas

Velocità di riscaldamento	Temperatura	CO ₂ PCS (MJ/Kg)	N ₂ PCS (MJ/Kg)
15 °C/min	400°C	7,23	4,87
	500°C	19,88	16,86
	600°C	24,01	22,38
5°C/min	400°C	5,64	6,14
	500°C	15,84	16,93
	600°C	24,50	23,48

3.2.4 Le caratteristiche del prodotto liquido

Il prodotto liquido è stato caratterizzato da un alto contenuto di parte acquosa; questo contenuto acquoso è via via diminuito all'aumentare della T della pirolisi; infatti, l'H₂O all'aumentare della T evapora sempre di più. La massima quantità di prodotto liquido è stata prodotta a 500°C, anche se, considerando le rese totali di olio, acqua, pirogas, biochar; il massimo quantitativo di olio puro prodotto è stato rilevato sempre a 600°C; infatti, in atmosfera di CO₂ per T = 600°C ed HR = 15°C/min è stato trovato un valore di bio-olio pari a circa il 22% del prodotto totale. Confrontando questo caso studio con (A. Ben Hassen-Trabelsi,2014) dove il food waste era caratterizzato da un alto contenuto di lipidi (79% fase organica e 21% fase acquosa); il

quantitativo di bio-olio prodotto (a 500°C) nel caso studio della tesi, è stato scadente a causa dell'elevato contenuto acquoso (sempre superiore a 45%). È importante analizzare questo dato, perché la misura quantitativa percentuale di bio-olio rispetto all'acqua ci dà un'indicazione sulla qualità del bio-olio; infatti, un alto contenuto acquoso, non solo, abbassa il PCS, ma comporta un dispendio economico maggiore per i processi di purificazione del biocombustibile.

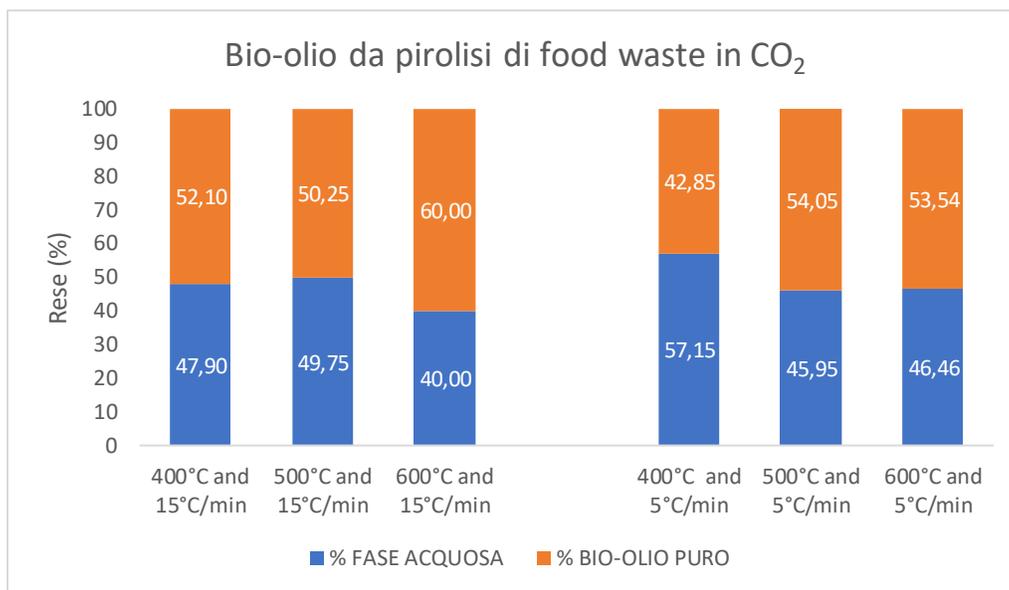


Figura 48: Bio-olio da pirolisi di food waste in anidride carbonica

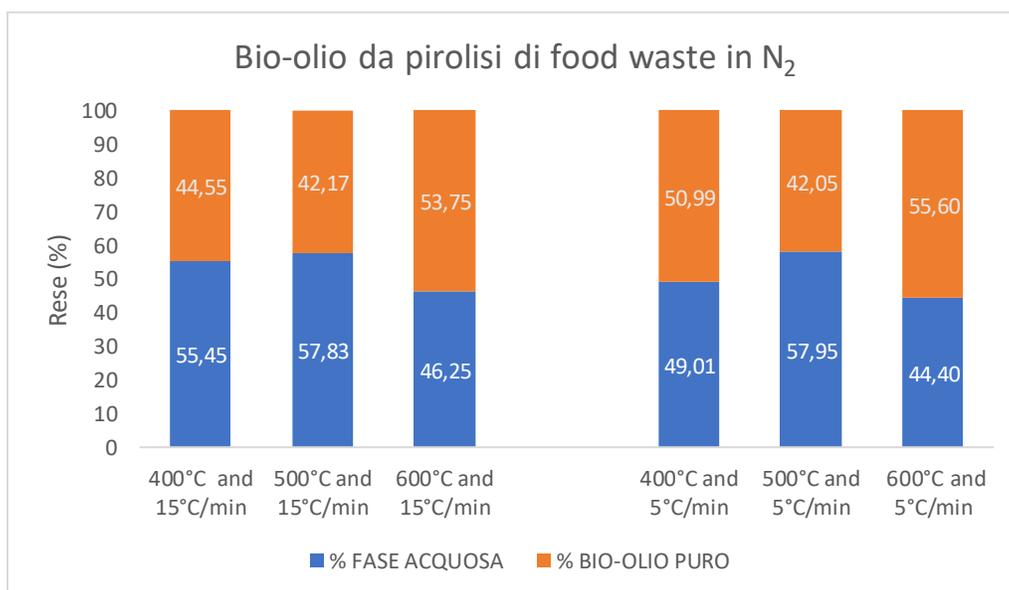


Figura 49: Bio-olio da pirolisi di food waste in azoto

3.2.5 Le caratteristiche del biochar

3.2.5.1 Analisi elementare e analisi TGA

Analizzando i risultati relativi all'analisi CHNS di (Moonis Ali Khan 1, 2022), si può osservare che, per pirolisi effettuata a 500°C per 90 minuti di un food waste ad alto contenuto vegetale, si era ottenuta una percentuale di C del 72%; praticamente la stessa ottenuta in questo caso studio a condizioni di 500°C e per un HR pari a 5°C/min. Queste alte percentuali di carbonio sono dovute al processo di trasformazione dei composti organici in composti con strutture di carbonio aromatizzate; infatti, è di relativa importanza evidenziare il salto nel contenuto percentuale di C nel caso studio della tesi da 400°C (66,6%) a 500°C (72,64%). Se invece si analizzano i valori relativi alle % di ossigeno, è stata osservata una diminuzione molto regolare per HR di 5°C/min: 400°C (24,55 %), 500°C (19,51%) e 600°C (18,473%); come ampiamente visto anche in (Ming-Ming Fu a, 2019), le reazioni organiche di decarbossilazione che hanno contribuito alla deossigenazione, sono state leggermente più favorite per un range di temperature tra 400°C e 500°C. Queste reazioni hanno contribuito a diminuire il numero di gruppi funzionali polari sulla superficie e ad aumentare la concentrazione di composti con strutture ad anello aromatico. La quantità percentuale di zolfo contenuta nei biochars prodotti con HR pari a 5°C/min è molto minore rispetto a quella nei biochars prodotti ad un HR pari a 15°C/min, di almeno 3 punti percentuali. Tale tendenza è probabilmente dovuta al fatto che le reazioni dei composti contenenti zolfo presentano una cinetica più lenta che richiede dei tempi di processo superiori all'interno del pirolizzatore.

Tabella 15: Analisi CHNS del biochar da pirolisi del food waste in azoto

Campioni in atmosfera di azoto	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Biochar da food waste a 400°C a 5°C/min	4,94	66,10	4,10	0,34	24,55
Biochar da food waste a 500°C a 5°C/min	4,78	72,60	2,80	0,30	19,50
Biochar da food waste a 600°C a 5°C/min	4,82	74,20	2,26	0,28	18,47
Biochar da food waste a 400°C a 15°C/min	5,15	72,60	4,24	3,83	14,19
Biochar da food waste a 500°C a 15°C/min	4,97	74,70	3,07	4,27	12,99
Biochar da food waste a 600°C a 15°C/min	4,62	76,20	2,21	3,70	13,30

Osservando i valori in tabella (16), è possibile dire che i risultati ottenuti in atmosfera di CO₂, sono molto simili a quelli ottenuti in atmosfera di N₂: in (Junhao Lin b, 2020) è stato visto che il contenuto di carbonio in atmosfera di CO₂ diminuisce se viene cambiata la tecnologia di pirolisi e si aumentano le temperature anche fino a 720°C; è noto che in un'atmosfera di CO₂ a queste temperature era favorita la reazione di bodouard che fa sì che il carbonio che si trova nella superficie del biochar tendeva a reagire con la CO₂ per formare CO; in questo caso studio non succede nulla di tutto questo ed il risultato del passaggio da atmosfera di N₂ a CO₂ è praticamente irrilevante. L'azoto e l'idrogeno diminuiscono in maniera totalmente analoga al caso in atmosfera di N₂; lo zolfo stavolta ha una percentuale decisamente inferiore (<1%); l'ossigeno invece ha un andamento un po' differente, esso presenta un massimo a 500°C (HR=5°C/min, 21,26%) e diminuisce a 600°C (HR=5°C/min, 16,35%), segno che in atmosfera di CO₂, una buona parte di O finisce nel pirogas sottoforma di CO o CO₂ perché all'aumentare di T aumentano le cinetiche di decarbossilazione e di cracking dei composti ossigenati.

Tabella 16: Analisi CHNS del biochar da pirolisi del food waste in anidride carbonica

Campioni in atmosfera di anidride carbonica	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Biochar da food waste a 400°C a 5°C/min	4,92	70,99	3,84	0,74	19,51
Biochar da food waste a 500°C a 5°C/min	5,15	71,09	2,27	0,23	21,26
Biochar da food waste a 600°C a 5°C/min	4,89	75,87	2,21	0,68	16,35
Biochar da food waste a 400°C a 15°C/min	5,05	71,82	3,97	0,37	18,79
Biochar da food waste a 500°C a 15°C/min	5,08	72,83	2,98	0,15	18,97
Biochar da food waste a 600°C a 15°C/min	4,84	76,49	2,22	0,11	16,34

Dai risultati elencati in tabella (17) è possibile dire che il contenuto di materiali volatili diminuisce in maniera molto marcata nel passaggio da 400°C a 500°C con HR=15°C/min, mediamente circa 14 punti percentuali in meno; infatti, è proprio in questo range di temperatura, tra 400°C e 500°C, dove avvengono la decomposizione dei componenti lignocellulosici, la degradazione delle proteine e dei carboidrati e quindi la rimozione di tutti i composti volatili. Il contenuto di ceneri nei biochars resta sempre inferiore al 20%, poiché il food waste è caratterizzato da molte proteine e carboidrati; questa particolare caratteristica è stata vista anche in (Ming-Ming Fu a, 2019), infatti, anche in quel caso studio si trattava di un food waste molto ricco in carboidrati e proteine e basso in contenuto di lignocellulosa. È importante evidenziare, che all'aumentare della temperatura, la percentuale di ceneri nel biochar cresce insieme al pH e di conseguenza il biochar diventa più alcalino; infatti, le temperature più elevate provocano la formazione di legami con metalli alcalini e alcalino-terrosi sulla superficie del biochar; invece, le basse temperature danno luogo a gruppi funzionali carbossilici o altri gruppi funzionali acilici (Ming-Ming Fu a, 2019). Il contenuto di carbonio fisso è ben oltre il 50% e tende a crescere sempre di più all'aumentare della temperatura, bisogna però ricordare che il carbonio fisso è stato calcolato come complemento ad uno degli altri componenti ed è quindi naturale questo andamento.

Tabella 17: Analisi TGA biochars da pirolisi del food waste

Atmosfera	Temperatura	Velocità di riscaldamento	Materiali volatili	Ceneri	Carbonio fisso	pH
CO ₂	400°C	5°C/min	28,99	11,82	59,19	7,45
CO ₂	500°C	5°C/min	18,72	12,68	68,60	8,30
CO ₂	600°C	5°C/min	21,79	13,17	65,04	8,40
CO ₂	400°C	15°C/min	35,85	10,77	53,38	7,79
CO ₂	500°C	15°C/min	20,69	12,96	66,35	8,16
CO ₂	600°C	15°C/min	24,39	14,51	61,10	8,48
N ₂	400°C	5°C/min	30,62	10,22	59,16	7,69
N ₂	500°C	5°C/min	18,42	12,42	69,16	8,41
N ₂	600°C	5°C/min	22,59	14,57	62,84	9,03
N ₂	400°C	15°C/min	37,46	14,61	47,93	7,86
N ₂	500°C	15°C/min	23,50	11,99	64,51	8,44
N ₂	600°C	15°C/min	27,16	16,29	56,55	8,70

Il calcolo dei rapporti molari tra gli atomi C/N H/C O/C nei biochars, è stato fondamentale per trovare un legame tra la temperatura di pirolisi e il grado di aromaticità e idrofobicità dei biochar; come si può notare dalla tabella (18), è stata visualizzata una tendenza decrescente nei valori dei rapporti H/C e O/C e una tendenza crescente nel rapporto N/C con l'aumento delle temperature di pirolisi. La diminuzione del rapporto H/C indica un aumento dell'aromatizzazione e della carbonizzazione, e la diminuzione dei valori del rapporto O/C e dell'aumento del rapporto di N/C indicano la diminuzione della natura idrofila dei biochar.

Tabella 18: Rapporti C/N, H/C, O/C e PCS biochars

Atmosfera	Temperatura	Velocità di riscaldamento	C/N	H/C	O/C	PCS (MJ/kg)
CO ₂	400°C	5°C/min	14,43	4,5*10 ⁻³	3,66*10 ⁻¹	21,33
CO ₂	500°C	5°C/min	13,80	2,7*10 ⁻³	3,99*10 ⁻¹	20,87
CO ₂	600°C	5°C/min	15,52	2,4*10 ⁻³	2,88*10 ⁻¹	23,22
CO ₂	400°C	15°C/min	14,22	4,6*10 ⁻³	3,49*10 ⁻¹	21,73
CO ₂	500°C	15°C/min	14,34	3,4*10 ⁻³	3,47*10 ⁻¹	21,90
CO ₂	600°C	15°C/min	15,80	2,4*10 ⁻³	2,85*10 ⁻¹	23,42
N ₂	400°C	5°C/min	13,37	5,2*10 ⁻³	4,96*10 ⁻¹	18,93
N ₂	500°C	5°C/min	15,20	3,2*10 ⁻³	3,58*10 ⁻¹	21,73
N ₂	600°C	5°C/min	15,39	2,5*10 ⁻³	3,32*10 ⁻¹	22,33
N ₂	400°C	15°C/min	14,09	4,9*10 ⁻³	2,61*10 ⁻¹	22,74
N ₂	500°C	15°C/min	15,03	3,4*10 ⁻³	2,32*10 ⁻¹	23,46
N ₂	600°C	15°C/min	16,49	2,4*10 ⁻³	2,33*10 ⁻¹	23,79

3.2.5.2 Calcolo della superficie specifica e del volume dei pori

I biochars derivanti da food waste hanno dato dei risultati di superficie specifica inferiori a 20 m²/g e di volume dei pori inferiori a 1*10⁻² cm³/g; per questo motivo non saranno usati per le successive prove di adsorbimento di H₂S. In (Junhao Lin b R. M., 2020), si è visto che la tecnologia di pirolisi a microonde, ha contribuito a dare risultati di SSA più alti rispetto alla pirolisi convenzionale usata nel lavoro di tesi; infatti, è facile notare, che il valore minimo ottenuto in (Junhao Lin b R. M., 2020) (143,66 m²/g) è superiore a quello ottenuto alle condizioni ottimali del lavoro di tesi (20 m²/g); la spiegazione è data dal fatto che la lenta velocità di riscaldamento (HR=5-15 °C/min) ha fornito un riscaldamento non uniforme, infatti il potenziale gradiente di temperatura che si è creato tra la parte esterna e la parete interna del biochar ha reso impossibile formare una struttura porosa regolare. È molto interessante vedere come, all'aumentare della quantità percentuale di CO₂ usata nell'atmosfera pirolitica in (Junhao Lin b R. M., 2020), sia aumentata la SSA; infatti, sono stati raggiunti anche valori superiori a 200 m²/g; questo andamento simile ma con un minore significatività è stato evidenziato anche nel lavoro sperimentale che stiamo descrivendo. Per quanto riguarda la struttura porosa, l'atmosfera di CO₂ in (Junhao Lin b R. M., 2020) ha promosso uno sviluppo dei mesopori e ha contribuito a trattenere una notevole quantità di carbonio che ha conferito buone proprietà strutturali; in questo lavoro invece, non è stato misurato il volume dei mesopori, ma la porosità totale, e si è visto che in atmosfera di CO₂ la porosità ha fornito valori più bassi; il motivo è che a tali condizioni è

umentato il numero dei pori prodotti che però sono stati di minore volume e quindi diametro minore. Infine, la presenza potenziale di un'alta percentuale di lipidi nel feedstock di food waste può aver contribuito a dare valori bassi sia di SSA (<20 m²/g) e sia di volume dei pori (<1*10⁻² cm³/g), infatti, i lipidi possono condensarsi in superficie e bloccare il poro.

Tabella 19: Superficie specifica

SSA (m ² /g)	N ₂ HR=5°C/min	N ₂ HR=15°C/min	CO ₂ HR=5°C/min	CO ₂ HR=15°C/min
T=400°C	3,21	7,15	4,56	10,93
T=500°C	9,41	11,45	14,39	17,51
T=600°C	12,25	13,08	18,72	19,91

Tabella 20: Volume dei pori

Volume pori (cm ³ /g)	N ₂ HR=5°C/min	N ₂ HR=15°C/min	CO ₂ HR=5°C/min	CO ₂ HR=15°C/min
T=400°C	3,4*10 ⁻⁴	5*10 ⁻⁴	2,52*10 ⁻³	5,37*10 ⁻³
T=500°C	6*10 ⁻⁴	7,9*10 ⁻³	6,72*10 ⁻³	8,88*10 ⁻³
T=600°C	5,9*10 ⁻³	8,6*10 ⁻³	7,69*10 ⁻³	9,66*10 ⁻³

3.2.5.3 Analisi FT-IR

Dall'analisi dei grafici FT-IR possiamo vedere quali sono i gruppi funzionali maggiormente presenti sulla superficie del biochar; inizialmente saranno elencati tutti i relativi picchi (analizzando il grafico FT-IR a 5°C/min) che più o meno sono uguali per i biochars prodotti a tutte le condizioni di temperatura e velocità di riscaldamento e nel frattempo verranno spiegate le principali differenze a diverse condizioni operative. La banda di assorbimento tra 2800 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ contiene i picchi che si riferiscono ai gruppi funzionali CH₃- e -CH₂- e che si trovano nelle catene degli acidi grassi; questi picchi tendono a diminuire di intensità nei biochars prodotti a più alte temperature, mostrando sia il processo di deidrogenazione e sia la rimozione degli acidi grassi stessi. Lo stretching presente a 1580 cm⁻¹ è relativo al doppio legame C=C, presente in gran parte nelle molecole aromatiche, questo picco cresce di intensità all'aumentare della temperatura, spiegando l'aumento del grado di aromatizzazione del biochar. A 1370 cm⁻¹ e 1430 cm⁻¹ è presente lo stiramento del -CH₂, questo è di alta intensità nelle prove dei biochar a 400°C, ma diminuisce nei casi a 500°C e 600°C, mostrando l'avanzamento delle reazioni di deidrogenazione. A 1140 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹ e 1027 cm⁻¹ sono presenti tre picchi che mostrano la presenza di eteri alifatici che si possono formare dalla condensazione dei gruppi idrossilici sulla superficie del biochar o tra reazioni tra gruppi carbonilici e ossidrilici; tuttavia, diminuiscono leggermente a 500°C ma riaumentano a 600°C. Infine altri tre picchi sono: quelli a 870 e 805 cm⁻¹ (vibrazione del legame -CH in anelli benzenici con sostituenti e quello a 748 cm⁻¹ (deformazione di -CH fuori dal piano in molecole aromatiche), entrambi aumentano di intensità nei biochars prodotti a temperatura di 500°C e 600°C mostrando l'avanzamento del processo di aromatizzazione.

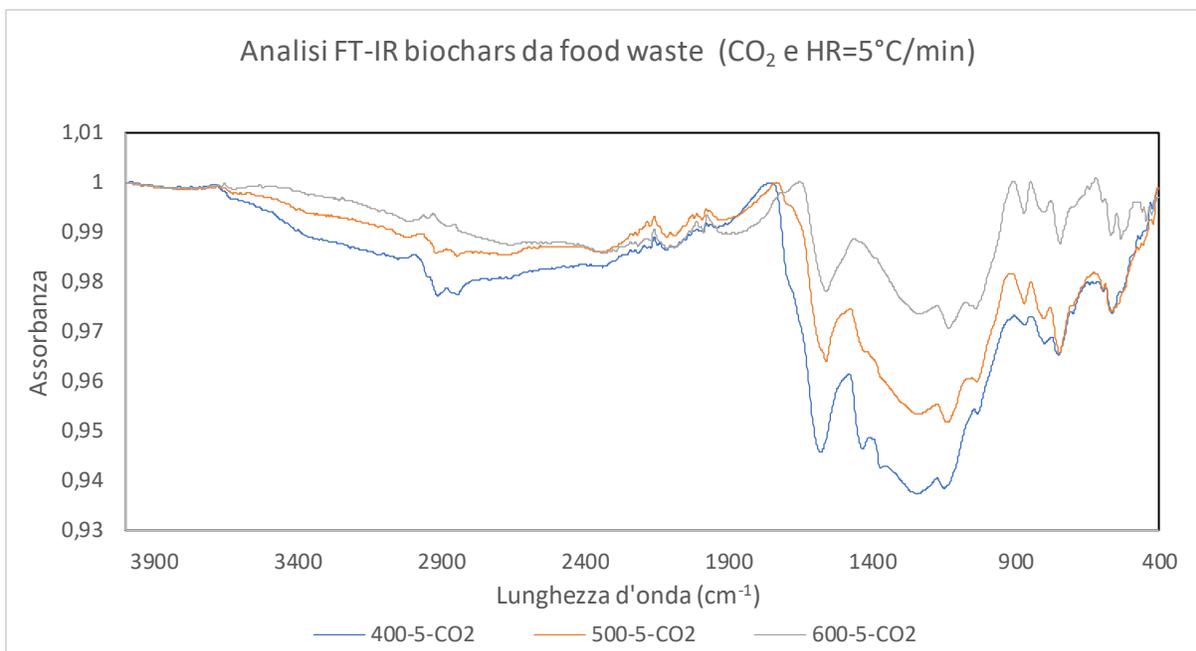


Figura 50: Analisi FTIR biochars da pirolisi del food waste (anidride carbonica HR=5°C/min)

Dal grafico FT-IR a 5°C/min in atmosfera di azoto possiamo notare che all'aumentare della temperatura i picchi si fanno meno pronunciati. Le due curve relative a 400°C e 500°C sono molto vicine tra di esse quando si parla di pirolisi in azoto; invece in presenza di CO₂ le curve tendono a staccarsi e quella relativa al biochar prodotto a 500°C tende ad avvicinarsi un pò a quella relativa al biochar prodotto a 600°C; questo mostra che le reazioni di degradazione della biomassa sono più efficaci in atmosfera di CO₂; infatti molti picchi in CO₂ già a 500°C sono più bassi.

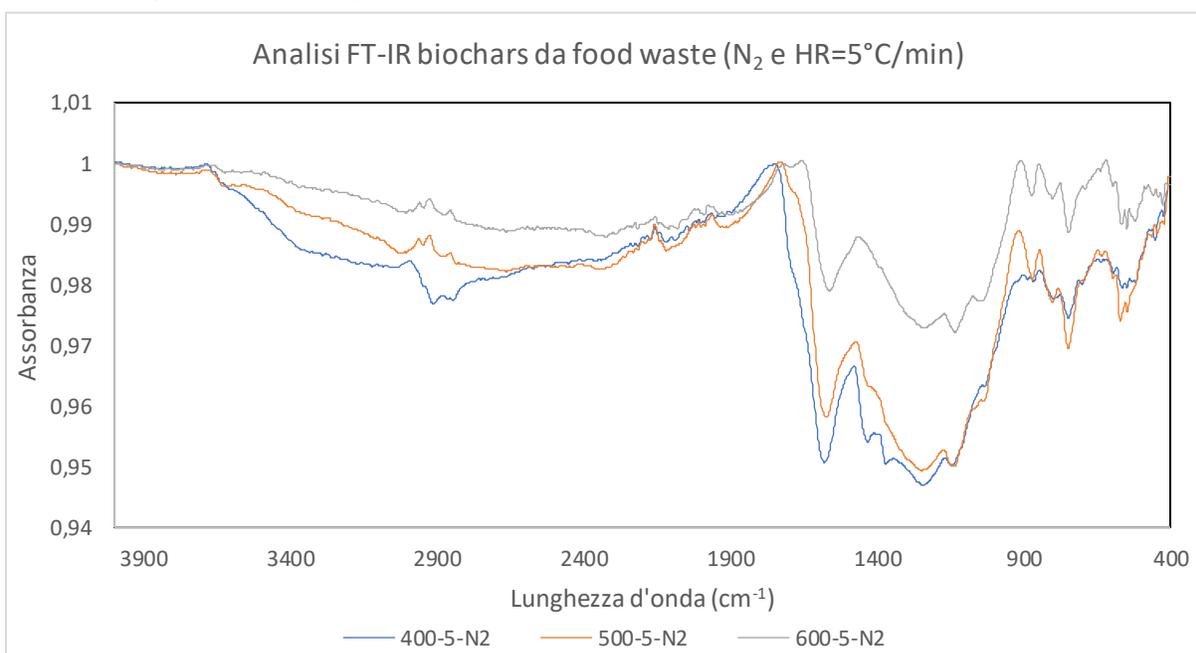


Figura 51: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (azoto, HR=5°C/min)

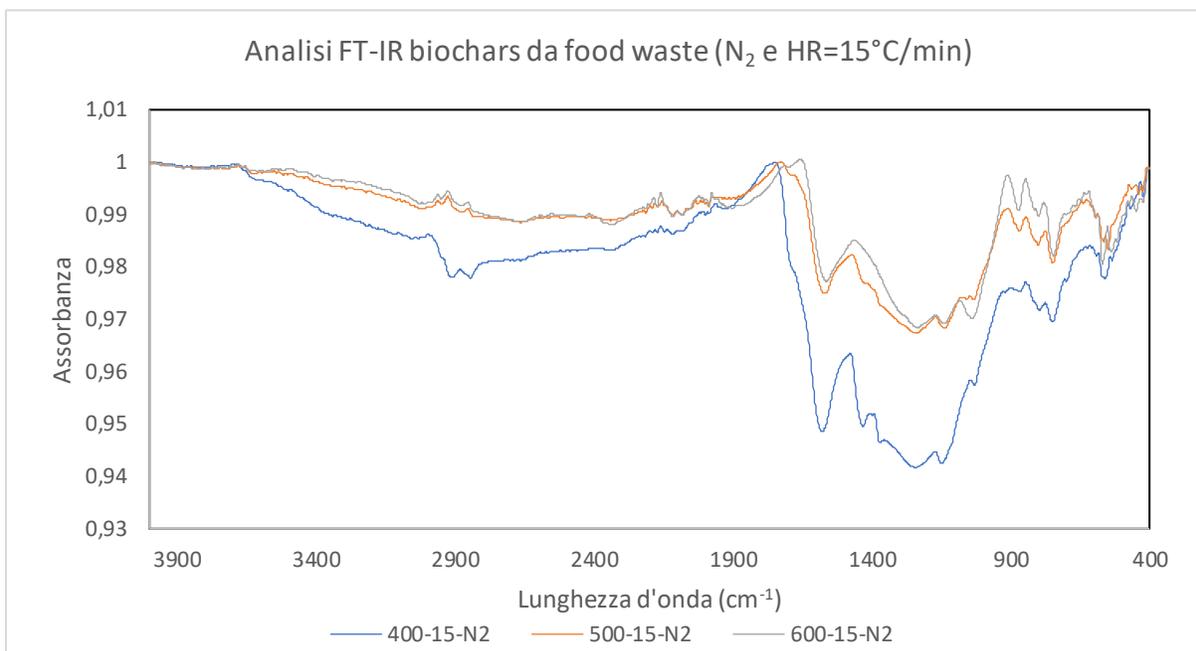


Figura 52: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (azoto, HR=15°C/min)

I biochars prodotti a velocità di riscaldamento di HR=15°C/min hanno caratteristiche diverse: innanzitutto i picchi che si trovano tra 1800 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ sono molto piatti, però tuttavia per T pari a 400°C sia in atmosfera di CO₂ e sia in atmosfera di N₂ sono ancora presenti i due picchi a 2844 cm⁻¹ e 2910 cm⁻¹ che mostrano la presenza dei gruppi funzionali CH₃- e CH₂- nelle catene degli acidi grassi. Anche nella banda che si estende tra 1100 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹, specialmente in atmosfera di azoto, è possibile vedere un accentuamento meno pronunciato dei picchi. L'aumento dell'HR ha avvicinato le curve relative ai biochars prodotti a 500°C e 600°C ancora di più, mostrando che per HR= 15 °C/min le caratteristiche chimiche ed i gruppi funzionali presenti nei biochars prodotti a 500°C sono molto simili a quelli prodotti a 600°C rispetto a quelli prodotti a 400°C.

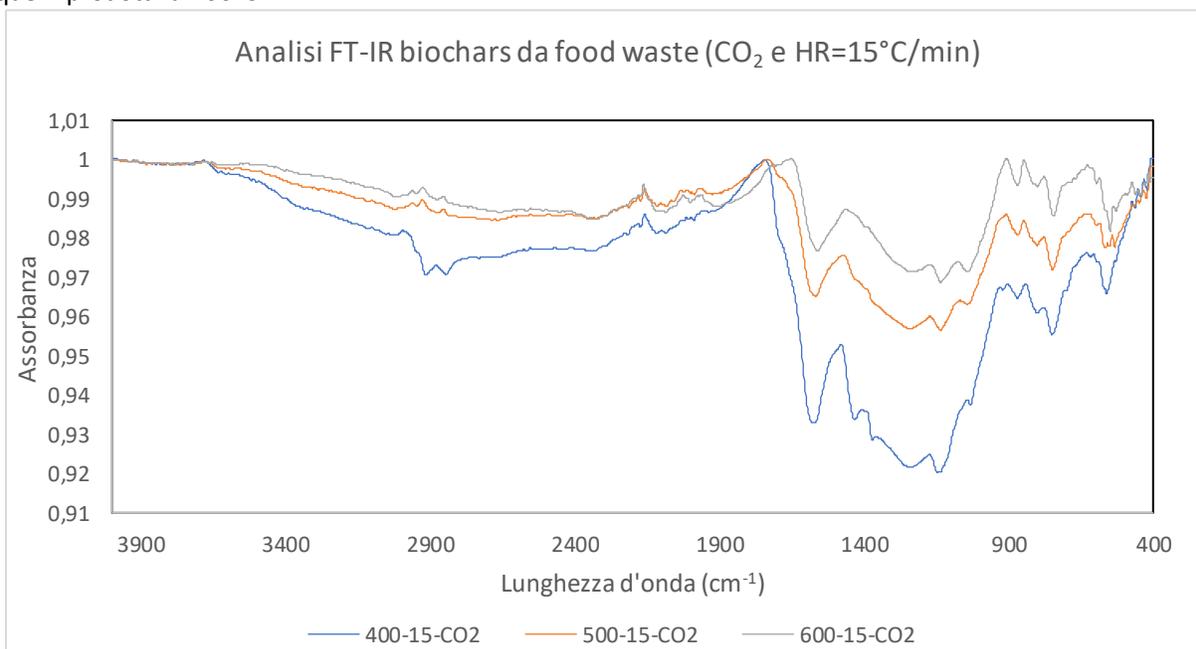


Figura 53: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del food waste (anidride carbonica, HR=15°C/min)

3.3 Risultati della pirolisi del rice husk

3.3.1 Simulazione del processo di pirolisi alla TGA

Il processo di termodegradazione effettuato alla TGA per il rice husk è molto simile a quello visto per il food waste; infatti, anche in questo caso ci sono tre regioni. La prima regione del diagramma va da 40°C a 270 °C; qui è stata vista una perdita di biomassa totale pari al 12%, avvenuta grazie al rilascio di acqua e dei componenti volatili leggeri delle bucce di riso. La seconda regione va da circa 270°C a 360°C, qui è stata osservata una perdita di massa pari al 43%; considerando che l'intervallo di temperatura è veramente ristretto, si può vedere che la tangente alla curva ha un valore di pendenza decisamente elevato; a questa regione si attribuisce la degradazione dell'emicellulosa e la fase iniziale della degradazione della cellulosa. La terza regione è quella con T superiore a 360°C e arriva fino a circa 750°C, come è ben noto ad una temperatura più alta di 360°C si può assistere alla finale degradazione della cellulosa e all'inizio del processo di degradazione della lignina che è infatti il componente che inizia a degradarsi a temperature più alte. Se visualizziamo il valore di stazionario della quantità percentuale di massa rimasta alla fine delle due curve possiamo ben vedere: che per la curva relativa ad una velocità di riscaldamento di 15°C/min si è arrivati al 30%, invece per la curva relativa a 5°C/min a circa il 15%; la spiegazione a questo può essere attribuita al fatto che il tempo totale del processo all'interno della TGA è diverso. Nel caso di riscaldamento a 5°C/min la biomassa rimane per un intervallo di tempo più alto e questo permette alla lignina di degradarsi ancora di più rispetto alla condizione di HR pari a 15°C/min; analizzando questo alla TGA è stato dedotto che potremmo rilevare un comportamento simile anche all'interno del processo di pirolisi, e quindi si potrà dare vita a biochars con proprietà chimico-fisiche molto differenti tra loro al variare delle condizioni sperimentali.

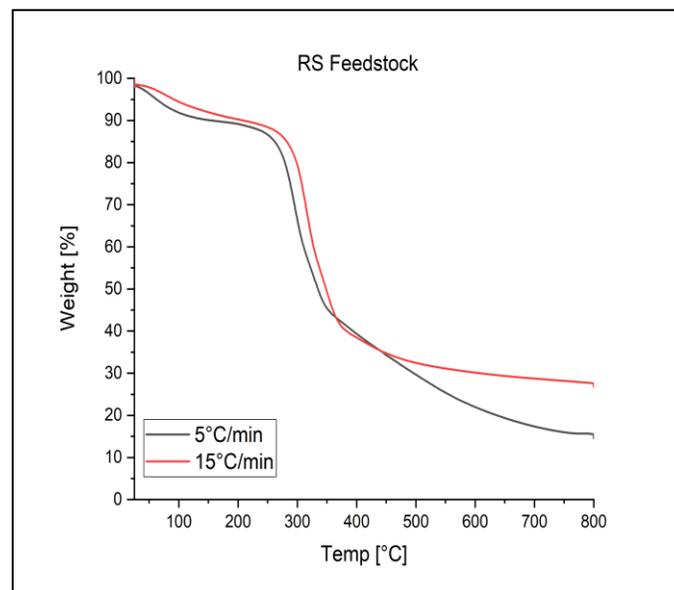


Figura 55: Pirolisi del rice husk alla TGA

3.3.2 Risultati delle prove di pirolisi

Le rese della pirolisi in atmosfera di N_2 sono state confrontate con (Yang Yu, Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1., 2016), un caso con caratteristiche un po' diverse da questo lavoro: tempo di permanenza dimezzato (30 minuti) e reattore a letto fluidizzato. Dall'analisi dei dati di questo caso studio e di quello trovato in letteratura è possibile notare due caratteristiche particolari: la prima è, che il letto fluidizzato ha garantito rese di prodotto solido e liquido superiori rispetto al caso sperimentale in letto fisso che stiamo analizzando; la seconda caratteristica invece è quella relativa all'aumento di temperatura, infatti è stato visto che in entrambi i casi sopra i $400^\circ C$, il processo di decomposizione di cellulosa ed emicellulosa è aumentato e ha dato vita ad un abbassamento delle rese quantitative di prodotto solido. La resa massima di prodotto solido ottenuta in questo caso studio è stata del 39,25% a $T = 400^\circ C$ e $HR = 5^\circ C/min$, invece per il caso visto in letteratura si è arrivati al 42% a $400^\circ C$. Per quanto riguarda le rese percentuali di prodotto liquido, in questo caso studio è stata raggiunta una resa del 37,97% a $T=400^\circ C$ e per un $HR=5^\circ C/min$; invece, nel caso visto in letteratura il picco massimo nella produzione di liquido è stato a $500^\circ C$ (54%). La produzione di pirogas è stata più efficace in questo caso studio rispetto a quello che è stato analizzato dalla letteratura; infatti, grazie ad un tempo di permanenza più alto, le reazioni di cracking dei composti del catrame sono state più intense, e ciò ha permesso la scissione anche dei legami più forti della struttura interna al rice husk, che hanno dato vita a sostanze più volatili. Considerando i risultati ottenuti, si evince che all'aumentare di T e della velocità di riscaldamento sia in questo caso studio che in quello relativo al letto fluidizzato sono aumentate le rese di pirogas; ma in questo caso per T pari a $600^\circ C$ ed HR pari a $15^\circ C/min$ la resa è stata di circa il 41%, invece nel caso visto in letteratura è stato raggiunto solamente il 22%. Per completare l'analisi, è importante evidenziare che in questo caso studio a $600^\circ C$ per un $HR=5^\circ C/min$ la resa di pirogas è stata del 33,82%, invece per un $HR=15^\circ C/min$ è stata del 40,97%; il motivo principale è che una più bassa velocità di riscaldamento ha favorito la riformazione di biochar e tar a causa del quenching e della re-polimerizzazione dei vapori liberati.

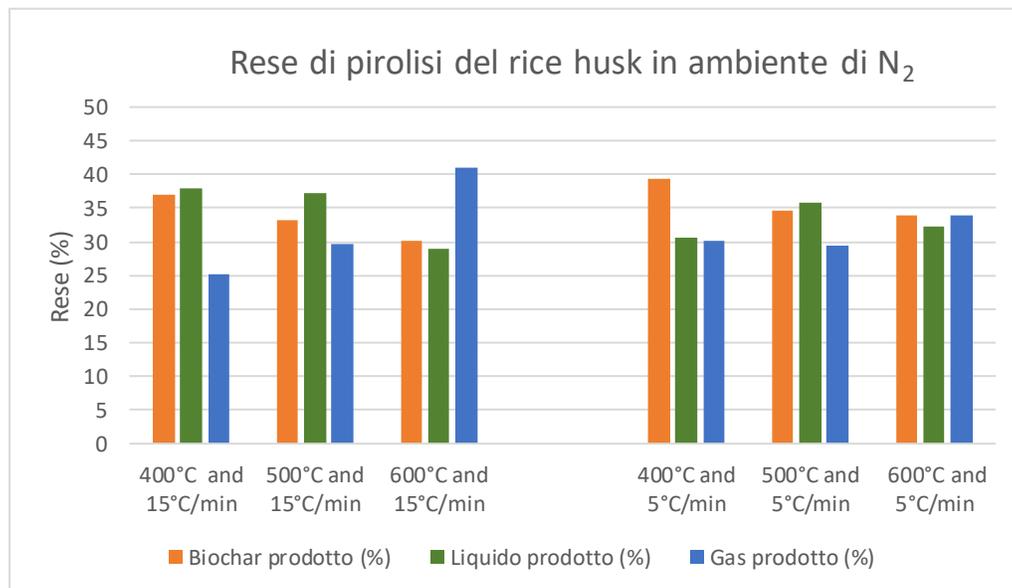


Figura 56: Rese della pirolisi del rice husk in azoto

Per il caso di pirolisi di rice husk in CO₂; le rese di questo caso studio sono state confrontate con un processo di pirolisi (Goud, 2022) avvenuto in un reattore batch con un HR pari a 10°C/min e un tempo di permanenza di 60 min. Analizzando i risultati visti in (Goud, 2022), è possibile notare che se viene abbassato il valore della pressione, se viene manipolata e controllata la portata di flussaggio o addirittura se si cambia direttamente la tipologia di processo, si possono ottenere valori di biochar anche vicini al 60%; nel caso studio della tesi invece, è stato possibile vedere che il massimo di biochar ottenuto è stato pari a 41,12% alle condizioni ottimali (400°C e 5°C/min); un valore decisamente inferiore quindi alle possibilità mostrate in (Goud, 2022). Questa sperimentazione ha dato in quasi tutti i casi come prodotto principale il liquido, oltre il 35%; invece il caso studio analizzato in letteratura ha fornito risultati sempre inferiori al 30%; quest'ultima cosa può essere dovuta probabilmente alla tipologia di biomassa che ha subito il processo di pirolisi, infatti in (Goud, 2022) la biomassa ha subito un pretrattamento con acido diluito che ha diminuito la concentrazione di alcune sostanze organiche più bassobollenti. Per quanto riguarda il pirogas, è possibile vedere che le rese in questo caso studio alle condizioni ottimali (oltre il 41%) sono state decisamente maggiori rispetto a (Goud, 2022) (33% a 600°C); infatti le cinetiche di carbossilazione sono state più efficaci per i processi di pirolisi studiati in (Goud, 2022), dove hanno dato vita a prodotti più pesanti e di conseguenza alla produzione di meno pirogas. In entrambi i casi però, aumentando da 500°C a 600°C è aumentata la cinetica delle reazioni di cracking secondarie che hanno prodotto composti a peso molecolare più basso che hanno contribuito ad un aumento della resa di pirogas e una diminuzione di quella del liquido. Seppur in misura molto piccola in entrambi i casi, è stato possibile vedere che, quando siamo in presenza dell'ambiente reattivo di CO₂ rispetto ad atmosfera di N₂, viene prodotto più biochar, ma la cosa che rende valore alla narrazione sono le caratteristiche morfologiche di questo prodotto solido ottenuto in CO₂.

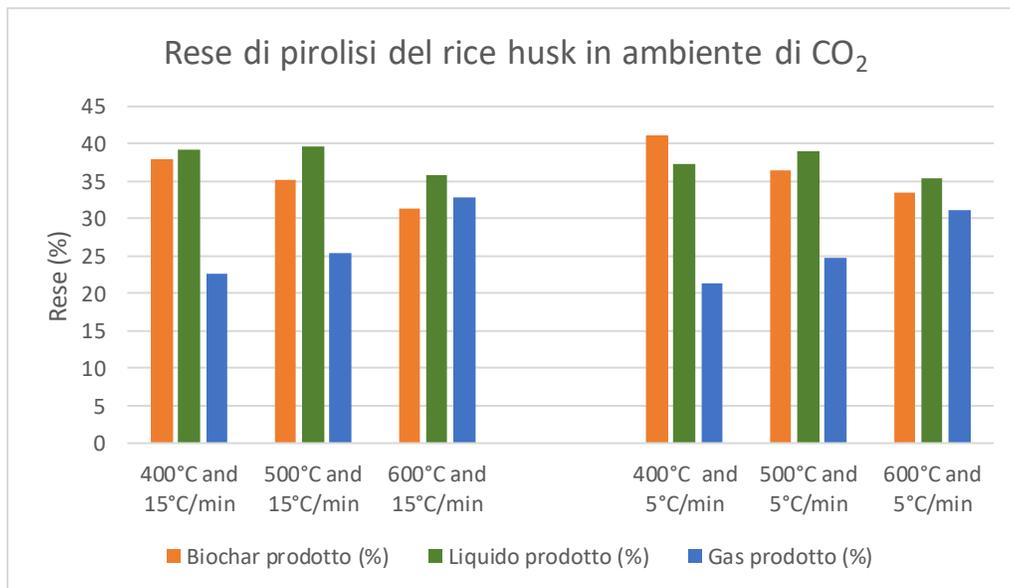


Figura 57: Rese della pirolisi del rice husk in anidride carbonica

3.3.3 Le caratteristiche del pirogas

Seppur le biomasse di rice husk e food waste sono molto diverse, le reazioni chimiche che avvengono tra i composti idrocarburi nella formazione del pirogas sono praticamente le stesse e sono tutte favorite ad alte temperature; le correnti di pirogas ottenute sono state confrontate con quelle ottenute in (Yang Yu, Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1., 2016). È possibile subito notare che mantenendo un tempo di permanenza di 30 minuti, anziché di 60 minuti come in questo caso studio, le rese di CH₄, H₂, CO e C_nH_m tendono ad essere più basse, proprio perché le reazioni sopraelencate hanno un grado di conversione dei reagenti inferiore (tempo totale del processo minore). Ad esempio nel caso studio della tesi, le percentuali di CH₄ e H₂ hanno raggiunto rispettivamente il 30,6% e l'8% alle condizioni ottimali, invece in (Yang Yu, Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1., 2016) hanno raggiunto rispettivamente il 17,5% ed il 5,5%. Considerando le correnti di pirogas di questo caso studio; la CO₂ è stata prodotta dal cracking dei composti organici parzialmente ossigenati (emicellulosa e cellulosa), invece il rilascio di CH₄, C₂+ e la produzione di H₂ sono dovute alle reazioni di reforming e di cracking degli idrocarburi pesanti nei vapori di pirolisi. In atmosfera di N₂, il pirogas con potere calorifico più alto è stato ottenuto a T=600°C e HR=15°C/min (PCS=17,44 MJ/m³). La presenza della CO₂ ha determinato una composizione chimica diversa in termini percentuali e di conseguenza anche i valori di PCS sono cambiati; incrementando l'HR e la T, le correnti di pirogas con PCS maggiore tendono ad essere quelle prodotte in atmosfera di azoto, se invece si abbassano l'HR e la T succede il contrario; la spiegazione a tutto ciò è fortemente legata alla percentuale di CO₂ nel pirogas che dipende fortemente dall'avanzamento delle reazioni sopra descritte.

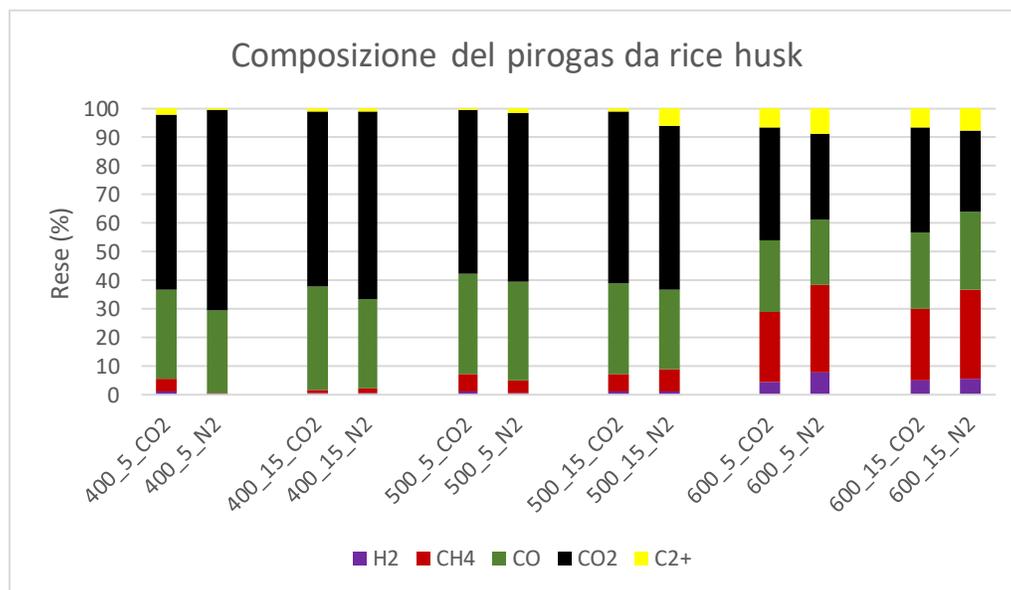


Figura 58: Composizione pirogas della pirolisi del rice husk

Tabella 21: Poteri calorifici superiori del pirogas

Velocità di riscaldamento	Temperatura	CO ₂ PCS (MJ/Kg)	N ₂ PCS (MJ/Kg)
15 °C/min	400°C	5,51	4,86
	500°C	6,66	8,41
	600°C	15,5	17,44
5°C/min	400°C	5,51	3,94
	500°C	7,06	6,14
	600°C	14,85	17,88

3.3.4 Le caratteristiche del prodotto liquido

Analizzando la percentuale di bio-olio si comprendono le potenzialità di biocombustibile per il prodotto liquido, com'è stato già evidenziato prima, nella pirolisi del food waste, il TAR è stato per la maggior parte dei casi studio analizzati, il prodotto con la più alta resa, ma questa resa viene vanificata se la percentuale di prodotto acquoso nel prodotto liquido finale inizia ad essere rilevante; stando a tutte le considerazioni fatte in precedenza e considerando tutte le reazioni descritte (quenching e re-polimerizzazione dei vapori di pirolisi, cracking del catrame e reazioni di carbosilazione) appare abbastanza scontato che all'aumentare della T il nostro prodotto si sia arricchito di idrocarburi. I migliori risultati si sono ottenuti per T di 600°C ed HR di 15°C/min in N₂ con una percentuale di bio-olio del 91% e per T di 600°C ed HR di 5°C/min in CO₂ con una resa di bio-olio del 81% circa. Se si analizza il valore percentuale di bio-olio puro ottenuto rispetto al totale dei prodotti si capisce che quello in N₂ è maggiore; e la motivazione è molto semplice, infatti, a quell'81% corrisponde un 28% di bio-olio rispetto al prodotto totale, invece il 91% corrisponde ad un 26%.

L'aumentato tempo di processo permette alle reazioni di re-polimerizzazione dei vapori di pirolisi di trasferire idrocarburi dalla fase gassosa a quella liquida e aumentare il valore del bio-olio.

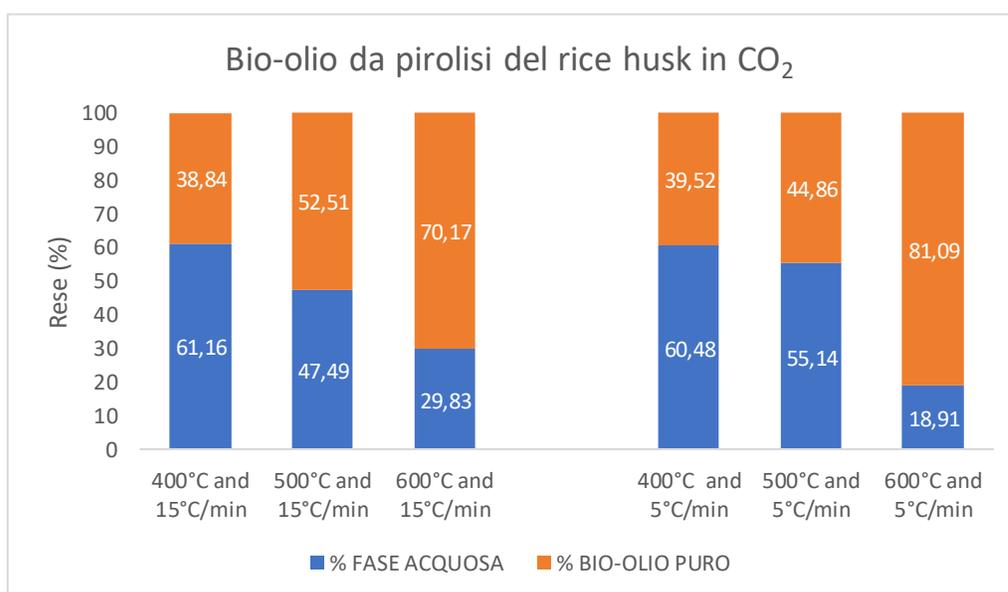


Figura 59: Bio-olio da pirolisi del rice husk in anidride carbonica

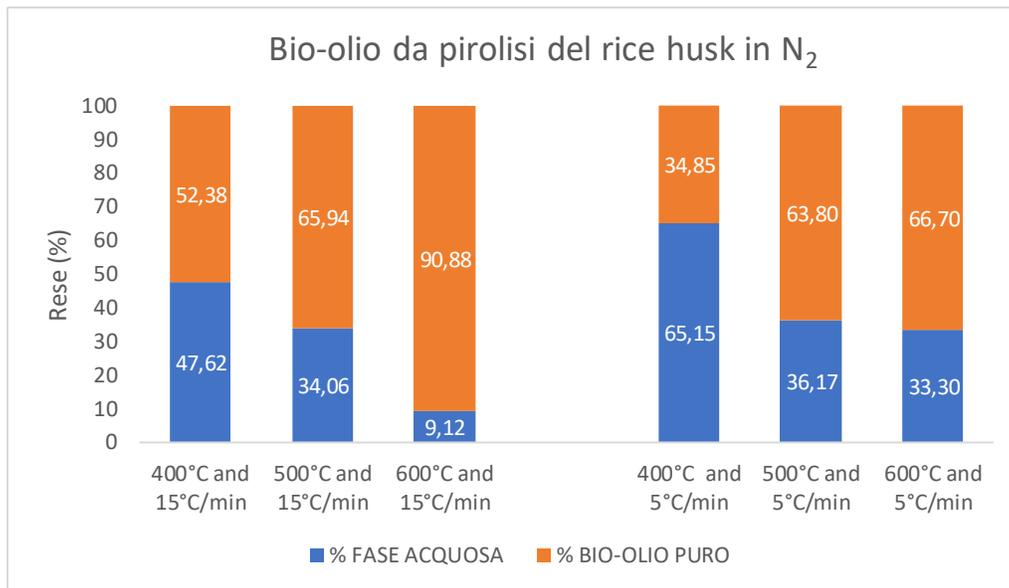


Figura 60: Bio-olio da pirolisi del rice husk in azoto

3.3.5 Le caratteristiche del biochar

3.3.5.1 Analisi elementare e analisi TGA

L'analisi elementare ci spiega chiaramente che all'aumentare della temperatura e al crescere della velocità di riscaldamento aumentano i contenuti percentuali di carbonio e diminuiscono quelli di ossigeno, di azoto e di idrogeno. L'aumento del grado di carbonizzazione è dovuto all'aumento della cinetica delle reazioni di cracking termico di tutti i composti che contengono più idrogeno e ossigeno (ad esempio emicellulosa e cellulosa) ed alla produzione dei composti più leggeri (ad es. metano, etano, CO₂, H₂) che finiscono nel pirogas. Un ulteriore contributo alla diminuzione di H e O è dato dal processo di rimozione del vapore acqueo. È interessante confrontare i risultati di questo processo di pirolisi con quello illustrato in (Katherine Herrera, 2022); quest'ultimo trattasi di un processo batch nel quale la biomassa di rice husk è stata inserita in un ambiente già ad una determinata temperatura, senza necessità di riscaldamento e al quale è stato flussato N₂ a 20 L/min. Dal confronto dei risultati, è stato possibile vedere che i quantitativi percentuali di carbonio in (Katherine Herrera, 2022) da 450° a 600°C sono aumentati dal 64% al 69%; in questo caso studio invece per HR=15°C/min da 400°C a 600°C, i valori di C sono aumentati da 63,81% al 72,00%. La diminuzione di ossigeno invece è stata molto netta in entrambi i casi; con la sola differenza che nel caso studio analizzato in letteratura, va quasi ad eliminarsi del tutto e questo perché il contenuto di ossigeno (emicellulosa e cellulosa) nella biomassa iniziale era molto basso.

Tabella 22: Analisi CHNS dei biochars da pirolisi del rice husk in azoto

Campione in atmosfera di azoto	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Biochar da rice husk a 400°C a 5°C/min	1,56	53,68	3,44	0,19	41,13
Biochar da rice husk a 500°C a 5°C/min	1,55	60,00	2,61	0,16	35,68
Biochar da rice husk a 600°C a 5°C/min	1,35	68,00	1,90	0,22	28,52
Biochar da rice husk a 400°C a 15°C/min	2,01	63,81	3,63	0,02	30,53
Biochar da rice husk a 500°C a 15°C/min	1,98	67,30	3,28	0,08	27,35
Biochar da rice husk a 600°C a 15°C/min	1,68	72,00	2,30	0,12	23,90

Nel caso in presenza di atmosfera di CO₂, l'andamento dei valori percentuali di carbonio all'aumentare della temperatura è stato leggermente differente rispetto al caso in N₂. Si sono rilevati valori leggermente più alti per HR=15°C/min rispetto ad HR di 5°C/min, circa 10 punti percentuali di scarto. Così come affermato in (Bijoy Biswas a, 2018), l'aumento di C è stato attribuito all'aumento del grado di carbonizzazione; per HR=5°C/min, l'aumento del tempo di processo ha portato ad un maggiore spostamento del carbonio dal prodotto solido al bio-olio, e al pirogas. L'aumento della temperatura di pirolisi ha inoltre portato anche alla diminuzione del contenuto di H e di O a causa delle reazioni di disidratazione e decarbossilazione; proprio l'avanzamento delle reazioni di decarbossilazione è fortemente evidenziato dal contenuto percentuale di ossigeno; è facile notare che all'aumentare del tenore di carbonio diminuisce quello di ossigeno, segno che se c'è ancora tanto carbonio nelle percentuali di biochar è perché se n'è andato l'ossigeno e il carbonio legato con l'ossigeno (che è molto minore rispetto al carbonio che diventa carbone o catrame). Il contenuto di azoto non è stato affatto influenzato dalla tipologia di inerte usato.

Tabella 23: Analisi CHNS dei biochars da pirolisi del rice husk in anidride carbonica

Campioni in atmosfera di anidride carbonica	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Biochar da rice husk a 400°C a 5°C/min	1,56	55,43	3,13	0,19	39,69
Biochar da rice husk a 500°C a 5°C/min	1,55	59,22	2,37	0,17	36,7
Biochar da rice husk a 600°C a 5°C/min	1,35	64,3	1,73	0,23	32,4
Biochar da rice husk a 400°C a 15°C/min	2,01	65,89	3,3	0,02	28,78
Biochar da rice husk a 500°C a 15°C/min	1,98	69,5	2,98	0,08	25,46
Biochar da rice husk a 600°C a 15°C/min	1,68	74,09	2,09	0,12	22,02

Le analisi alla TGA hanno evidenziato che all'aumentare delle condizioni di processo (temperatura e velocità di riscaldamento) è avvenuta la perdita di materiali volatili e il contemporaneo aumento della frazione inerte (ceneri). I risultati di questi casi studio sono stati confrontati con due processi di pirolisi, uno di rice husk (Katherina Herrera, 2022) e uno riguardante il rice straw (Jinje Park a, 2014).

In questo caso studio, alla temperatura di 600°C, il contenuto di ceneri ha superato quello dei materiali volatili; invece nel caso studio sul rice husk analizzato in bibliografia, i valori di ceneri e materiali volatili si sono mantenuti a valori quasi uguali (tutti tra il 24% ed il 27%); quando i biochars presentano un alto contenuto di materiale volatile e un più basso contenuto di ceneri significa che c'è una conversione significativa dei composti in vapore pirogenico ed una più bassa resa di biochar. I valori delle ceneri sono stati confrontati pure con il caso di pirolisi del "rice straw" sopra citato; qui è stato possibile vedere che dal rice straw è possibile ottenere biochars con valori di ceneri oltre il 50% a 600°C, e questo grazie all'alto contenuto di minerali che si trovano nei biochars sottoforma di composti organici del Si e del K. Un'alta concentrazione di tali composti organici, che hanno importanti proprietà catalitiche, contribuisce ad aumentare la cinetica delle reazioni di cracking durante il processo di pirolisi; ma allo stesso tempo ne diminuisce la capacità di adsorbimento del biochar.

I valori di carbonio fisso si sono mantenuti stabili intorno al 45% ed al 55%, con andamenti molto simili a quelli visti nel caso di letteratura sul rice husk sopra citato; in ogni caso è importante sottolineare che l'atmosfera di CO₂ ha dato vita a biochars con un più alto tenore di carbonio fisso, anche se alla fine, la differenza di carbonio fisso tra biochars prodotti in N₂ e in CO₂ si è assottigliata con l'aumentare di HR e T.

Tabella 24: Analisi TGA biochars da pirolisi del rice husk

Atmosfera	Temperatura	Velocità di riscaldamento	Materiali volatili	Ceneri	Carbonio fisso	pH
CO ₂	400°C	5°C/min	35,53	14,12	50,35	7,94
CO ₂	500°C	5°C/min	19,05	23,43	57,72	8,23
CO ₂	600°C	5°C/min	17,15	29,46	53,39	9,72
CO ₂	400°C	15°C/min	26,68	20,18	53,14	7,95
CO ₂	500°C	15°C/min	28,68	24,45	46,87	8,45
CO ₂	600°C	15°C/min	15,08	33,45	51,47	8,84
N ₂	400°C	5°C/min	37,36	13,25	49,39	7,84
N ₂	500°C	5°C/min	18,46	26,74	54,80	8,32
N ₂	600°C	5°C/min	17,36	32,39	50,25	9,34
N ₂	400°C	15°C/min	28,37	22,43	49,20	7,48
N ₂	500°C	15°C/min	28,94	28,46	42,60	8,27
N ₂	600°C	15°C/min	15,45	34,36	50,19	9,68

Con un più alto tempo di processo (più basso HR) si sono trovati rapporti molari di C/N e O/C più alti, come conseguenza del passaggio di alcuni idrocarburi a basso peso molecolare dalle fasi più leggere a quelle più pesanti a causa della presenza di reazioni di pirolisi secondaria.

Tabella 25: Rapporti C/N, H/C, O/C e PCS dei biochars

Atmosfera	Temperatura	Velocità di riscaldamento	C/N	H/C	O/C	HHV (MJ/kg)
CO ₂	400°C	5°C/min	35,53	4,7*10 ⁻³	9,55*10 ⁻¹	12,90
CO ₂	500°C	5°C/min	38,21	3,3*10 ⁻³	8,26*10 ⁻¹	14,53
CO ₂	600°C	5°C/min	47,63	2,2*10 ⁻³	6,72*10 ⁻¹	16,80
CO ₂	400°C	15°C/min	32,78	4,2*10 ⁻³	5,82*10 ⁻¹	18,11
CO ₂	500°C	15°C/min	35,1	3,6*10 ⁻³	4,88*10 ⁻¹	19,79
CO ₂	600°C	15°C/min	44,1	2,4*10 ⁻³	3,96*10 ⁻¹	21,73
N ₂	400°C	5°C/min	34,33	5,3*10 ⁻³	10,22*10 ⁻¹	12,14
N ₂	500°C	5°C/min	38,62	3,6*10 ⁻³	7,93*10 ⁻¹	14,98
N ₂	600°C	5°C/min	50,25	2,3*10 ⁻³	5,59*10 ⁻¹	18,66
N ₂	400°C	15°C/min	31,67	4,7*10 ⁻³	6,38*10 ⁻¹	17,20
N ₂	500°C	15°C/min	33,91	4,1*10 ⁻³	5,42*10 ⁻¹	18,80
N ₂	600°C	15°C/min	42,76	2,7*10 ⁻³	4,43*10 ⁻¹	20,77

3.3.5.2 Calcolo superficie specifica e volume dei pori

Per quanto riguarda la SSA calcolata con il metodo B.E.T. e il volume dei pori, sono stati fatti alcuni confronti con la letteratura. Analizzando (Zhang, 2017), dove è stato illustrato un processo di pirolisi in un reattore tubolare con HR pari a 10 °C/min, atmosfera di azoto e tempo di permanenza di 1 ora; è stato possibile vedere, che anche lì nel passaggio da T di 500°C a T di 600 °C, c'è stato un notevole salto di crescita della SSA grazie al processo di degradazione della lignina, da 15,74 m²/g a 61,26m²/g. Il processo di degradazione della lignina avvenuto in questo range di temperatura ha portato ad una sostanziale variazione della struttura dei pori che è gradualmente diminuita, portando ad un aumento del volume dei micropori a discapito di quello dei mesopori, e causando di conseguenza l'aumento della SSA. Analizzando (Jinje Park a, 2014), a 600°C in atmosfera di N₂, è stato ottenuto un valore di SSA pari a 84.8 m²/g, decisamente superiore a 46 m²/g e 56 m²/g, che sono stati i valori ottenuti in questo caso studio; l'unica spiegazione a ciò, può essere data alla tipologia di rice husk usato e dalla tipologia del processo. Sempre da (Zhang, 2017) osservando invece il dato a 700°C, che è pari a 22.5 m²/g ; si può vedere come la formazione di alcuni depositi di carbonio sulla superficie del biochar, a causa del cracking termico e catalitico del catrame all'interno del reattore di pirolisi, ha peggiorato il dato relativo alla SSA; questa diminuzione vista nei risultati bibliografici può essere stata una delle ragioni per cui non sono state testate le temperature di 700°C per il caso studio di pirolisi della tesi. Per quanto riguarda l'atmosfera di CO₂, sono stati confrontati i risultati ottenuti in (Sutapa Das, 2022) (SSA= 86 m²/g e un volume dei pori di 0,073 cm³/g), dove è stato descritto un caso di pirolisi di rice husk pretrattato con acidi ed HR=10°C/min, con quelli di questo caso studio (89,99 m²/g e lo 0,063 cm³/g ottenuto a HR=5°C/min); a giudicare dai risultati è probabile che il pretrattamento in acido abbia influito su questi risultati e dato risultati peggiori anche ad una velocità di riscaldamento più alta; infatti lo scopo principale di (Sutapa Das, 2022) era la produzione di bio-olio e non di biochar per adsorbimento. Alla fine, però, è stato evidente l'effetto positivo della CO₂ sulle caratteristiche morfologiche di questo biochar; infatti, in presenza dell'anidride carbonica è successo il seguente fenomeno: all'aumentare della temperatura, le catene laterali alifatiche iniziano a separarsi dagli anelli aromatici rilasciando i COV (composti organici volatili), la CO₂ reagisce con questi COV e ne induce la rimozione portando a un incremento della superficie specifica e del volume dei pori.

Tabella 26: Superficie specifica

SSA (m ² /g)	N ₂ HR=5°C/min	N ₂ HR=15°C/min	CO ₂ HR=5°C/min	CO ₂ HR=15°C/min
T=400°C	8,69	12,31	12,99	15,27
T=500°C	18,45	25,87	28,93	49,13
T=600°C	46,10	55,70	89,99	141,04

Tabella 27: Volume dei pori

Volume pori (cm ³ /g)	N ₂ HR=5°C/min	N ₂ HR=15°C/min	CO ₂ HR=5°C/min	CO ₂ HR=15°C/min
T=400°C	4,8*10 ⁻²	9,9*10 ⁻³	3,4*10 ⁻³	1,39*10 ⁻²
T=500°C	1,1*10 ⁻²	1,55*10 ⁻²	3,5*10 ⁻²	3,51*10 ⁻²
T=600°C	1,42*10 ⁻²	1,78*10 ⁻²	6,34*10 ⁻²	8,43*10 ⁻²

3.3.5.3 Analisi FT-IR

Se consideriamo i risultati dell'analisi FT-IR condotti per biochars prodotti con un HR di 5 °C/min, possiamo subito notare che ci sono molti picchi in comune con quelli visti nel caso della pirolisi del food waste. Ma la banda di assorbimento compresa tra 3000 cm⁻¹ e 2000 cm⁻¹ non presenta grossi picchi. È possibile vedere un piccolo picco per 2906 cm⁻¹, nel caso di biochar prodotto a 400°C (sia in N₂ e sia in CO₂), esso corrisponde allo stretching dei legami C-H che provengono principalmente dai gruppi alifatici CH₂- e CH₃-, che spesso si trovano nelle catene di acidi grassi; nel rice husk non sono presenti molti acidi grassi come nel food waste e quindi è normale che questi picchi sopra descritti siano meno intensi oppure non ci siano. Il picco di assorbimento a 1570 cm⁻¹ è correlato allo stretching del legame C=C presente negli anelli aromatici, a 500°C e 600°C questo picco inizia a diventare meno intenso. Accanto ad esso si trova un piccolo picco a 1685 cm⁻¹ che dovrebbe riferirsi al legame C=O; tuttavia, quest'ultimo scompare in biochars a temperature più alte; infatti, l'ossigeno viene rimosso in maniera ottimale grazie alle reazioni di deossigenazione. A 400°C e HR=5°C/min si possono vedere i picchi tra 1371 e 1434 cm⁻¹ che si riferiscono ai -CH₂ degli alcani, questi picchi tendono ad eliminarsi sempre di più all'aumentare della temperatura grazie ai processi di deidrogenazione. Il picco che si trova a 1085 cm⁻¹ è dovuto alla vibrazione dei legami C-O- oppure C-O-C; questi sono i legami più diffusi nelle molecole di cellulosa, emicellulosa e lignina, questa vibrazione è comune a tutte le temperature ed è la più importante di tutto lo spettro. Il picco a 800 cm⁻¹ è intenso e cresce nei biochars a T più alte, esso è riferito al legame C-H presente nelle molecole aromatiche con sostituenti, la buona intensità di questo picco afferma la forte natura aromatica di tutti i biochars.

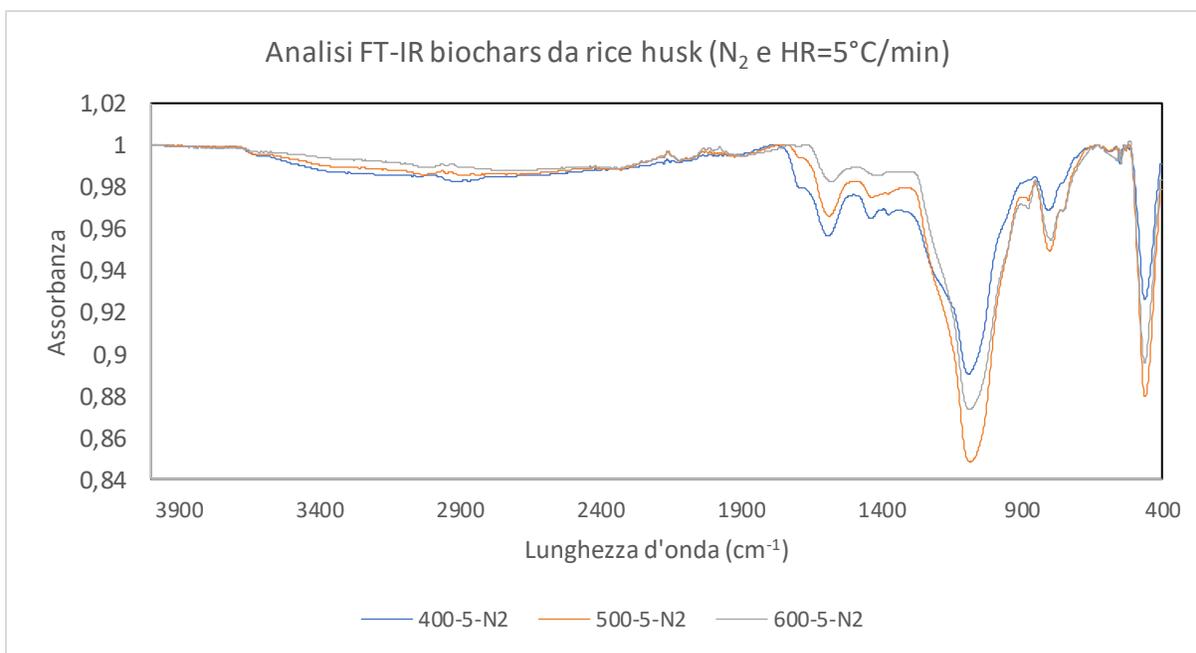


Figura 61: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=5°C/min e azoto)

Tra le varie differenze tra l'atmosfera di azoto e quella di CO₂, possiamo osservare che per HR=5°C/min il picco a 1085 cm⁻¹ più intenso è quello del biochar a 500°C, invece in CO₂ è sempre quello a 400°C, segno che la presenza di atmosfera di CO₂ ha favorito la formazione degli eteri già a 400°C. In atmosfera di CO₂ le curve sono equidistanti ed è possibile distinguere tutti i picchi diversi, le curve con i picchi più intensi sono in ordine: biochar prodotto a 400°C, biochar prodotto a 500°C e biochar prodotto a 600°C; la rimozione dei gruppi

funzionali dalla superficie solida ed il passaggio dei diversi composti dal prodotto solido a quello gassoso si incrementa costantemente all'aumentare della temperatura.

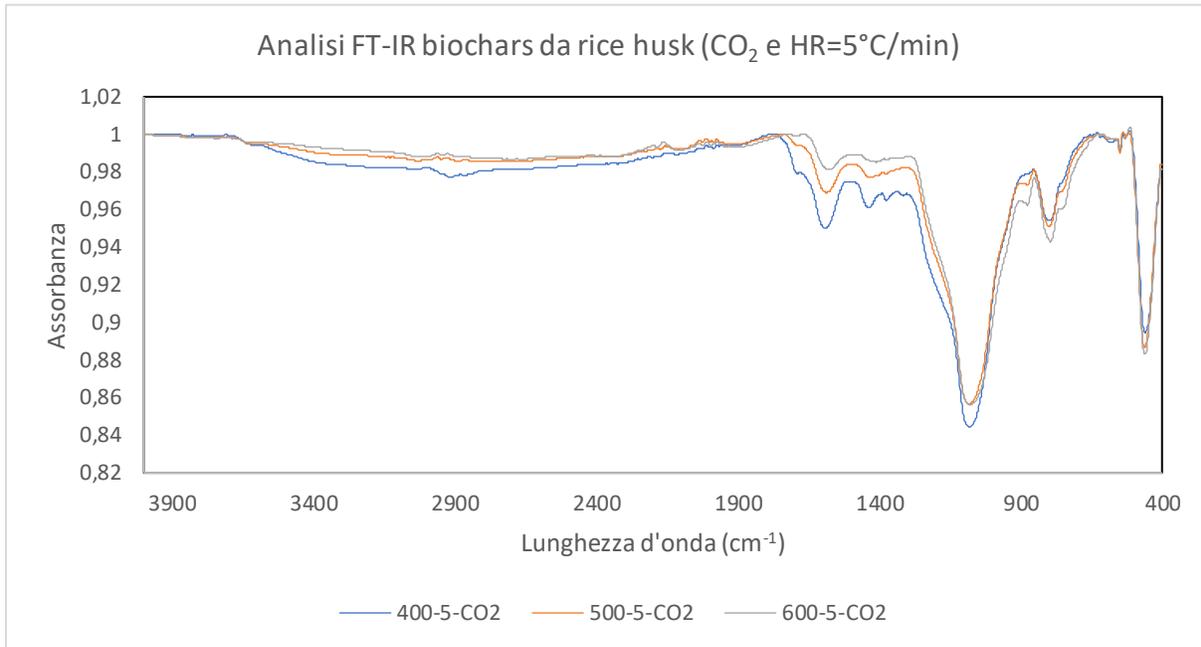


Figura 62: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=5°C/min e anidride carbonica)

Per quanto riguarda la situazione per HR=15°C/min in azoto, i picchi sono sempre quelli spiegati in precedenza, ma in questo caso è possibile vedere un particolare andamento: a parte i picchi a 1085 cm⁻¹ e 460 cm⁻¹ dove per i biochars prodotti a T di 400°C e di 600°C sono della stessa intensità, in tutta la restante regione del grafico la curva di 500°C è coincidente con quella a 600°C, segno che la più elevata HR ha prodotto a 500°C biochar con caratteristiche molto simili a quello a 600°C. Nel caso in cui è stata utilizzata l'anidride carbonica non è stata vista nessuna particolarità rispetto agli altri.

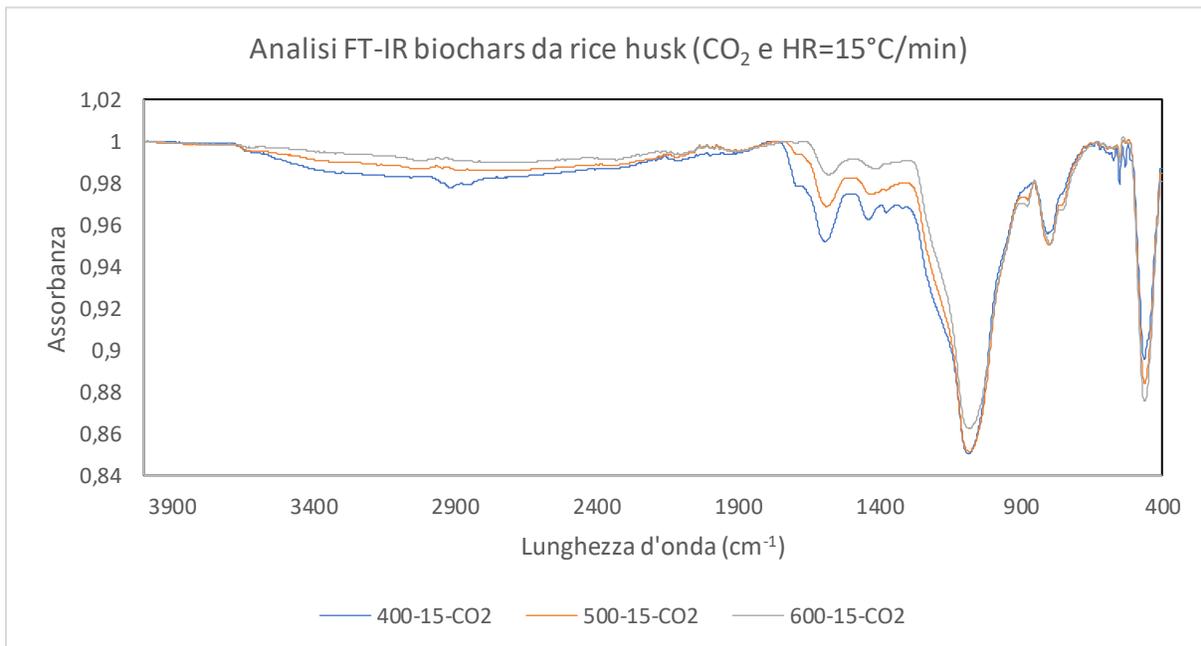


Figura 63: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=15°C/min e anidride carbonica)

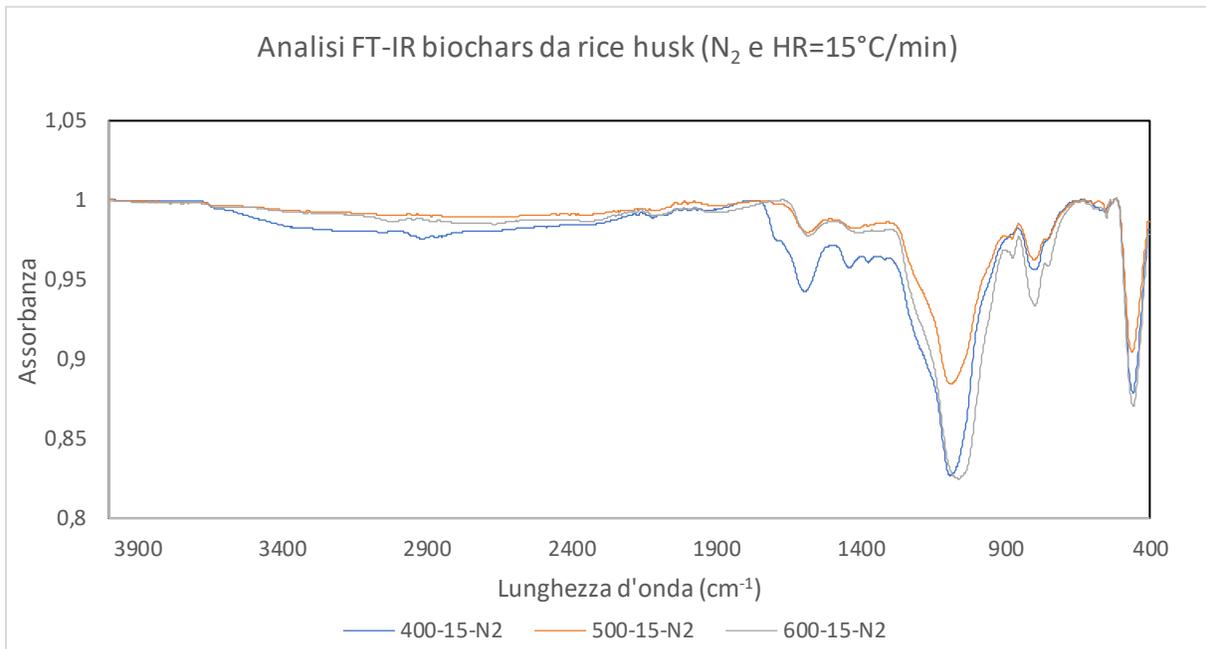


Figura 64: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del rice husk (HR=15°C/min e azoto)

3.4 Risultati della pirolisi del grape waste

3.4.1 Simulazione alla TGA del processo di pirolisi

L'analisi alla TGA è stata effettuata solo per un valore di velocità di riscaldamento. La prima zona del diagramma si è estesa da temperatura ambiente fino a 250°C; questa zona è stata caratterizzata esclusivamente dalla rimozione dell'umidità e della piccola quantità di materiali volatili che era presente. La seconda zona del diagramma si è estesa da circa 250°C a 350°C, ed è stata caratterizzata dal processo di volatilizzazione dei composti organici, quali la degradazione totale dell'emicellulosa, la fase iniziale di rimozione graduale della cellulosa e la degradazione di tutti quei composti che sono esclusivamente presenti nelle biomasse derivanti da vite, ad esempio le pectine; alla fine la quantità di composti che è andata via in questa seconda fase è stata circa del 49% in massa e la percentuale di biomassa rimanente a 350°C è risultata pari al 43%. Anche una terza zona è stata visualizzata nel nostro grafico, quest'ultima è stata caratterizzata anch'essa da una pendenza pronunciata rispetto a quella della seconda fase; questa fase va da 350°C fino a 800°C circa, in questa zona è avvenuto il processo di rimozione completa della cellulosa e la lenta degradazione della lignina. La lignina è il composto più pesante ed ha un punto di ebollizione più alto rispetto agli altri composti, inoltre è quello maggiormente presente in queste tipologie di biomasse. In generale, qualsiasi biomassa è caratterizzata da emicellulosa, cellulosa e lignina, ma nel caso di scarto da vino è possibile trovarne ancora di più a causa della sua natura altamente lignocellulosica.

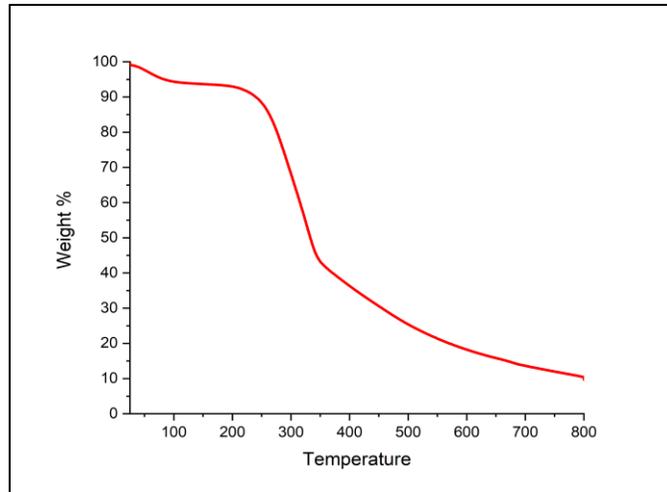


Figura 65: Pirolisi del grape waste alla TGA

3.4.2 Risultati delle prove di pirolisi sia in atmosfera di N_2 che di CO_2

I risultati della pirolisi in N_2 sono stati confrontati con gli andamenti visti in (İlknur Demiral, 2011), un documento relativo ad un caso studio di pirolisi del grape bagasse. Per quanto riguarda il biochar, è stato facile vedere che la resa più alta per questo caso studio è stata del 37,7% a 400°C e HR=5°C/min, invece per quanto riguarda (İlknur Demiral, 2011) del 41,56% alle condizioni di 400°C ed HR=10°C/min; tutto sommato sia nel caso studiato in letteratura sia in questo caso studio, le rese di biochar sono state tutte tra il 25% ed il 40% e sono diminuite all'aumentare della temperatura e all'avanzare quindi dei processi di decomposizione primaria della biomassa (degradazione emicellulosa, cellulosa e lignina) o secondaria del char. La maggiore resa di prodotto liquido (32,39%) si è avuta per un HR di 15°C/min e una T di 500°C; per quanto riguarda (İlknur Demiral, 2011), il massimo è stato invece di (25,43%) per un HR= 50°C/min e una T=550°C, e questo probabilmente perché il grape bagasse ha una composizione lignocellulosica differente dal grape waste. Sia nel caso studio della tesi che in quello visto in letteratura, un aumento della velocità di riscaldamento ha portato ad una maggiore produzione di bio-olio. Il pirogas è stato il prodotto con la resa più alta a qualsiasi condizioni di T ed HR; a 600°C le rese sono state di circa il 40% sia per questo caso che per (İlknur Demiral, 2011) (a tutti gli HR); da ciò è stato possibile dedurre che all'aumentare di T ed HR, l'avanzamento delle reazioni di cracking secondario dei vapori di pirolisi e delle reazioni di decomposizione secondaria del carbonio hanno portato ad un aumento dei prodotti gassosi.

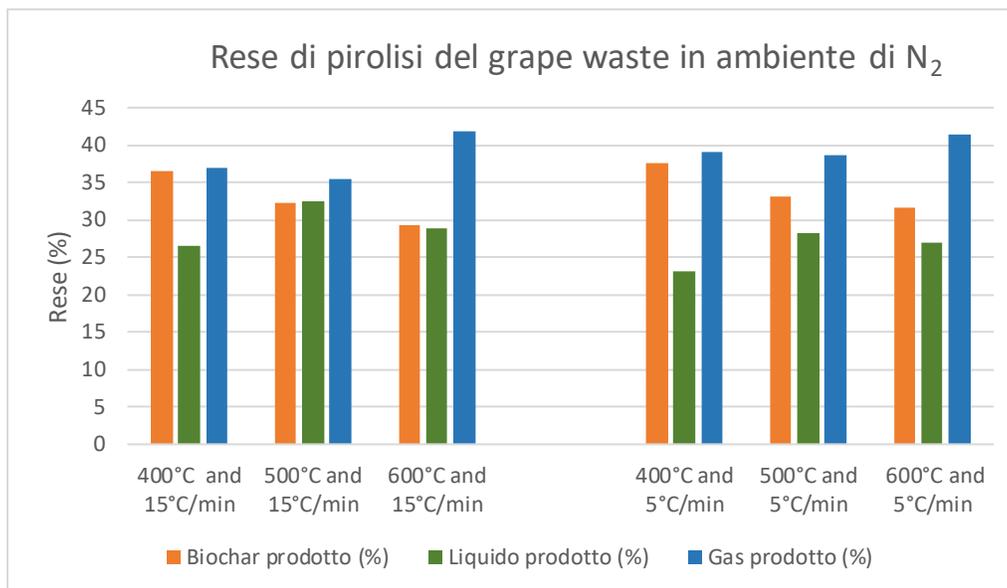


Figura 66: Rese della pirolisi del grape waste in N_2

Le rese della pirolisi in atmosfera di CO_2 sono state confrontate con un caso studio di pirolisi di lignina in un letto fisso con HR pari a $5^\circ C/min$ (Zijun Yi a, 2022). Analizzando i valori di biochars ottenuti, il documento bibliografico ha presentato rese più alte di biochar (tra 48% e 56%) rispetto a quelle ottenute in questo caso studio (tra 29,1% e 36,8%); il motivo è la maggiore presenza di cellulosa ed emicellulosa nella biomassa del grape waste rispetto alla lignina di (Zijun Yi a, 2022), che è infatti una lignina pura. Per quanto riguarda le rese di prodotto liquido è stato possibile vedere la presenza di un massimo in questo caso studio a $500^\circ C$ e per $HR=15^\circ C/min$ (33,94%); ma per quanto riguarda il caso di $HR=5^\circ C/min$, si è visto un andamento crescente nella produzione di bio-olio all'aumentare della T. Quest'ultima caratteristica è stata comune anche ad (Zijun Yi a, 2022) (anche qui $HR=5^\circ C/min$); a conseguenza di ciò è giusto dire, che aumentando l'HR, si tende a produrre la percentuale più alta di bio-olio per temperature intermedie, quindi $500^\circ C$. Se confrontiamo le rese di pirogas ottenute in questo caso studio (ben oltre il 30%), non sono minimamente paragonabili a quelle viste nel caso studio della bibliografia (massimo 11,6%); e questo è normalissimo se consideriamo il fatto che nel documento bibliografico è stata usata della lignina pura. Tutto sommato è importante dire che l'atmosfera di CO_2 ha generato una maggiore resa di biochar e di bio-olio; infatti, ad alte temperature la CO_2 come atmosfera ha soppresso il cracking delle specie organiche e promosso la condensazione secondaria dei volatili; quest'ultimo è un ulteriore motivo per cui è stata rallentata anche la formazione di gas.

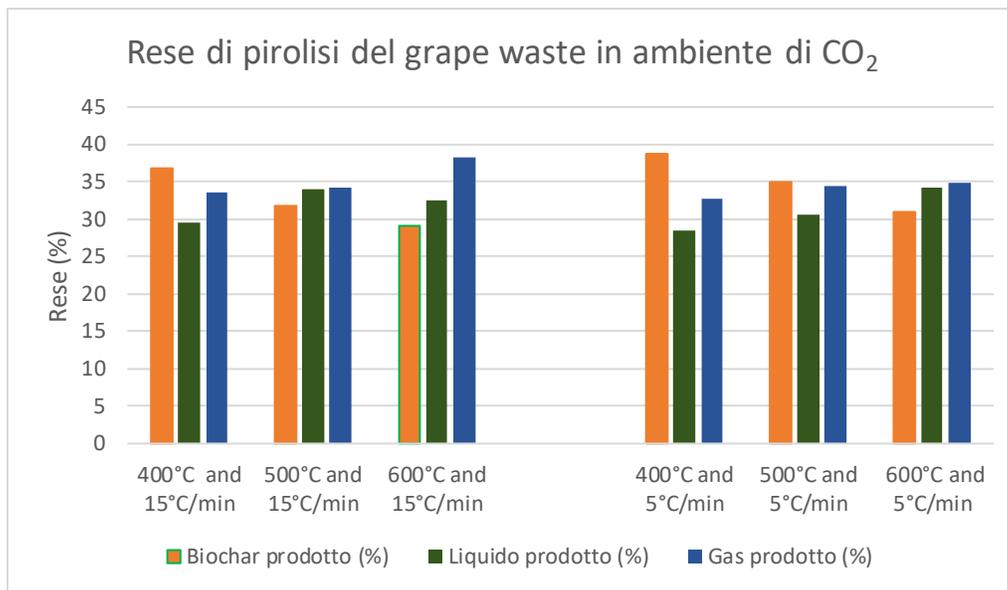


Figura 67: Rese della pirolisi del grape waste in CO₂

3.4.3 Le caratteristiche del pirogas

Per quanto riguarda il pirogas, non sono stati trovati molti documenti in letteratura che dettagliano la composizione del pirogas; infatti, sono state trovate diverse difficoltà nel reperire i documenti, specialmente per gli scarti di potatura. Analizzando i risultati provenienti da (P. Bartocci a) (caso studio di pirolisi in batch di nocciolo d'oliva alla TGA a $P_{max} = 0,2$ bar e $T = 600^{\circ}\text{C}$), si può vedere che sono state ottenute concentrazioni maggiori in termini di H_2 (29,47%) ma minori in termini di CH_4 (20,50%) rispetto a questo caso studio; infatti, a 600°C le correnti di pirogas di questo caso studio hanno avuto CH_4 in media al 38% e H_2 al 15%; questa differenza può essere attribuita al valore diverso della pressione nei due casi che ha influito sull'equilibrio termodinamico delle reazioni. La pirolisi ad alta temperatura delle biomasse legnose ha comportato il cracking della lignina che a 600°C ha rilasciato CH_4 , H_2 , e composti C_2+ (etano, etilene, butano); per questo motivo le correnti di pirogas prodotte a T più alte tendono ad avere valori di potere calorifico superiore vicino a 20 MJ/m^3 . A basse temperature invece, il pirogas è caratterizzato da una più alta concentrazione di CO_2 e CO ; i composti carboniosi derivano principalmente da reazioni di disidratazione e di rottura dei gruppi ossidrilici e carbossilici presenti nelle molecole di cellulosa ed emicellulosa che vengono degradate molto prima della lignina. Per capire bene l'influenza della velocità di riscaldamento nel processo di pirolisi bisogna spiegare chiaramente la formazione dei radicali com'è scritto in (Chao Li a, May 2021); per $\text{HR} = 15^{\circ}\text{C/min}$, rispetto ad $\text{HR} = 5^{\circ}\text{C/min}$, si sono avute reazioni di cracking più intense che hanno formato più radicali (i radicali sono i gruppi CH- e H-); di conseguenza aumentando la concentrazione di questi radicali nel reattore, è aumentata la possibilità che quest'ultimi possano reagire tra di essi per formare i composti idrocarburici. Inoltre è stato dimostrato che per $\text{HR} = 15^{\circ}\text{C/min}$ reagiscono più gruppi CH- tra di essi, anziché gruppi CH- con H- e quindi si formano più composti C_2+ anziché metano e idrogeno. Per quanto riguarda i casi studi di pirolisi di biomasse legnose in atmosfera di CO_2 , non sono stati trovati documenti bibliografici dove si dettagliava in maniera soddisfacente la composizione dei pirogas

ottenuti; ma è noto che la presenza dell'atmosfera reattiva di CO₂ ha portato ad un pirogas a più alta concentrazione di CO e CH₄ e a più bassa concentrazione di CO₂. A seguito di tutte le considerazioni fatte; è stato facile notare che le correnti di pirogas con più alto valore di PCS sono state quelle ottenute in atmosfera di CO₂ e a temperature più alte; infatti, i massimi valori di PCS ottenuti, sono stati pari a circa 21 MJ/m³ alla temperatura di 600°C.

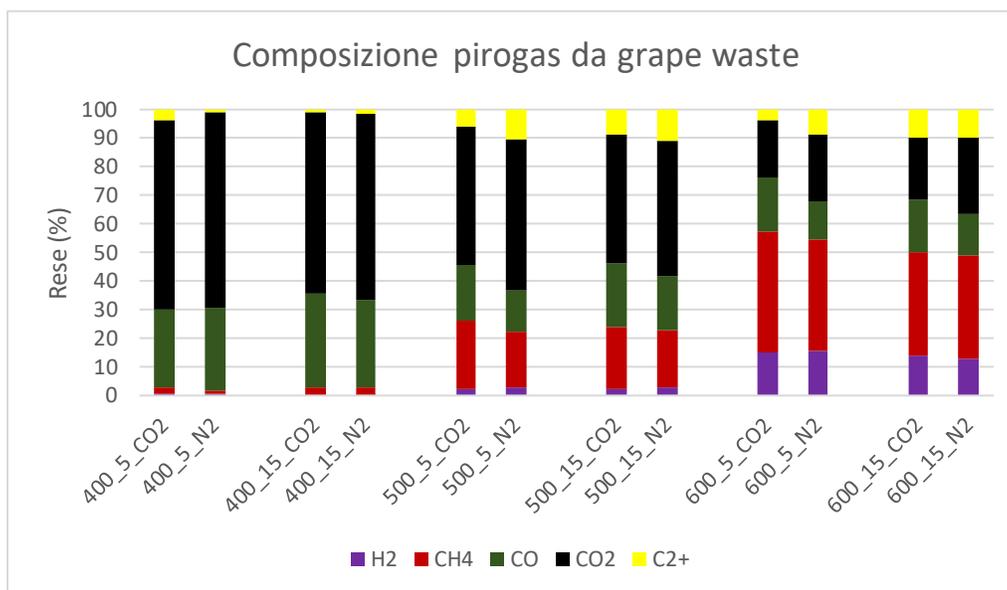


Figura 68: Composizione pirogas dalla pirolisi del grape waste

Tabella 28: Poteri calorifici superiori del pirogas

Velocità di riscaldamento	Temperatura	CO ₂ PCS (MJ/Kg)	N ₂ PCS (MJ/Kg)
15 °C/min	400°C	5,44	5,27
	500°C	13,94	13,80
	600°C	20,38	19,86
5°C/min	400°C	5,68	4,65
	500°C	13,47	12,88
	600°C	20,55	20,54

3.4.4 Le caratteristiche del prodotto liquido

Le considerazioni che verranno fatte per il prodotto liquido derivante dal grape waste sono sostanzialmente uguali a quelle fatte in precedenza per le altre due biomasse. In nessuno dei processi di pirolisi condotti, il TAR è stato il prodotto con la maggiore percentuale rispetto al prodotto solido e gassoso. In atmosfera di N₂ la quantità di bio-olio puro prodotta in percentuale in massa considerando anche il prodotto solido e gassoso ha raggiunto il massimo a 500°C e per un HR di 15°C/min (24,2%); in atmosfera di CO₂ invece per un

HR di 5°C/min, si è raggiunto il massimo a 500°C (26,5%). È interessante vedere che la migliore produzione di bio-olio sia per quantità che per qualità viene effettuata a Temperature di 600°C e HR=15°C/min dove si produce il 32,54% in massa rispetto al totale dei prodotti e contemporaneamente anche una corrente di TAR con pochissima fase acquosa. La produzione di una corrente con poca fase acquosa diminuisce i potenziali costi di purificazione del bio-olio, nel caso lo si volesse usare come biocombustibile.

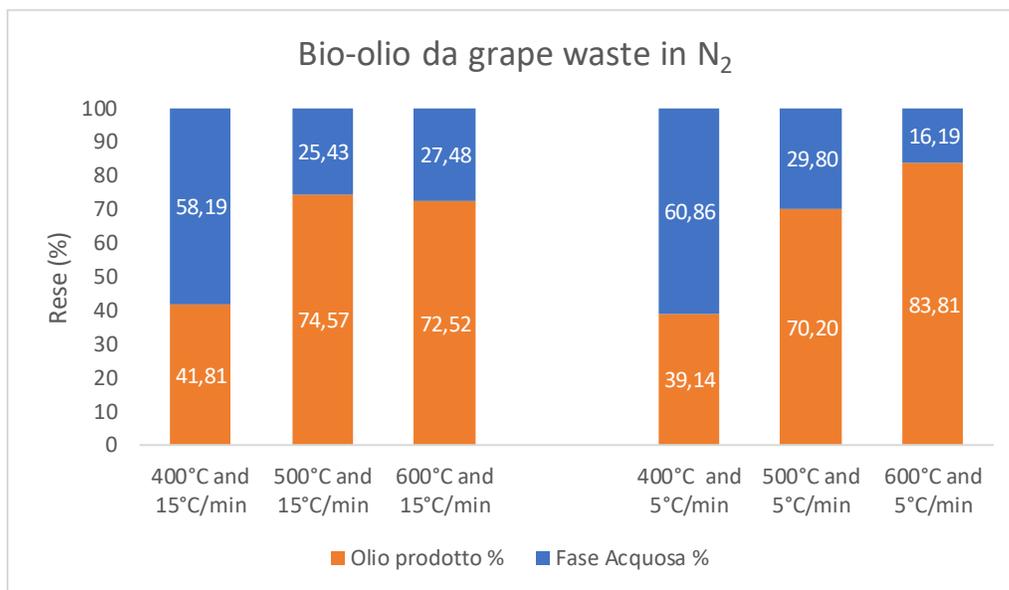


Figura 69: Bio-olio da pirolisi del grape waste in azoto

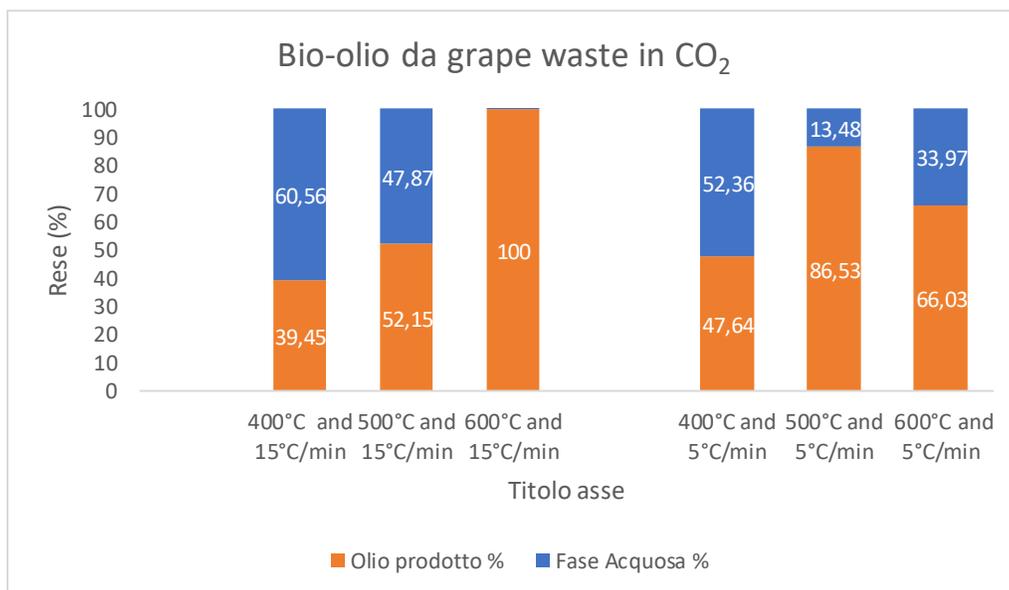


Figura 70: Bio-olio da pirolisi del grape waste in anidride carbonica

3.4.5 Le caratteristiche del biochar

3.4.5.1 Analisi elementare e analisi TGA

I quantitativi percentuali di elementi dei biochars di questo caso studio sono stati confrontati con alcuni risultati relativi a dei biochars prodotti da pirolisi di potatura di vite a diverse T (Lewis Dunnigan a, Luglio 2018), e quindi ne sono state spiegate alcune differenze. Dall'analisi dei risultati di (Lewis Dunnigan a, Luglio 2018), è stato possibile vedere che, all'aumentare della temperatura di pirolisi, il contenuto di carbonio è aumentato in tutti i campioni di biochar come ampiamente visto anche in questo caso studio; ed in media i risultati di (Lewis Dunnigan a, Luglio 2018) (73% a 500°C) sono stati molti simili a quelli del caso studio della tesi (70% a 500°C in N₂ e quasi l'80% a 600°C). A quanto pare è evidente come la diversa tecnologia, la diversa biomassa e le diverse condizioni al quale è stato condotto il processo visto in letteratura hanno contribuito a dare un grado di carbonizzazione più elevato. Connesso all'aumento del contenuto di carbonio puro (picco a 74,22% a 600°C, 5°C/min in CO₂) c'è la diminuzione dell'ossigeno (minimo a 19,61%, alle stesse condizioni del massimo percentuale di C) all'interno del prodotto solido; il motivo è la presenza delle reazioni di decarbossilazione e di disidratazione che diventano sempre più favorite all'aumentare di T. Come visto dalla letteratura (Lewis Dunnigan a, Luglio 2018), l'idrogeno dovrebbe diminuire rispetto al contenuto % iniziale della biomassa; invece, nel nostro caso si mantiene stabile tra 6,6% e 4,9%; le basse percentuali in massa non permettono di vedere grandi variazioni del contenuto di idrogeno, infatti la massa totale del biochar sarà certamente diminuita e senza dubbio anche i grammi di idrogeno presenti nel prodotto solido; per questo non si può negare lo shift dell'idrogeno a composti come CH₄ e H₂ presenti in fase gas.

Tabella 29: Analisi CHNS biochars da pirolisi del grape waste in azoto

Campione in atmosfera di Azoto	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Biochar da grape waste a 400°C a 5°C/min	1,18	50,75	6,4	0,09	38,4
Biochar da grape waste a 500°C a 5°C/min	1,08	64,8	5,8	0,14	38,4
Biochar da grape waste a 600°C a 5°C/min	1	69,08	5,1	0,3	38,4
Biochar da grape waste a 400°C a 15°C/min	1,76	56,8	6,88	0,02	34,54
Biochar da grape waste a 500°C a 15°C/min	1,55	68,8	6	0,12	23,53
Biochar da grape waste a 600°C a 15°C/min	1,42	70,8	5,5	0,26	38,40

L'ambiente reattivo di CO₂ ha facilitato la rottura del gruppo ossidrilico; infatti, a queste condizioni l'ossigeno è diminuito in maniera maggiore (a 600°C e HR=15°C/min, O=19,61% in CO₂ contro il 38,4% calcolato in N₂). La biomassa non aveva un contenuto di zolfo importante, per questo è stato del tutto irrilevante studiarne il quantitativo percentuale di questo composto; una cosa certa è che i pochi composti solforati presenti in fase solida sono completamente andati via. Anche l'azoto, che in gran parte deriva dai nitrati usati per far crescere la vite, è diminuito.

Tabella 30: Analisi CHNS biochars da pirolisi del grape waste in anidride carbonica

Campione in atmosfera di Anidride Carbonica	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Biochar da grape waste a 400°C a 5°C/min	1,13	56,33	6,17	0,09	36,28
Biochar da grape waste a 500°C a 5°C/min	1,04	68,00	5,59	0,14	25,23
Biochar da grape waste a 600°C a 5°C/min	0,96	74,22	4,92	0,29	19,61
Biochar da grape waste a 400°C a 15°C/min	1,69	63,05	6,63	0,02	28,61
Biochar da grape waste a 500°C a 15°C/min	1,49	72,00	5,79	0,12	20,61
Biochar da grape waste a 600°C a 15°C/min	1,36	73,42	5,30	0,25	19,66

Guardando i risultati della TGA si evincono subito due importanti caratteristiche comuni a tutti i biochars prodotti: un alto valore di Carbonio Fisso (superiore al 60%) e un basso valore di ceneri (inferiore al 13% in tutti i casi). Tra i documenti che sono stati trovati in letteratura, sono stati analizzati i risultati di un caso di pirolisi lenta di biomassa legnosa (HR=17°C/min in reattore tubolare) (Frederik Ronsse, October 2012). In (Frederik Ronsse, October 2012), per i biochars ottenuti con pirolisi a 600°C, i valori di carbonio fisso erano di circa il 93% contro il 75% circa di quelli ottenuti in questo caso studio, questo perchè in (Frederik Ronsse, October 2012), la quantità percentuale di cellulosa ed emicellulosa nella biomassa è molto maggiore rispetto al grape waste usato in questo caso studio. L'andamento del contenuto di ceneri in (Frederik Ronsse, October 2012), è stato praticamente prossimo a 0, e quindi in quel caso i biochars sono stati praticamente privi di minerali; a differenza di quelli di questo caso studio dove sono stati raggiunti valori tra l'8 ed il 13%. I valori di pH sono strettamente legati al contenuto di ceneri all'interno dei biochars; e per quanto riguarda questo caso studio, si può notare subito che a 400°C la presenza dei gruppi funzionali –COOH e –CO ha contribuito valori di pH più basso e un più basso contenuto di ceneri. L'aumento di temperatura ha contribuito a diminuire i gruppi funzionali acidi e a deidrogenare la biomassa conferendogli una natura alcalina; infatti, è possibile notare che già a 500°C i valori di pH sono superiori a 7 e a 600°C arrivano pure quasi ad 8. Le spinte reazioni di decarbossilazione in ambiente di CO₂ hanno sempre mostrato valori di pH maggiori rispetto a quelli ricavati in atmosfera di N₂.

Tabella 31: Analisi TGA biochars da pirolisi del grape waste

Atmosfera	Temperatura	Velocità di riscaldamento	Materiali volatili	Ceneri	Carbonio fisso	pH
CO ₂	400°C	5°C/min	26,60	9,36	64,04	5,89
CO ₂	500°C	5°C/min	15,81	11,43	72,76	7,23
CO ₂	600°C	5°C/min	10,04	11,05	78,91	7,69
CO ₂	400°C	15°C/min	25,89	10,06	64,05	6,08
CO ₂	500°C	15°C/min	14,03	12,47	73,50	7,42
CO ₂	600°C	15°C/min	9,11	12,96	63,34	7,72
N ₂	400°C	5°C/min	28,54	8,12	73,99	5,92
N ₂	500°C	5°C/min	15,03	10,98	72,96	7,22
N ₂	600°C	5°C/min	10,74	12,74	76,52	7,87
N ₂	400°C	15°C/min	27,07	9,12	63,81	6,12
N ₂	500°C	15°C/min	16,73	11,04	72,23	7,57
N ₂	600°C	15°C/min	9,77	12,89	77,34	7,95

Per quanto riguarda i rapporti C/N, H/C e O/C; valgono praticamente tutte le stesse cose dette in precedenza per l'analisi elementare, l'analisi TGA e le reazioni coinvolte in questi processi di pirolisi. L'azoto è fisso e il rapporto C/N varia solo ed esclusivamente grazie al pronunciato aumento di C; l'H/C diminuisce in maniera imponente; invece, il rapporto O/C ha un andamento fuorviante, però tuttavia ad alte T non sono stati trovati valori grandi, e questo indica la presenza di anelli aromatici che formano strutture stabili di grafite. I rapporti H/C ed O/C sono strettamente legati alla rimozione della cellulosa e dell'emicellulosa e alle reazioni di disidratazione della biomassa; quest'ultimi processi aumentano con T, HR e atmosfera di CO₂ e tendono ad incrementare i PCS, aumentando l'idrofobicità.

Tabella 32: Rapporti C/N, O/C, H/C

Atmosfera	Temperatura	Velocità di riscaldamento	C/N	H/C	O/C	PCS (MJ/kg)
CO ₂	400°C	5°C/min	49,73	9,1*10 ⁻³	85,9*10 ⁻²	14,17
CO ₂	500°C	5°C/min	65,56	6,9*10 ⁻³	49,5*10 ⁻²	19,69
CO ₂	600°C	5°C/min	77,31	5,5*10 ⁻³	35,2*10 ⁻²	22,55
CO ₂	400°C	15°C/min	37,32	8,8*10 ⁻³	60,5*10 ⁻²	17,66
CO ₂	500°C	15°C/min	48,39	6,7*10 ⁻³	38,2*10 ⁻²	21,77
CO ₂	600°C	15°C/min	53,86	6*10 ⁻³	35,7*10 ⁻²	22,33
N ₂	400°C	5°C/min	43,00	10,5*10 ⁻³	1,01	12,00
N ₂	500°C	5°C/min	60,00	7,5*10 ⁻³	79*10 ⁻²	16,62
N ₂	600°C	5°C/min	69,08	6,2*10 ⁻³	74,1*10 ⁻²	17,96
N ₂	400°C	15°C/min	32,27	10*10 ⁻³	81,1*10 ⁻²	14,69
N ₂	500°C	15°C/min	44,39	7,3*10 ⁻³	45,6*10 ⁻²	20,28
N ₂	600°C	15°C/min	49,86	6,5*10 ⁻³	72,3*10 ⁻²	18,60

3.4.5.2 Calcolo superficie specifica e volume dei pori

L'aumento della temperatura, della velocità di riscaldamento e la presenza dell'atmosfera reattiva di CO₂, contribuiscono ad aumentare la porosità del biochar, poiché incrementano l'efficacia del processo di decomposizione della lignina e quindi contribuiscono al rilascio di H₂ e di CH₄ all'avanzare dei processi di condensazione aromatica del biochar stesso. I risultati di questo caso studio sono stati confrontati con un biochar ottenuto da pirolisi di "wood" analizzato in (Frederik Ronsse, 2012). È stato visto che a 600°C e con tempo di permanenza di 60 minuti è stato ottenuto un massimo di SSA pari a 52,876 m²/g contro i 127 m²/g ottenuti da (Frederik Ronsse, 2012); l'alta percentuale di ceneri (presenza di tanti composti organici) potrebbe essere una delle motivazioni all'ottenimento di risultati così bassi in termini di SSA; infatti, una fusione delle ceneri può contribuire all'intasamento dei pori del biochar riducendo così la superficie accessibile. Un documento analizzato in letteratura per capire meglio l'efficacia della CO₂ è stato il (Zewei Liu a c, 2018); nel citato documento bibliografico è stata analizzata la pirolisi di una polvere di segatura derivante da scarti di pino in un reattore a letto fisso, con HR=20°C/min a diverse T, ed inoltre è stata controllata la quantità percentuale di CO₂ flussata nell'ambiente. Analizzando i risultati, è stato possibile vedere che per T pari a 600°C, si è ottenuto un valore di superficie specifica pari a 478,81 m²/g, valore decisamente migliore del 104 m²/g ottenuto in questo caso studio; infatti, cambiando biomassa, velocità di riscaldamento e cambiando soprattutto tecnologia del processo di pirolisi come in (Zewei Liu a c, 2018), si

può visualizzare un incremento della SSA e del volume dei pori all'aumentare della % di atmosfera di CO₂. Nel caso studio della tesi, la SSA è cresciuta all'aumentare della temperatura con l'avanzare del processo di decomposizione della cellulosa e dell'emicellulosa; e quindi a sua volta ha contribuito alla formazione di strutture a canale. L'effetto più importante però, lo si è avuto dalla presenza dell'atmosfera reattiva di CO₂; infatti, quest'ultima ha avuto un impatto maggiore nello sviluppo della struttura interna del biochar; se si confrontano i valori di porosità e di SSA ottenuti a 500°C per atmosfera di CO₂, è possibile vedere che sono più alti rispetto a quelli trovati per T di 600°C in atmosfera di azoto.

Tabella 33: Superficie specifica

SSA (m ² /g)	N ₂ HR=5°C/min	N ₂ HR=15°C/min	CO ₂ HR=5°C/min	CO ₂ HR=15°C/min
T=400°C	7,65	10,87	11,45	11,34
T=500°C	16,87	24,88	26,1	42,17
T=600°C	43,42	52,88	85,2	104,56

Tabella 34: Volume dei pori

Volume pori (cm ³ /g)	N ₂ HR=5°C/min	N ₂ HR=15°C/min	CO ₂ HR=5°C/min	CO ₂ HR=15°C/min
T=400°C	44*10 ⁻²	0,91*10 ⁻²	0,99*10 ⁻²	1*10 ⁻²
T=500°C	1,02*10 ⁻²	1,43*10 ⁻²	2,1*10 ⁻²	3,63*10 ⁻²
T=600°C	1,31*10 ⁻²	1,64*10 ⁻²	5,9*10 ⁻²	6,61*10 ⁻²

3.4.5.3 Analisi FT-IR

L'analisi FT-IR ha mostrato come variano i gruppi funzionali sulla superficie dei biochars prodotti a diverse temperature per il grape waste. Dapprima, abbiamo analizzato i biochars prodotti per HR=5°C/min in azoto, in ogni caso però c'è da dire che non ci sono state molte differenze con gli altri tre grafici e che sono state analizzate solo le poche differenze presenti. A 2918 cm⁻¹ e 2840 cm⁻¹ ci sono due picchi di intensità bassa che sono riferiti ai gruppi CH₂-; questi picchi già negli FT-IR dei biochars prodotti a più alte temperature (500°C e 600°C) non ci sono. In questo caso si vede, almeno a 400°C, una leggera protuberanza a 3340 cm⁻¹ segno della presenza di qualche gruppo -OH; che però nei biochars prodotti a temperature più alte scompare totalmente. È possibile vedere qualche piccolo picco verso 2326 cm⁻¹, quest'ultimo potrà essere correlato a qualche legame triplo carbonio-carbonio, ed il picco a 1580 cm⁻¹ relativo al doppio legame C=C delle molecole aromatiche. Tra 1375 cm⁻¹ e tra 1400 cm⁻¹ è presente un picco correlato alla vibrazione del legame -CH presente negli alcani, questo picco a più alte temperature dovrebbe diminuire di intensità con l'avanzare del processo di deidrogenazione; ma la lignina è un composto, che oltre ad essere straricco di questi legami, si degrada molto lentamente; e quindi non sorprende il fatto che anche a 600°C sia presente questo picco con questa intensità. A 1315 cm⁻¹ è presente il picco relativo al legame S=O, gruppo funzionale molto presente nella materia prima della lignina; questo picco si trova nei biochars a 400°C ma scompare letteralmente a 500°C e 600°C; infatti, il solfuro è instabile a temperature più elevate; quindi, si decompone e si trasforma nei prodotti gassosi. I picchi a 1235 cm⁻¹ e a 1030 cm⁻¹ non sono presenti nei biochars prodotti a 400°C, ma iniziano ad essere visti in quelli a 600°C con alta intensità; questo dimostra la presenza di legami C-O-C, e quindi una buona quantità di eteri alifatici. A 870 cm⁻¹ è presente il picco che si riferisce

al gruppo funzionale =C-H, più questo picco è intenso e maggiore è l'avanzamento della reazione di deidrogenazione del biochar. A 756 cm^{-1} e 550 cm^{-1} ci sono due picchi che sono riferiti a vibrazioni dei legami -CH del benzene, questi picchi aumentano con la temperatura; segno che il grado di aromatizzazione del biochar prodotto a 600°C è superiore.

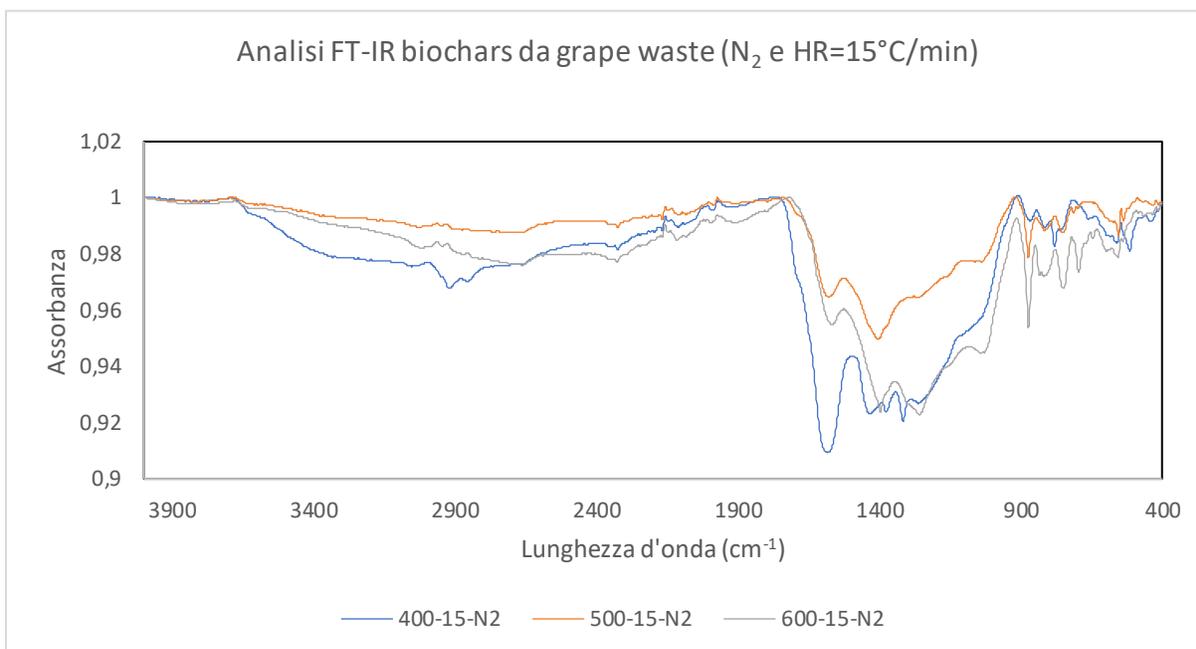


Figura 71: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste ($\text{HR}=15^\circ\text{C}/\text{min}$ e azoto)

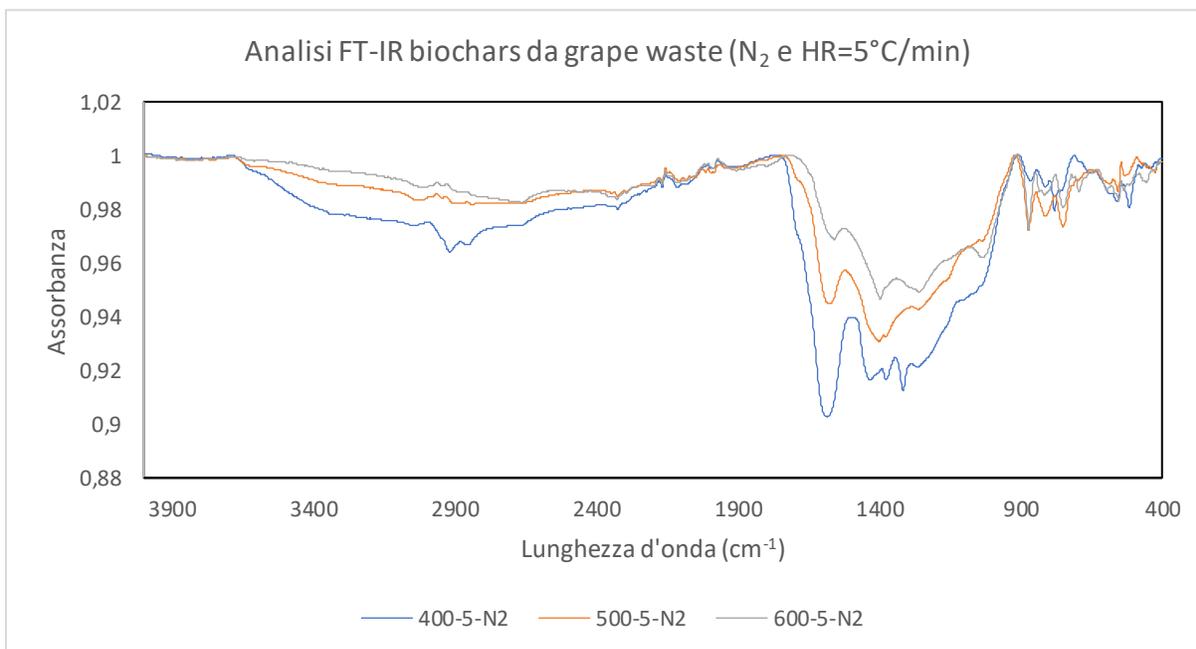


Figura 72: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste ($\text{HR}=5^\circ\text{C}/\text{min}$ e azoto)

In atmosfera di CO₂ la curva del biochar prodotto a 500°C è molto più vicina a quella del biochar prodotto a 400°C, ma anche se sono molto staccate la curva verde (600°C) e quella rossa (500°C) è possibile vedere che gli andamenti dei picchi sono molto più simili tra loro rispetto a quelli visti per la curva a 400°C; questo significa che anche se le intensità sono diverse, a 500°C già si stanno iniziando a formare i gruppi funzionali che si vedranno a 600°C e sono stati già quasi del tutto rimossi quelli che c'erano a 400°C; un esempio lo si può vedere dal fatto che la curva a 500°C non presenta più il picco a 1313 cm⁻¹.

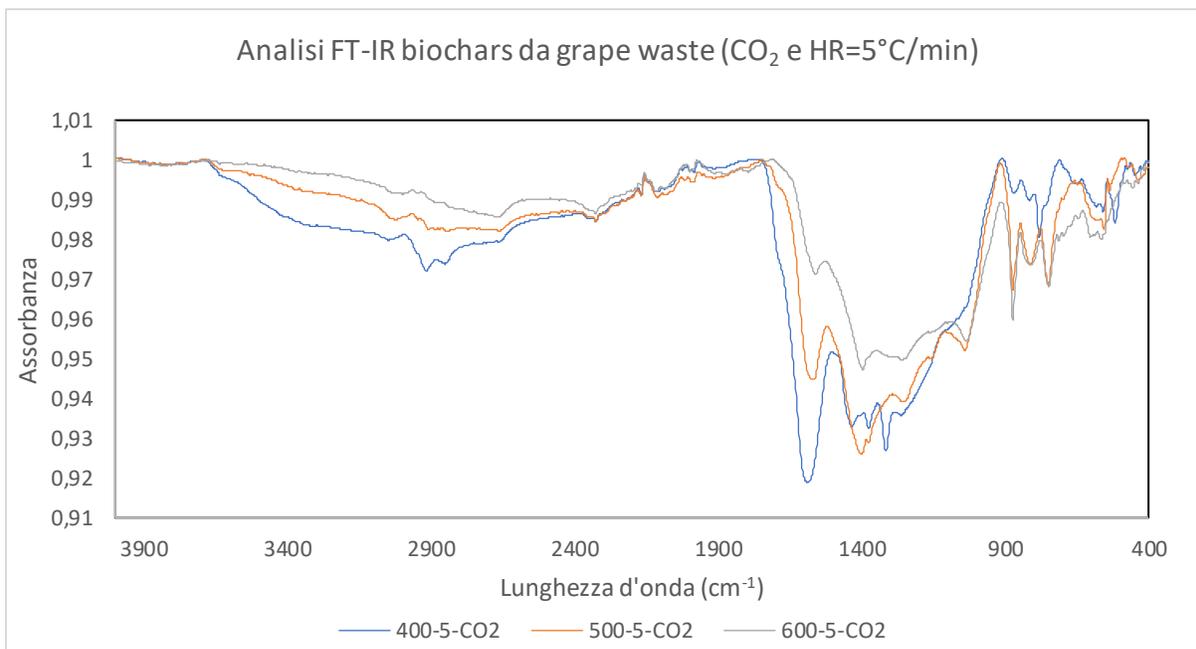


Figura 73: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste (HR=5°C/min e anidride carbonica)

Per HR=15°C/min i picchi sono sempre i soliti e sono quelli che già sono stati descritti nel primo caso. A temperature maggiori o uguali a 500°C è importante evidenziare che nella banda di assorbimento compresa tra 1000 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹, i picchi diminuiscono di intensità e sono praticamente in numero minore. Una caratteristica particolare vista in condizioni di atmosfera di CO₂ a 500°C e 600°C e in N₂ a 600°C è la presenza del picco a 1030 cm⁻¹ relativo alla vibrazione dei C-O-C; è evidente che queste condizioni rendono più facile la formazione di questi composti sulla superficie del biochar.

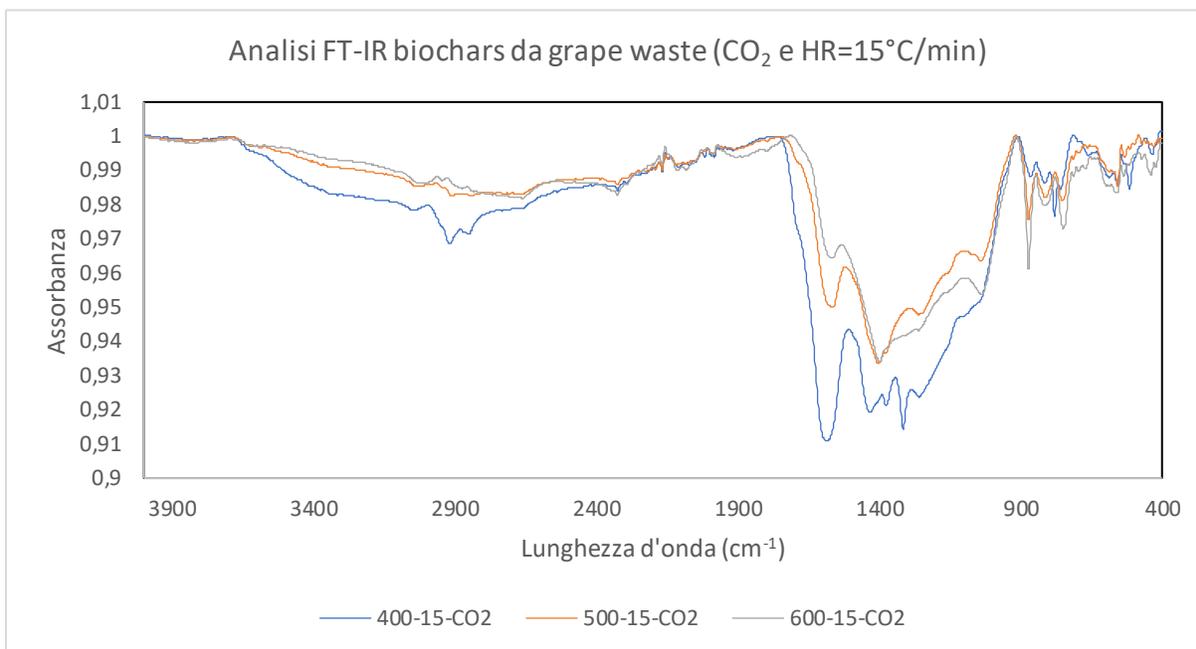


Figura 74: Analisi FT-IR biochars da pirolisi del grape waste (HR=15°C/min e anidride carbonica)

4. Confronti caratteristiche biochars

In questo capitolo si individueranno quali sono le condizioni ottimali per massimizzare la produzione quantitativa di biochar dal processo di pirolisi e successivamente si visioneranno i risultati per capire qual è il biochar con le migliori caratteristiche morfologiche.

4.1 Rese di biochar ottenute dai diversi processi di pirolisi

Tabella 35: Rese Biochar da food waste

Food Waste	Ambiente: N ₂ HR=15°C/min	Ambiente: N ₂ HR=5°C/min	Ambiente: CO ₂ HR=15°C/min	Ambiente: CO ₂ HR=5°C/min
400°C	33,1	37,37	37,12	38,32
500°C	29,21	30,50	32,12	33,93
600°C	26,69	28,47	29,80	28,86

Tabella 36: Rese Biochar da rice husk

Rice Husk	Ambiente: N ₂ HR=15°C/min	Ambiente: N ₂ HR=5°C/min	Ambiente: CO ₂ HR=15°C/min	Ambiente: CO ₂ HR=5°C/min
400°C	36,90	39,26	38,05	41,15
500°C	33,08	34,73	35,09	36,39
600°C	30,19	33,91	31,43	33,45

Tabella 37: Rese Biochar da grape waste

Grape Waste	Ambiente: N ₂ HR=15°C/min	Ambiente: N ₂ HR=5°C/min	Ambiente: CO ₂ HR=15°C/min	Ambiente: CO ₂ HR=5°C/min
400°C	36,53	37,68	36,80	38,74
500°C	32,23	33,09	31,78	34,97
600°C	29,26	31,57	29,11	30,97

Osservando attentamente tutti i risultati, le condizioni ottimali per la massima produzione di biochars sono:

Tabella 38: Condizioni ottimali per la massima resa di biochar

Atmosfera	CO ₂
Velocità di riscaldamento (HR)	5°C/min
Temperatura (T)	400°C

Anche se è possibile osservare che per tutti i biochars prodotti a T=400°C si sono ottenute rese comprese tra il 35% ed il 42% (eccetto biochar prodotto da food waste per atmosfera di azoto e HR=15°C/min)

Il processo di pirolisi che ha dato la resa maggiore in termini di biochar è stato quello condotto con la biomassa rice husk in atmosfera di CO₂, per T=400°C e HR=5°C/min; in questo caso la resa, infatti, è stata uguale al 41,15%.

4.2 Biochar

Sono stati confrontati alcuni valori ottenuti dalle analisi fatte, per capire le differenze morfologiche tra i diversi biochar e per scegliere, quindi, il migliore adsorbente possibile. La prima caratteristica analizzata è l'aumento della temperatura; l'aumento di T favorisce la devolatilizzazione dei componenti e quindi lo sviluppo dei pori e l'aumento della superficie specifica. Sotto sono stati illustrati i risultati ottenuti in atmosfera di azoto:

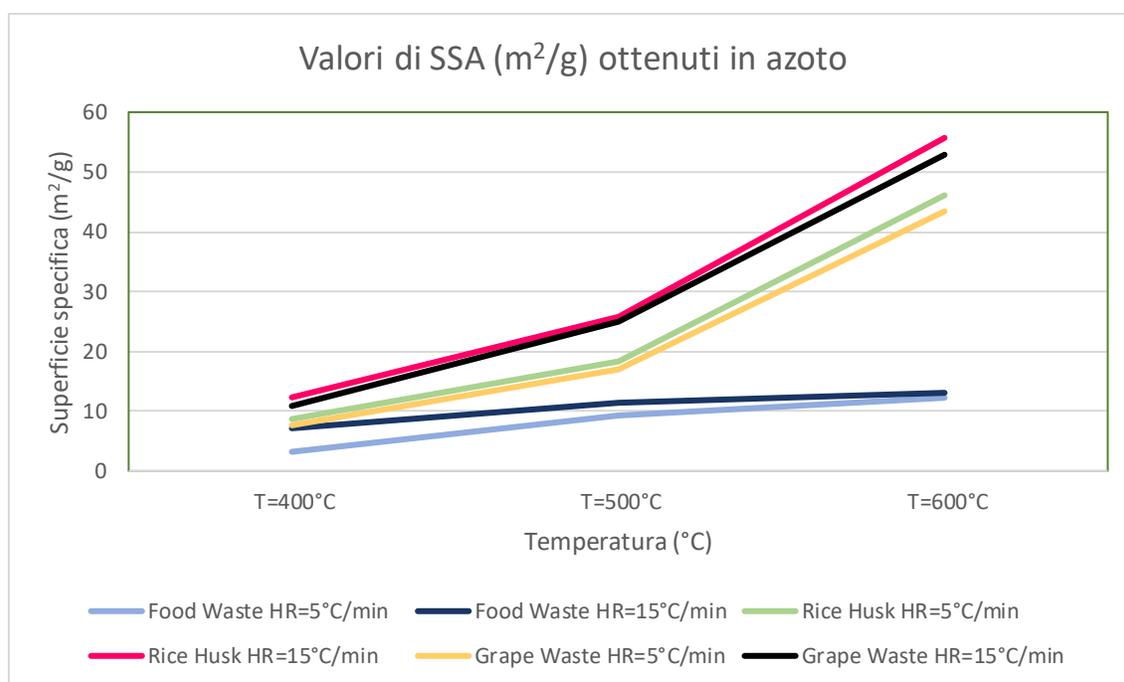


Figura 75: Valori dei biochars ottenuti in atmosfera di azoto

A seconda della biomassa di partenza, allora, si possono vedere delle caratteristiche differenti nello svolgimento del processo di pirolisi e nello sviluppo della morfologia del biochar; in particolare, le biomasse derivanti da scarti agricoli e da scarti lignocellulosici (rice husk e grape waste) si degradano a T più alte, poiché sono costituite maggiormente da lignina. Invece, il food waste che è caratterizzato, principalmente, da carboidrati, lipidi e proteine si degrada prima e quindi presenta nel range tra 400°C e 500°C il salto di crescita di superficie specifica maggiore. È possibile subito notare che il food waste (curva in indaco e in blu), ha una superficie specifica minore (inferiore a 20 m²/g) rispetto a quella del rice husk e a quella del grape waste; e quindi, potenzialmente potrà essere un peggiore materiale adsorbente.

Uno dei parametri più importanti da osservare, nel grafico soprastante, è la velocità di riscaldamento; essa, infatti, influisce molto sul trasferimento di calore e massa all'interno delle particelle. Il trasferimento di calore e massa è relativamente lento a bassa velocità di riscaldamento, al contrario invece, ad alta velocità

di riscaldamento, è possibile visualizzare un effetto accelerante nei fenomeni di trasporto. Il passaggio da HR=5°C/min ad HR=15°C/min ha accelerato la diffusione di materiale volatile e ha contribuito a dare caratteristiche morfologiche migliori.

Un'altra caratteristica importante è il legame tra il rilascio di materiale volatile e la dimensione dei pori. Infatti, è possibile vedere che, all'aumentare della temperatura, eccetto in alcuni casi particolari, è stata riscontrata una diminuzione della percentuale di materiali presenti nei biochar ed un contemporaneo aumento quasi proporzionale del volume dei pori. Per analizzare meglio questo parametro è stato preso in esame il comportamento dei biochars ottenuti da rice husk e grape waste per pirolisi in N₂ e con HR=5°C/min.

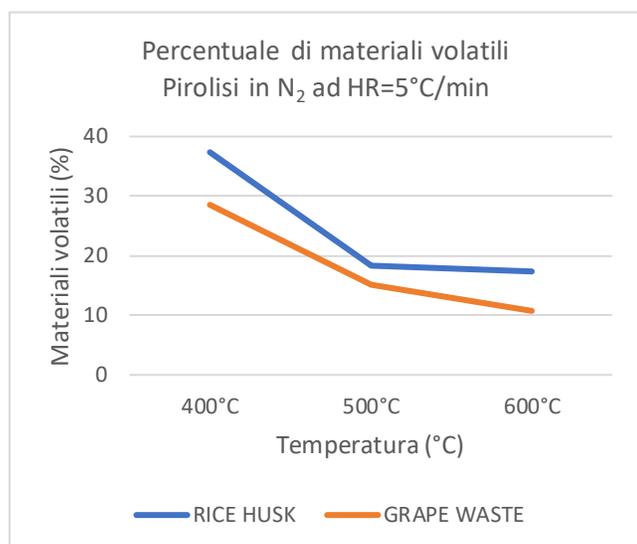


Figura 76: andamento materiali volatili (Pirolisi in azoto ad HR=5°C/min per rice husk e grape waste)

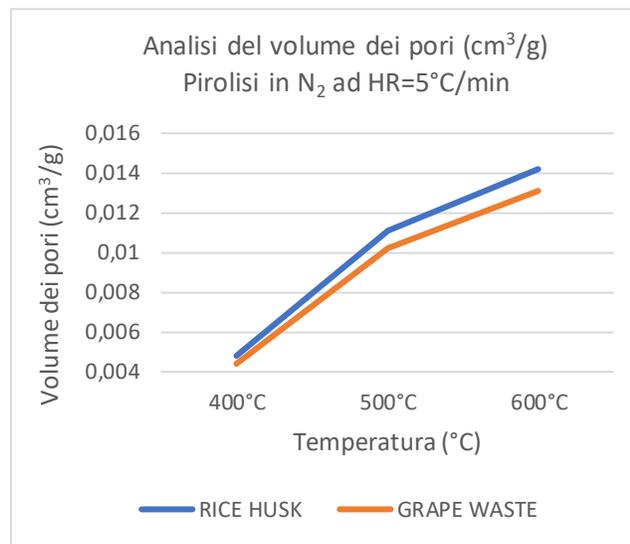


Figura 77: Andamento volume dei pori (Pirolisi in azoto ad HR=5°C/min per rice husk e grape waste)

Osservando i grafici, è stata registrata una particolare analogia tra la diminuzione di materiali volatili e l'incremento del volume dei pori. Ad esempio, considerando il caso del grape waste, nel salto di T da 400°C a 500°C, il contenuto di materiali volatili è diminuito del 13,51 % (da 28,54 % a 15,03%) e il volume dei pori ha registrato un incremento di $6,2 \cdot 10^{-3}$ cm³/g (da $4 \cdot 10^{-3}$ cm³/g a $1,02 \cdot 10^{-2}$ cm³/g); se invece si osserva il salto di T da 500°C a 600°C, ad una diminuzione della percentuale di materiali volatili del 4,3% (da 15,03% a 10,74%) è stato associato un aumento del volume dei pori di $2,9 \cdot 10^{-3}$ cm³/g (da $1,02 \cdot 10^{-2}$ cm³/g a $1,31 \cdot 10^{-2}$ cm³/g). I risultati ottenuti dimostrano che le reazioni di volatilizzazione dei composti della biomassa, ed in particolare dell'emicellulosa e della cellulosa, avvengono maggiormente nell'intervallo di temperatura compreso tra 400°C e 500°C e non nell'intervallo compreso tra 500°C e 600°C. Se si focalizza invece l'attenzione al confronto tra rice husk e grape waste, si può osservare che per biochars prodotti a condizioni di 600°C e HR=5°C/min, il rice husk ha un valore di porosità che è pari a $1,42 \cdot 10^{-2}$ cm³/g, e quindi, un valore decisamente superiore all' $1,31 \cdot 10^{-2}$ cm³/g registrato per il biochar derivante da grape waste alle stesse condizioni.

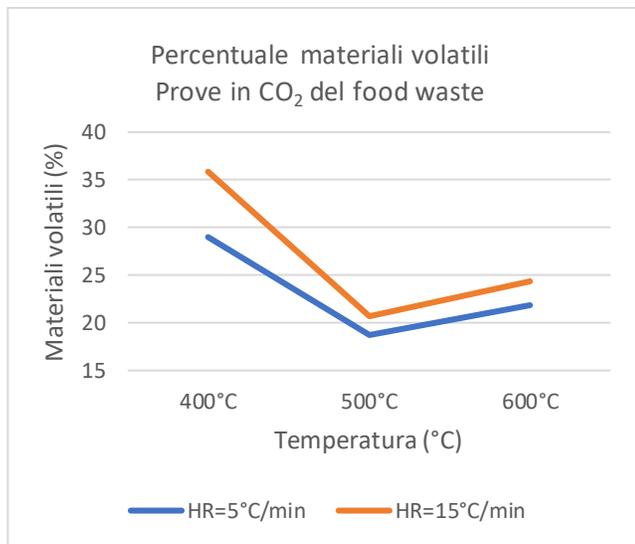


Figura 78: Andamento volume dei pori (Caso biochar da food waste)

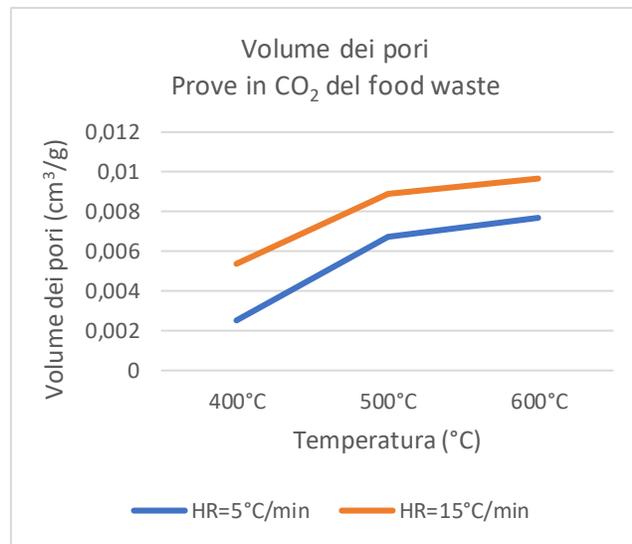


Figura 79: Andamento materiali volatili (Caso biochar da food waste in CO₂)

Gli andamenti nel caso dei biochars derivanti da pirolisi di food waste in CO₂ sono stati leggermente diversi; infatti, nel salto di T da 500°C a 600°C, il contenuto di materiali volatili è aumentato (da 20,69 % a 24,3% per HR=15°C/min), e di conseguenza si è registrato un aumento del volume dei pori molto minore (solamente del $7,8 \cdot 10^{-4}$ cm³/g); poiché, proprio questo aumento improvviso della quantità di volatili ha contribuito a bloccare lo sviluppo dei pori. Lo scarso volume dei pori visualizzato nel food waste e gli scarsi valori di superficie specifica, massimo di 19,91 m²/g (per biochar prodotto a T=600°C e HR= 15°C/min in CO₂), hanno mostrato che questa tipologia di biomassa non ha dei requisiti soddisfacenti per le prove di adsorbimento, e per questo è preferibile selezionare biochars derivanti da biomasse più lignocellulosiche. A seguito di tutte le considerazioni fatte, si può dire con certezza che il biochar derivante da food waste non sarà assolutamente selezionato per le prove di adsorbimento di H₂S.

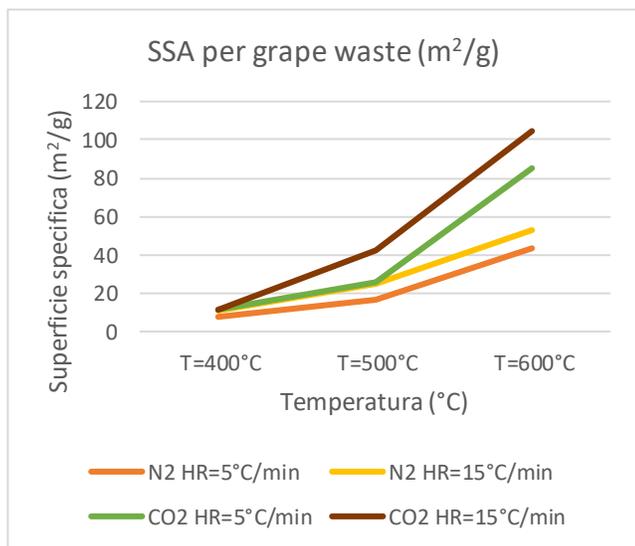


Figura 80: Andamento SSA (Biochar da grape waste)

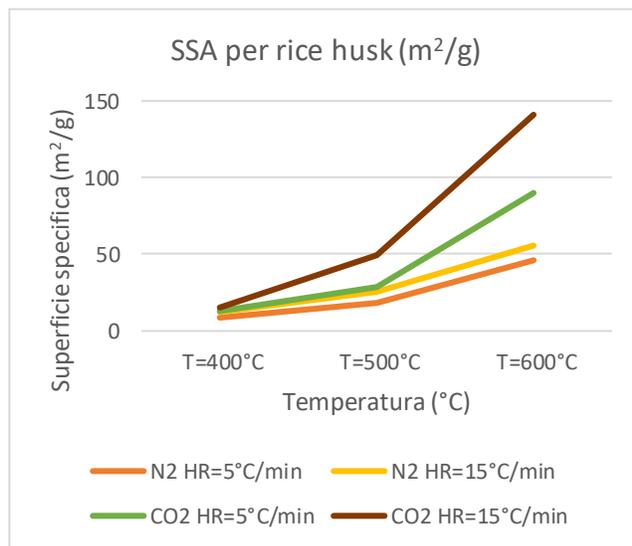


Figura 81: Andamento SSA (Biochar da rice husk)

Visualizzando i grafici, soprastanti, non ci sono grosse differenze tra i biochars di rice husk e di grape waste; addirittura, come spiegato in (Lijian Leng a 1, April 2021); un maggior contenuto di ceneri dovrebbe dare valori di superficie specifica più scarsi. Il rice husk, seppur presenti un maggior contenuto di ceneri (biochar prodotti a 600°C e HR=15°C/min: ceneri = 34,36%) rispetto al grape waste (biochar prodotti a 600°C e HR=15°C/min: ceneri = 12,89%) presenta valori di superficie specifica (141,04 m²/g contro 104,56 m²/g) e di volume dei pori (8,43*10⁻² cm³/g contro i 6,61*10⁻² cm³/g) decisamente superiori. Tutto ciò è dovuto al buon contenuto di lignina presente nel rice husk, dopotutto, la quantità di carbonio organico trovata in entrambi i biochars analizzati è molto simile; infatti, in media, essa è pari al 73% per biochar da grape waste e al 74% per biochar da rice husk.

Il miglior valore di superficie specifica è stato trovato alle condizioni riportate di seguito: atmosfera di CO₂, velocità di riscaldamento di 15°C/min e temperatura di 600°C per biochar derivante da rice husk (141,04 m²/g).

La presenza di atmosfera reattiva di CO₂ ha avuto un effetto importante sulle caratteristiche morfologiche del prodotto solido; infatti, al contrario dell'azoto che è un gas inerte ed ha effetti limitati nella struttura del char; la CO₂ può servire come attivatore. Il meccanismo di azione della CO₂, che è stato già descritto ampiamente nel capitolo precedente, è il seguente: la CO₂ reagisce con i VOC (composti organici volatili) che si sono separati dalle molecole aromatiche e li porta via dalla superficie del biochar determinando il miglioramento dei micropori e della superficie specifica; questo processo aumenta vigorosamente a temperature più elevate.

I biochars derivanti da pirolisi di rice husk e di grape waste prodotti a temperatura di 600°C e per velocità di riscaldamento pari a 15°C/min sono stati fotografati al microscopio elettronico (FE-SEM).

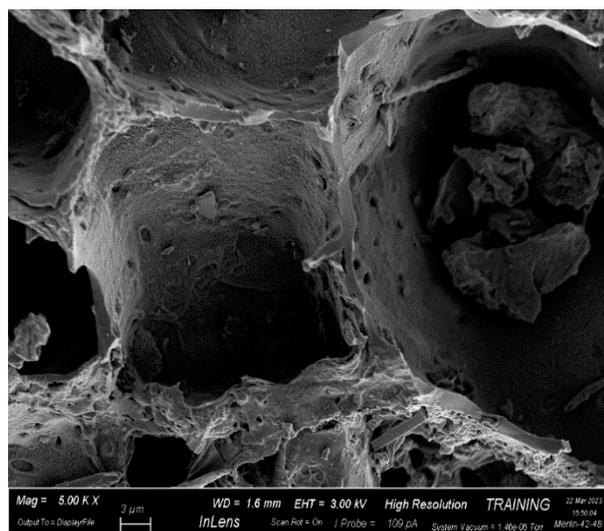
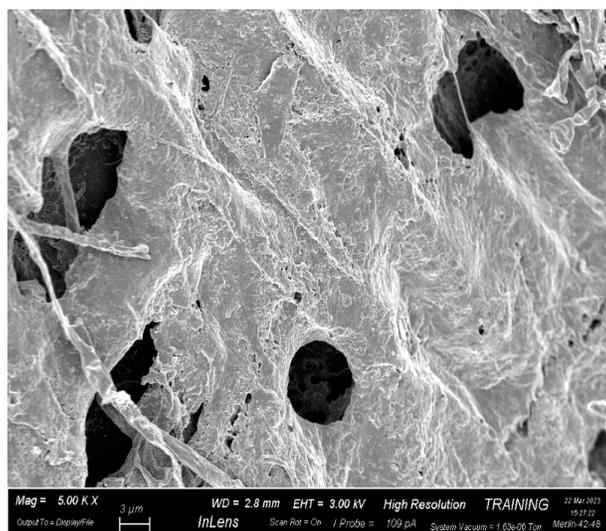


Figura 82: Fotografia alla SEM (Biochar da grape waste prodotto in anidride carbonica)

Figura 83: Fotografia alla SEM (Biochar da grape waste prodotto in azoto)

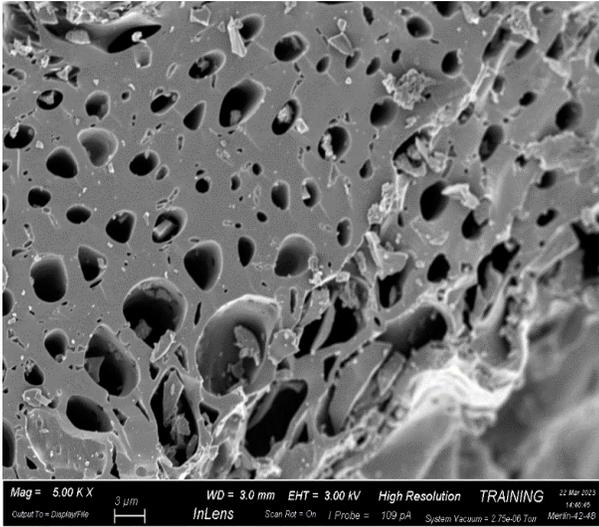


Figura 84: Fotografia alla SEM (Biochar da rice husk prodotto in anidride carbonica)



Figura 85: Fotografia alla SEM (Biochar da rice husk prodotto in azoto)

Dall'analisi delle fotografie, è possibile osservare che i pori sviluppati nel caso del grape waste sono più grandi e minori in numero rispetto a quelli del rice husk; addirittura, quelli da rice husk sviluppati in CO₂ sembrano ancora più piccoli e più numerosi. In ogni caso, l'elevato valore di superficie specifica del biochar prodotto da rice husk a T=600°C, HR=15°C/min e atmosfera di CO₂ (SSA = 141,0356 m²/g) conferma che sarà questo il biochar che verrà scelto per fare i test di adsorbimento.

5. Prove di adsorbimento di H₂S

5.1 Risultati prove su carbone attivo e biochar

Le prove di adsorbimento dell'H₂S sono state svolte con la procedura illustrata in precedenza nel capitolo 2; in questa sezione del lavoro di tesi saranno riportati i risultati delle prove.

Per quanto riguarda il carbone attivo, sono stati inseriti all'interno del reattore 0,0522 grammi di materiale (m_{car}); svolgendo le prove di adsorbimento è stato possibile fare le seguenti osservazioni. L'analisi dei grafici concentrazione vs tempo ha mostrato che all'aumentare della concentrazione di H₂S nella portata entrante, il tempo di saturazione del materiale diminuisce. Per una portata entrante con concentrazione di H₂S pari a 700 ppm, è stato possibile rilevare che il carbone attivo si satura dopo 12 minuti; invece, per portate con concentrazioni più basse di H₂S, ad esempio 175 ppm, il materiale adsorbente può resistere anche fino a un ora.

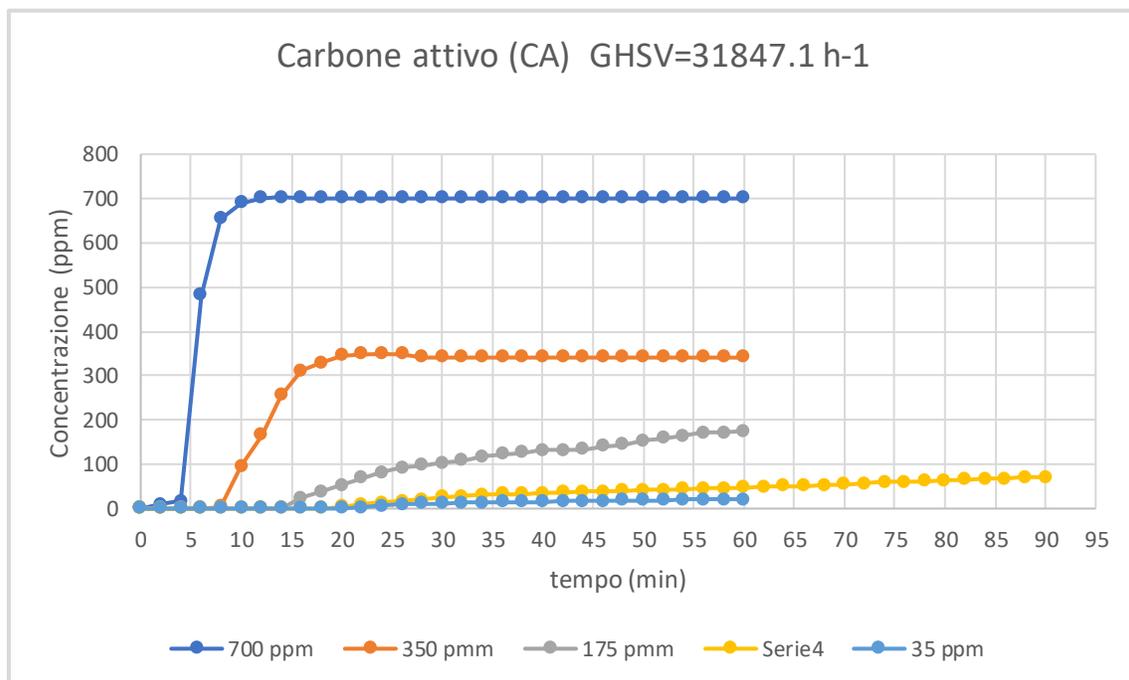


Figura 86: Andamento concentrazione di H₂S all'uscita del reattore nel tempo (Carbone attivo)

Tabella 39: Andamento concentrazione di H₂S all'uscita del reattore nel tempo

Concentrazione entrante di H ₂ S (ppm)	Tempo di saturazione del materiale (min)
700	12
350	36
175	60
70	88
35	106

Per quanto riguarda invece il biochar prodotto da pirolisi del rice husk, sono stati inseriti all'interno del reattore 0,0586 grammi di materiale (m_{car}). Anche in questo caso, analizzando il grafico concentrazione vs tempo, è stato possibile osservare che all'aumentare della concentrazione di H₂S all'entrata è diminuito il tempo di saturazione del materiale. In questo caso, ad esempio, il tempo di durata della prova, per concentrazioni entranti di H₂S uguali a 700 ppm, è stato pari a 8 minuti; invece, per concentrazioni entranti di H₂S uguali a 350 ppm è stato di 13 minuti.

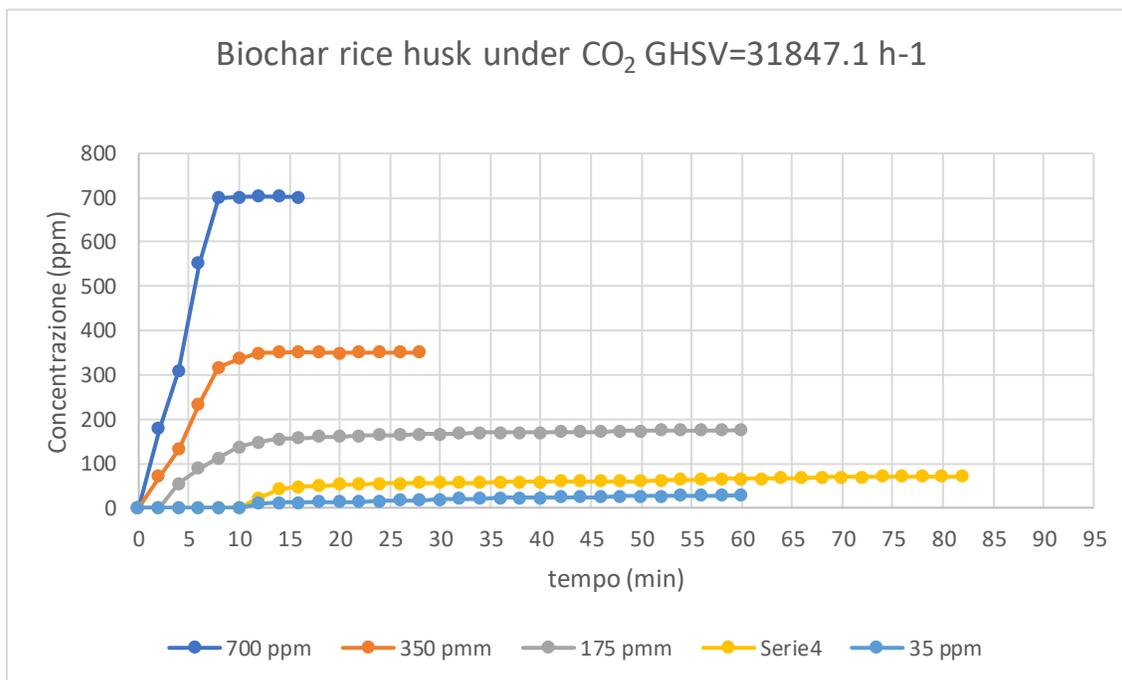


Figura 87: Andamento concentrazione di H₂S all'uscita del reattore nel tempo (Biochar)

Tabella 40: Andamento concentrazione di H₂S all'uscita del reattore nel tempo (prove su Biochar)

Concentrazione entrante di H ₂ S (ppm)	Tempo di saturazione del materiale (min)
700	8
350	13
175	50
70	72
35	82

Eseguendo la procedura illustrata in precedenza nel capitolo 2, è stata calcolata la quantità di H₂S adsorbita nei biochars:

- Conversione della concentrazione di H₂S da ppm a mg/m³
- Calcolo della quantità di H₂S adsorbita da tutto il materiale adsorbente all'interno del reattore
- Calcolo della quantità di H₂S adsorbita (mg) per grammo di materiale adsorbente

Usando l'equazione (4) illustrata nel capitolo 2 è stata effettuata la conversione da ppm a mg/m³:

Equazione 12: Conversione da ppm a mg/m³

$$\frac{mg}{m^3} = ppm * \overline{PM} * 0,0409$$

0,0409 è il fattore di conversione usato a 25°C ed 1 atm

PM è il peso molecolare dell'H₂S = 34,08 g/mol

I risultati della conversione sono illustrati nella seguente tabella:

Tabella 41: Conversione da ppm a mg/m³

CA ₀ in ppm	CA ₀ in mg/m ³
700	976
350	488
175	244
70	97,6
35	48,8

Usando l'equazione 12 sono stati effettuati i seguenti calcoli per calcolare la quantità di H₂S adsorbita da tutto il materiale (m₁) presente all'interno del reattore:

Equazione 13: Quantità di H₂S adsorbita da tutto il materiale

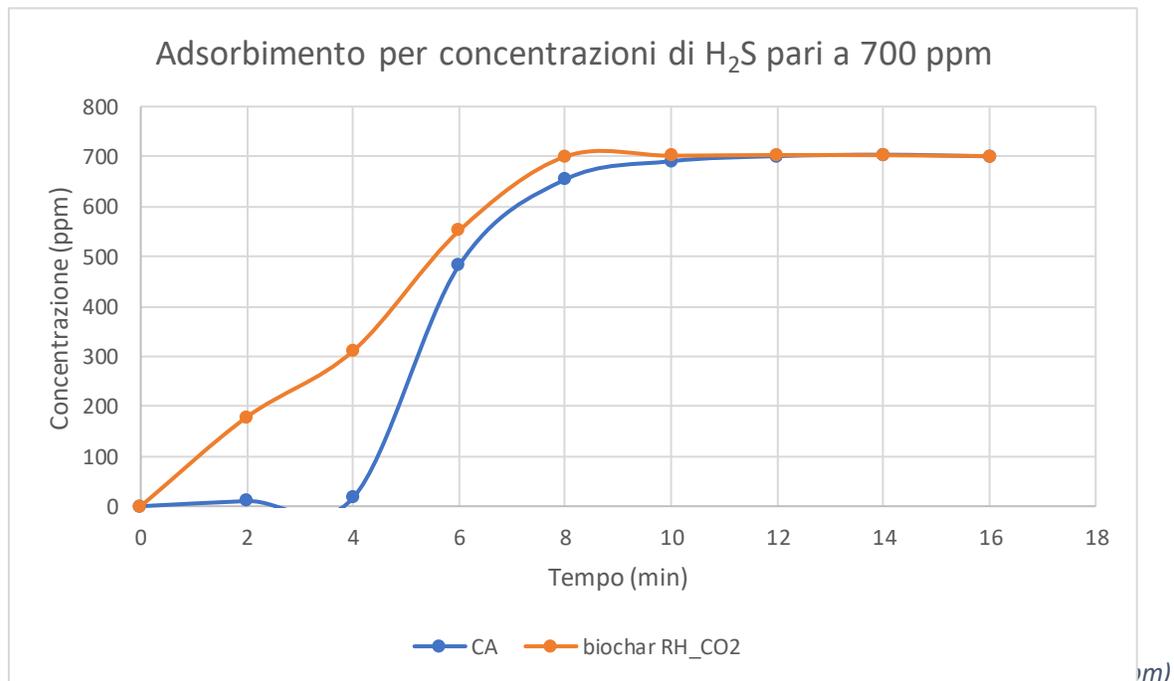
$$m_1 = \sum_{t_i=0}^{t_i=t_p} (C_{A0} - C_{Ati}) * \Delta t$$

Il tempo t_p corrisponde al tempo di saturazione del materiale che coincide con l'istante di tempo quando la concentrazione uscente di H₂S è uguale a quella entrante. Dopo aver convertito il tempo t_p da minuti ad ore, è stata utilizzata la formula soprastante con V₀ pari a 12 L/h e C_{A0} pari al valore di concentrazione di H₂S (in mg/m³) che si sta considerando.

Tabella 42: Tempi di saturazione e massima quantità di H₂S adsorbita

C _{A0} ppm	Carbone attivo			Biochar da rice husk		
	t _p (min)	t _p (ore)	m ₁ (mg)	t _p (min)	t _p (ore)	m ₁ (mg)
700	12	0,2	1,31	8	0,13	0,98
350	36	0,6	1,38	13	0,22	0,56
175	60	1	1,43	52	0,87	0,47
70	88	1,47	0,92	74	1,23	0,44
35	106	1,77	0,53	82	1,37	0,34

Dai risultati è possibile constatare che il tempo di saturazione per il biochar è stato più basso. La quantità massima di H₂S adsorbito per il biochar è stata di 0,98 mg durante la prova a 700 ppm, invece per quanto riguarda il carbone attivo è stata di 1,43 mg durante la prova a 175 ppm. Nella figura 88 è stato illustrato il confronto delle due curve concentrazione vs tempo relative all'adsorbimento di H₂S a 700 ppm per il biochar e per il carbone attivo.



La curva del biochar raggiunge l'asintoto $C_{A0}=700$ ppm già per un tempo pari ad 8 minuti; invece, la curva del carbone attivo lo raggiunge dopo 12 minuti; quindi, è possibile affermare che il biochar si satura prima rispetto al carbone attivo.

Usando l'equazione 13 è stato effettuato il calcolo di m_{eff} , ovvero la quantità di H_2S adsorbita in mg per grammo di adsorbente:

Equazione 14: *Quantità di H_2S adsorbita (mg per grammo di adsorbente)*

$$m_{eff} = \frac{m_1}{m_{car}}$$

m_{car} corrisponde alla quantità di materiale caricata all'interno del reattore.

Sono stati illustrati i risultati finali:

Tabella 43: *Quantità di H_2S adsorbita dal materiale per grammo di adsorbente*

C_{A0}	Carbone Attivo	Biochar
ppm	mg di H_2S adsorbiti/ g adsorbente	
700	25,02	16,71
350	26,42	9,60
175	27,30	8,04
70	17,61	7,48
35	10,17	5,75

È possibile osservare che la quantità di H_2S adsorbita nel biochar è sempre minore rispetto al caso dei carboni attivi.

5.2 Confronto risultati con ricerca bibliografica

Le prove effettuate a 700 ppm sono state confrontate con dei test di adsorbimento effettuati per alcuni biochars analizzati dalla letteratura. Analizzando il documento (Maxime Hervy a b, Febbraio 2018), è stato possibile studiare la capacità di adsorbimento di due biochars: uno derivante da pirolisi di biomassa di pallet di legno (UWP) e un altro derivante da pirolisi di un mix caratterizzato dal 50% di fanghi e dal 50% di food waste (FW/CFS). Entrambi i biochars sono stati ottenuti da un processo di pirolisi condotto in azoto a 700°C per 30 minuti e con un HR=10°C/min. I biochars prodotti, successivamente, sono stati utilizzati per adsorbire H_2S da una corrente caratterizzata da matrice di N_2 e una concentrazione di H_2S di 200 ppm. I risultati della quantità di H_2S adsorbita in (Maxime Hervy a b, Febbraio 2018) sono stati confrontati con il test di adsorbimento del biochar effettuato per una concentrazione di 175 ppm di H_2S in questo lavoro di

tesi. Anche in questo caso la quantità di H₂S adsorbita è stata determinata quando la concentrazione entrante di H₂S era uguale a quella uscente.

Tabella 44: *Quantità di H₂S adsorbita, confronto con (Maxime Hervy a b, Febbraio 2018)*

Adsorbente usato	Concentrazione di H ₂ S nel gas (ppm)	mg di H ₂ S /g adsorbente
Biochar da Rice Husk	175 ppm	8,04
UWP	200 ppm	0,04
FW/CFS	200 ppm	0,22

Osservando i risultati si può affermare che il biochar prodotto da rice husk ha dato prestazioni decisamente superiori.

Per ottenere delle prestazioni migliori, i biochars prodotti in (Maxime Hervy a b, Febbraio 2018) hanno dovuto subire un trattamento di attivazione con vapore (riscaldamento fino a 850°C, in atmosfera di N₂, con HR=10°C/min, e addizione di un 15% di vapore acqueo). In questo caso è stato possibile vedere dei risultati di adsorbimento decisamente superiori a quelli ottenuti in questo lavoro di tesi.

Tabella 45: *Prove dopo funzionalizzazione, quantità di H₂S adsorbita, confronto con (Maxime Hervy, Febbraio 2018)*

Adsorbente usato	Concentrazione di H ₂ S nel gas (ppm)	mg di H ₂ S /g adsorbente
Biochar da rice husk	175 ppm	8,04
UWP attivato con vapore	200 ppm	12,92
FW/CFS attivato con vapore	200 ppm	66,60

I processi di attivazione sono un'ottima soluzione per incrementare le interazioni chimico-fisiche della superficie con l'H₂S; infatti, nel caso del FW/CFS si è ottenuto un valore di H₂S adsorbita decisamente superiore rispetto al biochar prodotto in questo lavoro di tesi.

Un altro documento analizzato dalla bibliografia è stato (Elena Surra a, Luglio 2019). In quest'ultimo documento, sono stati analizzati dei biochars prodotti da un processo di carbonizzazione, condotto a T=500°C per 1 ora, con HR=10 °C/min, sotto flusso di azoto puro (150 cm³/min), di scarti di pannocchie (MCW). I biochars ottenuti, successivamente, sono stati trattati con CO₂ oppure impregnati con digestato liquido.

Quindi sono stati ottenuti i seguenti biochars, disponibili per i test di adsorbimento:

- MCW(PA)3h (biochar trattato con CO₂ per 3 ore)
- MCW (PA) 2h (biochar trattato con CO₂ per 2 ore)
- MCW (LD) (biochar impregnato di digestato liquido)

Per effettuare i test di adsorbimento sono state usate delle correnti di biogas derivanti da processo di digestione anaerobica. In questo caso si possono analizzare sia il tempo di saturazione che la quantità di H₂S adsorbita.

Tabella 46: Tempo di saturazione, confronto con (Elena Surra a, Luglio 2019)

Adsorbente usato	Concentrazione di H ₂ S (ppm)	Tempo di saturazione
Biochar da rice husk	700	480 s (8 min)
MCW (PA) 3h	1100	170 s (2 min e 50 secondi)
MCW (PA) 2h	220	1440 s (23 min e 20 secondi)
MCW (LD)	1440	170 s (2 min e 50 secondi)

Dai risultati è possibile constatare che la concentrazione entrante ha influito molto sul tempo di saturazione e che il biochar è in linea con quello che è stato trovato in letteratura.

La capacità di adsorbimento per i materiali adsorbenti visti in letteratura è stata trovata considerando una concentrazione uscente di H₂S pari a 50 ppm (punto di breakthrough).

Tabella 47: Quantità di H₂S adsorbita, confronto con (Elena Surra a, Luglio 2019)

Adsorbente testato	Concentrazione di H ₂ S nel gas all'entrata (ppm)	Concentrazione di H ₂ S nel gas all'uscita (ppm)	Quantità di H ₂ S rimossa (mg H ₂ S/g)
Biochar da rice husk	700	700	16,71
MCW (PA) 3h	1100	50	15,5
MCW (PA) 2h	220	50	0,65
MCW (LD)	1440	50	0,47

Anche in questo caso è possibile visualizzare l'ottima capacità adsorbente del biochar prodotto nel lavoro di tesi.

6. Conclusioni

Lo scopo del lavoro di tesi è la rivalorizzazione degli scarti, mediante un processo di pirolisi lenta per produrre un biochar che fosse applicabile come adsorbente per la rimozione dell' H_2S ; quindi.

Il lavoro di tesi è stato suddiviso in due parti: la prima parte è relativa alla produzione del biochar mediante il processo di pirolisi e invece la seconda concerne l'esecuzione dei test di adsorbimento dell' H_2S utilizzando il biochar, prodotto nella prima parte, con le migliori caratteristiche morfologiche.

Per quanto riguarda la produzione del biochar mediante il processo di pirolisi, attenzione è stata focalizzata sui tre parametri principali del processo di pirolisi, ovvero, la temperatura, il gas carrier e la velocità di riscaldamento. Questi tre parametri di processo hanno influenzato la distribuzione percentuale dei prodotti di pirolisi, ovvero il biochar, il bio-olio e il pirogas.

Le rese di biochar più alte sono state quelle registrate per il processo di pirolisi del grape waste e del rice husk condotto a temperatura (T) di 400°C e velocità di riscaldamento (HR) di $5^\circ\text{C}/\text{min}$; in questo caso sono state ottenute delle rese del 38%.

Tuttavia, è opportuno osservare, che i biochars con le caratteristiche di superficie specifica e volume dei pori più alti non sono stati quelli ottenuti a queste condizioni; infatti, analizzando i risultati trovati dalle prove di fisisorbimento in azoto, è stato possibile vedere che, i biochars ottenuti ad $\text{HR}=15^\circ\text{C}/\text{min}$, a $T=600^\circ\text{C}$ e in atmosfera reattiva di CO_2 sono stati quelli che hanno garantito i più alti valori di superficie specifica ($104 \text{ m}^2/\text{g}$ per la pirolisi del grape waste e $141,04 \text{ m}^2/\text{g}$ per la pirolisi del rice husk). I biochars ottenuti dalla pirolisi del food waste hanno ottenuto valori di superficie specifica inferiori a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, e quindi, non sono stati considerati per condurre le prove di adsorbimento di H_2S . Dopo aver osservato attentamente i risultati ottenuti, per condurre le prove di adsorbimento, è stato selezionato il biochar ottenuto da pirolisi del rice husk a 600°C , $\text{HR}=15^\circ\text{C}/\text{min}$ ed in atmosfera di CO_2 . Per testare le caratteristiche adsorbenti del biochar, sono state condotte delle prove di adsorbimento usando delle correnti di gas caratterizzate da una matrice di azoto e contenenti concentrazioni variabili di H_2S ; successivamente, i risultati ottenuti per il biochar sono stati confrontati con quelli di alcune prove analoghe condotte su un carbone attivo, usato come baseline. Dalle prove fatte con concentrazione di H_2S a 700 ppm, è stato ricavato che la quantità di H_2S adsorbita per il biochar è stata di $16,71 \text{ m}^2/\text{g}$; invece, quella del carbone attivo è stata di $25,02 \text{ m}^2/\text{g}$; praticamente la capacità adsorbente ottenuta dal biochar è circa il 60% di quella ottenuta dal carbone attivo commerciale; invece, il tempo di saturazione per il biochar è stato di 4 minuti inferiore a quello del carbone attivo. In prospettiva futura, è possibile ottenere biochars con capacità adsorbenti ancora superiori; infatti, grazie a dei trattamenti chimico-fisici è possibile incrementare la reattività con l' H_2S dei gruppi funzionali presenti in superficie. In conclusione, è possibile dire che il lavoro di tesi svolto ha provato la fattibilità tecnica di convertire degli scarti organici in risorse ad alto valore aggiunto; infatti, la potenziale realizzazione di questo processo in scala reale fornisce alle imprese agricole una grande soluzione in ottica di economia circolare, ovvero, la rivalorizzazione degli scarti lignocellulosici derivanti dalle colture agricole per produrre un materiale adsorbente che possa rimuovere l' H_2S dal biogas prodotto dalla digestione anaerobica.

Bibliografia

- a, H. P. (2022). Hydrogen sulphide management in anaerobic digestion: A critical review. *Bioresource technology*.
- Alastair J. Ward a b, P. J. (Novembre 2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*.
- Anh Tuan Hoang a, H. C. (Dicembre 2021). Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*.
- Audroné Minelgaité a, G. L. (Giugno 2019). Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours. *Science of The Total Environment*.
- Cheng-Chang Lien^{1*}, J.-L. L.-H. (2014). Water Scrubbing for Removal of Hydrogen. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*.
- Daniel Hoornweg, P. B.-T. (October 2013). Environment: Waste production must peak this century. *nature*.
- GTP. (2023). Fenomeni di inquinamento generati dallo smaltimento dei rifiuti. *GTP srl*.
- Hao Huynh Nhut a, V. L. (Marzo 2020). Removal of H₂S in biogas using biotrickling filter: Recent development. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Jewel Das a, b. (2022). Biological biogas purification: Recent developments, challenges and. *Journal of Environmental Management* .
- Jianlong Wang a b, S. W. (Agosto 2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*.
- Kayode Feyisetan Adekunle*, J. A. (2015). A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*.
- Samy Sadaka, A. A. (s.d.). *Pyrolysis and Bio-Oil*.
- Yongnan Zhang a, Y. L. (September 2023). A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. *Fuel*.
- Agah, B. P. (2018). Micro Gas Chromatography: An Overview of Critical Components. *Analytical chemistry*.
- Agilent . (s.d.). *Brochure Micro GC Agilent 990*.
- agilent. (s.d.). *sistema GC/MSD agilent serie 5975C TAD*.
- Anda Maria Baroi, 1. M.-D. (2022). Grapevine Wastes: A Rich Source of Antioxidants and Other Biologically Active Compounds. *PubMed Central*.
- Bruker. (s.d.). *Bruker Tensor 27 FT-IR & OPUS Data Collection Program*.
- Chang, S. H. (2020). Rice Husk and Its Pretreatments for Bio-oil Production via Fast Pyrolysis: a Review. *BioEnergy Research*.
- Gattucci, F. (2022). *Sviluppo di rivestimenti di silice a partire da precursori polimerici e contenente nanoparticelle d'argento con proprietà antibatteriche*.

- Geass s.r.l. (gennaio 2018). *Manuale di istruzioni*.
- Gowman, A. C.-U. (2019). Physicochemical analysis of apple and grape pomaces. *Bioresources*.
- Heuzé V., T. H. (2017). Grape leaves and vine shoots. *Feedipedia*.
- Lee, S. K.-Y. (2020). The valorization of food waste via pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*.
- Mondello, L. (s.d.). *GAS CROMATOGRAFIA (una introduzione)*.
- NC TECHNOLOGIES. (s.d.). BROCHURE dell'ECS8020 | Organic elemental analyzer.
- Perkin Elmer. (s.d.). *A Beginner's Guide for TGA (Thermogravimetric Analysis)*.
- Seong-Heon Cho a, T. K. (2018). The use of organic waste-derived volatile fatty acids as raw materials of C4-C5 bioalcohols. *Journal of Cleaner Production*.
- Stefano Acquadro, 1. S. (2020). Grapevine Green Pruning Residues as a Promising and Sustainable Source of Bioactive Phenolic Compounds. *PubMed Central*.
- UniRoma. (s.d.). *Spettroscopia FT-IR*.
- V. P. Fadeeva, V. D. (2008). Elemental Analysis of Organic Compounds. *Analytical chemistry*.
- Vanessa Giannetti, G. L. (2021, Novembre 2). L'impegno contro lo spreco alimentare: un'opportunità di cambiamento per la sostenibilità globale. *Agriregionieuropa*.
- A. Ben Hassen-Trabelsi a, T. K. (2014). Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management*.
- A. Ben Hassen-Trabelsi a, T. K. (2014). Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management*.
- A. Ben Hassen-Trabelsi a, T. K. (2014). Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char . *Waste Management*.
- Bijoy Biswas a, R. S. (2018). Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil. *Renewable Energy*.
- Chao Li a, J.-i. H. (May 2021). Impact of heating rates on the evolution of function groups of the biochar from lignin pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Frederik Ronsse, S. v. (2012). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*.
- Frederik Ronsse, S. v. (October 2012). *Wiley Online Library*.
- Goud, S. D. (2022). Biochar-assisted upgradation of pyrolytic oil via slow pyrolysis of rice husk under a carbon dioxide environment. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Guangcan Su a, H. C.-H.-T. (2022). State-of-the-art of the pyrolysis and co-pyrolysis of food waste: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*.

- Haili Liu a b, X. M. (2014). The catalytic pyrolysis of food waste by microwave heating. *Bioresource Technology*.
- Hoang Vu Ly a b, B. K.-S. (2022). Effects of torrefaction on product distribution and quality of bio-oil from food waste pyrolysis in N₂ and CO₂. *Waste Management*.
- İlknur Demiral, E. A. (2011). Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresources Technology*.
- Jeong-Ik Oh a b 1, J. L.-R. (2017). Strategic CO₂ utilization for shifting carbon distribution from pyrolytic oil to syngas in pyrolysis of food waste. *Journal of CO₂ Utilization*.
- Jinje Park a, Y. L.-K. (2014). Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*.
- Juan F. Saldarriaga, R. A. (2015). Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*.
- Junhao Lin b, R. M. (2020). Microwave pyrolysis of food waste for high-quality syngas production: Positive effects of a CO₂ reaction atmosphere and insights into the intrinsic reaction mechanisms. *Energy Conversion and Management*.
- Junhao Lin b, R. M. (2020). Microwave pyrolysis of food waste for high-quality syngas production: Positive effects of a CO₂ reaction atmosphere and insights into the intrinsic reaction mechanisms. *Energy Conversion and Management*.
- Katherine Herrera, †. L. (2022). Use of Biochar from Rice Husk Pyrolysis: Part A: Recovery as an Adsorbent in the Removal of Emerging Compounds. *PubMed Central*.
- Katherine Herrera, †. L. (2022). Use of Biochar from Rice Husk Pyrolysis: Part A: Recovery as an Adsorbent in the Removal of Emerging Compounds. *PubMed Central*.
- Lewis Dunnigan a, B. J. (Luglio 2018). Emission characteristics of a pyrolysis-combustion system for the co-production of biochar and bioenergy from agricultural wastes. *Waste Management*.
- Li Shi a, S. Y.-C. (2012). Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals. *Fuel*.
- Ming-Ming Fu a, C.-H. M.-N.-X. (2019). Comparison of physicochemical properties of biochars and hydrochars produced from food wastes. *Journal of Cleaner Production*.
- Mishra¹, M. K. (2021). Thermal degradation of dry kitchen waste: kinetics and pyrolysis products. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Moonis Ali Khan 1, B. H. (2022). Comparative Investigation of the Physicochemical Properties of Chars Produced by Hydrothermal Carbonization, Pyrolysis, and Microwave-Induced Pyrolysis of Food Waste. *PubMed*.
- Muhammad S. Abu Bakar *, J. O. (2013). Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- N Ahmad^{1*}, N. S. (2019). Characterization of energy content in food waste by using. *Journal of Physics: Conference Series*.

- P. Bartocci a, M. D. (s.d.). Pyrolysis of Olive Stone for Energy Purposes. *Energy Procedia*.
- Qinhui Wang, K. L. (2018). Effects of CO₂ atmosphere on slow pyrolysis of high-ash lignite. *Carbon resources conversion*.
- Soosan Kim a 1, Y. L.-Y. (2020). The valorization of food waste via pyrolysis . *Journal of Cleaner Production*.
- Sutapa Das, V. V. (2022). Biochar-assisted upgradation of pyrolytic oil via slow pyrolysis of rice husk under a carbon dioxide environment. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- treccani. (s.d.).
- Yang Yu, †. Y. (2016). Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1. *energy&fuels*.
- Yang Yu, †. Y. (2016). Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1. *energy & fuels*.
- Zewei Liu a c, F. Z. (2018). Pyrolysis/gasification of pine sawdust biomass briquettes under carbon dioxide atmosphere: Study on carbon dioxide reduction (utilization) and biochar briquettes physicochemical properties. *Bioresource Technology*.
- Zhang, Y. M. (2017). Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolyzed from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures. *Bioresources*.
- Zijun Yi a, C. L. (2022). Impacts of CO₂ atmosphere on property of the biochar from pyrolysis of lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Elena Surra a, M. C. (Luglio 2019). New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H₂S removal from biogas. *Waste Management*.
- Lijian Leng a 1, Q. X. (April 2021). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*.
- Maxime Hervy a b, D. P.-H. (Febbraio 2018). H₂S removal from syngas using wastes pyrolysis chars. *Chemical Engineering Journal*.