

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

**Ottimizzazione del processo di liquefazione
idrotermale del digestato derivante da
digestione anaerobica**



Relatori:

Dott. Giuseppe Pipitone

Dott. Francesca Demichelis

Prof. Raffaele Pirone

Prof. Samir Bensaid

Candidata:

Daniela Landi

Luglio 2024

INDICE

INDICE DELLE FIGURE	V
INDICE DELLE TABELLE	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 INTRODUZIONE.....	1
1.1 Obiettivo della tesi	2
1.2 Biomassa.....	3
1.2.1 Sostenibilità della biomassa.....	3
1.2.2 Potere calorifico.....	5
1.2.3 Composizione elementare.....	5
1.2.4 Umidità.....	6
1.2.5 Contenuto di ceneri.....	6
1.2.6 Composizione biochimica	6
1.2.7 Processi termochimici per la produzione di energia	8
1.2.8 Processi biochimici per la produzione di energia	11
1.3 Digestione anaerobica	11
1.3.1 Reazioni.....	12
1.3.2 Parametri di processo	13
1.3.3 Problemi del digestato.....	14
1.4 HTL da digestato.....	15
1.4.1 Ruolo dell'acqua	16
1.4.2 Reazioni principali.....	18
1.4.3 Meccanismi di reazione dei principali composti	19
1.4.4 Parametri di processo	23
1.4.5 Bio-olio: caratteristiche e applicazioni	25
1.4.6 Gas.....	30
1.4.7 Biochar	30
2 MATERIALI E METODI	33
2.1 Test sperimentali.....	33
2.1.1 Response Surface Methodology.....	33
2.1.2 Design Expert	35
2.2 Caratterizzazione del digestato	35
2.2.1 Quantificazione umidità	35

2.2.2	Quantificazione ceneri	36
2.2.3	Quantificazione lipidi.....	36
2.2.4	Quantificazione lignina	37
2.2.5	Quantificazione proteine	37
2.2.6	Quantificazione carboidrati	38
2.3	Strumentazione.....	38
2.3.1	TGA	38
2.3.2	GC-MS.....	39
2.3.3	CHNS-Elemental Analyzer	40
2.4	Procedura Sperimentale	41
2.4.1	Calcolo tempo di riscaldamento	41
2.4.2	Reazione HTL	42
2.4.3	Separazione delle fasi e campionamento	42
2.5	Metodi di calcolo	44
2.5.1	Rese dei prodotti.....	44
2.5.2	Bilancio Elementare	44
2.5.3	HHV e Recupero Energetico (ER).....	45
3	RISULTATI	46
3.1	Caratterizzazione del digestato	46
3.2	Rese dei prodotti	47
3.2.1	Rese di bio-olio	47
3.2.2	Rese di gas.....	49
3.2.3	Rese di biochar	50
3.2.4	Design of experiment.....	51
3.3	Analisi elementare	57
3.3.1	Composizione elementare del bio-olio.....	57
3.3.2	Composizione elementare del solido	62
3.3.3	Rese elementari	67
3.3.4	Potere calorifico e recupero energetico (ER).....	69
3.4	Composizione dei prodotti	72
3.4.1	Composizione del bio-olio	72
3.4.2	Composizione dell'acqua post-HTL	77
4	CONCLUSIONI.....	79
5	BIBLIOGRAFIA	81

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: biomassa per la produzione di energia e relative condizioni per la sostenibilità, tratta da [10].	4
Figura 2: struttura della cellulosa, tratta da [21].	7
Figura 3: struttura della biomassa lignocellulosica, con cellulosa, emicellulosa e lignina e le loro strutture chimiche, tratta da [23].	8
Figura 4: produzione di biogas nel mondo e relativi feedstock, 2018, tratta da [25].	12
Figura 5: meccanismi biochimici coinvolti nella produzione di biogas durante il processo di digestione anaerobica, tratta da [27].	13
Figura 6: proprietà dell'acqua e usi dei processi idrotermici, tratta da [24].	17
Figura 7: schema generale delle reazioni di HTL della cellulosa ed emicellulosa (WI=composti non solubili in acqua; WS=composti solubili in acqua), tratta da [32].	20
Figura 8: schema generale del meccanismo di reazione della lignina in condizioni di liquefazione idrotermale, tratta da [34].	20
Figura 9: schema dei meccanismi di reazione delle proteine in condizioni di liquefazione idrotermale, tratta da [36].	21
Figura 10: Schema dei meccanismi di reazione dei lipidi, tratta da [36].	22
Figura 11: meccanismi di reazioni di HTL di principali composti, tratta da [32].	22
Figura 12: composti tipici del bio-olio da HTL, tratta da [32].	26
Figura 13: distribuzione dei punti di ebollizione dei bio-olii ottenuti a partire dai diversi substrati, tratta da [38].	27
Figura 14: rese daf di bio-olio ottenute a partire da DSS, SMD, DBW al variare della temperatura e del tempo di permanenza, tratta da [8].	28
Figura 15: esempi di reazioni associate ai processi termochimici di raffinazione del bio-olio, tratta da [43].	29
Figura 16: morfologia del digestato (a) e del biochar ottenuto dall'HTL (b), tratta da [44].	31
Figura 17: cubo rappresentante i punti dello spazio in corrispondenza dei quali sono stati effettuati gli esperimenti.	34
Figura 18: Schema dell'estrattore Soxhlet (a), tratto da [3] e immagine dell'estrattore usato in laboratorio (b).	36
Figura 19: immagini del reattore utilizzato in laboratorio, chiuso (a) e aperto (b).	38
Figura 20: schema del gc-ms, tratto da [51].	40
Figura 21: curve della temperatura del reattore in funzione del tempo.	42
Figura 22: rese di olio ottenute per ogni prova eseguita.	48
Figura 23: curve di livello delle rese di olio (daf) in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, con il 5% (a), 17.5% (b) e 30% (c) di solido secco iniziale, ottenuti tramite Design Expert 13.	48
Figura 24: rese di gas ottenute per ogni prova eseguita.	49
Figura 25: curve di livello delle rese di gas (daf) in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, con il 5% (a), 17.5% (b) e 30% (c) di solido secco iniziale, ottenuti tramite Design Expert 13.	49
Figura 26: rese di solido ottenute per ogni prova eseguita.	50

Figura 27: curve di livello delle rese di solido (daf) in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, con il 5% (a), 17.5% (b) e 30% (c) di solido secco iniziale, ottenuti tramite Design Expert 13.....	51
Figura 28: rese di gas (a), bio-olio (b) e solido (c), al variare del tempo e della temperatura, 5% di solido secco iniziale, ottenute tramite Design Expert 13.	51
Figura 29: rese di gas (a), bio-olio (b) e solido (c), al variare del tempo e della temperatura, con il 17.5% di solido secco iniziale, ottenute tramite Design Expert 13.	52
Figura 30: rese di gas (a), bio-olio (b) e solido (c), al variare del tempo e della temperatura, con il 30% di solido secco iniziale, ottenute tramite Design Expert 13.	52
Figura 31: grafico valori predetti vs. valori attuali.	54
Figura 32: grafico valori predetti vs. valori reali	56
Figura 33: diagramma di Van-Krevelen dei bio-oli (H/C vs. O/C).....	61
Figura 34: diagramma di Van-Krevelen dei bio-oli (H/C vs. N/C).....	62
Figura 35: quantità di carbonio nel solido (wt.% dry).....	63
Figura 36: quantità di azoto nel solido (wt.% daf)	64
Figura 37: diagramma di Van-Krevelen dei solidi (H/C vs. O/C).....	66
Figura 38: diagramma di Van-Krevelen dei solidi (H/C vs. N/C).....	66
Figura 39: rese di carbonio nel bio-olio.	67
Figura 40: confronto rese di carbonio (A) e di azoto (B) nelle diverse fasi prodotte.....	68
Figura 41: principali composti presenti nel bio-olio al variare delle condizioni operative.	72
Figura 42: strutture chimiche del fenolo (a), guaiacolo (b), siringolo (c), catecolo (d).....	73
Figura 43: schema di reazione del guaiacolo all'aumentare della temperatura, tratto da [55].	74
Figura 44: meccanismo di formazione del fenolo a partire dal 5-vinilfurano, tratta da [69].	74
Figura 45: meccanismi di reazione per la produzione di pirazine dalla degradazione dei carboidrati e delle proteine, tratta da [71].....	77

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: sottocategorie dei processi di conversione idrotermale, tratta da [7].	10
Tabella 2: proprietà chimiche e fisiche dell'acqua in condizioni normali, subcritiche e supercritiche, tratta da [31]	17
Tabella 3: composizione biochimica di tre substrati usati per l'HTL, tratta da [38].	27
Tabella 4: rese di bio-olio (dry, ash free), composizioni elementari e HHV ottenuti dai processi di HTL a partire dai diversi substrati, tratta da [38].	27
Tabella 5: composizione del biogas ottenuto dall'HTL del digestato, tratta da [44].	30
Tabella 6: contenuto di minerali nel biochar prodotto, tratta da [44].	31
Tabella 7: livelli e corrispondenti valori delle variabili controllate.	34
Tabella 8: temperature di inizio di reazione e tempi necessari per il raggiungimento misurati per ogni temperatura di set-point.	41
Tabella 9: caratteristiche, composizione biochimica e analisi elementare del digestato.	46
Tabella 10: parametri di valutazione del modello della resa di olio, ottenuti tramite Design Expert 13.	53
Tabella 11: parametri di valutazione del modello della resa di solido, ottenuti tramite Design Expert 13.	56
Tabella 12: composizione elementare del digestato del bio-olio (wt.% daf).	57
Tabella 13: valori medi di H/C, O/C e N/C dei bio-oli ottenuti in ogni prova e relativa deviazione standard.	60
Tabella 14: composizione elementare del digestato e del solido (wt.% daf) e quantità di ceneri.	62
Tabella 15: valori medi di H/C, O/C e N/C dei solidi ottenuti in ogni prova e relativa deviazione standard.	65
Tabella 16: potere calorifico e recupero energetico del bio-olio.	70
Tabella 17: potere calorifico e recupero energetico del biochar.	71
Tabella 18: principali composti e concentrazioni presenti nell'acqua post-HTL.	77

ABSTRACT

La crescente richiesta di energia per sostenere lo sviluppo della società moderna e il conseguente uso intensivo dei combustibili fossili, hanno portato alla necessità di cercare delle fonti di energia alternative e più sostenibili. In questo contesto, particolare importanza ha assunto l'utilizzo della biomassa a fini energetici, in quanto rappresenta una valida soluzione nell'ottica della lotta al cambiamento climatico. Tra i vari processi esistenti per il suo sfruttamento, negli ultimi anni si è sviluppata la digestione anaerobica, processo biochimico che sfrutta l'attività di popolazioni batteriche, che degradano la sostanza organica trasformandola in biogas, una miscela di metano e anidride carbonica. Il sottoprodotto del processo è il digestato, una sostanza solida, umida e con un contenuto ancora elevato di materia organica e di minerali, che rendono conveniente il suo utilizzo come fertilizzante. Tuttavia, la sua gestione e smaltimento rappresentano un problema, per via dei costi legati al trasporto, allo stoccaggio e alla fase di sterilizzazione, necessaria per evitare problemi sanitari. È stata, perciò, esplorata la possibilità di sottoporre il digestato al processo di liquefazione idrotermale (HTL), al fine di sfruttare ulteriormente la sostanza organica presente, producendo il bio-olio, un liquido ad alta densità energetica che può essere usato come combustibile. L'HTL è un processo termochimico che sfrutta le proprietà dell'acqua ad elevate temperature e pressioni, durante il quale le molecole subiscono una serie complessa di reazioni che portano alla formazione del bio-olio, una fase acquosa, un gas e un solido. L'obiettivo di questa tesi è l'ottimizzazione del processo di HTL al fine di valorizzare il digestato, indagando le condizioni operative che permettono di massimizzare la resa del bio-olio. Sono state effettuate prove sperimentali di liquefazione idrotermale a partire da una miscela di acqua e digestato, a temperature comprese tra 300 e 360 °C, tempi di permanenza tra 10 e 60 minuti e quantità di solido secco iniziale tra 5 e 30%, analizzando la dipendenza delle rese dalla combinazione dei vari parametri operativi. È stato trovato che condizioni operative più severe sono necessarie per massimizzare la produzione di bio-olio, per via della composizione biochimica del substrato usato, che ha un elevato contenuto di sostanze recalcitranti alla degradazione. Inoltre, è stata effettuata l'analisi elementare dei prodotti e della composizione chimica del bio-olio ottenuto, al fine di valutarne la qualità come combustibile. I campioni di bio-olio hanno un più basso contenuto di energia rispetto al greggio ottenuto dalle fonti fossili, a causa della maggiore quantità di ossigeno e di azoto presenti, rendendo necessaria un'ulteriore fase di raffinazione. Ulteriori studi sono necessari per valutare l'efficienza complessiva del processo, che permette di valorizzare uno scarto attraverso la produzione di un combustibile, a fronte, però, di elevate spese energetiche legate alle elevate temperature e pressioni.

1 INTRODUZIONE

Con la crescita della popolazione globale è in aumento anche la richiesta di energia. Tale richiesta in aumento, tuttavia, non può essere sostenuta dalle sole fonti fossili, in quanto non rinnovabili e quindi destinate inevitabilmente all'esaurimento. I combustibili fossili, infatti, si sono formati tramite processo di fossilizzazione della sostanza organica nel corso di milioni di anni, per cui, per il loro rinnovamento, sarebbero necessari tempi non compatibili con il fabbisogno energetico dell'attuale società. Il loro consumo, inoltre, è associato a problemi ambientali legati all'inquinamento dell'aria e all'emissione di gas a effetto serra responsabili del surriscaldamento globale, problema di entità crescente e causato principalmente dall'attività antropica. Il periodo 2011-2020, infatti, è stato il periodo più caldo, e attualmente la temperatura registrata sulla superficie della terra è superiore di 1.2°C rispetto all'epoca preindustriale, ovvero la fine del 1800 [1]. Il surriscaldamento globale è causa di fenomeni meteorologici estremi, siccità, perdita di biodiversità, innalzamento dei livelli dei mari, con inevitabili ripercussioni sul piano sociale ed economico, nonché sulla salute umana. Al fine di limitarne gli effetti, con gli accordi di Parigi del 2015, i paesi partecipanti hanno stabilito l'impegno a ridurre significativamente le emissioni di gas a effetto serra con lo scopo di limitare, entro il 2030, l'aumento di temperatura a un massimo di 2°C in più rispetto all'epoca preindustriale, valore limite per evitare danni irreversibili.

I principali gas responsabili dell'effetto serra sono CO₂, CH₄, e N₂O la cui concentrazione è aumentata notevolmente a partire dall'epoca industriale, portando la comunità scientifica ad attribuirne la causa principale all'attività dell'uomo, nonostante la loro presenza in atmosfera derivi anche da fenomeni naturali. Tra i gas serra, l'anidride carbonica è considerata la più impattante per via della sua maggiore abbondanza in atmosfera rispetto agli altri gas: la sua concentrazione ha raggiunto 410 ppm nel 2019, con un aumento del 47% rispetto al 1750 [2]. Si è stimato, inoltre, che circa l'80% delle emissioni di CO₂ derivi dall'uso dei combustibili fossili, come carbone, petrolio e gas, per la produzione di energia [3].

In questo contesto si inserisce l'esigenza di diminuire la dipendenza dai combustibili fossili, che attualmente rappresentano la principale fonte di energia, aumentandone la produzione a partire da risorse alternative, che siano rinnovabili e sostenibili da un punto di vista ambientale ed economico. Tra queste, di crescente interesse è la biomassa, presente in una grande varietà di materiali come legno, letami, paglia, scarti dell'industria agricola e alimentare, rifiuti domestici e acque di scarto, che possono essere sottoposti a processi di trasformazione per ottenere dei biocombustibili [4].

Di particolare interesse è l'uso dei rifiuti urbani, perché permette di conciliare l'esigenza di attuazione della transizione energetica con la necessità di porre rimedio al problema della gestione e dello smaltimento di grandi e crescenti quantità di rifiuti, la cui velocità di generazione è in aumento a causa della crescita esponenziale della popolazione, dello sviluppo economico e della rapida urbanizzazione [5].

Il loro smaltimento in discarica può causare la contaminazione delle fonti acquifere e del suolo con metalli pesanti, inquinanti organici e agenti patogeni [6]. Inoltre, circa il 50% è costituito dalla frazione organica [6] (FORSU), che rappresenta un problema da un punto di vista ambientale, perché dalla sua

decomposizione incontrollata si generano gas serra come anidride carbonica e metano.

Nel tentativo di gestire grandi quantità di rifiuti organici e al contempo aumentare la produzione di bioenergia, con lo scopo di ridurre la dipendenza dai combustibili fossili, negli ultimi anni si è sviluppato largamente il processo di digestione anaerobica (AD) per il trattamento dei rifiuti solidi e liquidi [7].

La digestione anaerobica è un processo che a partire da diversi tipi di substrati organici, sfrutta l'attività di batteri anerobi per la degradazione delle sostanze organiche e la loro trasformazione nel prodotto di interesse, il biogas, costituito principalmente da metano e anidride carbonica. Durante la digestione anaerobica, dunque, si ha una riduzione del carico organico del substrato e la contemporanea produzione di energia. Tuttavia, la digestione della materia organica è incompleta, e alla fine del processo solo circa il 50% è convertita in biogas, mentre la rimanente parte resta nel digestato, sottoprodotto del processo. Questo è caratterizzato da un'elevata umidità e da una più alta concentrazione di nutrienti come azoto, sodio, fosforo e calcio; pertanto, il suo uso più comune è l'applicazione diretta nei terreni come fertilizzante [8].

Tuttavia, un'applicazione alternativa è il suo utilizzo come substrato di un altro processo, la liquefazione idrotermale (HTL) al fine di sfruttare ulteriormente la frazione carboniosa contenuta, portandola in forma di combustibile [9]. Si tratta di una tecnologia promettente, che permette di valorizzare la biomassa umida o secca, sfruttando le proprietà dell'acqua ad elevate temperature e pressioni, che consentono la rottura delle molecole complesse e la loro ricomposizione [8]. Il processo porta alla formazione di nuovi prodotti: gas, una frazione solida e una acquosa contenenti ancora una certa quantità di nutrienti e il bio-olio, il prodotto di maggiore interesse, che può essere usato direttamente come combustibile o può essere raffinato per ottenere biodiesel.

1.1 Obiettivo della tesi

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è l'ottimizzazione del processo di HTL per la valorizzazione del digestato derivante dalla digestione anaerobica, in particolare andando a valutare le rese dei prodotti ottenuti, per individuare quali condizioni operative permettono di massimizzarle. Lo scopo, infatti, è la massimizzazione del recupero energetico e la riduzione dei prodotti di minor interesse.

Sono stati poi analizzati i prodotti, esaminandone la loro composizione, in quanto la conoscenza delle sostanze contenute permette di valutarne le possibili applicazioni.

I risultati ottenuti potranno contribuire allo sviluppo di soluzioni sostenibili per la produzione di energia da fonti rinnovabili e per il trattamento dei rifiuti organici, promuovendo l'uso efficiente delle risorse a disposizione.

1.2 Biomassa

La biomassa è la materia organica presente sulla Terra, proveniente da organismi di origine animale o vegetale, nonché da tutte le sostanze che derivano dalla loro trasformazione naturale o artificiale [4].

Le biomasse possono essere classificate in quattro categorie [10]:

- rifiuti e residui agricoli, zootecnici, dell'industria e municipali come le acque di scarico e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU);
- prodotti forestali come il legno e i suoi derivati;
- prodotti agricoli, derivanti da coltivazioni apposite per la produzione di energia, con la prerogativa che non entrino in conflitto con l'industria alimentare;
- prodotti acquatici come le alghe.

Si tratta di una fonte di energia rinnovabile e inesauribile, a patto che venga utilizzata nel modo opportuno, ovvero prestando attenzione che la velocità di consumo non superi la velocità di rigenerazione delle piante. La biomassa può essere usata come fonte di energie tramite combustione diretta, o indirettamente, convertendola in biocombustibili attraverso processi biochimici e termochimici.

Secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), attualmente la bioenergia rappresenta la principale risorsa di energia rinnovabile, entro il 2035 sarà in grado di fornire il 10% dell'energia primaria ed entro il 2050 i biocombustibili che ne derivano rappresenteranno il 27% dei combustibili per il trasporto a livello mondiale [11]

1.2.1 Sostenibilità della biomassa

La biomassa è la materia che deriva direttamente o indirettamente dai prodotti della fotosintesi clorofilliana [11], processo tramite il quale l'anidride carbonica dell'aria e l'acqua reagiscono, sfruttando la luce solare, per formare le molecole costituenti la struttura della pianta stessa. Altro prodotto è l'ossigeno molecolare che viene rilasciato in atmosfera. La reazione può essere schematizzata e semplificata in Equazione 1.1.



Si tratta perciò di un processo che consente di immagazzinare l'energia solare sotto forma di energia chimica all'interno di molecole complesse [12]. Questa energia può essere estratta, andando a rompere i legami tramite combustione o degradazione, liberando nuovamente acqua e la stessa quantità di anidride carbonica che era stata immagazzinata, che quindi sarà disponibile per produrre nuova biomassa, chiudendo così il ciclo del carbonio [12].

La bioenergia ottenuta da essa, perciò, viene considerata "carbon-neutral", in quanto la CO₂ che viene rilasciata dal suo utilizzo corrisponde all'incirca alla stessa quantità che viene assorbita dall'atmosfera durante la crescita delle piante [13]. Tuttavia, è necessario tenere in considerazione due aspetti:

- tra l'emissione della CO₂ in atmosfera e il suo completo riassorbimento da parte delle piante intercorre un certo intervallo in tempo; dunque, il processo non è immediato e ci sarà anche se temporaneamente, un aumento della concentrazione di gas a effetto serra in atmosfera dopo la

combustione della biomassa o dei suoi derivati; ciò è valido soprattutto nel caso di biomasse forestali, che richiedono lunghi tempi di rigenerazione. Inoltre, è necessario che il processo mantenga inalterate le riserve di carbonio nel suolo e nelle piante, affinché il ciclo del carbonio possa risultare inalterato [10];

- alle fasi di coltura (qualora non si tratti di scarti ma di apposite colture energetiche), trasporto, preparazione e trasformazione della biomassa nei suoi derivati, può essere correlata una certa quantità di CO₂ fossile emessa in atmosfera, che rende il processo non perfettamente “carbon-neutral” [13].

All’uso delle biomasse sono legate altre problematiche: le produzioni non sono costanti ma hanno una forte dipendenza dalle condizioni meteorologiche; hanno bassi poteri calorifici, quindi, sono necessarie grandi aree per la loro coltivazione; è importante anche evitare la competizione con la filiera alimentare: spesso le colture vengono effettuate in terreni non particolarmente idonei, per evitare di sottrarre aree utili per la coltivazione di prodotti destinati all’alimentazione. Per via dei grossi volumi, inoltre, sono necessarie anche maggiori spese per il trasporto, a fronte di una produzione energetica non sempre ottimale.

Poiché diversi aspetti concorrono alla definizione della sostenibilità, l’IEA ha fornito per le principali categorie di biomassa le condizioni affinché queste possano essere considerate effettivamente sostenibili, riassunte nella Figura 1.



Figura 1: biomassa per la produzione di energia e relative condizioni per la sostenibilità, tratta da [10].

Nonostante gli svantaggi, l’uso della bioenergia è correlato a una significativa riduzione delle emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili; dunque, in generale le emissioni nette di anidride carbonica dovute all’uso della biomassa sono considerate all’incirca nulle. La biomassa è quindi considerata una

valida soluzione nell'ottica della lotta ai cambiamenti climatici.

1.2.2 Potere calorifico

Il potere calorifico è un parametro che dà una misura dell'energia chimica immagazzinata nelle molecole della biomassa, misurato come il calore che viene rilasciato durante il processo di combustione. Si distingue in potere calorifico superiore (HHV) e inferiore (LHV). Nel primo è compreso anche il contributo di calore speso per la vaporizzazione dell'acqua e perciò misura la massima energia che potenzialmente può essere recuperata dalla biomassa. L'LHV, al contrario, non tiene conto del calore di vaporizzazione. Il suo valore può essere misurato tramite metodi sperimentali, come la bomba calorimetrica, o in alternativa può essere stimato tramite formule empiriche che lo correlano alla composizione elementare del campione stesso, quindi alla quantità di C, H, N, S, O e di ceneri.

1.2.3 Composizione elementare

Sono riportati di seguito i componenti elementari che costituiscono le biomasse:

- **Carbonio:** è l'elemento principale, che deriva dall'anidride carbonica immagazzinata attraverso la fotosintesi clorofilliana. Durante la combustione, i legami chimici tra gli atomi si rompono e il carbonio viene nuovamente ossidato ad anidride carbonica che viene rilasciata in atmosfera. Se non condotta bene, l'ossidazione può non essere completa, con la formazione di prodotti indesiderati derivanti dall'ossidazione parziale del carbonio, come il CO. In generale, la quantità di carbonio è correlata alla quantità di lignina, cellulosa ed emicellulosa presenti nella biomassa: maggiore è il loro contenuto, maggiore è anche la quantità di carbonio [14];
- **Idrogeno:** è il secondo elemento più importante costituente la biomassa. Dà un notevole contributo al potere calorifico per via delle reazioni esotermiche di combustione in presenza di ossigeno, con la formazione di H₂O [15];
- **Ossigeno:** è un elemento fondamentale presente nelle molecole costituenti le piante; tuttavia, la sua presenza è associata a una riduzione del potere calorifico;
- **Azoto:** è un elemento essenziale per lo sviluppo delle piante, componente di molecole come le proteine, presente nel terreno e spesso aggiunto tramite fertilizzanti per garantire una crescita ottimale. La sua presenza causa un abbassamento del potere calorifico.
- **Zolfo:** componente importante di molecole come amminoacidi, proteine ed enzimi, essenziale per lo sviluppo della pianta. Dà un contributo positivo al potere calorifico, ma causa la formazione di ossidi di zolfo, gli SO_x, degli inquinanti che possono dare problemi di corrosione alle apparecchiature in presenza di acqua, ma anche formazione di particolato [14]. In genere un'elevata quantità di zolfo nella biomassa è indice di contaminazione del suolo con elevate quantità di sostanze come fertilizzanti o pesticidi [16].

In particolare, si tengono in considerazione i rapporti H/C e O/C, in quanto maggiori sono le quantità relative di idrogeno e ossigeno rispetto al carbonio, minore è il valore energetico del campione, poiché i legami tra due atomi di carbonio hanno un maggior contenuto di energia rispetto ai legami carbonio-idrogeno e carbonio-ossigeno [12].

1.2.4 Umidità

L'umidità, espressa come percentuale della massa di acqua rispetto alla massa della biomassa, si distingue in umidità esterna alle pareti cellulari, che dipende dalle condizioni ambientali esterne, e umidità assorbita all'interno delle cellule [17]. Il contenuto di acqua è un parametro da tenere in considerazione, poiché da esso dipende il potere calorifico della biomassa: parte del calore liberato durante la combustione, infatti, viene ceduto come calore latente di vaporizzazione dell'acqua, portando a una riduzione del calore netto prodotto dal processo.

1.2.5 Contenuto di ceneri

Le ceneri sono la materia inorganica, che non partecipa alle reazioni di combustione e di degradazione e quindi non contribuisce alla produzione di energia, portando invece a un abbassamento del potere calorifico della biomassa. Si tratta del residuo solido che resta dopo la combustione completa, composto principalmente da ossidi di silicio, alluminio, ferro, magnesio, sodio, potassio e altri minerali, a seconda della biomassa [17]. La loro presenza, oltre a portare a un peggioramento della resa energetica, causa anche problemi tecnologici, come formazione di depositi e incrostazioni sulle apparecchiature che portano a corrosione e abrasione. Una bassa quantità di ceneri è auspicabile anche perché favorisce i processi di conversione termochimica e biochimica e porta a una riduzione dei costi operativi per il trasporto e la lavorazione [16]. La quantità di ceneri dipende dalla biomassa: in genere una quantità minima è presente nel legno (circa 2%), mentre assume valori elevati nelle acque reflue, nei rifiuti e nelle alghe, dove raggiunge valori compresi tra 50% e 70% [18].

1.2.6 Composizione biochimica

Le piante sono in grado di usare l'energia solare per immagazzinare il carbonio della CO₂ sottratta dall'atmosfera sotto forma di altri composti, principalmente zuccheri a cinque o sei atomi di carbonio, come il glucosio. Gli zuccheri, polimerizzando portano alla formazione di polisaccaridi, come cellulosa, emicellulosa e lignina, che fanno parte della parete cellulare e insieme fungono da supporto strutturale per la pianta. Oltre a questi composti, le piante formano anche proteine e molecole con funzione di riserva energetica, come lipidi e amidi [19].

Cellulosa

La cellulosa è un polimero formato da molecole di glucosio unite tra loro tramite legame glicosidico. È costituita da lunghe catene lineari ad elevato peso molecolare, che si dispongono parallelamente tra loro legandosi tramite dei legami a idrogeno, formando così le fibrille, che si distribuiscono in modo ordinato e circondate da fibre di emicellulosa e di lignina. Si tratta di strutture polimorfe, caratterizzate dalla compresenza di regioni cristalline e regioni amorfe. Le parti cristalline conferiscono resistenza meccanica alle fibre di cellulosa, mentre quelle amorfe conferiscono flessibilità e rappresentano dei punti di attacco per l'idrolisi dei legami glicosidici, catalizzata da enzimi o acidi, con la formazione di unità monomeriche di glucosio [20], [21]. È insolubile in acqua, ma ad alte temperature la sua polarità aumenta.

La cellulosa, in genere, è la componente principale nelle piante, con una frazione che va dal 40% al 50% [12].

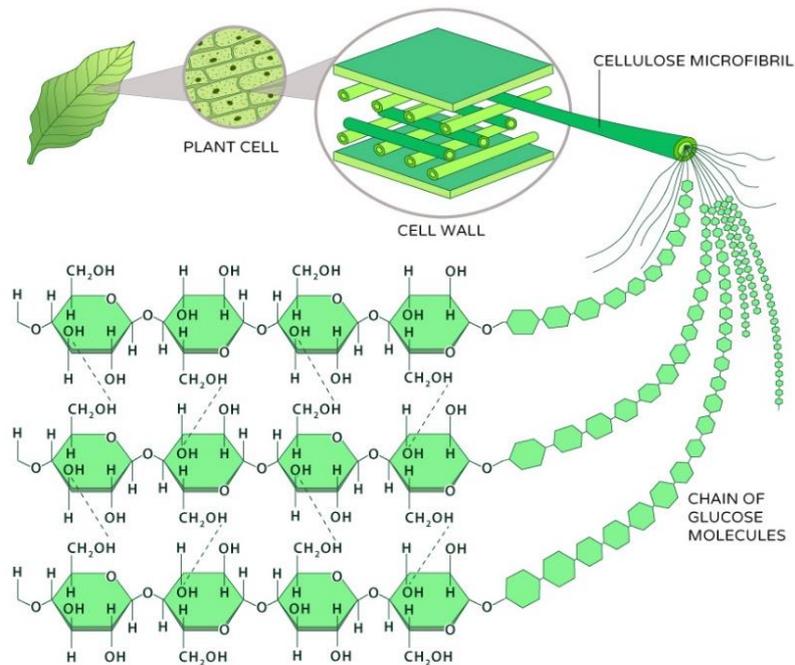


Figura 2: struttura della cellulosa, tratta da [21].

Emicellulosa

È un polisaccaride le cui unità monomeriche sono zuccheri esosi e pentosi legati covalentemente, come glucosio, mannosio, xilosio, e arabinosio, nonché acido galatturonico e glucuronico. La composizione specifica varia a seconda della biomassa. L'emicellulosa forma delle catene ramificate, presenta una forma amorfa e quindi è più facile da idrolizzare rispetto alla cellulosa. Si lega tramite dei legami deboli alla superficie delle microfibrille, fungendo da materiale connettivo tra le varie fibre, fornendo così supporto [12]. È presente nella struttura vegetale in quantità comprese tra il 20% e il 40%.

Lignina

La lignina è una struttura complessa, amorfa, ad alto peso molecolare e insolubile in acqua e in molti solventi, formata da polimeri ramificati di natura aromatica, in cui i monomeri di fenil-propano con gruppi idrossilici ed etossilici sono legati tramite dei legami eteri [14]. Questo biopolimero funge da legante per fibre cellulose: le lega e le agglomera conferendo compattezza, formando un complesso lignocellulosico dall'elevata rigidità strutturale [20].

La lignina ha la funzione di supporto per la pianta conferendole resistenza meccanica, e di protezione dalle condizioni ambientali avverse e dagli attacchi microbici, fungendo da barriera fisica e chimica [20]. Per via della sua natura idrofoba rende la parete cellulare impermeabile. Inoltre, il tempo di decadimento della lignina è molto maggiore rispetto agli altri composti organici: ciò la rende tra le molecole più resistenti alla degradazione biologica [14], [22]. Contribuisce a innalzare il potere calorifico della biomassa, avendo un contenuto energetico maggiore rispetto alla cellulosa e all'emicellulosa: contiene circa il 40% della possibile energia per via dell'alto contenuto di carbonio. È presente maggiormente nelle piante perenni che in quelle annuali, mentre in genere è assente nelle alghe; la sua quantità varia tra il 15% e il 30% rispetto alla massa totale della biomassa [23].

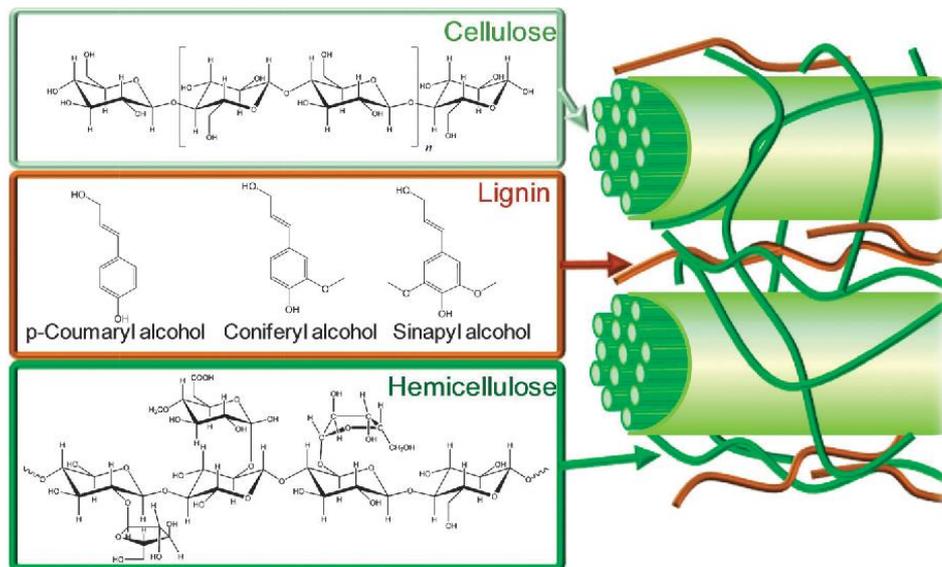


Figura 3: struttura della biomassa lignocellulosica, con cellulosa, emicellulosa e lignina e le loro strutture chimiche, tratta da [23].

Lipidi

I lipidi sono costituiti da glicerolo, una molecola a tre atomi di carbonio legati a tre gruppi -OH, legato a sua volta a tre molecole di acidi grassi, molecole organiche di varia lunghezza che terminano con il gruppo carbossilico -COOH. Svolgono la funzione di stoccaggio di energia e di carbonio. Sono composti non polari e idrofobi, quindi non solubili in acqua ma in solventi organici. Biomasse particolarmente ricche di lipidi, come piante e alghe oleaginose, sono favorite per la produzione di biocombustibili, come il biodiesel, per via del loro elevato contenuto energetico.

Proteine

Le unità strutturali delle proteine sono gli amminoacidi, molecole organiche che presentano il gruppo funzionale carbossilico (-COOH) e amminico (-NH₂). Si legano tra loro tramite legame peptidico tra il gruppo -COOH di un amminoacido e il gruppo -NH₂ dell'amminoacido adiacente, tramite condensazione, formando catene polipeptidiche, dette proteine quando presentano un numero molto elevato di unità strutturali. In natura sono presenti 21 amminoacidi, che danno origine alle proteine, ciascuna caratterizzata da una specifica sequenza di amminoacidi e da una propria struttura tridimensionale, fattori dai quali dipendono le funzionalità biologiche della molecola. Hanno varie funzioni, tra cui strutturale, catalisi delle reazioni biochimiche, trasporto di altre molecole e regolazione. Sono presenti in grandi quantità soprattutto nelle biomasse microbiche e nelle alghe [14]

1.2.7 Processi termochimici per la produzione di energia

La biomassa può essere utilizzata per la produzione di energia sotto forma di calore e elettricità oppure può essere sottoposta a processi di trasformazione di bioraffineria, per la sua valorizzazione e produzione di biocombustibili o prodotti chimici. Tra i processi cui viene sottoposta per estrarre l'energia immagazzinata ci sono i processi di natura termochimica o biochimica.

I processi termochimici sfruttano le elevate temperature e opportuni catalizzatori per rompere i legami

chimici e liberare l'energia; si distinguono in quattro classi principali: combustione, pirolisi, gassificazione e processi idrotermali [24].

Combustione

La combustione è una reazione chimica che avviene tra un combustibile, che nel caso specifico è la biomassa, e una sostanza comburente, l'ossigeno. Si tratta di una reazione fortemente esotermica in cui le molecole organiche vengono ossidate, con la formazione di CO₂ e H₂O come prodotti di reazione. Porta perciò al rilascio di calore, la cui quantità dipende dalla composizione specifica della biomassa, quindi dal suo potere calorifico e dal contenuto di umidità, ma anche dalle condizioni con cui la reazione viene condotta, come la quantità di aria comburente.

Si sfrutta la combustione per la produzione di energia termica, ad esempio negli impianti di teleriscaldamento, seppur di piccola taglia, per la produzione di energia elettrica o anche in impianti di cogenerazione, per la produzione combinata di elettricità e calore.

La combustione della biomassa, tuttavia, presenta una serie di svantaggi legati alle caratteristiche della biomassa stessa. Ha una bassa densità energetica, che è circa il 10-40% rispetto a quella dei combustibili fossili [16]; necessita di una fase di triturazione al fine di garantire una migliore combustione, aumentandone la superficie esposta, con relativo consumo energetico; inoltre, ha un certo contenuto di umidità, che causa una riduzione del calore prodotto; infine, la sua combustione può portare alla produzione di sostanze inquinanti, quali idrocarburi incombusti, particolato, CO, idrocarburi aromatici policiclici (che derivano dall'ossidazione parziale delle molecole), ossidi di azoto e di zolfo. Nonostante l'efficienza energetica del processo risulti essere piuttosto bassa rispetto ad altri processi, la combustione rappresenta il metodo tradizionale di sfruttamento della biomassa a fini energetici e attualmente il più diffuso.

Sottoporre la biomassa a processi di trasformazione risulta più conveniente, perché la si converte in forme più facili da lavorare e usare, con più alta densità energetica, con le caratteristiche chimico-fisiche desiderate e con un campo di applicazioni più ampio. Si possono ottenere, ad esempio, biocombustibili da usare per il trasporto o per la produzione di elettricità, la cui combustione risulta essere più efficiente rispetto a quella della biomassa, per via della loro forma e caratteristiche chimiche [24].

Pirolisi

La pirolisi è un processo termochimico che consiste nella trasformazione della biomassa tramite decomposizione dei suoi legami chimici, condotta ad alte temperature (400-800 °C) e in assenza di ossigeno. Il prodotto finale di interesse del processo in questione è il bio-olio (tar), un liquido a più alta densità energetica rispetto alla biomassa di partenza. È una miscela di diversi composti, come fenoli, furani, aldeidi, chetoni, che può essere usato a sua volta come combustibile per il trasporto, previa raffinazione, per la produzione di calore o elettricità, o per la produzione di chemicals. Gli altri prodotti di reazione sono il solido (char) formato da ceneri e dai composti più recalcitranti che non si sono degradati, e il gas, composto da CO, H₂, CO₂ e CH₄. È necessario che la biomassa di partenza abbia un basso contenuto di umidità, perché porta a una riduzione del recupero energetico a causa della sua vaporizzazione, a un peggioramento della qualità dei prodotti e problemi di corrosione agli impianti [24].

Gassificazione

Si tratta di un processo termochimico condotto a temperature di circa 700-800°C, in difetto di ossigeno e in presenza di un agente gassificante, come aria, ossigeno puro oppure vapore. Il processo porta alla degradazione dei legami delle molecole che costituiscono la biomassa, con la produzione di un syngas, costituito principalmente da CO, H₂, H₂O, CO₂, CH₄, N₂, che può essere utilizzato per la generazione di calore ed elettricità tramite combustione, o per la produzione di altri prodotti chimici, come il metanolo o l'idrogeno. Gli altri prodotti di reazione sono il solido, detto char, e una fase liquida, detta tar, che presente in parte nel syngas e costituito da idrocarburi condensabili, è indesiderato in quanto causa problemi di sporco e intasamento delle apparecchiature. Come nella pirolisi, anche in questo caso è necessario un basso grado di umidità della biomassa di partenza [24].

Processi idrotermali

Sono processi che sfruttano le proprietà dell'acqua quando è in condizioni subcritiche, cioè a temperature e pressioni elevate (200-370 °C e 5-40 MPa) [24]. In queste condizioni l'acqua funge da catalizzatore, perché ad alte temperature e alte pressioni la sua costante dielettrica e la sua polarità diminuiscono. Ciò permette la solubilizzazione dei composti presenti nel substrato, seguita da una serie di reazioni complesse di decomposizione e ripolimerizzazione, che portano alla formazione dei prodotti: una fase solida (char), un bio-olio e un gas, che possono essere usati come combustibili a seconda della loro composizione e del loro contenuto energetico [7]. In base alle condizioni operative, se subcritiche o supercritiche, si distinguono tre diversi processi: carbonizzazione, liquefazione e gassificazione idrotermali, in ciascuno dei quali si va a esaltare la produzione di un prodotto rispetto agli altri, per cui a temperature inferiori a 250 °C il principale prodotto di reazione è il biochar, mentre a temperature comprese tra 250 e 370 °C aumentano le rese del prodotto liquido, il bio-olio. I tre processi, le loro condizioni operative e i principali prodotti sono riassunti nella **Tabella 1**: sottocategorie dei processi di conversione idrotermale, tratta da [7]. Tabella 1.

Processi idrotermali	Condizioni operative		Stato termodinamico	Prodotti principali
	Temperatura (°C)	Pressione (MPa)		
<i>Carbonizzazione idrotermale</i>	160-270	Pressione autogenerata	Subcritiche	Principalmente biochar
<i>Liquefazione idrotermale</i>	250-370	4-22	Subcritiche /supercritiche	Bio-olio, biochar e una fase gassosa
<i>Gassificazione idrotermale</i>	>350	>20	Subcritiche /supercritiche	Gas combustibile (H ₂ e CH ₄)

Tabella 1: sottocategorie dei processi di conversione idrotermale, tratta da [7].

1.2.8 Processi biochimici per la produzione di energia

Nei processi biochimici si sfrutta l'attività dei microrganismi per degradare le molecole organiche, con lo scopo di trasformare la biomassa in gas o liquidi combustibili. Si distingue il processo di fermentazione dalla digestione anaerobica. Il primo è condotto da microrganismi aerobi e quindi avviene in presenza di aria da cui i microrganismi traggono l'ossigeno. Un esempio è la fermentazione per la produzione dell'etanolo a partire dalle canne da zucchero, dove dopo un opportuno pretrattamento per la decomposizione dei polimeri in zuccheri semplici, si sfrutta l'attività metabolica dei lieviti che convertono lo zucchero in etanolo, che può trovare applicazione come combustibile per determinate tipologie di automobili. Nella digestione anaerobica, invece, si sfrutta l'azione sinergica di varie popolazioni batteriche anaerobiche, che decompongono la biomassa, con la produzione di biogas. I processi biochimici richiedono tempi più lunghi rispetto ai processi termochimici, ma costi operativi minori per via delle condizioni operative meno severe [24].

1.3 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo naturale durante il quale comunità miste di microrganismi operano in maniera sinergica per decomporre la materia organica in assenza di ossigeno, con conseguente produzione di biogas e di un residuo solido umido, il digestato. Il biogas è composto da una miscela di metano e anidride carbonica in proporzioni variabili a seconda del substrato e delle condizioni con cui il processo viene condotto; in generale la quantità di metano è circa il 70%, mentre la restante parte è costituita da CO₂ e tracce di altri gas, come H₂S e N₂. In quanto fonte di energia rinnovabile, il biogas trova applicazione diretta per la produzione di calore, elettricità o negli impianti di cogenerazione, o in alternativa è sottoposto a un processo di purificazione per l'ottenimento di biometano. Il digestato, invece, ha una composizione variabile, che dipende dal substrato di partenza e dal tipo di processo condotto. Essendo ancora ricco di materia organica non convertita e micronutrienti, comunemente trova applicazione come fertilizzante o ammendante nel terreno. Il processo di digestione anaerobica si sta diffondendo negli ultimi anni nel settore della stabilizzazione dei fanghi, considerata tra le migliori tecnologie per il trattamento delle acque reflue ad alto carico organico. Tra gli altri substrati c'è la FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani), che spesso è impiegata nei processi di co-digestione in combinazione con altri substrati, in modo da ottenere la composizione ottimale al fine di massimizzare le rese. Questa soluzione permette di porre rimedio ai problemi legati alla gestione dei rifiuti, riducendone il volume e il carico organico, limitando così l'inquinamento dell'acqua e dell'aria che deriva dal loro smaltimento in discarica. La FORSU, infatti, se smaltita in discarica può causare inquinamento delle acque sotterranee ed emissione di metano e anidride carbonica, gas serra che derivano dalla degradazione incontrollata della materia organica operata dai microrganismi presenti. La digestione anaerobica permette al contempo una valorizzazione dei rifiuti grazie alla produzione di biogas [5]. Altri substrati tipici sono i residui industriali e delle coltivazioni agricole, liquami e letami, coltivazioni energetiche.

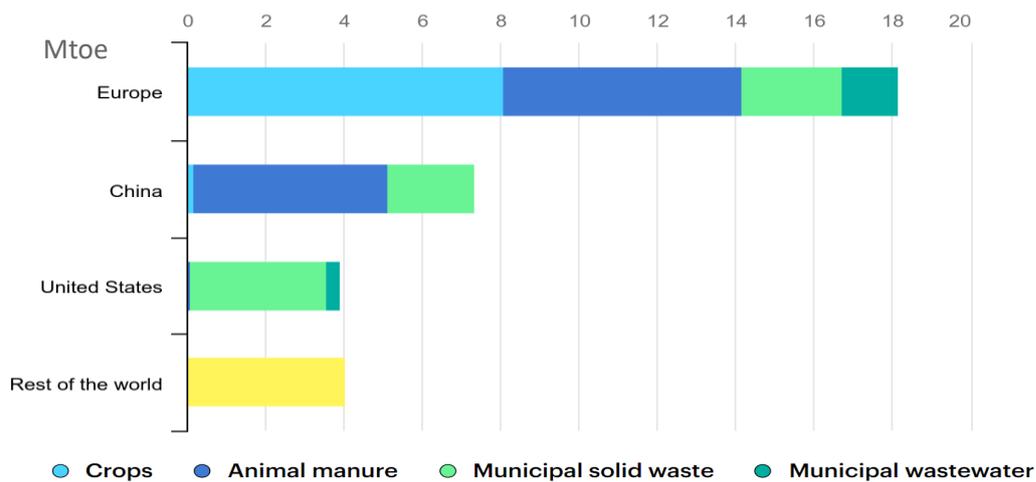


Figura 4: produzione di biogas nel mondo e relativi feedstock, 2018, tratta da [25].

1.3.1 Reazioni

Il percorso metabolico per la decomposizione della materia organica per la produzione di metano avviene attraverso una sequenza di diverse trasformazioni biochimiche, ciascuna operata da specifiche popolazioni microbiche.

Idrolisi

La prima fase consiste nella solubilizzazione della materia organica complessa: tramite idrolisi enzimatica si ha la rottura dei legami delle macromolecole, quali carboidrati, lipidi e proteine, che vengono così scisse nelle loro unità strutturali, rispettivamente zuccheri, acidi grassi a catena lunga e amminoacidi, molecole più facilmente assimilabili dai microrganismi per le loro attività metaboliche. In questa fase anche la cellulosa e l'emicellulosa vengono idrolizzate grazie alla presenza di specifici enzimi idrolitici prodotti dai microrganismi *Enterobacterium* e *Streptococcus* per produrre monosaccaridi. La lignina, invece, per via dei suoi forti legami idrogeno, resistenti all'attacco enzimatico, non subisce decomposizione e la sua rigida struttura resta invariata [5]. Perciò nel caso di biomassa lignocellulosica, questo rappresenta lo step limitante, poiché l'interazione tra cellulosa, emicellulosa e lignina crea una struttura resistente e recalcitrante [26]. In questa fase circa il 50% delle macromolecole viene idrolizzata [5].

Acidogenesi

In questa fase i prodotti della precedente fase di idrolisi vengono convertiti in acidi grassi volatili (VFA) a catena corta (come acido butirrico, propionico, acetico, formico), alcoli, chetoni, CO₂ e H₂ da parte dei batteri acidogeni, che rappresentano la più vasta popolazione presente nelle vasche di digestione anaerobica [5].

Acetogenesi

Gli acidi grassi volatili vengono convertiti in acido acetico, acido formico (in minor quantità), anidride carbonica e idrogeno molecolare.

Metanogenesi

Durante la metanogenesi si ha la produzione di metano a partire dai prodotti della fase precedente, mediante due diversi tipi di reazione:

- via metanigena: si ha la riduzione della CO_2 in presenza di H_2 , con produzione di CH_4 e H_2O operata dai batteri idrogenotrofi;
- via acetoclastica: meccanismo prevalente rispetto al precedente, porta alla produzione di CH_4 e CO_2 a partire dall'acido acetico (e in minor misura da acido formico).

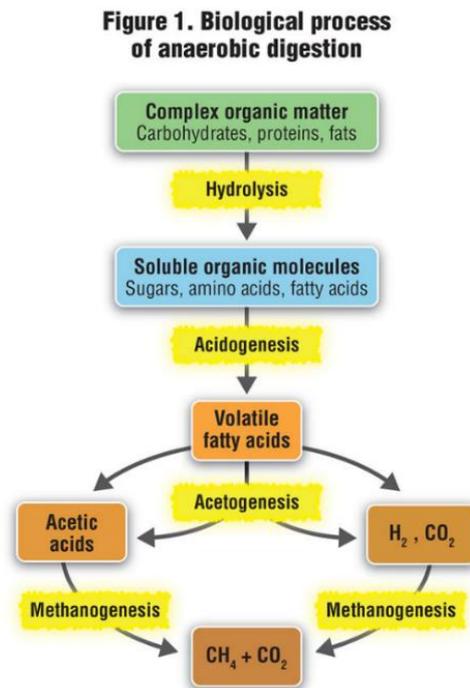


Figura 5: meccanismi biochimici coinvolti nella produzione di biogas durante il processo di digestione anaerobica, tratta da [27].

1.3.2 Parametri di processo

L'efficienza del processo e la resa di biogas dipendono dai parametri chimici e fisici con cui viene condotto il processo. Sono di seguito riportati i principali:

- Temperatura: rappresenta un parametro fondamentale perché, se non ottimale, può andare ad alterare l'attività enzimatica, inibendola. La digestione anaerobica può essere condotta in condizioni di psicofilia, con temperature comprese tra 10 e 30°C, di mesofilia (30-40°C) o termofilia, cioè a temperature più elevate, comprese tra 50 e 60°C. Le condizioni di mesofilia sono le più comunemente adottate, per via della minore spesa energetica per mantenere temperature non troppo elevate, nonostante ciò porti a cinetiche più lente rispetto alle condizioni di termofilia, in cui le più elevate temperature accelerano le reazioni enzimatiche, con una maggiore produzione di biogas a fronte di una maggiore spesa energetica. Le condizioni psicrofile, invece, sono le meno adottate, perché portano a una minore resa nonostante i più elevati tempi di permanenza [5];
- pH: il pH ottimale è compreso 6.6 e 7.6 e variazioni da questi valori possono danneggiare i batteri, soprattutto i metanigeni. È opportuno monitorarne il valore durante il processo, poiché la

produzione degli acidi grassi volatili e di CO₂ ne causa un abbassamento, aggiungendo qualora necessarie sostanze alcaline per innalzarlo, come bicarbonato di sodio o idrossido di sodio [5];

- Rapporto C/N: si tratta di due elementi necessari per lo sviluppo dei batteri anaerobi. Il carbonio è usato come fonte di energia, mentre l'azoto è necessario per la sintesi di proteine e delle strutture cellulari. Il valore ottimale è di 25-35; un valore maggiore indica che le risorse di azoto non sono sufficienti a sostenere lo sviluppo microbico, mentre per valori più bassi si ha un accumulo dell'azoto in eccesso sotto forma di ione ammonio (NH⁺) che causa inibizione delle attività metaboliche [28].
- Carico organico: misura la quantità di materia organica introdotta nel digestore. All'aumentare della materia organica introdotta, aumenta anche la produzione di biogas, in quanto è presente una maggior quantità di sostanze da convertire. Tuttavia, valori troppo elevati hanno un effetto inibente del processo, perché causano un'eccessiva produzione di VAF, che abbassano eccessivamente il pH del sistema. Il valore ottimale dipende dal processo specifico [28].
- Tempo di ritenzione idraulico (HRT): è definito come il tempo trascorso dal substrato all'interno del digestore. Tempi bassi causano una scarsa decomposizione della materia organica e quindi ridotta produzione di biogas; inoltre portano a un accumulo di VAF, perché i batteri metanigeni, la cui cinetica è più lenta, non hanno tempo sufficiente per degradarli, causando una diminuzione del pH. Il valore ottimale, che dipende dal substrato e dalla temperatura, varia dai 15 ai 40 giorni [5], [28].
- Composizione del substrato: la resa di biogas dipende dalla composizione e dalla facilità alla degradazione dei composti che costituiscono il substrato [28]. Tra questi, i lipidi sono la componente più facile da degradare e pertanto presentano il maggior potenziale di produzione di biometano. Tuttavia, una concentrazione di lipidi troppo elevata può avere effetti inibitori delle attività metaboliche dei microrganismi a causa dell'abbassamento del pH e dell'allontanamento dal valore ottimale che ne consegue. Anche le proteine presentano un alto potenziale di produzione di biometano per via della loro facilità alla degradazione, seppur inferiore ai lipidi. Tuttavia, un'eccessiva decomposizione causa la formazione di ammoniaca che inibisce l'attività dei batteri metanigeni. I carboidrati, che si distinguono in solubili e insolubili, sono i più resistenti alla digestione rispetto alle altre componenti. I solubili, come fruttosio, glucosio, amido, sono degradati più facilmente e quindi favoriscono la produzione di biogas. I carboidrati insolubili, quali cellulosa, emicellulosa e lignina, invece, sono le componenti più recalcitranti per via della loro rigidità strutturale. La lignina è la componente più resistente all'attacco microbico e all'idrolisi enzimatica e perciò sono necessari opportuni pretrattamenti per la sua solubilizzazione e per favorirne la conversione, al fine di ridurre la quantità che resta non digerita [5].

1.3.3 Problemi del digestato

La digestione anaerobica permette di ridurre il contenuto organico del substrato, convertendolo in biogas. Tuttavia, circa il 50% della materia organica non viene digerita e resta non convertita nel digestato [8]. Si tratta di un sottoprodotto solido, ad alto contenuto di umidità, contenente sostanze inorganiche e organiche, la cui composizione dipende dalle caratteristiche del substrato e del processo condotto [29]. In generale il digestato ha un contenuto totale di solidi (TS) e di carbonio inferiore

rispetto al substrato di partenza: è tanto più basso quanto più alta è la degradabilità del substrato. Le componenti più facilmente degradabili (come lipidi, proteine e zuccheri semplici), vengono più facilmente convertite in biogas, lasciando nel digestato i composti più recalcitranti, come la lignina. Oltre che dal contenuto organico, il digestato è caratterizzato dalla presenza di macronutrienti (N, P, K) e micronutrienti (come Fe, Al, Ca, etc). Di conseguenza, il suo uso più comune è come fertilizzante nei terreni agricoli, al fine di recuperare i nutrienti contenuti e chiudere il ciclo.

Ogni anno in Europa si producono circa 180 milioni di tonnellate di digestato, grazie alla grande produzione di biogas da digestione anaerobica [8]. Tuttavia, nelle nazioni europee, specifiche norme impongono che solo quantità limitate possono essere distribuite nei terreni. Ciò porta a costi significativi per il trasporto e lo stoccaggio di così elevate quantità di digestato e in alcuni casi, per lunghe distanze, il costo del trasporto può superare il valore economico del fertilizzante [30]. Infatti, per via dei grossi volumi prodotti, non tutto il digestato può essere applicato al terreno, perché il carico nutritivo eccederebbe la capacità di assorbimento da parte dei suoli agricoli. Inoltre, può contenere metalli pesanti e inquinanti organici non biodegradabili (inizialmente presenti nel substrato), che si accumulerebbero nel suolo, andando a contaminare anche le falde acquifere, causando danni all'ambiente, alle piante e agli organismi viventi in generale [30]. Inoltre, il suo uso nei terreni, causa l'emissione di NO e N₂O, gas a effetto serra, dovuta all'ossidazione dei composti azotati presenti nel digestato operata dai batteri nitrificanti [7]. Alla gestione del digestato sono correlati anche rischi sanitari, dovuti alla presenza di agenti potenzialmente patogeni, come virus, batteri e parassiti, che possono causare infezioni agli animali e agli esseri umani. Ne consegue che prima del suo utilizzo nei terreni in qualità di fertilizzante, è necessaria una fase di sterilizzazione, che avviene utilizzando vapore a 130°C per 20 minuti oppure a 70°C per 1 ora, a seconda del livello di contaminazione del digestato [30]. Queste operazioni aggiuntive, dunque, contribuiscono ad accrescere la spesa economica ed energetica correlata alla gestione del digestato.

1.4 HTL da digestato

Una possibile soluzione alternativa per valorizzare il digestato, andando a limitare i problemi correlati alla sua gestione, consiste nel sottoporlo al processo di liquefazione idrotermale (HTL), che consente di convertire substrati umidi e recalcitranti in bio-olio, un liquido ad alta densità energetica simile al petrolio, da cui si può ottenere, tramite processi di raffinaria, un biocombustibile simile al diesel ottenuto dalle fonti fossili. Gli altri prodotti di reazione sono il solido (biochar), il gas e l'acqua post-HTL. Il biochar è il residuo solido insolubile, che contiene sostanze organiche, macronutrienti e micronutrienti che rendono conveniente la sua applicazione come fertilizzante. Il biogas, invece, è composto principalmente da CO₂ e in minor parte da idrocarburi e CO, per cui può essere un potenziale gas combustibile. Anche la fase acquosa contiene carbonio organico disciolto e nutrienti, per cui può essere recuperata e utilizzata in agricoltura, previa diluizione. Le reazioni di HTL sfruttano le proprietà dell'acqua in condizioni subcritiche: vengono condotte generalmente a temperature comprese tra 200 e 370 °C e pressioni tra 5 e 20 e MPa, maggiori della pressione di vapore, in modo che l'acqua resti allo stato liquido. Uno dei vantaggi dell'HTL, dunque, è che le elevate temperature e pressioni operative garantiscono la completa sterilizzazione del digestato, per cui i prodotti ottenuti saranno privi di agenti patogeni. Inoltre, l'HTL, a differenza degli alti processi termochimici, permette l'utilizzo di un substrato

umido, come il digestato, evitando i costi dovuti alla fase di essiccamento necessaria negli altri processi, che necessitano un basso grado di umidità.

Tuttavia, si tratta di un processo ancora in fase di studio, applicato soprattutto in scala di laboratorio o in impianti pilota, per via della severità delle condizioni operative. Il raggiungimento e il mantenimento di alte pressioni e temperature, infatti, richiede una notevole spesa energetica, riducendo l'efficienza del processo e portando a un aumento dei costi. Temperature particolarmente elevate sono necessarie nel caso in cui si utilizza il digestato, poiché si tratta di un substrato di bassa qualità, in quanto le componenti più facili da degradare (come i lipidi) vengono convertite in biogas durante la fase di digestione anaerobica. Il carbonio, l'idrogeno e l'azoto, infatti, vengono utilizzati dai microrganismi anaerobici per la loro crescita, lasciando il digestato con una più alta concentrazione di ceneri, che non partecipando alle reazioni non contribuiscono alla resa di bio-olio, e delle componenti più recalcitranti, come la lignina e la cellulosa [8]. Quindi in generale, le rese ottenute dal digestato sono inferiori rispetto ai substrati tradizionali dell'HTL; ne consegue che temperature e pressioni particolarmente elevate sono necessarie per ottenere rese di bio-olio sufficientemente elevate, tali da giustificare l'applicazione di tale processo. Spesso il bio-olio ottenuto non può essere usato tal quale, ma necessita di un processo di raffinazione al fine di ottenere un combustibile simile al diesel, portando a un ulteriore aumento dei costi. Un altro svantaggio dell'HTL è che la corrosività dell'acqua quando è in condizioni subcritiche è particolarmente pronunciata, portando alla necessità di adottare materiali maggiormente resistenti, causando un aumento della spesa di investimento.

Nonostante gli svantaggi, l'accoppiamento dei due processi è una soluzione promettente che permette di ovviare il problema della gestione del digestato, andando al tempo stesso a massimizzare il recupero energetico e dei nutrienti a partire da rifiuti e residui, valorizzandoli tramite la conversione in prodotti utili. Tra questi il principale è il bio-olio, dal quale è possibile ottenere il green diesel, che presenta un potere calorifico simile al diesel tradizionale, contribuendo alla riduzione dell'utilizzo delle fonti fossili e riducendo così l'impatto ambientale che ne deriva. I sottoprodotti, quali l'acqua e il solido, hanno ancora un certo contenuto di sostanze organiche e di minerali, per cui una loro possibile applicazione, da valutare in futuri studi, è il loro ricircolo nel processo di digestione anaerobica come fonte di nutrienti per i microrganismi, andando ad ottimizzare l'accoppiamento dei due processi.

1.4.1 Ruolo dell'acqua

Nelle reazioni di liquefazione idrotermale, l'acqua funge sia da solvente che da catalizzatore, per via della sua capacità di cambiare caratteristiche a seconda delle condizioni in cui si trova. In particolare, si sfruttano le sue proprietà quando è al di sotto del punto critico (374 °C e 22.1 MPa), nella regione subcritica compresa tra 100 e 374°C. In questa regione, nonostante le elevate temperature, la pressione superiore rispetto al valore critico fa sì che l'acqua resti allo stato liquido, agendo così da medium di reazione, nonché da solvente e catalizzatore. In Tabella 2 sono riassunte le proprietà chimiche e fisiche dell'acqua nella regione subcritica e supercritica.

	Condizioni normali	Condizioni subcritiche	Condizioni supercritiche
Temperatura (°C)	0–100	100–374	>374
Pressione di vapore (MPa)	0.003 (24 °C)	22.1 (374 °C)	>22.1
Fase	Liquido	Liquido	No differenziazione di fase
Densità (ρ) [g cm^{-3}]	0.997 (25 °C)	0.692 (330 °C, 30 MPa)	0.252 (410 °C, 30 MPa)
Viscosità (μ) [Pa s]	Liquido: 884 gas: 9.9 (25 °C)	Liquido: 50.4 gas: 30.7 (371 °C)	Bassa
Capacità termica (C_p) [$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$]	Liquido: 4.2 gas: 2 (25 °C)	Liquido: 69 gas: 145 (371 °C)	1300 (400 °C, 25 MPa)
Costante dielettrica (ϵ)	78.5 (25 °C, 0.1 MPa)	18.2 (330 °C, 30 MPa)	5.9 (400 °C, 25 MPa)
Costante di ionizzazione (K_w) [$\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$]	10^{-14} (25 °C)	10^{-11} (300 °C)	10^{-20} (400 °C)

Tabella 2: proprietà chimiche e fisiche dell'acqua in condizioni normali, subcritiche e supercritiche, tratta da [31].

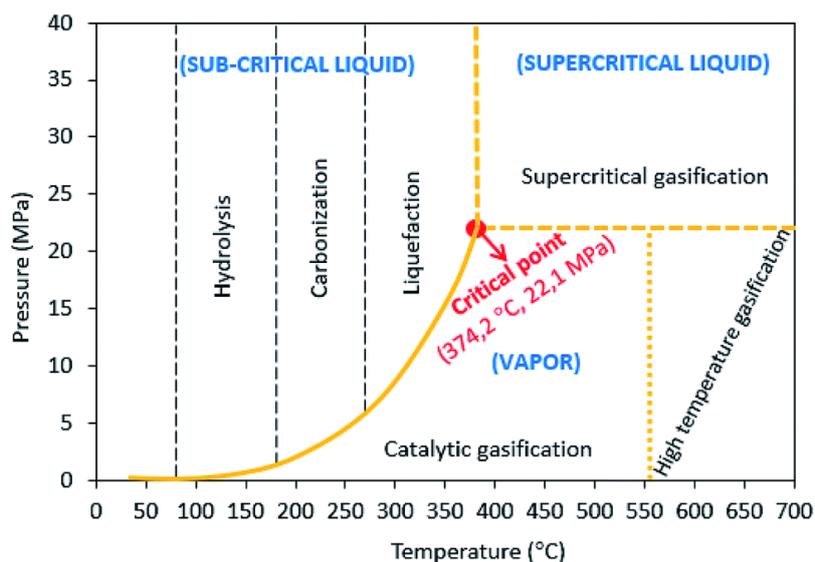


Figura 6: proprietà dell'acqua e usi dei processi idrotermici, tratta da [24].

Le temperature elevate causano l'indebolimento dei legami idrogeno tra le molecole di acqua, con la conseguente diminuzione della sua polarità. Ciò causa la diminuzione anche della costante dielettrica che diventa pari a 18.2 in condizioni subcritiche (330 °C e 30 MPa), come mostrato nella tabella [2]. Assume quindi valori simili alle costanti dielettriche di solventi organici [24]. Questo cambiamento di polarità e delle proprietà dielettriche, fa sì che l'acqua mostri un comportamento simile a un solvente non polare, favorendo l'estrazione e la solubilizzazione dei composti organici contenuti nel substrato, seguita da una serie complessa di reazioni che portano alla formazione dei prodotti desiderati, tramite ad esempio idrolisi, condensazione, isomerizzazione e deidratazione [7]. Queste reazioni sono favorite dall'acqua stessa, che funge da catalizzatore per via del significativo aumento della costante ionica ($K_w=[\text{H}^+][\text{OH}^-]$) in condizioni subcritiche, che assume un valore maggiore di tre ordini di grandezza rispetto alle condizioni normali. Ne consegue un aumento della concentrazione di ioni $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ in

soluzione, andando a favorire, ad esempio, le reazioni ioniche in cui le molecole di acqua fungono da reagenti, come le reazioni di idrolisi, o tutte le reazioni catalizzate da acidi o basi [31], tipiche delle reazioni di HTL.

1.4.2 Reazioni principali

L'esatto meccanismo di reazione che caratterizza il processo di liquefazione idrotermale non è ben noto, per via della complessità della composizione del substrato e delle reazioni che si verificano, che portano alla formazione di un insieme complesso di intermedi e di prodotti finali. Il meccanismo generale comprende tre fasi: decomposizione, depolimerizzazione e ripolimerizzazione. Le macromolecole che costituiscono la biomassa vengono idrolizzate e scomposte in molecole più piccole, che a loro volta subiscono una serie di reazioni di decomposizione con la formazione di nuovi composti. Questi, presentano un'alta reattività, per cui possono ripolimerizzare formando i composti tipici del bio-olio e del biochar[14]. L'intero processo porta alla rimozione di atomi di ossigeno dalle molecole sotto forma di CO_2 e H_2O , e di azoto, con la formazione di NH_3 .

Depolimerizzazione

Le elevate temperature e pressioni rendono possibile la depolimerizzazione, principalmente tramite idrolisi, delle lunghe catene polimeriche delle macromolecole presenti nella biomassa, rompendole in catene idrocarburiche più corte, imitando il processo geologico naturale di formazione delle fonti fossili, ma in tempi brevi [14].

Decomposizione dei monomeri

Uno dei principali scopi dell'HTL è la rimozione dell'ossigeno dalla biomassa. Le due reazioni principali che contribuiscono alla sua rimozione avvengono in questa fase: disidratazione e decarbossilazione. La disidratazione consente la rimozione di ossigeno sotto forma di H_2O , che forma sostanze come il carbone. La decarbossilazione, invece, allontana l'ossigeno sotto forma di CO_2 , con formazione di catene più corte e conseguente aumento del rapporto H/C. Altre reazioni tipiche sono deaminazione (degli amminoacidi con rilascio di ammoniaca), idrolisi, isomerizzazione, riarrangiamento e ricombinazione. La maggior parte dei composti derivanti dalle reazioni di degradazione, come molecole organiche polari, glicolaldeidi, fenoli e acidi organici, sono solubili in acqua [14].

Ricombinazione e ripolimerizzazione dei composti reattivi

In questa fase, i composti derivanti dalla fase precedente subiscono reazioni di ricombinazione, a causa dell'elevata quantità di radicali o della scarsità di idrogeno accessibile nella matrice organica, che reagisca con i radicali formando delle molecole stabili. In queste condizioni di insufficienza di idrogeno, i frammenti instabili si ricombinano tramite ciclizzazione, condensazione o ripolimerizzazione, formando molecole che si distribuiscono nelle fasi olio, acqua, gas e solido [14].

1.4.3 Meccanismi di reazione dei principali composti

Cellulosa

L'acqua ad alte temperature e pressioni è in grado di rompere i legami glicosidici e i legami idrogeno intermolecolari che tengono insieme la struttura della cellulosa, portando alla formazione di monomeri di glucosio, la cui decomposizione è accelerata dalla successiva isomerizzazione in fruttosio, più reattivo. Attraverso reazioni, come idrolisi, isomerizzazione, disidratazione, riarrangiamento e ricombinazione, i monosaccaridi che si sono formati, sono trasformati in composti come aldeidi, derivati dei furani e acidi organici. Alcuni dei principali composti derivanti dalle reazioni di HTL della cellulosa sono glucosio, fruttosio, eritrosio, levoglucosano, gliceraldeide di-idrossiacetone, oligosaccaridi e prodotti aromatici come idrossimetilfurfurale e dimetil-furano. All'aumentare del tempo di reazione, questi prodotti subiscono reazioni di condensazione, producendo sostanze come pirivaldeide, glicolaldeide, gliceraldeide, idrocarburi aromatici policiclici e resine fenoliche. Alcuni di questi composti sono instabili, per cui partecipano a reazioni di condensazione i cui prodotti sono composti insolubili in acqua, che vanno nella fase bio-olio, mentre i più pesanti costituiscono il biochar [32], [33]. All'aumentare della temperatura, aumenta la velocità delle reazioni di idrolisi e di conseguenza anche la distribuzione dei prodotti di reazione [32]. A temperature più basse (180 °C), si ha maggiore produzione di oligosaccaridi a più alto grado di polimerizzazione, mentre a temperature più elevate è favorita la produzione di glucosio e dei prodotti delle reazioni secondarie di decomposizione [33].

Emicellulosa

La prima reazione è l'idrolisi, che inizia a circa 180 °C, per via della struttura amorfa dell'emicellulosa che la rende più facile da idrolizzare rispetto alla cellulosa. Le molecole di acqua, dunque, rompono i legami glicosidici, con conseguente formazione di polisaccaridi a catena più corta, oligosaccaridi e monosaccaridi. Questi subiscono altre reazioni secondarie di trasformazione, formando alcoli, fenoli, acidi organici. Ad esempio, lo xilosio, uno dei monosaccaridi che formano l'emicellulosa, si converte principalmente in furfurale, acido lattico, acido formico e gliceraldeide. I prodotti così formati possono dare a loro volta reazioni di disidratazione, ossidazione e isomerizzazione, generando composti aromatici [32], [33].

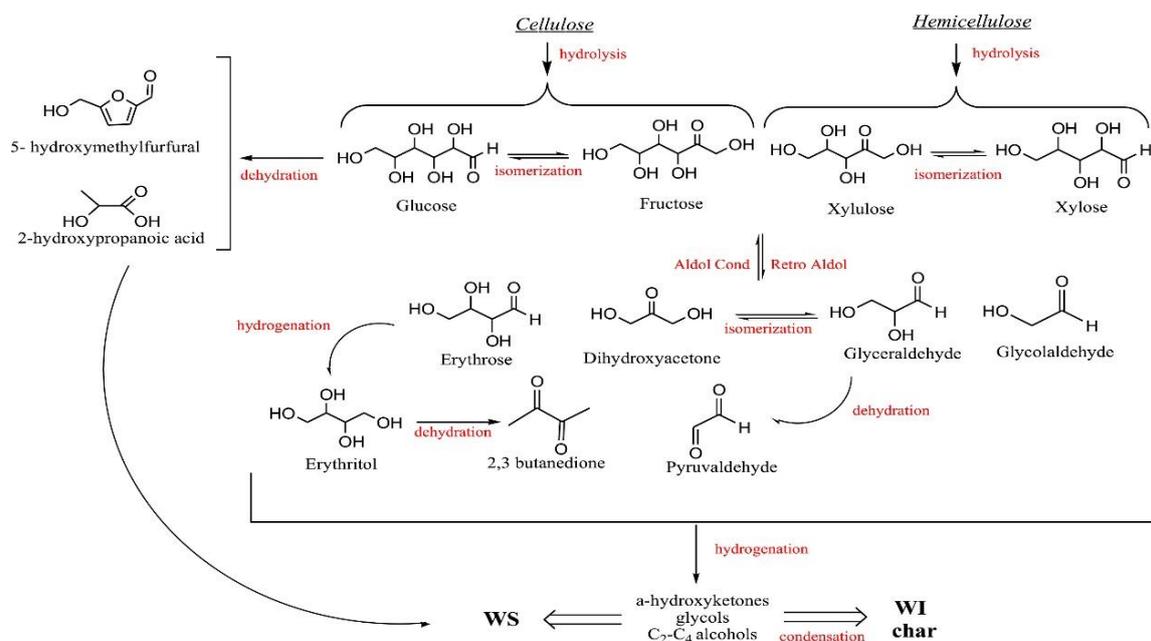


Figura 7: schema generale delle reazioni di HTL della cellulosa ed emicellulosa (WI=composti non solubili in acqua; WS=composti solubili in acqua), tratta da [32].

Lignina

In condizioni di liquefazione idrotermale, la lignina si decompone formando vari composti fenolici, attraverso una serie di reazioni, come idrolisi, rottura dei legami C-C e C-O-C, alchilazione, demetossilazione e condensazione. A temperature più basse è favorita la formazione di dimeri e monomeri fenolici tramite la rottura dei legami C-C e C-O-C delle catene laterali della lignina (mentre quelli interni agli anelli aromatici sono più difficili da rompere). All'aumentare della temperatura, sono favorite le reazioni di demetossilazione e alchilazione dei composti fenolici, formando fenoli alchilici. I composti formati, a loro volta, possono subire successive reazioni di polimerizzazione e condensazione, con la formazione del residuo solido [34]. È stato osservato, infatti, che all'aumentare della concentrazione di lignina è correlato a un aumento delle rese di biochar [35].

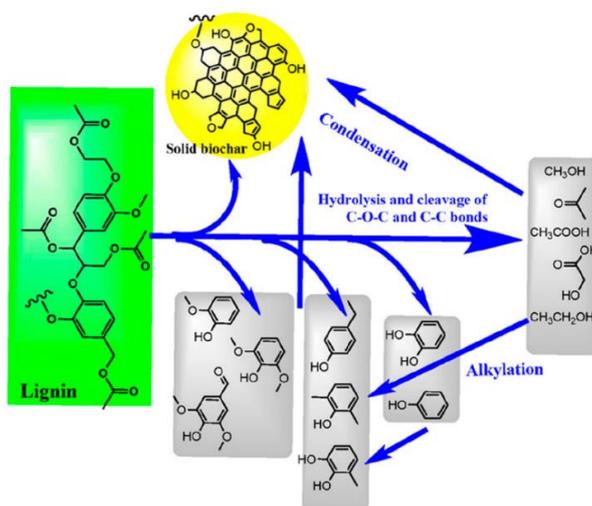


Figura 8: schema generale del meccanismo di reazione della lignina in condizioni di liquefazione idrotermale, tratta da [34].

Proteine

La prima reazione che coinvolge le proteine è l'idrolisi dei legami peptidici, con la formazione di peptidi più corti e amminoacidi liberi. Questi ultimi subiscono reazioni di deaminazione, che causano la rimozione dell'atomo di azoto sotto forma di ammoniaca, convertendo gli amminoacidi in acidi organici. Il gruppo carbossilico, invece, può subire decarbossilazione, con la formazione di acido carbonico e ammine e rilascio di CO₂. Le reazioni di decarbossilazione e deaminazione contribuiscono al miglioramento della qualità del bio-olio prodotto, attraverso la rimozione di atomi di ossigeno e di azoto, di cui si vuole minimizzare la quantità nel biocombustibile, trasferendoli in composti solubili in acqua. Tuttavia, una certa quantità di composti amminici viene comunque convertita in molecole insolubili in acqua e che quindi vanno a formare la fase olio. I principali intermedi di reazione di degradazione degli amminoacidi sono indoli, fenoli e i loro derivati. Gli intermedi di reazione, a loro volta, danno reazioni di condensazione, con produzione di altri composti organici, come ammine, aldeidi e altri composti contenenti azoto. Gli amminoacidi prodotti dall'idrolisi delle proteine, inoltre, possono reagire con gli zuccheri derivanti dall'idrolisi dei carboidrati, portando alla formazione di composti eterociclici contenenti atomi di N e di O, come pirrolo, piridina, pirazina, indolo e i loro derivati, presenti nel bio-olio [36].

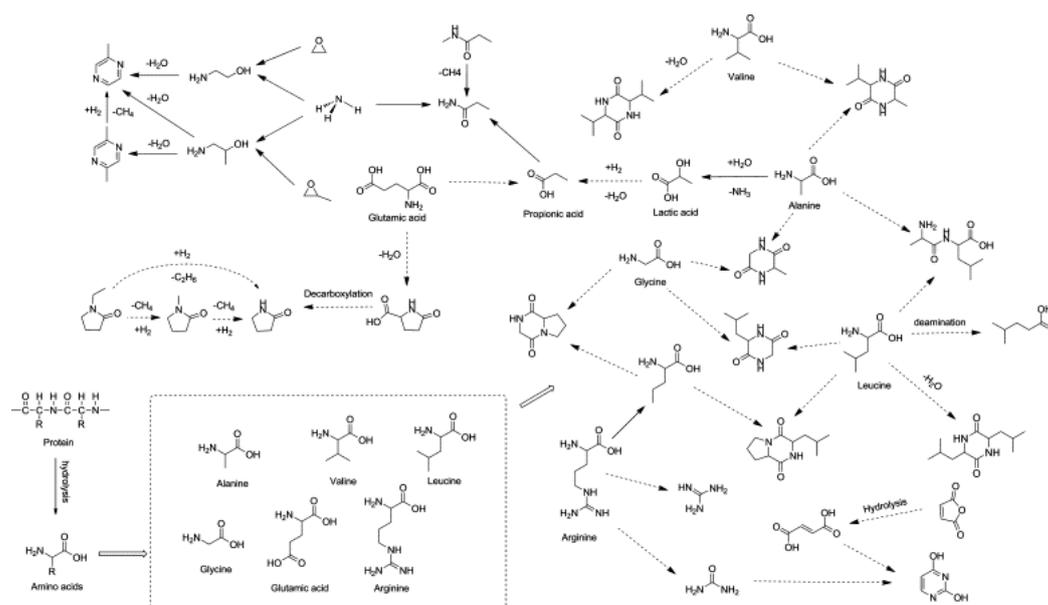


Figura 9: schema dei meccanismi di reazione delle proteine in condizioni di liquefazione idrotermale, tratta da [36].

Lipidi

I lipidi subiscono reazioni di idrolisi che portano al rilascio di glicerolo e acidi grassi a catena lunga. Il glicerolo viene convertito in prodotti solubili in acqua, quali aldeidi e alcoli, nonché prodotti gassosi, come CO₂ e CO. Gli acidi grassi, invece, sono convertiti tramite reazioni di decarbossilazione e decarbonilazione in idrocarburi a catena lunga, con buone proprietà combustibili. Questi possono reagire con gli alcoli che derivano dalla riduzione degli amminoacidi, formando esteri, come metilestere e acido esadecanoico. Il gruppo carbossilico che deriva dagli acidi grassi, invece, può

reagire con l'ammoniaca derivante dalla deaminazione degli aminoacidi (prodotti dall'idrolisi delle proteine), portando alla formazione di ammidi, che costituiscono la fase olio, causandone un aumento del contenuto di azoto [36].

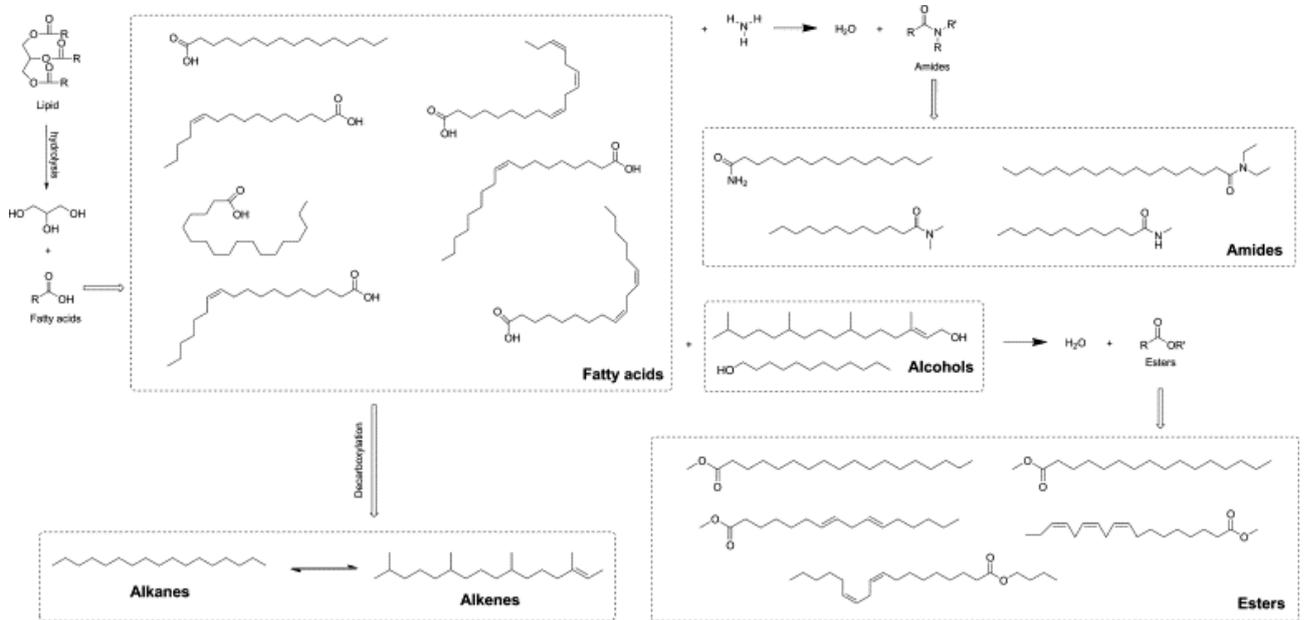


Figura 10: Schema dei meccanismi di reazione dei lipidi, tratta da [36].

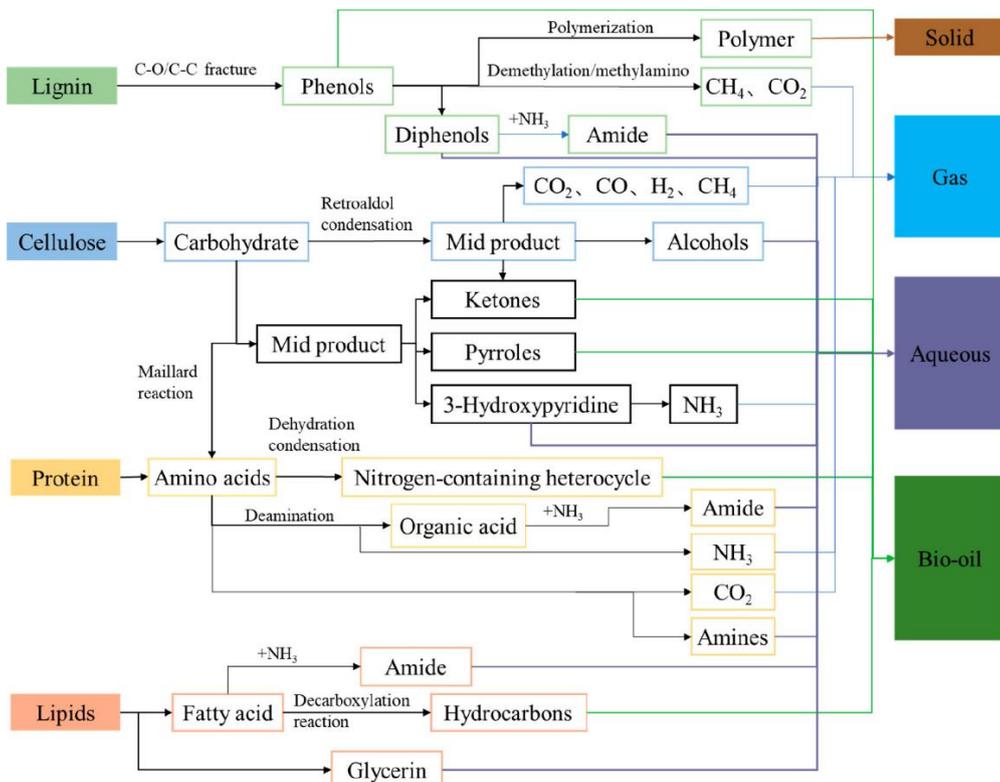


Figura 11: meccanismi di reazioni di HTL di principali composti, tratta da [32].

1.4.4 Parametri di processo

Temperatura

La temperatura è un parametro fondamentale nei processi di liquefazione idrotermale, che va a influenzare significativamente le rese dei prodotti. All'aumentare della temperatura, aumenta la velocità delle reazioni di frammentazione e degradazione della biomassa, con la formazione di composti più piccoli che possono riarrangiarsi tramite ciclizzazione, condensazione e polimerizzazione, portando a un aumento della resa di bio-olio. Tuttavia, per temperature troppo elevate, prevalgono le reazioni di decomposizione degli intermedi di reazione, con la formazione di prodotti gassosi, o di composti instabili che tendono a condensare e ripolimerizzare, portando alla formazione di char, con conseguente diminuzione della resa di bio-olio [35]. Le temperature ottimali che consentono di ottimizzare la resa variano a seconda del processo specifico, poiché dipendono dalla composizione del substrato e dagli altri parametri operativi di processo. Ad esempio, un substrato ricco di composti recalcitranti, come la lignina, necessita di temperature più elevate per favorire la rottura termochimica e la frammentazione della loro struttura. Si ha un'influenza anche sulla composizione del bio-olio, che presenta una minore quantità di ossigeno e di azoto all'aumentare della temperatura, risultando in una maggiore qualità e maggiore potere calorifico dello stesso. Ciò è conseguenza del fatto che le temperature elevate favoriscono le reazioni di disidratazione e decarbossilazione (che determinano l'allontanamento degli atomi di O), e le reazioni di idrodenitrificazione (che rimuovono gli atomi di N) [29].

Tempo di permanenza

Anche il tempo di permanenza ha un'influenza sulle rese dei prodotti: per tempi brevi si hanno reazioni incomplete e minori rese di bio-olio; queste aumentano con il tempo di permanenza, raggiungono un massimo, per poi tornare a diminuire nuovamente per tempi di permanenza troppo elevati. In quest'ultima situazione, infatti, si ha la rottura delle molecole con la formazione di gas, con conseguente diminuzione della resa di bio-olio [35]. Il tempo di permanenza, inoltre, ha lo stesso effetto della temperatura sulla rimozione di atomi di ossigeno e di azoto, influenzando la composizione dell'olio ottenuto.

Pressione

La pressione fa sì che l'acqua resti allo stato liquido, evitando il passaggio di fase e la relativa spesa di calore per la vaporizzazione. La pressione superiore al valore critico, inoltre, favorisce la solubilizzazione della biomassa, la penetrazione del solvente all'interno della struttura delle molecole e le reazioni di idrolisi e decomposizione dei composti, favorendo la produzione di olio e di gas. Tuttavia, in condizioni subcritiche, la pressione non influisce in modo significativo sulle rese dei prodotti, poiché ha una bassa influenza sulle proprietà chimiche e fisiche dell'acqua. In generale, però, si osserva un moderato aumento nelle rese del bio-olio all'aumentare della pressione [37].

Composizione del substrato

Le concentrazioni delle principali molecole biochimiche influiscono sulle rese del bio-olio. In particolare, i lipidi sono le molecole che permettono di ottenere i più alti valori di resa; i prodotti della loro idrolisi

e trasformazione, vanno a formare soprattutto composti che costituiscono la fase olio e contribuiscono al suo potere calorifico. Dopo i lipidi, le proteine sono tra le molecole più facilmente convertibili nei prodotti di interesse, contribuendo positivamente alle rese di bio-olio; al tempo stesso, però, ad esse è correlata la presenza di azoto nella biomassa, portando a formare un olio più ricco di composti azotati, che causano il peggioramento della sua qualità. Infine, i carboidrati portano ai più bassi valori di resa di bio-olio. Tra questi, la molecola più recalcitrante è la lignina, che va inibirne la produzione, portando a un aumento della resa di biochar, per via della sua tendenza a formare prodotti che tendono a condensare, generando composti dall'alto peso molecolare che formano il residuo solido [32]. Nella biomassa, in generale, questo effetto di inibizione è dovuto anche alla ristretta accessibilità della cellulosa da parte delle molecole di solvente, poiché si presenta sotto forma di un complesso lignina-cellulosa che la rende meno accessibile. Tuttavia, questo effetto non riguarda il caso dell'HTL a partire da digestato, poiché in questo caso la lignina e la cellulosa si presentano principalmente sotto forma di composti non legati tra loro, avendo già subito un primo processo di degradazione [29]. In generale, la resa di olio e la sua qualità dipendono da tanti fattori, per cui non è semplice trovare una correlazione diretta con la composizione chimica della biomassa.

Rapporto substrato/biomassa

Nei processi di liquefazione idrotermale, l'acqua ha un ruolo fondamentale, in quanto funge da medium di reazione, da solvente e da catalizzatore. In generale, un basso rapporto substrato/acqua porta a un aumento delle rese di bio-olio, perché è favorita l'estrazione e la dissoluzione delle macromolecole, ma anche la solubilizzazione e la stabilità degli intermedi di reazione. Al contrario, basse quantità di acqua, sfavoriscono la produzione di bio-olio, perché portano alla formazione di una sospensione non omogenea, con limiti al trasporto di calore e di materia e conseguente maggiore difficoltà per le reazioni di idrolisi e di liquefazione. Al tempo stesso, però, elevate quantità di acqua, seppur favorevoli dal punto di vista dell'ottimizzazione delle rese, sono meno economicamente favorevoli, per via dei maggiori volumi di acqua da trattare a valle del processo. Perciò, è opportuno trovare un compromesso tra le due esigenze, trovando il rapporto ottimale che consenta di aumentare l'efficienza totale del processo specifico [35].

Velocità di riscaldamento

Velocità di riscaldamento elevate portano alla formazione di prodotti gassosi, dovuta alle reazioni di decomposizione, mentre velocità più basse favoriscono la produzione di biochar, poiché sono favorite le reazioni di ripolimerizzazione degli intermedi. In generale, sono preferibili velocità di riscaldamento moderate, poiché permettono di ottimizzare le rese di bio-olio e di evitare i problemi relativi al trasferimento di calore all'interno del reattore [24].

1.4.5 Bio-olio: caratteristiche e applicazioni

Il bio-olio derivante dai processi di HTL presenta una grande varietà di composti, che dipendono dal tipo di substrato e dai parametri con cui il processo è stato condotto. Tra questi ci sono composti alifatici lineari o ramificati, composti aromatici e fenolici, acidi carbossilici, esteri, composti eterociclici. Gli esteri, come metil formato, metil acetato o metil butirato, in genere derivano dalle reazioni degli acidi carbossilici e degli alcoli. I composti fenolici, come il guaiacolo, invece derivano ad esempio dalla decomposizione della lignina. Sono presenti anche piccole quantità di composti aromatici come il benzene, xilene o toluene [32]. I composti caratteristici, suddivisi per classi, sono presentati nella figura [12]. L'olio ottenuto, spesso presenta una grande quantità di eteroatomi di O, S e N, che ne peggiorano la qualità, poiché ne abbassano il potere calorifico, ne aumentano la viscosità e l'acidità (e quindi la corrosività), rendendolo incompatibile con i combustibili derivanti dalle fonti fossili [38]. L'ossigeno, la cui quantità è compresa tra 8-20%, è presente in molecole come acidi organici, aldeidi, chetoni, alcoli, fenoli, guaiacolo, furani e altri composti ossigenati. Causa l'abbassamento del potere calorifico, problemi di instabilità (dovuti al fatto che composti ricchi di ossigeno possono dare reazioni di polimerizzazione) e corrosione (soprattutto in presenza di grandi quantità di acidi carbossilici) [39]. L'azoto, compreso tra 0.3-8% oltre a causare l'abbassamento del potere calorifico, l'aumento della viscosità e problemi di stabilità, rappresenta anche un problema ambientale, dal momento che in seguito alle reazioni di combustione causa la formazione di NO_x. Inoltre, porta a un aumento dei costi dei processi di upgrading del bio-olio, per via della maggiore difficoltà di rimozione degli atomi di N dai composti eterociclici, rispetto ai composti azotati alifatici o agli eteroatomi di O. Infatti, la loro rimozione, richiede l'idrogenazione dell'anello contenente l'eteroatomo, in modo da indebolire il legame C-N prima della rottura [39]. Lo zolfo, in quantità comprese tra 0.3 e 1.6%, causa problemi ambientali legati all'emissione degli SO_x e di disattivazione dei siti catalitici [39].

Il bio-oil da HTL presenta caratteristiche simili alle frazioni più pesanti del petrolio, presentando alte viscosità, pH tra 2 e 4, densità comprese tra 0.8 e 1.1 g/ml [32], per cui può essere usato tal quale come combustibile per mezzi pesanti. In alternativa può essere sottoposto ad opportuni processi di raffinazione, con l'obiettivo di rimuovere gli eteroatomi, aumentando il potere calorifico, ridurre la viscosità e l'acidità, ottenendo un combustibile con caratteristiche chimico-fisiche simile al diesel convenzionale, utilizzabile per il trasporto. Il bio-olio può essere anche usato per la produzione di prodotti chimici, come resine fenoliche, epossiche e schiume poliuretaniche [35].

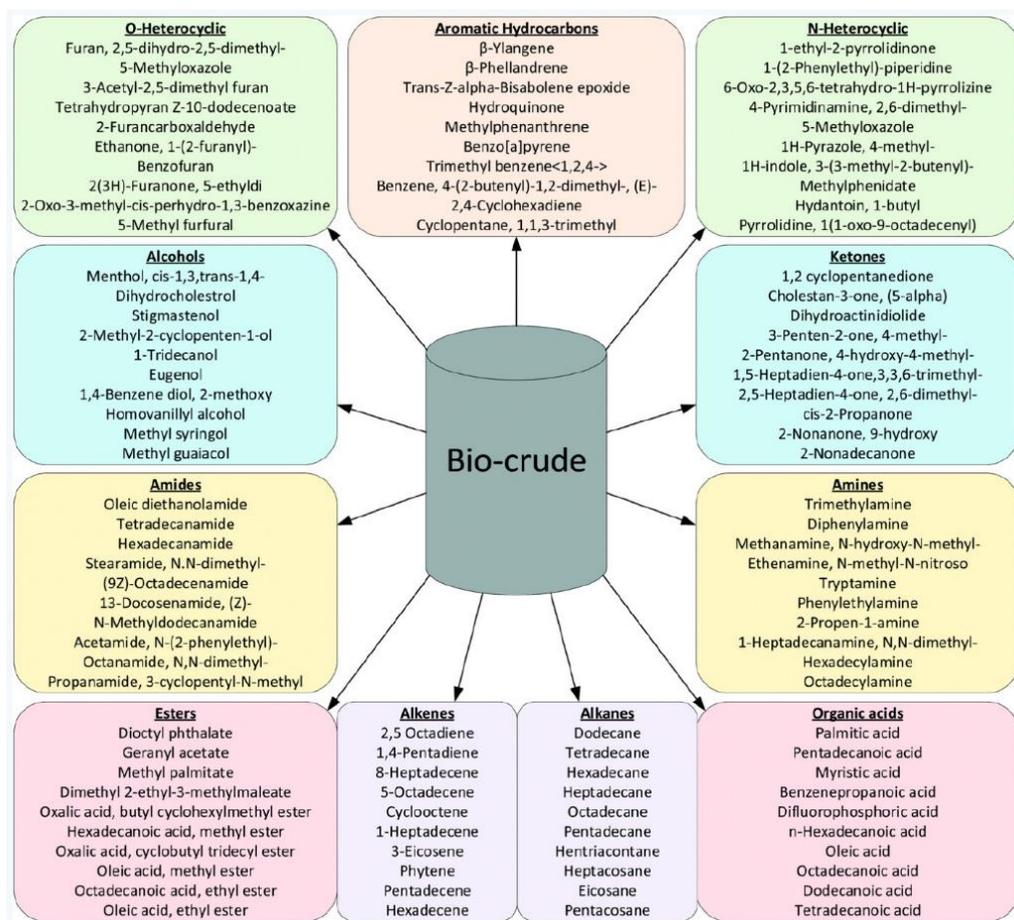


Figura 12: composti tipici del bio-olio da HTL, tratta da [32].

Vardon et al. [38] hanno condotto reazioni di HTL (300 °C, 10-12 Mpa, 30 minuti) a partire da tre substrati diversi: alga *Spirulina*, letame e digestato da digestione anaerobica, analizzando come variano le rese e le composizioni di bio-olio nei tre casi. È stato osservato che l'HTL da digestato porta all'ottenimento di minori rese e peggiore qualità di bio-olio, che presenta una maggiore quantità di eteroatomi di ossigeno e quindi minore potere calorifico. Ciò è dovuto alla maggiore concentrazione nel digestato di carboidrati con minore efficienza di conversione, e in particolare lignina e cellulosa, rispetto ai substrati convenzionali. Dunque, è stato trovato che il processo di HTL da digestato non solo presenta una minore efficienza, ma comporta anche maggiori spese relative al processo di upgrading. Nella Tabella 3 sono riportate le composizioni biochimiche dei tre substrati, mentre nella Tabella 4 le rese di bio-olio e le composizioni elementari.

È stata anche effettuata la stima della distribuzione dei punti di ebollizione dei bio-oli prodotti, tramite distillazione simulata, osservando che ricadono nel range dei gasoli pesanti ottenuti dalla distillazione sottovuoto. In particolare, l'olio ottenuto dal digestato risulta avere il maggior numero di componenti a più alto punto di ebollizione (>540 °C), dimostrando l'esigenza di raffinazione del bio-olio prima del suo uso come combustibile per il trasporto. I risultati ottenuti dalla simulazione distillata sono presentati nella Figura 13.

Forage analysis (%)	Spirulina algae	Swine manure	Anaerobic sludge
Crude protein	64	25	15
Crude lipid	5	22	<1
Total carbohydrates	21	37	54
NDF	2	44	51
ADF	1	14	36
Lignin	<1	3	10
Ash	10	16	31

Tabella 3: composizione biochimica di tre substrati usati per l'HTL, tratta da [38].

Feedstock	Oil yield%	C%	H%	N%	O%	S%	HHV (MJ/kg)
<i>Spirulina algae</i>	32.6	68.9	8.9	6.5	14.9	0.86	33.2
<i>Swine manure</i>	30.2	71.2	9.5	3.7	15.6	0.12	34.7
<i>Anaerobic sludge</i>	9.4	66.6	9.2	4.3	18.9	0.97	32.0

Tabella 4: rese di bio-olio (dry, ash free), composizioni elementari e HHV ottenuti dai processi di HTL a partire dai diversi substrati, tratta da [38].

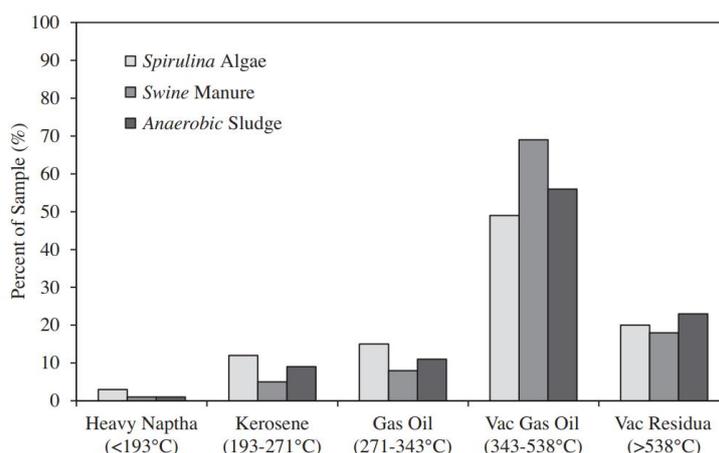


Figura 13: distribuzione dei punti di ebollizione dei bio-olii ottenuti a partire dai diversi substrati, tratta da [38].

Klupfel et al. [8] hanno condotto reazioni di HTL a partire da tre diversi digestati ottenuti a partire da fanghi (*Digested Sewage Sludge*, *Straw Manure Digested*, *Digested Biogenic Waste*) al fine di analizzare come variano le rese e le composizioni di bio-olio al variare della temperatura e del tempo di permanenza. Hanno trovato che condizioni operative più severe permettono di ottenere rese di olio simili alle rese ottenute dagli stessi substrati, ma non sottoposti a digestione anaerobica. Nella Figura 14, sono riportati i valori di resa di bio-oil (daf) ottenute dai tre digestati. Il valore massimo di resa è di circa 25%, ottenuto a partire dal substrato SMD a 325 °C e 20 minuti di reazione.

Dall'analisi elementare, è stato osservato che il contenuto di carbonio nei bio-oli prodotti è compreso tra 63% e 75%, a seconda della composizione specifica del digestato, dimostrando che adottando condizioni operative più severe si ottengono rese di carbonio simili a quelle ottenute a partire dai substrati tradizionali, che raggiungono anche valori fino all'80% [14]. Anche il valore combustibile dei bio-oli prodotti (con HHV compresi tra 28 e 34 MJ/kg) può essere considerato simile a quelli ottenuti

con l'HTL a partire dagli altri substrati, che presentano poteri tra 30-40 MJ/kg [35].

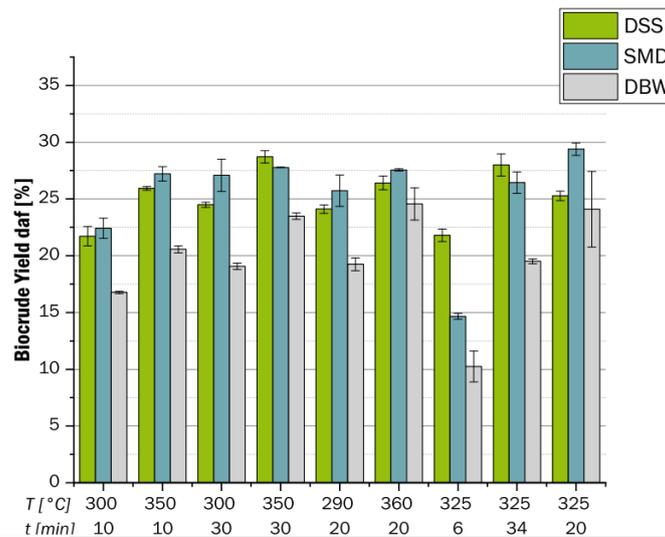


Figura 14: rese daf di bio-olio ottenute a partire da DSS, SMD, DBW al variare della temperatura e del tempo di permanenza, tratta da [8].

Valori simili a partire da digestato, sono stati ottenuti anche da altri studi. Hegdal et al. [40] hanno condotto reazioni di HTL a partire dal digestato ottenuto a partire da fanghi di depurazione. Il processo è stato condotto a temperature comprese tra 280 e 380 °C, per tempi compresi tra 2 e 6 ore, e in presenza di KOH come catalizzatore basico per favorire le reazioni di depolimerizzazione. Le rese daf di bio-olio trovate sono comprese tra 29-58 wt.% Eboibi et al. [41] hanno sottoposto il digestato proveniente da rifiuti zootecnici al processo di liquefazione idrotermale, a 350 °C, 18 MPa, in presenza di un catalizzatore (Na_2CO_3) e per un tempo di 30 minuti, ottenendo rese comprese tra 20-42 wt.%. I valori ottenuti dipendono da diversi fattori, come la composizione del digestato, temperatura, pressione, tempo di permanenza, uso di catalizzatori. Confrontando i valori tipici di resa di bio-olio a partire da digestato con le rese tipiche dell'HTL a partire dagli altri substrati, che sono comprese tra 8-61 wt.% (daf) [14], si può notare come l'HTL da digestato permetta di ottenere valori simili (anche se in genere leggermente inferiori) rispetto ai substrati convenzionali, ma a fronte di condizioni operative più severe, necessarie per rompere le strutture recalcitranti che costituiscono il digestato stesso. Perciò il processo risulta più energeticamente dispendioso.

Processi di upgrading del bio-olio

Tra i processi più usati per la raffinazione del bio-oil, ci sono i processi termochimici, che sfruttano elevate temperature e pressioni al fine favorire reazioni chimiche che portano alla rimozione degli atomi di O, N e S. Di seguito sono riportati i principali processi termochimici:

- **Cracking Catalitico:** processo condotto a temperature comprese tra 500 e 800 °C, durante il quale si verifica la rottura delle molecole di bio-olio, formando composti aromatici e oleofine con meno atomi di carbonio. Si produce così un combustibile simile al diesel. L'uso di zeoliti come catalizzatore, permette di rendere il processo più efficiente, e porta a una riduzione della quantità di ossigeno nel bio-olio [42].

- **Hydrocracking:** avviene ad alte temperature (>400 °C), in presenza di un catalizzatore e usando l'idrogeno come reagente, portando alla rottura delle molecole, formando delle catene idrocarburiche più corte e rimuovendo atomi di ossigeno sotto forma di acqua. Il processo ha conversione piuttosto elevate, ma è particolarmente dispendioso, per via delle alte temperature, l'uso di H₂ e di catalizzatori [42].
- **Trattamenti con idrogeno** (idro-deossigenazione, idrogenazione, idro-denitrificazione, idro-desolforazione): sono tutti quei processi che utilizzano l'H₂ come reagente, per permettere, ad alte temperature e in presenza di un catalizzatore, la rimozione di ossigeno sotto forma di H₂O, di azoto sotto forma di NH₃ e zolfo sotto forma di H₂S. Il primo step di reazione è la rottura dei legami C-N, C-O e C-S con la formazione di benzene e cicloesano. Altre reazioni tipiche sono la idro-decarbossilazione e idro-decarbonilazione, che allontanano gli atomi di O sotto forma di CO₂ e CO, rispettivamente [42].

Questi processi permettono di ottenere un combustibile di più alta qualità, con potere calorifico e caratteristiche simile al diesel convenzionale, rappresentando a tutti gli effetti una soluzione alternativa che permette di andare a ridurre l'uso di combustibili fossili. Tuttavia, è necessario tenere in considerazione le spese energetiche che ne derivano, per via delle alte temperature, per la necessità di usare idrogeno (che richiede energia per la sua produzione) e l'uso di catalizzatori. Questi aspetti portano a una diminuzione dell'efficienza complessiva dell'intero processo.

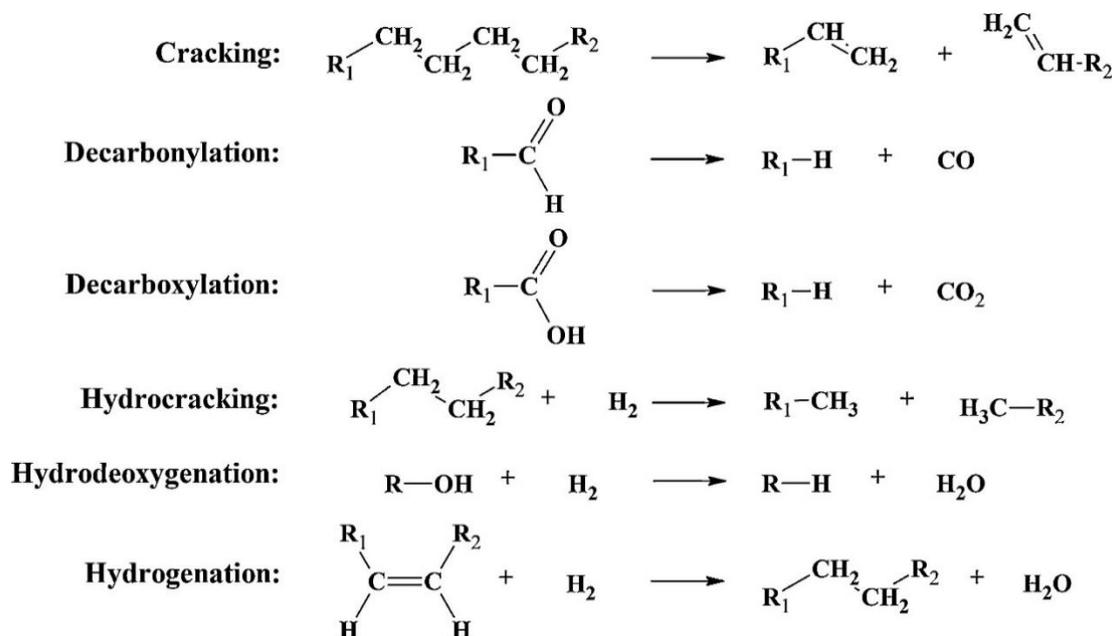


Figura 15: esempi di reazioni associate ai processi termochimici di raffinazione del bio-olio, tratta da [43].

1.4.6 Gas

Il biogas prodotto dalle reazioni di HTL è composto principalmente da CO₂, con una minore quantità di CO, che derivano dalle reazioni di decarbossilazione e decarbonilazione, rispettivamente. Sono presenti in minori quantità composti come H₂, CH₄ e altri idrocarburi leggeri [32]. La formazione di gas è favorita dalle alte temperature e dagli alti tempi di permanenza. A seconda delle quantità ottenute e della composizione del biogas, che dipendono dal processo specifico, si può valutare una possibile separazione dei vari composti dalla CO₂, per poterli utilizzare come gas combustibile per la produzione di elettricità e calore.

Okoro et al. [44] hanno analizzato la composizione del biogas ottenuto a partire dal digestato in condizioni di liquefazione idrotermale (250-350 °C, 0-60 minuti, 0.10-5 MPa). È stato osservato che l'87 vol.% è costituito da CO₂, concludendo che la scarsa quantità di gas combustibili prodotti rende non conveniente, energeticamente ed economicamente, l'applicazione di processi di purificazione per la separazione degli idrocarburi. Il gas prodotto a partire dal digestato, dunque, è di scarso interesse pratico. Nella Tabella 5 è riportata la composizione percentuale del bio-gas ottenuto:

Componente gassoso	Formula molecolare	Percentuale molare media
<i>Idrogeno</i>	H ₂	0.21
<i>Anidride carbonica</i>	CO ₂	87.18
<i>Metano</i>	CH ₄	0.42
<i>Monossido di carbonio</i>	CO	4.03
<i>Etano</i>	C ₂ H ₆	0.03
<i>Etilene</i>	C ₂ H ₄	0.10
<i>Propano</i>	C ₃ H ₈	0.38
<i>Propene</i>	C ₃ H ₆	0.38
<i>n-Butano</i>	C ₄ H ₁₀	0.02
<i>trans-butene-2</i>	C ₄ H ₈	0.30
<i>Butene-1</i>	C ₄ H ₈	6.63
<i>cis-butene-2</i>	C ₄ H ₈	0.35

Tabella 5: composizione del biogas ottenuto dall'HTL del digestato, tratta da [44].

1.4.7 Biochar

Il biochar è il residuo solido che deriva dalle reazioni di HTL, con rese comprese tra 5-60 wt.% [32], che tendono ad assumere valori più alti quando la biomassa di partenza ha una concentrazione elevata di lignina. La sua composizione dipende dalla biomassa di partenza e dal tipo di processo condotto; in generale presenta un'elevata quantità di ceneri, che fanno sì che il suo potere calorifico non sia particolarmente elevato, per cui risulta poco conveniente utilizzarlo come combustibile.

Okoro et al. [44] hanno esaminato il biochar ottenuto a partire dal digestato, confrontando la sua morfologia con quella del digestato, utilizzando un microscopio a scansione elettronica (SEM). Dalle immagini ottenute, riportate nella Figura 16, si è osservato come il biochar presenti una struttura più porosa rispetto al digestato, probabilmente dovuta alla perdita dei composti organici volatili

inizialmente presenti. Ne deriva una sua possibile applicazione come ammendante nei terreni agricoli, per via della sua bassa densità, andando a migliorare la morfologia dei suoli particolarmente compatti, aumentandone la porosità e quindi migliorando il trasferimento di calore e di acqua all'interno del suolo stesso. È stato osservato anche che il biochar presenta un notevole contenuto di minerali e di sostanze utili per lo sviluppo delle piante, rendendo così possibile il suo utilizzo come fertilizzante nei terreni. Il quantitativo di minerali misurato è riportato nella Tabella 6 Tuttavia, è importante prestare attenzione all'eventuale presenza di metalli pesanti o altre sostanze che causano fitotossicità per le piante.

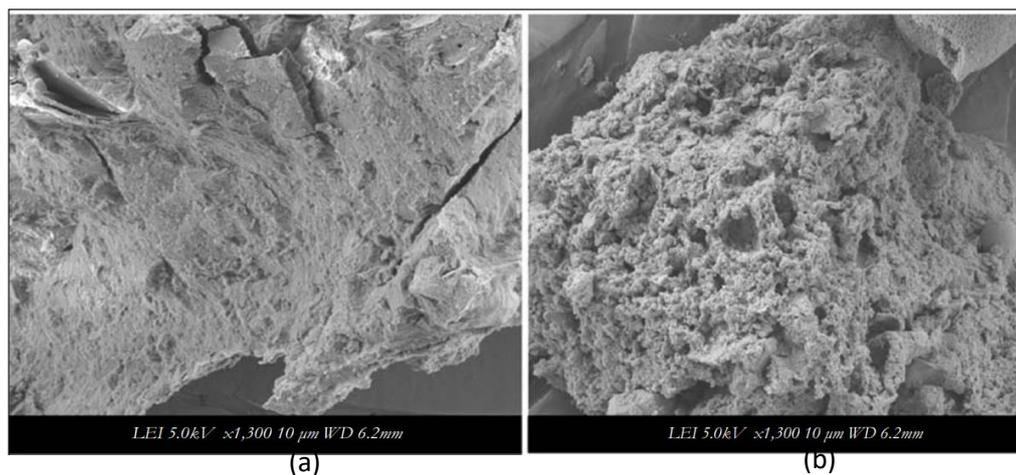


Figura 16: morfologia del digestato (a) e del biochar ottenuto dall'HTL (b), tratta da [44].

Minerale	Quantità (g/kg)	Minerale	Quantità (g/kg)
Azoto	8.85	Nichel	0
Potassio	16.50	Rame	415.00
Fosforo	40.50	Manganese	0.96
Calcio	71.90	Sodio	8.16
Magnesio	11.00	Titanio	3.63
Zolfo	3.35	Alluminio	77.50
Ferro	28.00	Zinco	1.11

Tabella 6: contenuto di minerali nel biochar prodotto, tratta da [44].

Dall'analisi della composizione e delle caratteristiche fisico-chimiche del biochar ottenuto dall'HTL a partire da digestato, si può andare anche a valutare un suo possibile ricircolo nella precedente fase di digestione anaerobica, in quanto fonte di sostanze utili per la crescita e l'attività dei batteri, riducendo al contempo le quantità finali di sottoprodotti dell'HTL da gestire.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Test sperimentali

In questo studio si è sottoposto il digestato, proveniente dalla precedente fase di digestione anaerobica, alle reazioni di liquefazione idrotermale, con l'obiettivo di ottenere i prodotti di reazione: char, bio-olio e gas. Quindi è stata condotta una serie di test sperimentali, con l'obiettivo di indagare come cambiano le rese al variare delle condizioni operative. In particolare, è stata posta attenzione alla resa di bio-olio, essendo il prodotto di maggiore interesse pratico, per via delle sue possibili applicazioni. Sono state cercate quindi le condizioni operative che permettano di ottimizzarne la resa, seppur a fronte di una diminuzione nella produzione delle altre fasi, considerate di minor interesse. I parametri operativi che si è scelto di variare sono: temperatura, tempo di reazione e quantità di substrato secco di partenza.

Sono stati poi esaminati i vari prodotti ottenuti, ad eccezione del gas, per via delle esigue quantità prodotte. È stata eseguita la GC-MS (gascromatografia-spettrometria di massa) sui campioni di acqua e di olio, per conoscere i composti presenti, nonché l'analisi elementare per indagare il contenuto di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno presenti nella fase olio, solido e acqua, con l'obiettivo di studiare come cambiano con le condizioni operative.

2.1.1 Response Surface Methodology

La *Response Surface Methodology* permette di studiare gli effetti singoli e combinati delle variabili controllate sulla risposta di interesse, qualora non sia disponibile un modello teorico, attraverso una serie di prove empiriche. L'RSM è un gruppo di tecniche statistiche che consentono, andando a limitare il numero di prove empiriche, di sviluppare un modello statistico che rappresenti un dato processo e di stimare i valori delle variabili controllate che permettano di andare a ottimizzare la risposta [7]. Vengono dapprima effettuati gli esperimenti in determinati punti, corrispondenti a specifiche condizioni operative, e a partire dai dati ottenuti si va a elaborare un modello statistico di regressione, tramite il quale è possibile predire i risultati in tutti gli altri punti che non sono stati sperimentati [45]. Il design applicato si basa su tre livelli (-1, 0, 1): a ogni variabile controllata sono assegnati tre valori equidistanti, in corrispondenza dei quali sono stati effettuati gli esperimenti. In particolare, si è scelto un intervallo di temperatura compreso tra 300 e 360°C. La scelta di operare a così elevate temperature, è motivata dalla bassa qualità del substrato: essendo il digestato un sottoprodotto di un altro processo, durante il quale le sostanze più facilmente degradabili sono state già consumate, sarà necessaria una maggiore severità termica per ottenere conversioni adeguate e valori di resa accettabili. Nella scelta della temperatura massima, si è scelto di restare al di sotto della temperatura critica dell'acqua, di 374.1°C, prestando attenzione, al contempo, alla pressione massima sopportabile dal reattore utilizzato. Per quanto riguarda le altre due variabili, il tempo di permanenza varia tra 10 e 60 minuti, e il loading è compreso tra il 5% e il 30% (in massa) di digestato secco. I livelli e i corrispondenti valori delle tre variabili sono presentati nella Tabella 7.

PARAMETRI	LIVELLI		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	300	330	360
Tempo (min)	10	35	60
Loading (wt.%)	5	17.5	30

Tabella 7: livelli e corrispondenti valori delle variabili controllate.

Le combinazioni dei livelli in corrispondenza dei quali si è scelto di effettuare gli esperimenti sono rappresentate in Figura 17 tramite un cubo, le cui tre dimensioni corrispondono alle tre variabili operative, secondo quanto riportato nel sistema di riferimento rappresentato. Sul cubo sono segnate le varie combinazioni per cui si è scelto di effettuare le reazioni.

Questa configurazione è stata ottenuta partendo dal design Box-Behnken, che consiste nel mantenere a livello 0 una variabile alla volta, e facendo variare le altre due tra i valori -1 e 1. Successivamente, al fine di migliorare il modello, sono stati aggiunti anche i punti fattoriali del cubo, che sono rappresentati dai vertici del cubo. Infine, è stato scelto di analizzare anche i valori di resa corrispondenti al 5% di loading e condizioni intermedie di tempo di permanenza e temperatura. È stato così effettuato un totale di 26 esperimenti.

La misura di ogni punto è stata eseguita due volte, ad eccezione del punto centrale (livello 0, 0, 0) corrispondente a 330°C, 35 minuti di reazione e 17.5% di digestato secco, che è stato ripetuto 5 volte.

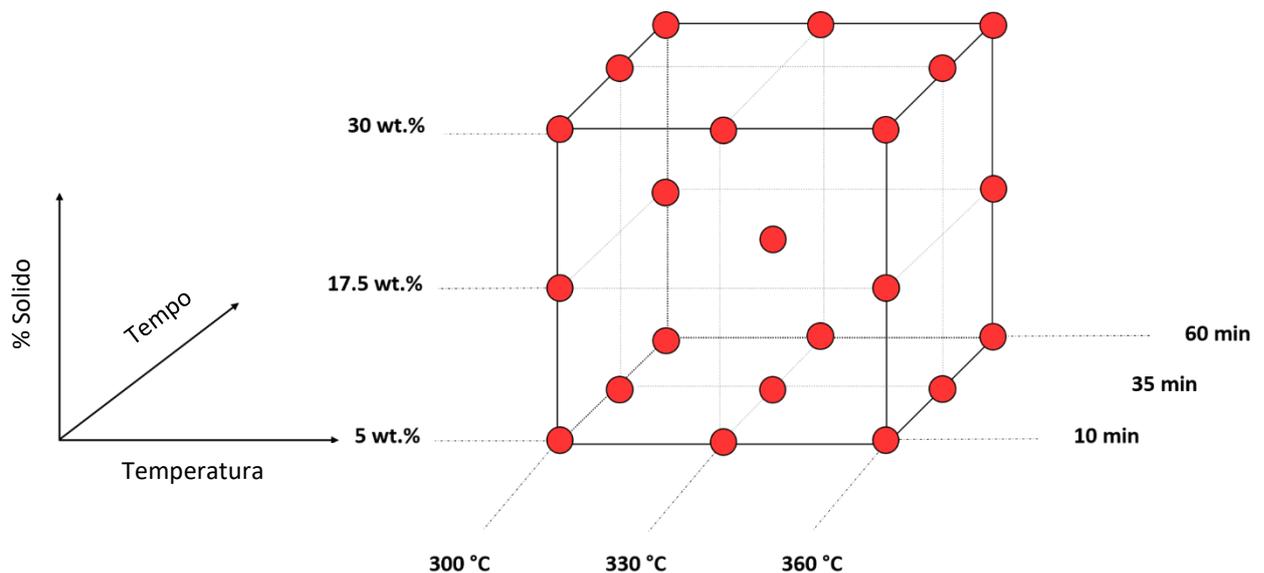


Figura 17: cubo rappresentante i punti dello spazio in corrispondenza dei quali sono stati effettuati gli esperimenti.

2.1.2 Design Expert

Per l'elaborazione della Response Surface Methodology è stato utilizzato il software Design Expert 13, specifico per il design degli esperimenti.

Come input vengono inseriti i punti dello spazio esaminati e i corrispondenti valori di resa ottenuti per i tre diversi prodotti considerati (gas, olio, solido). Il software elabora così un modello di regressione dei dati lineare, quadratico o cubico che metta in relazione la resa con i parametri operativi. Di seguito sono riportati

il modello di regressione lineare (Equazione 2.1) e quadratico (Equazione 2.2).

$$Y = X_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_i \quad \text{Equazione 2.1}$$

$$Y = X_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} X_i X_j \quad \text{Equazione 2.2}$$

Nelle equazioni, Y rappresenta la resa della fase considerata (wt.%), X_0 è l'intercetta del modello, X_i la i-esima variabile operativa (temperatura, tempo di reazione e solid loading) e a_i , a_{ii} e a_{ij} sono i coefficienti della regressione elaborati dal software [7].

Per ciascun prodotto è stato scelto il modello migliore, andando a valutare i parametri associati a ciascuno di essi: il coefficiente di determinazione (R^2), il coefficiente di determinazione corretto (*adjusted R*)², il *p-value* e il *lack of fit p-value*. In particolare, si è scelto il modello con il fattore R^2 più vicino a 1 e l'*adjusted R*² quanto più vicino all' R^2 . Per quanto riguarda il *p-value*, si sceglie un modello che abbia un valore per tale parametro minore di 0.05, in quanto un valore basso è tipico di un modello significativo.

2.2 Caratterizzazione del digestato

Le reazioni di HTL sono state effettuate a partire dal digestato, ottenuto in condizioni di termofilia, comprese tra 55 °C e 60 °C, e a partire da sfalci e dalla FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani), la cui composizione non è nota e dipende da vari fattori, come la provenienza geografica, la stagione, il clima e frequenza di raccolta [46]. Dalle caratteristiche del substrato di partenza e dal tipo di processo anaerobico condotto, dipende la composizione del digestato ottenuto.

Si è proceduto alla caratterizzazione del substrato, individuandone la composizione elementare, il grado di umidità, la quantità di ceneri e la composizione biochimica. Per tenere conto dell'errore sperimentale cui sono affette le misure, ognuna di esse è stata effettuata almeno due volte, andando a considerare la media aritmetica tra i valori ottenuti, calcolandone anche la deviazione standard.

2.2.1 Quantificazione umidità

Il grado di umidità è stato calcolato ponendo in stufa per una notte a 105 °C un crogiolo tarato contenente una quantità nota di digestato umido. Trascorso il tempo necessario all'evaporazione di tutta l'acqua contenuta, è stato pesato nuovamente il crogiolo. La differenza di peso, al netto della

tara, corrisponde alla quantità di umidità. Il grado di umidità viene calcolato tramite l'Equazione 2.3:

$$\% \text{ umidità} = \frac{Massa_{iniziale} - Massa_{finale}}{Massa_{iniziale}} \cdot 100 = \frac{Massa_{acqua}}{Massa_{iniziale}} \cdot 100 \quad \text{Equazione 2.3}$$

2.2.2 Quantificazione ceneri

Vengono definite ceneri tutte le sostanze inorganiche presenti nel substrato di partenza, che non partecipano alle reazioni di HTL.

Sono state quantificate partendo da una quantità nota di digestato secco, posto in un crogiolo ceramico tarato. Si è effettuata una combustione in forno a 550 °C per 6 ore, in modo da permettere la volatilizzazione di tutta la materia organica. Il peso del campione alla fine del processo corrisponde alla quantità di ceneri, in quanto avendo una temperatura di combustione maggiore, queste restano allo stato solido. La percentuale di ceneri è calcolata con l'Equazione 2.4:

$$\% \text{ ceneri} = \frac{Massa_{iniziale} - Massa_{finale}}{Massa_{iniziale}} \cdot 100 = \frac{Massa_{ceneri}}{Massa_{iniziale}} \cdot 100 \quad \text{Equazione 2.4}$$

2.2.3 Quantificazione lipidi

L'estrazione dei lipidi per la loro quantificazione viene effettuata tramite un estrattore Soxhlet. È stato esaminato un campione di 5 grammi di biomassa secca posto all'interno di un ditale tarato, a cui si è aggiunto del solfato di sodio con lo scopo di trattenere l'eventuale umidità residua presente. Il ditale è inserito all'interno di un sifone, posto al di sopra di un pallone di distillazione e al di sotto di un condensatore a bolle. Per l'estrazione vengono utilizzati 250 ml di etere di petrolio, un solvente costituito da una miscela di idrocarburi leggeri, che viene posto all'interno del pallone, inserito in un bagno di acqua calda a 70 °C, scaldata tramite una piastra elettrica.

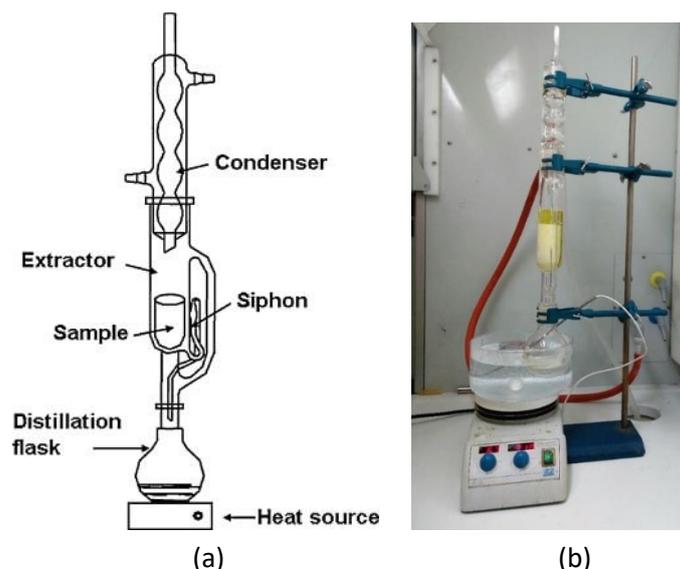


Figura 18: Schema dell'estrattore Soxhlet (a), tratto da [3] e immagine dell'estrattore usato in laboratorio (b).

Il solvente evapora e raggiunge il condensatore posto in alto, in cui fluisce dell'acqua fresca. L'etere di

petrolio, quindi, condensa e ricade in basso, andando a riempire gradualmente il ditale contenente la biomassa. Durante il contatto tra le due sostanze, quindi, avviene il trasferimento dei lipidi dal solido al solvente. Quando questo raggiunge un certo livello, il sifone ne permette la ricaduta all'interno del pallone, portando con sé i lipidi estratti [47].

L'operazione è stata condotta per 6 ore. Al completamento, la soluzione di etere di petrolio e lipidi contenuta nel pallone, è stata sottoposta a distillazione tramite Rotavapor, a 40 °C e a partire da una pressione di 550 mbar, abbassandola gradualmente fino a 250 mbar, poiché gli idrocarburi contenuti nell'etere di petrolio hanno punti di ebollizione diversi. Dopo l'evaporazione completa del solvente, il pallone contiene solo i lipidi estratti dalla biomassa di partenza. Si è proceduto misurandone il peso, che al netto della tara, corrisponde al peso dei lipidi.

2.2.4 Quantificazione lignina

L'estrazione della lignina dal digestato è stata effettuata tramite la procedura Klason, secondo lo standard TAPPI (TAPPI T 11 m-45)[48]. Il metodo consiste nell'effettuare un'idrolisi acida tramite acido solforico concentrato al 72%, in modo che tutti i polisaccaridi presenti nella parete cellulare vengano solubilizzati. Alla fine del processo, il residuo solido che si ottiene è costituito dalla lignina insolubile in acido solforico e ceneri. La lignina solubile in acido, invece, non è stata quantificata, perché è generalmente inferiore al 5% nel legno duro e inferiore allo 0,5% nel legno morbido, e quindi può essere considerata trascurabile.

È stata quantificata la lignina presente in 10 grammi di digestato secco, essiccato in stufa a 60 °C per una notte e macinato con un setaccio, in modo da ottenere una grana sufficientemente fine per favorirne la dissoluzione in acido. Sono stati dapprima aggiunti 40 ml di acido solforico al 75% in un becher contenente il digestato e immerso in un bagno di acqua a 2 °C, e successivamente la soluzione così ottenuta è stata trasferita in un bagno di acqua a 20 °C, in cui è stata mantenuta per 2 ore, mescolando ogni 15 minuti per favorire una dissoluzione omogenea. Si è proceduto con una diluizione con acqua distillata, fino a ottenere 2L di soluzione con acido concentrato al 3%, che è stata portata a ebollizione per 4 ore, prestando attenzione a mantenere il volume costante, aggiungendo dell'acqua calda qualora il livello diminuisse. Trascorso il tempo di ebollizione, si è lasciato decantare la soluzione per tutta la notte in modo che la lignina si depositasse sul fondo, per poi filtrarla utilizzando un filtro ceramico e lavando il solido filtrato con acqua calda per rimuovere l'acido solforico. Il solido trattenuto, infine, è stato misurato, previa essiccazione in stufa a 105 °C per 12 ore.

La quantità di ceneri presenti nel solido secco è stata misurata tramite TGA. È stato così possibile quantificare il peso della lignina, tenendo conto del contributo delle ceneri.

2.2.5 Quantificazione proteine

La quantità di proteine viene calcolata conoscendo la composizione elementare del digestato. Viene utilizzata una formula empirica, riportata nell'Equazione 2.5, che permette di stimarne la quantità a partire dalla quantità di azoto presente.

$$\% \text{proteine} = 6.25 \cdot \%N$$

Equazione 2.5

2.2.6 Quantificazione carboidrati

La quantità di carboidrati totali presenti viene calcolata per differenza: nota la quantità relativa di ceneri e degli altri composti biochimici, la quantità restante è costituita da carboidrati, secondo l'Equazione 2.6, in cui tutte le quantità sono espresse su base secca.

$$\%carboidrati = 100 - \%ceneri - \%lipidi - \%proteine - \%lignina \quad \text{Equazione 2.6}$$

2.3 Strumentazione

La reazione di liquefazione idrotermica è stata condotta in un reattore batch, costituito da un tubo di diametro di 1.9 cm, di acciaio inox 316, con uno spessore di 2.1 mm e volume di 20 ml. Questo è chiuso alle estremità da due dadi dello stesso materiale, di cui uno è mantenuto fisso, mentre l'altro viene aperto e chiuso per le fasi di carico e scarico del reattore. Le parti costituenti il reattore sono fornite da FITOK®.

Il reattore viene portato alla temperatura desiderata immergendolo all'interno di un letto di sabbia fluidizzato tramite aria compressa, riscaldato tramite una resistenza elettrica e la cui temperatura è controllata mediante un apposito controllore. Tramite una valvola è anche possibile variare la portata di aria e quindi la velocità di fluidizzazione, in modo da garantire sempre una fluidizzazione omogenea a seconda della temperatura operativa.

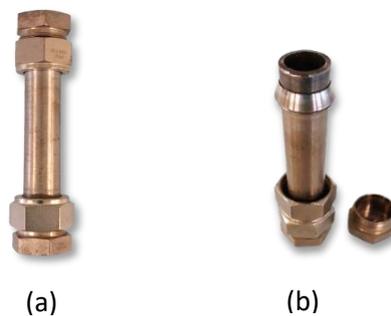


Figura 19: immagini del reattore utilizzato in laboratorio, chiuso (a) e aperto (b).

2.3.1 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata eseguita con l'obiettivo di quantificare le ceneri all'interno dei campioni solidi ottenuti. Si tratta di una tecnica che consente di monitorare il cambiamento nel tempo delle proprietà fisiche di un campione sottoposto a una rampa di temperatura. L'analizzatore è costituito da una microbilancia posta in una fornace chiusa, all'interno della quale fluisce un gas. A seconda di ciò che si vuole misurare, si può usare un gas ossidante, che brucia i composti organici e ossida i metalli, un gas inerte, per la valutazione della stabilità termica di un materiale o un gas riducente. Si ottiene così la curva termogravimetrica, che rappresenta graficamente la variazione di massa in funzione del tempo o della temperatura [49].

L'apparecchiatura utilizzata nel caso specifico è la TGA/SDTA851 fornita da Mettler-Toledo. Sulla microbilancia vengono posizionati 5 mg di campione all'interno di un crogiolo ceramico. La camera

viene sottoposta a una rampa di temperatura di 20 °C/min, facendo fluire una portata di 50 ml/min di aria per l'ossidazione del campione, e 50 ml/min di un gas inerte, l'argon, per evitare che il crogiolo si surriscaldi eccessivamente. Tramite la microbilancia si va a valutare la variazione di massa del campione nel tempo in funzione della temperatura, partendo da 20 °C fino a raggiungere 900 °C. Raggiunta la temperatura finale, viene mantenuta costante per 10 minuti, dopodiché segue la fase di raffreddamento. Ad alta temperatura, il flusso di aria causa l'ossidazione dei composti organici, che volatilizzano, mentre le ceneri inorganiche, non volatili, restano allo stato solido. Il campione solido che si ottiene, dunque, è costituito da sole ceneri. Dalla differenza di peso del campione tra l'inizio e la fine del processo, è possibile risalire alla quantità di composti organici e di ceneri presenti nel campione iniziale, e quindi alle loro quantità relative.

2.3.2 GC-MS

La gas cromatografia integrata con la spettrometria di massa, è una tecnica utilizzata in chimica analitica per individuare i composti organici presenti all'interno di campioni complessi, risalendo alle loro quantità relative e assolute. Il suo campo di applicazione, tuttavia, è limitato ai composti con bassa polarità e volatili, con temperatura di ebollizione inferiore a 300 °C.

Nel caso specifico, è stato utilizzato il GC-MS-I 5975C Series GC/MSD System fornito da Agilent Technologies. Lo strumento, provvisto di autocampionatore, comprende un iniettore che permette la vaporizzazione dei composti liquidi, che vengono così trasportati all'interno della colonna cromatografica attraverso un flusso di elio. Il materiale di cui è composta la colonna, che è di tipo capillare, è in grado di trattenere per tempi diversi i composti che la attraversano, a seconda della loro natura chimica. Ciò permette, dunque, la separazione dei composti in base ai loro tempi di eluizione. Questi vengono, poi, trasportati dal gas carrier all'interno dello spettrometro di massa, dove vengono identificati. Quest'ultimo consiste in uno ionizzatore con la funzione di ionizzare i composti gassosi provenienti dalla colonna, e che lavora in condizioni di sottovuoto, ottenute mediante un sistema di pompe turbomolecolari. Lo ionizzatore è di tipo a impatto elettronico. Questo emette un flusso di elettroni che impattano contro le molecole neutre, rompendole in ioni perlopiù carichi positivamente. Gli ioni formati, vengono poi separati in base al loro rapporto massa-carica dall'analizzatore di massa, detto filtro di massa o analizzatore quadrupolare. Il quadrupolo è formato da quattro elettrodi cilindrici paralleli, tra i quali è applicato un campo elettrico che viene attraversato dagli ioni provenienti dallo ionizzatore [50]. Variando la tensione e la frequenza del campo, si fa in modo che gli ioni attraversino il quadrupolo per raggiungere il detector, in un tempo stabilito, che dipende dal loro specifico rapporto massa-carica [51]. In questo modo possono essere separati e inviati al rivelatore, che genera un segnale elettrico proporzionale alla loro quantità. Questi segnali vengono registrati per ottenere lo spettro di massa. Il cromatogramma riporta una serie di picchi, corrispondenti a ciascun tipo di composto. Questi vengono indicizzati tramite un opportuno software ("Unknown Analysis", Agilent), che permette di risalire al composto associato a ogni picco tramite la consultazione delle banche dati della libreria NIST. A partire dall'area sottesa dal picco, invece, è possibile calcolarne le concentrazioni.

La colonna capillare è inserita in un forno, con temperatura iniziale di 70 °C, sottoposto a una rampa di temperatura di 10°C/min fino al raggiungimento della temperatura finale di 300 °C. Viene alimentata alla colonna una portata di 0.8 ml/min di elio.

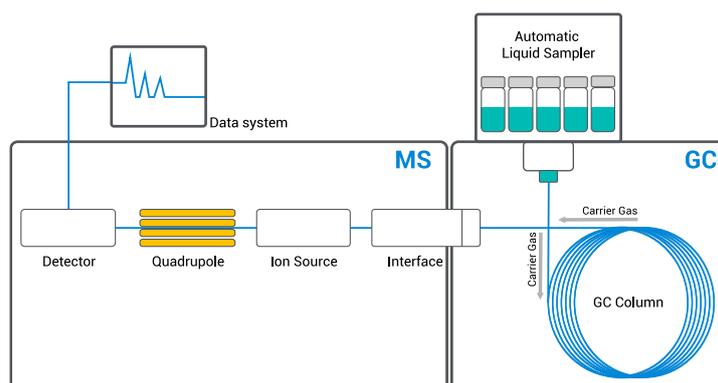


Figura 20: schema del gc-ms, tratto da [51].

Il GC-MS è stato utilizzato per l'analisi della composizione dell'olio e dell'acqua AP ottenuta dalle reazioni di HTL, tenendo conto che si tratta di uno strumento che permette l'identificazione delle sole componenti più leggere.

Per l'analisi dell'olio, nell'autocampionatore sono state inserite vials da un 1 µl di campione, ottenuto diluendo l'olio con acetone con un rapporto 1:100. I campioni acquosi, invece, sono stati analizzati previa derivatizzazione. Questa tecnica consiste nella sostituzione dei gruppi funzionali polari delle molecole utilizzando un opportuno reagente, che nel caso specifico è il cloroformio, che reagisce selettivamente con gli acidi carbossilici formando esteri metilici, con alcoli e fenoli formando carbonati e con le ammine formando carbammati. I campioni acquosi da analizzare sono stati preparati mescolando 200 µl di acqua con 40 µl di NaOH (5%) e 40 µl di piridina, che fungono da catalizzatori, allo scopo di migliorare l'efficienza delle reazioni. Si procede, poi, con l'aggiunta di 440 µl di cloroformio, e dopo opportuna miscelazione, si aggiungono alla soluzione ottenuta 400 µl di NaHCO₃ per migliorare l'estrazione e la separazione delle fasi. Si procede, infine, con la rimozione della fase acquosa, che rappresenta lo strato superiore della soluzione ottenuta, mentre dalla fase organica sottostante viene prelevata la quantità da inserire da inserire nella vials da 1 µl, da mandare all'analizzatore. I composti che vengono individuati dal GC-MS sono derivatizzati; riconoscendo il loro gruppo funzionale è possibile, perciò, risalire al composto originario presente in fase acquosa, noto il meccanismo di reazione tipico della derivatizzazione.

2.3.3 CHNS-Elemental Analyzer

Il CHNS-Elemental Analyzer è uno strumento che permette di misurare le percentuali di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo presenti nei campioni analizzati. La quantità di ossigeno, invece, viene calcolata tramite complemento a uno, conoscendo le percentuali degli altri elementi.

Il campione viene dapprima bruciato a una temperatura di circa 1000 °C. Si formano così i principali prodotti della combustione, quali CO₂, H₂O, NO₂, SO₂, ed eventuali sottoprodotti. Questi vengono trasferiti, tramite un flusso di gas inerte, su del rame riscaldato (a una temperatura di circa 600 °C), con la funzione di ridurre l'ossido di azoto ad azoto molecolare. Il gas passa poi attraverso delle trappole adsorbenti, in modo da lasciare solo i composti di interesse. Questi, tramite gas cromatografia vengono separati per poi essere quantificati tramite un rilevatore a conducibilità termica [52].

e tramite gas cromatografia, lo strumento è in grado di analizzare e quantificare i principali prodotti della combustione, quali CO₂, H₂O, NO₂, SO₂, risalendo così alle quantità di C, H, N e S presenti nel campione iniziale.

Per l'analisi dei campioni di solido e di olio, si preparano delle capsule costituite da un foglio di stagno, contenenti circa 20 mg di campione, a cui si aggiunge l'ossido di tungsteno in rapporto 1:1, con la funzione di catalizzatore per le reazioni di combustione. Per l'analisi dei campioni acquosi, non è necessaria la presenza del catalizzatore. Prima della chiusura delle capsule, contenenti circa 60 µl di acqua, si fa fluire dell'elio, per evitare la presenza di aria al loro interno, in quanto l'azoto atmosferico andrebbe ad alterare le misure.

2.4 Procedura Sperimentale

2.4.1 Calcolo tempo di riscaldamento

Sono stati valutati gli effetti delle reazioni di HTL a valori prestabiliti di temperatura. Ma, quando si porta il reattore a temperatura, è necessario tenere in considerazione anche del tempo necessario per raggiungerla. È stato così calcolato il tempo di riscaldamento per i tre valori di temperatura ai quali sono stati condotti gli esperimenti.

La misura è stata effettuata riempiendo il reattore con 9 grammi di acqua e ponendolo nel letto di sabbia portato alla temperatura di set-point. Il reattore è collegato a una termocoppia, tramite la quale è stata monitorata la sua temperatura. Il tempo di riscaldamento è stato calcolato come il tempo necessario a raggiungere, a partire dalla temperatura ambiente, assunta di 25 °C, una temperatura pari al 95% della differenza tra quest'ultima e la temperatura di reazione.

In Tabella 8 sono riportati i tempi calcolati per il raggiungimento della temperatura stabilita; in Figura 21 è riportato l'andamento della temperatura nel tempo, per i 3 valori di temperatura di set-point considerati: 300 °C, 330 °C, 360 °C.

Temperatura di set point (°C)	300.0	330.0	360.0
Temperatura di inizio reazione (°C)	286.3	314.8	343.3
Tempo (s)	189	188	216

Tabella 8: temperature di inizio di reazione e tempi necessari per il raggiungimento misurati per ogni temperatura di set-point.

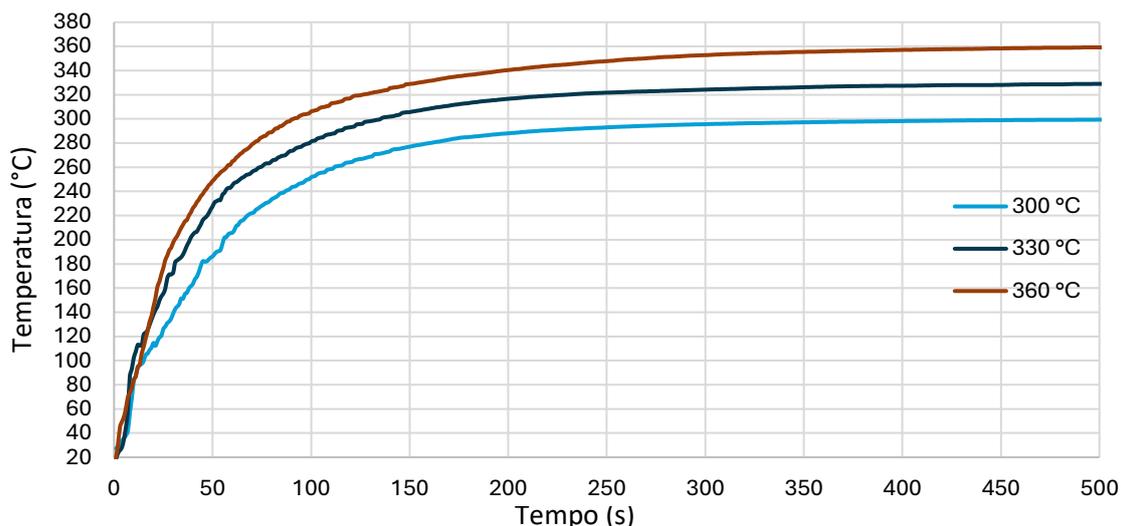


Figura 21: curve della temperatura del reattore in funzione del tempo.

2.4.2 Reazione HTL

Il reattore, contenente 9 g di digestato e acqua in proporzioni variabili, viene immerso nel bagno di sabbia fluidizzata alla temperatura di reazione, assicurandosi, tramite una termocoppia, che anche la superficie sia al valore desiderato di temperatura. Trascorso il tempo prestabilito per la reazione, tenendo conto anche del tempo necessario per il riscaldamento, si raffredda il reattore immergendolo in un bagno di acqua per riportarlo a temperatura ambiente, bloccando così il proseguimento delle reazioni. Dopo un tempo variabile tra 5 e 10 minuti, si estrae il reattore ormai raffreddato, lo si asciuga usando l'aria compressa e si prosegue con la separazione delle varie fasi.

2.4.3 Separazione delle fasi e campionamento

La prima fase analizzata è il gas: per il suo campionamento si misura il peso del reattore chiuso, dopodiché lo si apre per rilasciare i gas prodotti in fase di reazione, e infine si pesa nuovamente il reattore. La differenza di peso corrisponde al peso del gas prodotto.

Per il campionamento delle fasi oleosa, acquosa e solida si inizia svuotando il contenuto del reattore in una falcon e si pulisce il suo interno usando 35 ml di dietilene, solvente immiscibile con l'acqua, che consente l'estrazione della fase olio grazie alla sua natura apolare. Ci si assicura di raccogliere ogni residuo solido presente nel reattore tramite una spatolina. Si miscela il contenuto della falcon con un vibromixer, in modo da favorire l'estrazione dell'olio da parte del solvente e si prosegue con la centrifugazione, condotta a 5000 rpm e per 10 minuti. Trascorso il tempo di permanenza in centrifuga, si ottengono le fasi separate: in basso nella falcon si ha la fase solida, che è la più pesante, al di sopra del solido la fase acquosa, e in alto la fase apolare, costituita da dietilene e bio-olio estratto, in quanto il solvente in questione ha una densità minore dell'acqua. Tramite una pipetta pasteur si raccoglie la fase apolare e la si trasferisce dapprima all'interno di un becher, per poi filtrarla attraverso un filtro Buchner, utilizzando una beuta codata nella quale viene fatto il vuoto tramite una pompa. Si prosegue filtrando la fase acquosa in un'altra beuta e infine si raccoglie il solido presente all'interno della falcon usando dell'acetone, che consente un'ulteriore estrazione dell'olio dal solido. Anche l'acetone viene

filtrato sullo stesso filtro Buchner all'interno della beuta contenente già il dietiletere filtrato. L'acqua viene raccolta in un tubo Eppendorf, mentre il filtro, sul quale si è depositato il solido e del quale si è precedentemente effettuata la tara, viene posto in stufa a 105 °C per tutta la notte per consentire la completa evaporazione del solvente. Quando il filtro è completamente asciutto, lo si misura, in quanto il suo peso, al netto della tara, corrisponde al peso del solido prodotto.

La fase apolare, invece, viene trasferita in un pallone da 50 ml e sottoposto a distillazione tramite rotavapor per consentire la separazione dei solventi dal bio-olio, tramite la loro evaporazione, data la loro volatilità. Il bio-olio, invece, essendo costituito da molecole pesanti, resta all'interno del pallone. Con la rotavapor, il pallone che è immerso in un bagno di acqua calda, è messo in rotazione, in quanto in questo modo è possibile aumentare la superficie esposta del liquido, favorendone l'evaporazione. Tramite una pompa, inoltre, è possibile abbassare la pressione a valori inferiori rispetto a quella atmosferica. Regolando la temperatura, la pressione e la velocità di rotazione ai valori opportuni, si consente l'evaporazione del solvente, che entra poi a contatto con una serpentina in cui fluisce dell'acqua fredda, permettendone la condensazione e il recupero.

Nel caso specifico, si effettua una prima distillazione a 40 °C e 550 mbar per l'evaporazione del dietiletere, che è più volatile. Rimosso tutto il dietiletere, si abbassa la pressione a 250 mbar per consentire l'evaporazione dell'acetone, che ha una pressione di vapore minore e quindi evapora a pressioni più basse. Quando tutto l'acetone è evaporato, all'interno del pallone restano il bio-olio e le tracce di acqua che sono state trattenute nelle fasi precedenti, e che devono essere rimosse.

Nella fase di disidratazione, il contenuto del pallone viene versato nuovamente in un becher, raccogliendolo usando del dietiletere. Si aggiunge nel becher il solfato di sodio, che essendo una polvere fortemente igroscopica, raccoglie l'acqua formando dei grumi. Si continua ad aggiungere il solfato finché non forma più grumi in quanto tutta l'acqua sarà stata trattenuta. Si procede con un'ulteriore filtrazione per separare il dietiletere e il bio-olio dal solfato di sodio, e al fine di recuperare tutto l'olio trattenuto dalla fase solida, si aggiunge al becher l'acetone, che consente una migliore estrazione, per poi filtrare anche quest'ultimo. In questa fase si presta attenzione a utilizzare ridotte quantità di acetone, al fine di evitare nuovamente la presenza di acqua, in quanto questo ha una certa miscibilità con l'acqua stessa, seppur ridotta. Il filtrato viene trasferito nuovamente nel pallone e distillato nelle stesse condizioni operative indicate precedentemente. Per consentire la completa evaporazione delle tracce di solvente residue, si effettua un'ulteriore fase di distillazione a 150 mbar e si mantiene il pallone aperto per l'intera notte sotto cappa prima di pesarlo. Dopodiché si procede misurandone il peso per conoscere la quantità di bio-olio prodotto dalla reazione.

2.5 Metodi di calcolo

2.5.1 Rese dei prodotti

Conoscendo la frazione di ceneri presenti nel digestato di partenza, sono state calcolate le rese delle fasi gas, solido e olio prodotti, su base secca di substrato e su base Ash Free (DAF), secondo le seguenti equazioni:

$$x_{ceneri_digestato} = \frac{Massa_{ceneri}}{Massa_{digestato\ secco}} \quad \text{Equazione 2.7}$$

$$\% Resa_{DRY\ prodotto} = \frac{Massa_{prodotto}}{Massa_{digestato\ secco}} \cdot 100 \quad \text{Equazione 2.8}$$

$$\% Resa_{DAF\ prodotto} = \frac{Massa_{prodotto}}{Massa_{digestato} \cdot (1 - x_{ceneri_digestato})} \cdot 100 \quad \text{Equazione 2.9}$$

Si assume che nell'olio non siano presenti ceneri, che vanno in fase solida. La resa DAF del solido, dunque, viene calcolata conoscendo la frazione massica di ceneri presenti, misurate tramite TGA e calcolata come:

$$x_{ceneri_CHAR} = \frac{Massa_{ceneri}}{Massa_{CHAR}} \quad \text{Equazione 2.10}$$

$$\% Resa_{DAF_CHAR} = \frac{Massa_{CHAR} \cdot (1 - x_{ceneri_char})}{Massa_{digestato} \cdot (1 - x_{ceneri_digestato})} \cdot 100 \quad \text{Equazione 2.11}$$

Le rese di acqua AP, invece, vengono calcolate come complemento a uno rispetto alle altre fasi:

$$\% Resa_{AP} = 1 - \% Resa_{GAS} - \% Resa_{OLIO} - \% Resa_{CHAR} \quad \text{Equazione 2.12}$$

2.5.2 Bilancio Elementare

Le rese elementari di carbonio e azoto nelle fasi olio, solido e acqua sono state calcolate a partire dai risultati forniti dal CHNS, secondo le seguenti formule:

$$\% Resa_{C_fase} = \frac{Resa_{DRY\ fase}}{x_{C_fase}} \cdot \frac{x_{C_fase}}{x_{C_digestato\ secco}} \quad \text{Equazione 2.13}$$

$$\% Resa_{N_fase} = \frac{Resa_{DRY\ fase}}{x_{N_fase}} \cdot \frac{x_{N_fase}}{x_{N_digestato\ secco}} \quad \text{Equazione 2.14}$$

I rapporti molari O/C, H/C e N/C sono stati calcolati per ogni campione esaminato a partire dalle percentuali massiche degli elementi, secondo le formule:

$$O/C = \frac{\% O \cdot MM_C}{\% C \cdot MM_O} \quad \text{Equazione 2.15}$$

$$H/C = \frac{\% H \cdot MM_C}{\% C \cdot MM_H} \quad \text{Equazione 2.16}$$

$$N/C = \frac{\% O \cdot MM_C}{\% C \cdot MM_N} \quad \text{Equazione 2.17}$$

Dove con MM si è indicata la massa molare del carbonio, idrogeno e azoto espressa in (g/mol).

2.5.3 HHV e Recupero Energetico (ER)

Il calcolo del potere calorifico superiore (HHV), che è una proprietà che definisce il contenuto energetico del campione in esame, è stato effettuato utilizzando la formula di Channiwala-Parikh [53]:

$$HHV = 0.3491 \cdot C + 1.1783 \cdot H + 0.1005 \cdot S - 0.0151 \cdot N - 0.1034 \cdot O - 0.0211 \cdot A \left(\frac{kJ}{kg} \right) \quad \text{Equazione 2.18}$$

C, H, S, N, O e A rappresentano rispettivamente le frazioni massiche di carbonio, idrogeno, zolfo, azoto, ossigeno e ceneri.

Conoscendo i poteri calorifici dei prodotti, calcolati per le fasi olio e solido, è possibile calcolare il recupero energetico (ER), che rappresenta il quantitativo di energia del substrato di partenza che si è trasferito al prodotto, e si può calcolare come il rapporto tra i loro poteri calorifici [8], secondo l'equazione:

$$ER = Resa_{prodotto} \cdot \frac{HHV_{prodotto}}{HHV_{digestato}} \quad \text{Equazione 2.19}$$

3 RISULTATI

3.1 Caratterizzazione del digestato

Il grado di umidità, la quantità di ceneri (base secca), la composizione biochimica (daf) e la composizione elementare (daf) del digestato utilizzato sono riportati nella Tabella 9. Durante il processo di digestione anaerobica le componenti più facilmente degradabili sono state convertite in biogas, causando nel digestato un aumento della concentrazione delle componenti più resistenti alla digestione. Ciò si riflette, ad esempio, nella bassa concentrazione di lipidi (3%), che vengono facilmente degradati dai microrganismi anaerobi; un'altra concentrazione di lipidi, tuttavia, è un parametro favorevole per le reazioni di HTL, perché si convertono facilmente in composti che costituiscono la fase olio, favorendone la resa. In generale è stato osservato il seguente andamento nell'efficienza di conversione dei principali composti biochimici in prodotti utili durante l'HTL [38]:

$$\text{lipidi} > \text{proteine} > \text{carboidrati}$$

Si può osservare anche l'elevata concentrazione di lignina, che per via della sua rigidità strutturale, è più difficile da idrolizzare e da digerire per i microrganismi, lasciando un digestato ricco di questa componente. L'elevata quantità di lignina e di carboidrati (in particolare la cellulosa) e di proteine, avrà un'influenza anche qualità di bio-olio prodotto. Inoltre, è presente anche una quantità significativa di ceneri (42 wt.%). Da queste caratteristiche si deduce, dunque, che il digestato è un substrato di bassa qualità. Ciononostante, risulta conveniente la sua applicazione in questo tipo di processo, poiché, grazie alla severità delle sue condizioni operative, la liquefazione idrotermale permette la conversione in bio-olio anche delle componenti più resistenti.

DIGESTATO	
Umidità (wt.%)	57.2 ± 0.7%
Ceneri (wt.% db)	42.0 ± 0.2%
Composizione elementare (daf)	
C	53.5 ± 0.8%
H	5.8 ± 0.2%
N	4.8 ± 0.3%
S	1.7 ± 0.5%
O	33.9 ± 1.3%
Composizione Biochimica (daf)	
Proteine	30.3 ± 1.6%
Lipidi e grassi	3.0 ± 0.6%
Carboidrati	20.4 ± 3.8%
Lignina	46.3 ± 1.6%
Potere calorifico	
HHV (MJ/kg)	12.0 ± 0.3%

Tabella 9: caratteristiche, composizione biochimica e analisi elementare del digestato.

3.2 Rese dei prodotti

3.2.1 Rese di bio-olio

Le rese di olio ottenute mostrano un andamento crescente con l'aumentare della temperatura, che risulta essere il parametro da cui dipendono maggiormente. I loro valori, compresi tra 17.6 e 33.8 wt.% (daf), sono riportati nella Figura 22. Temperature elevate, infatti, permettono di superare l'energia di attivazione per la rottura dei legami delle molecole della biomassa, permettendo perciò la loro solubilizzazione e depolimerizzazione in monomeri e composti più piccoli. Ciò è particolarmente valido per la lignina, di cui il digestato usato è ricco, che necessita di temperature elevate per la sua depolimerizzazione [54, 55]. I composti che derivano dalla depolimerizzazione delle macromolecole subiscono poi decomposizione tramite reazioni come scissione, disidratazione, decarbossilazione e deaminazione, formando una serie di composti solubili in acqua. All'aumentare della temperatura, infine, sono favorite tutte le reazioni secondarie a partire dai prodotti della decomposizione, che portano alla formazione dei composti tipici della fase bio-olio. Ciò si riflette nell'aumento delle rese di olio. Questo aumento può essere correlato anche alle reazioni di Maillard, che avvengono tra zuccheri e amminoacidi, che derivano rispettivamente dall'idrolisi dei carboidrati e delle proteine, entrambi presenti in grandi quantità nel digestato utilizzato. Queste reazioni, che portano alla formazione di composti tipici della fase olio (come pirroli e piridine), sono infatti favorite a più alte temperature [29]. Si può notare, infatti, come la resa massima (33.8 wt.%), sia stata ottenuta alla massima temperatura operativa (360 °C).

Si può osservare che le rese aumentano con il tempo di permanenza, anche se in modo non significativo. La maggiore produzione di olio è giustificata dalla maggiore conversione di tutte quelle reazioni che portano alla decomposizione della biomassa e alla formazione dei nuovi composti. Tali reazioni, infatti, per tempi troppo brevi restano incomplete, soprattutto nel caso di molecole ad alto peso molecolare, che richiedono maggiori tempi di permanenza [35]. Si può osservare, infatti, come le rese più alte, sono state ottenute con tempi di permanenza più alti, seppur con alcune deviazioni (di lieve entità) da questo andamento, probabilmente legate all'errore sperimentale.

In precedenti studi a partire da digestato [7], [29][56], si è osservato che le rese di olio aumentano con la temperatura e il tempo di permanenza, fino a raggiungere un massimo, per poi tornare a diminuire per ulteriori aumenti. Ciò si verifica perché ad alte temperature e alti tempi di permanenza, aumentano le reazioni di gassificazione, che portano alla volatilizzazione delle componenti più leggere del bio-olio. Aumentano anche le reazioni di ripolimerizzazione dei radicali per via dell'alta concentrazione causata dalle elevate temperature, con formazione di char. Si tratta, quindi, di reazioni che diventano dominanti e portano a una diminuzione della resa di olio.

Tuttavia, questo effetto non è stato riscontrato nelle prove eseguite, che hanno riportato una resa di olio sempre crescente con la temperatura e con il tempo; temperature più elevate e un intervallo temporale più ampio potrebbero essere necessari per osservare un calo delle rese, probabilmente a causa di un substrato più recalcitrante. Un simile andamento è stato trovato da Klupfel et al. [8] che hanno condotto reazioni di HTL a temperature comprese tra 290 e 360 °C, per un tempo compreso tra 10 e 34 minuti a partire da tre diversi digestati ottenuti da fanghi (*Digested Sewage Sludge*, *Straw Manure Digested*, *Digested Biogenic Waste*). Sono state trovate rese sempre crescenti con la

temperatura in tutti e tre i casi, mentre uno solo dei tre substrati ha riportato un simile andamento con il tempo, poiché gli altri due presentano un massimo in corrispondenza dei tempi intermedi. I valori trovati, compresi tra 10.8 e 24 wt.% (daf), con il valore massimo ottenuto a 360 °C, sono in linea con quelli trovati in questo studio, seppur con substrati di partenza differenti.

È possibile osservare, inoltre, che le rese di bio-olio aumentano all'aumentare della quantità di solido; i valori più elevati, infatti, si riscontrano nelle prove condotte con il 30% di solido secco iniziale.

La prova che ha portato a ottenere la resa massima di olio corrisponde a 360 °C, 35 minuti e 30% di solido iniziale, e in generale si può dimostrare come la severità delle condizioni operative sia favorevole all'ottenimento di valori di resa elevati. In Figura 23 sono riportati gli andamenti delle rese di bio-olio al variare della temperatura e tempo di permanenza, per concentrazione di solido iniziale costante.

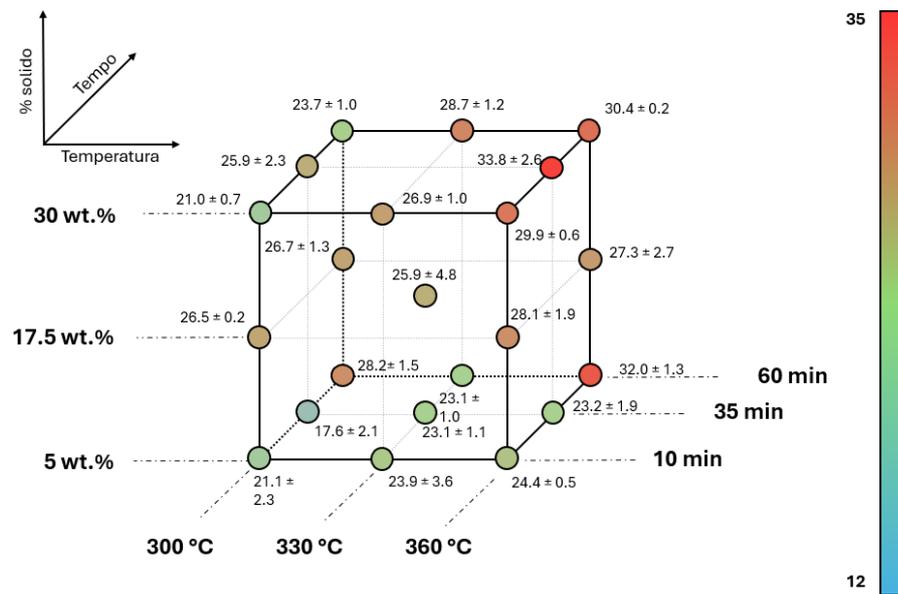


Figura 22: rese di olio ottenute per ogni prova eseguita

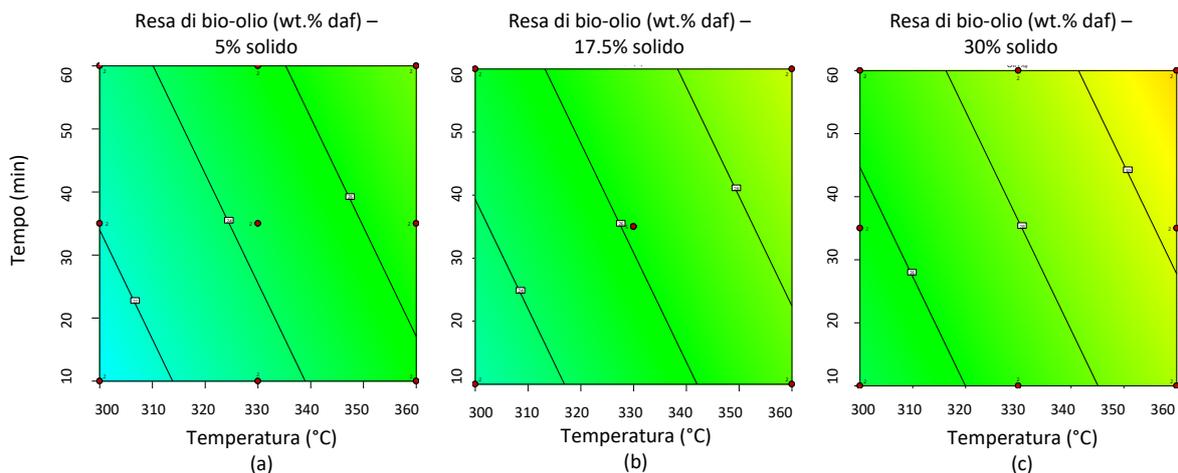


Figura 23: curve di livello delle rese di olio (daf) in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, con il 5% (a), 17.5% (b) e 30% (c) di solido secco iniziale, ottenuti tramite Design Expert 13.

3.2.2 Rese di gas

L'aumento della temperatura e del tempo di permanenza favoriscono le reazioni di gassificazione, come cracking e decarbossilazione, con conseguente aumento della produzione di gas. Dalla Figura 24, si può notare che le rese ottenute dalle prove sperimentali seguono questo andamento, con un massimo nella produzione di gas raggiunto a 360 °C, 60 minuti e con il 17.5% di solido secco iniziale, con un valore di resa di 25.7 wt.% (daf). Si può osservare, anche, come la rese raggiungono valori più elevati in corrispondenza di valori intermedi di solido iniziale (17.5%). In un precedente studio effettuato a partire dal digestato [44], si è osservato come il gas sia composto principalmente da CO₂, che costituisce l'87 vol.%, mentre la restante parte è costituita da CO, H₂ e altri idrocarburi leggeri. Le scarse quantità di gas prodotte e la grande presenza di CO₂, dunque, rendono il gas un sottoprodotto di minore interesse. In Figura 25 sono riportati gli andamenti delle rese di gas al variare della temperatura e tempo di permanenza, per concentrazione di solido iniziale costante.

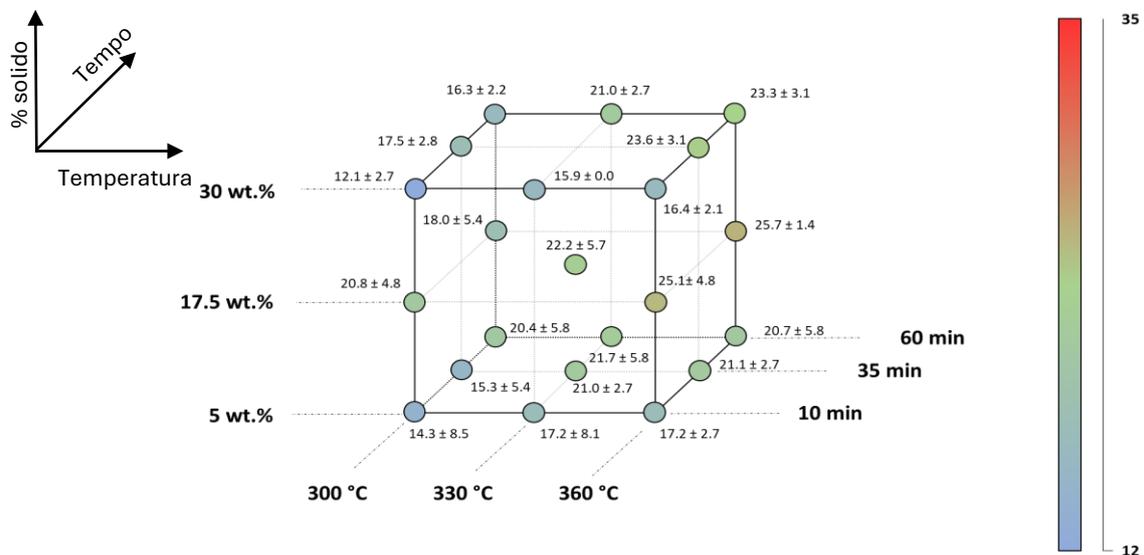


Figura 24: rese di gas ottenute per ogni prova eseguita.

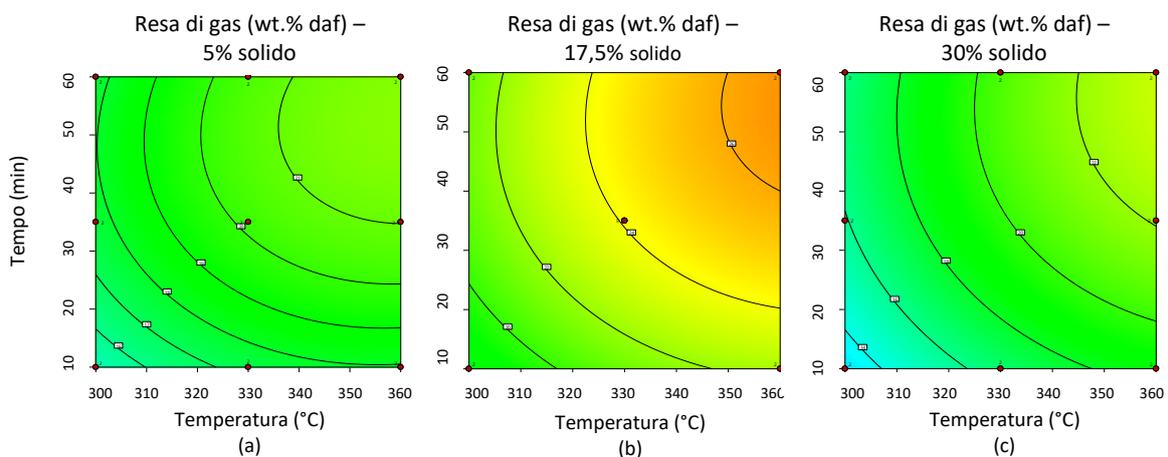


Figura 25: curve di livello delle rese di gas (daf) in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, con il 5% (a), 17.5% (b) e 30% (c) di solido secco iniziale, ottenuti tramite Design Expert 13.

3.2.3 Rese di biochar

A temperature più basse, mentre le produzioni di gas e bio-olio diminuiscono, aumentano le rese di solido. Ciò è dovuto al fatto che a più basse temperature si ha un minor grado di degradazione delle macromolecole, poiché è disponibile meno energia nel sistema e perché allontanandosi dal punto critico, diminuiscono le capacità delle molecole di acqua di estrarre e dissolvere le macromolecole e di agire da catalizzatore per le reazioni. Il tutto porta alla formazione del biochar. Inoltre, in questa situazione, prevalgono le reazioni di polimerizzazione e condensazione degli intermedi, che vanno così a formare composti ad alto peso molecolare che costituiscono la fase solida. Lo stesso andamento si osserva con il tempo di permanenza: le massime rese di solido sono state ottenute per bassi tempi, mentre al crescere del tempo di permanenza, aumentano le conversioni delle reazioni tipiche dell'HTL, che possono giungere a completamento, con maggiore produzione di olio e di gas, a discapito delle rese di solido. La resa di solido, inoltre, aumenta all'aumentare della quantità di substrato secco iniziale, in quanto una minore quantità di acqua è disponibile per favorire l'estrazione, l'idrolisi e in generale la rottura delle macromolecole in composti più piccoli, per cui una maggiore quantità di composti resta allo stato solido.

Si può quindi osservare come la diminuzione della resa di solido con la temperatura e il tempo di permanenza, si rifletta sul progressivo aumento delle rese di gas e olio mostrato in precedenza. La resa di solido assume un valore massimo di 34.4 wt.% alla temperatura minima (300°C), 35 minuti e con il 30% di solido iniziale, per scendere fino a 15.1 wt.% a 360 °C, 35 minuti di reazione e 5% wt.% di concentrazione di secco.

Le rese sono state calcolate tenendo conto solo della sostanza organica presente nel solido, non considerando il peso delle ceneri, che è stato misurato per ogni campione ottenuto. Le loro quantità sono comprese tra 56.5 e 73.3 wt.%: si può concludere che la maggior parte delle ceneri inizialmente presenti nel digestato vanno a costituire la fase solida, mentre una minore quantità è in fase acquosa, avendone trascurate eventuali tracce nell'olio. In Figura 27 sono riportati gli andamenti delle rese di solido al variare della temperatura e tempo di permanenza, per concentrazione di solido iniziale costante.

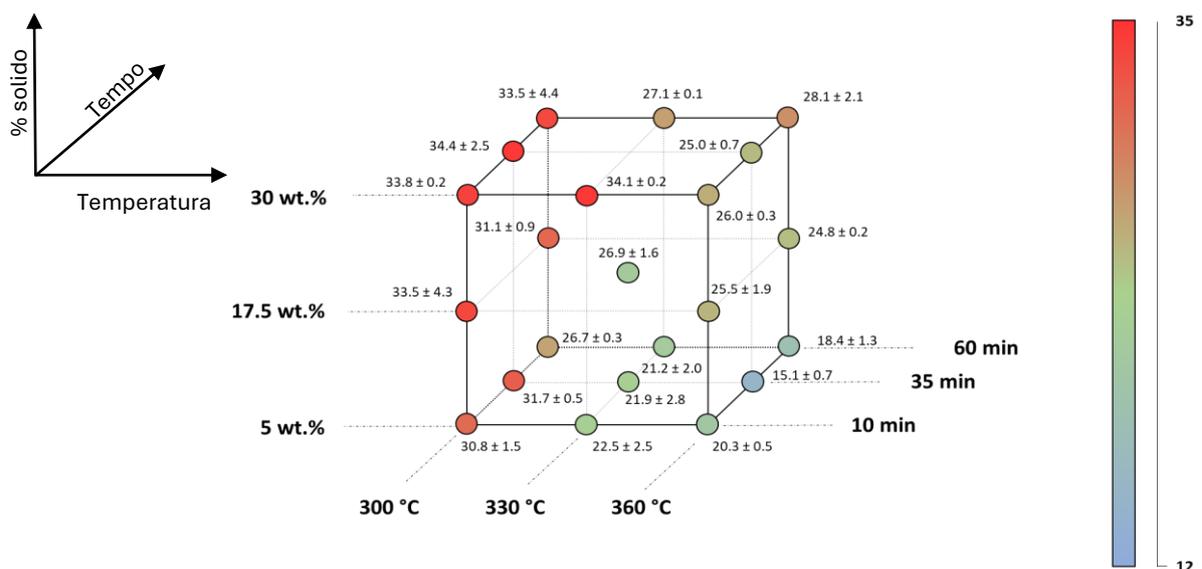


Figura 26: rese di solido ottenute per ogni prova eseguita

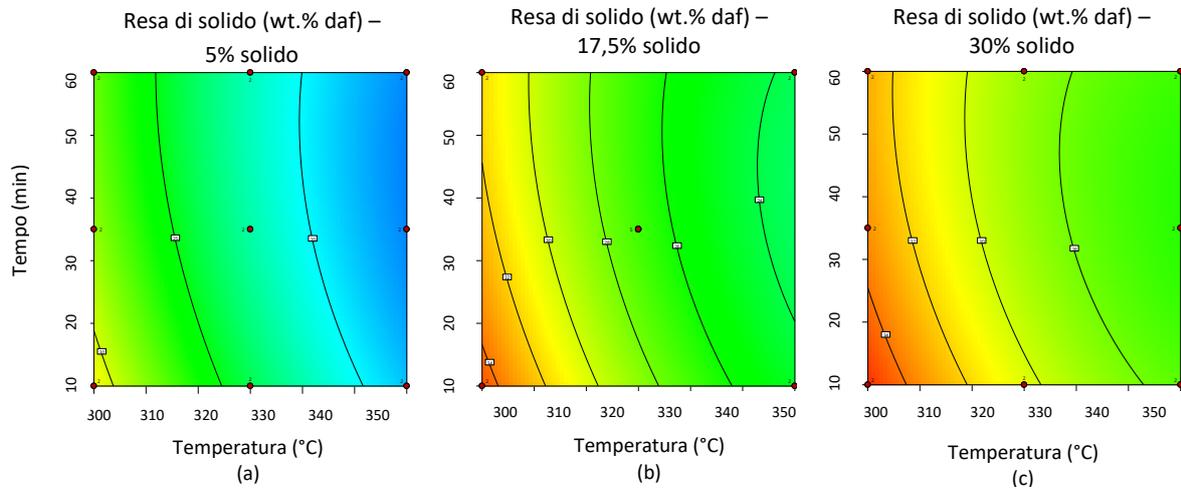


Figura 27: curve di livello delle rese di solido (daf) in funzione della temperatura e del tempo di permanenza, con il 5% (a), 17.5% (b) e 30% (c) di solido secco iniziale, ottenuti tramite Design Expert 13.

3.2.4 Design of experiment

A partire dai dati ottenuti sperimentalmente, la *Surface Response Methodology* permette di predire i valori delle variabili dipendenti (in questo caso le rese dei prodotti), per ogni punto del piano sperimentale, corrispondente ad ogni combinazione possibile dei parametri operativi, all'interno degli intervalli di valori considerati. Tramite il software Design Expert 13, dunque, sono state elaborate per ogni prodotto le superfici tridimensionali di risposta, che mostrano l'interazione tra i parametri operativi e il loro effetto sulla risposta. Tali grafici sono riportati nella

Figura 28, Figura 29 e Figura 30, che mostrano l'effetto combinato di temperatura e tempo di permanenza sulle rese a parità di solido iniziale, il cui andamento è stato discusso in precedenza.

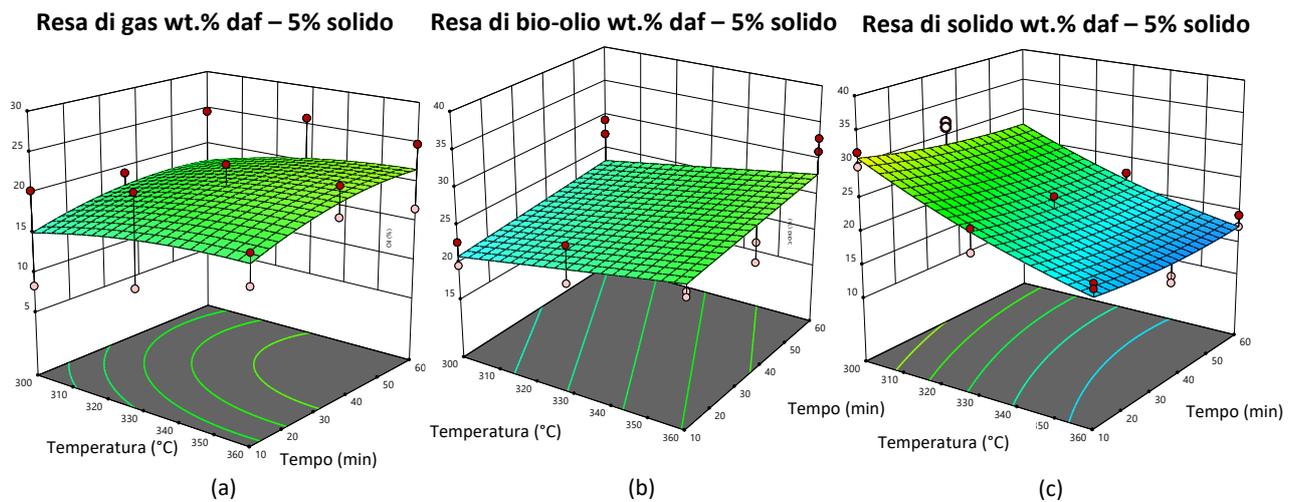


Figura 28: rese di gas (a), bio-olio (b) e solido (c), al variare del tempo e della temperatura, 5% di solido secco iniziale, ottenute tramite Design Expert 13.

Resa di gas wt.% daf – 17.5% solido

Resa di olio wt.% daf – 17.5% solido

Resa di solido wt.% daf – 17.5% solido

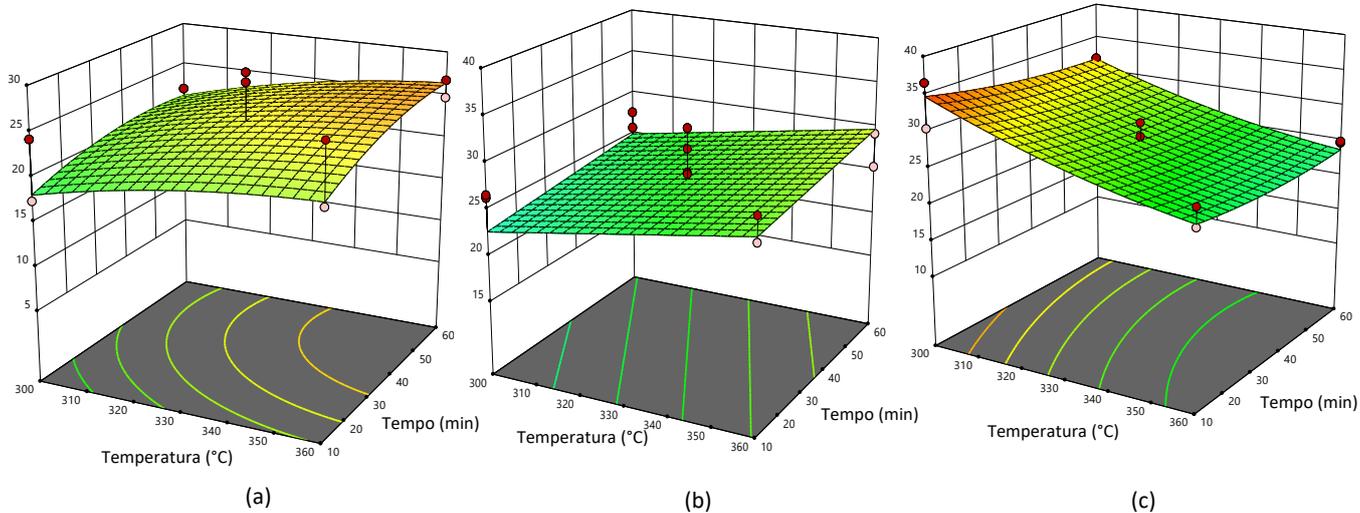


Figura 29: rese di gas (a), bio-olio (b) e solido (c), al variare del tempo e della temperatura, con il 17.5% di solido secco iniziale, ottenute tramite Design Expert 13.

Resa di gas wt.% daf – 30% solido

Resa di olio wt.% daf – 30% solido

Resa di solido wt.% daf – 30% solido

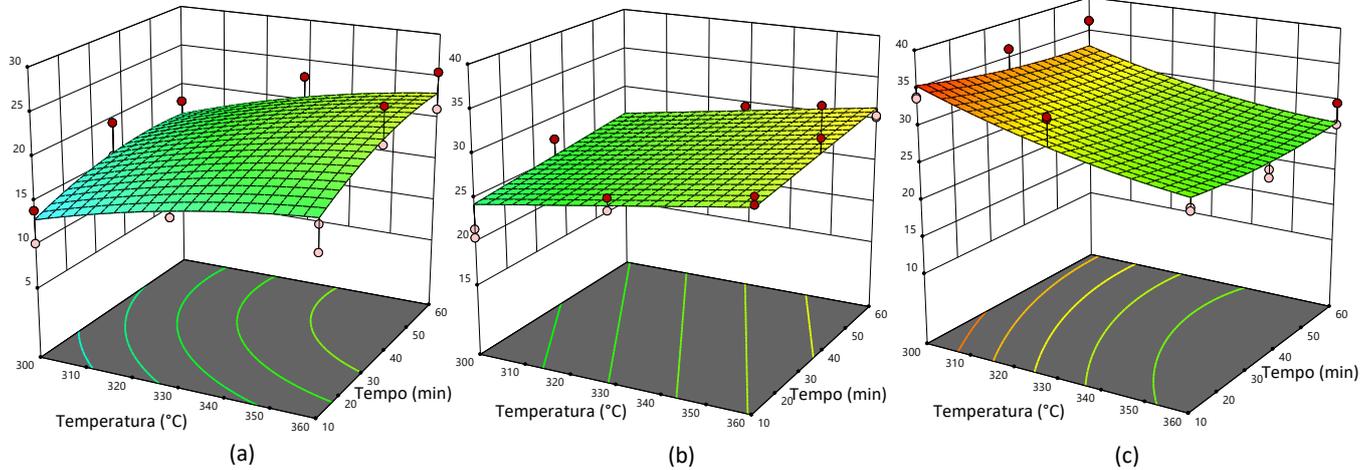


Figura 30: rese di gas (a), bio-olio (b) e solido (c), al variare del tempo e della temperatura, con il 30% di solido secco iniziale, ottenute tramite Design Expert 13.

Bio-olio

A partire dai dati sperimentali ottenuti, è stato trovato un modello di regressione lineare che correla la resa di olio alle condizioni operative. I parametri del modello sono espressi dall'Equazione 3.1 e dall'Equazione 3.2, che rappresentano, rispettivamente, l'equazione codificata e l'equazione reale:

$$Resa_{olio}\% = +26.19 + 2.39 \cdot A + 1.15 \cdot B + 1.76 \cdot C \quad \text{Equazione 3.1}$$

$$Resa_{olio}\% = -4.14 \cdot Temperatura + 0.08 + 0.05 \cdot Tempo + 0.14 \cdot Solid\ loading \quad \text{Equazione 3.2}$$

A rappresenta la temperatura, B il tempo di permanenza e C la quantità di solido.

I coefficienti stimati rappresentano la risposta attesa nella resa per variazione unitaria del corrispondente parametro, quando tutti gli altri sono mantenuti costanti. Essendo il modello scelto lineare, non ci sono i termini di interazione tra le variabili operative. L'equazione codificata può essere usata per predire il valore di resa per ogni livello dei parametri, compresi tra +1 e -1. È utile per comprendere l'impatto relativo di ogni fattore paragonando i vari coefficienti: un coefficiente più alto corrisponde a un impatto maggiore. L'equazione reale, invece, correla il valore di resa ai valori reali di temperatura, tempo e quantità di solido, espressi nelle loro rispettive unità di misura. I coefficienti positivi indicano che la resa cresce all'aumentare del valore delle variabili controllate, risentendo maggiormente della temperatura (a cui corrisponde il maggiore coefficiente codificato), mentre il parametro meno influente risulta essere il tempo, in linea con quanto già affermato nella sezione precedente.

Dall'analisi della varianza (ANOVA) relativa al modello scelto, si sono ottenuti i valori riportati nella Tabella 10:

ANOVA		
	F-value	p-value
Modello	11.39	<0.0001
<i>A – Temperatura</i>	18.94	<0.0001
<i>B – Tempo</i>	4.37	0.0425
<i>C – Solid loading</i>	10.85	0.0020
Lack of fit	3.33	0.0030
Fit statistics		
<i>R²</i>	0.4427	
<i>Adjusted R²</i>	0.4039	
<i>Predicted R²</i>	0.3363	
<i>Adeq Precision</i>	11.659	

Tabella 10: parametri di valutazione del modello della resa di olio, ottenuti tramite Design Expert 13.

Dall'analisi della varianza, si ottengono i valori F e p, che danno un'indicazione sulla significatività del modello, indicano cioè quanto la variazione della risposta è spiegata dal modello stesso. L'*F-value* ottenuto, pari a 11.38, è sufficientemente elevato per garantire la significatività del modello adottato. Il *p-value*, indica la probabilità di ottenere lo stesso valore di F assumendo che sia vera l'ipotesi nulla,

secondo cui le variabili indipendenti non hanno alcuna influenza sulla risposta. Bassi valori di probabilità (inferiori a 0.05, come in questo caso) indicano che si può rifiutare l'ipotesi nulla e che il modello, dunque, è significativo [57].

L'*F-value* e il *p-value* relativi ai singoli parametri danno un'indicazione della significatività delle variabili stesse. Elevati valori di F e valori di p bassi, inferiori a 0.05, indicano che il parametro a cui sono associati ha un effetto significativo sulla risposta. Dai valori ottenuti e riportati in Tabella 10 si può osservare che le tre variabili considerate hanno un'influenza sulla resa; in particolare il maggior valore di F è associato alla variabile più significativa, ovvero la temperatura. L'*F-value* associato al parametro *Lack of Fit*, pari a 3.33, implica che c'è una significativa variabilità dei dati non spiegata dal modello; il *p-value*, invece, indica che c'è solo lo 0.3% di probabilità che l'*F-value* ottenuto sia dovuto al rumore. La *Lack of Fit* significativa, dunque, indica che è opportuno migliorare ulteriormente il modello.

Il coefficiente di determinazione R^2 misura la frazione di varianza delle variabili spiegata dal modello. L'*adjusted R²*, è calcolato correggendolo in base al numero dei termini nel modello, mentre il *Predicted R²*, stima quanto il modello si adatta a dei nuovi dati. Il loro valore, che dà una misura della bontà del modello, non è particolarmente elevato, indice del fatto che il modello ottenuto ha una capacità moderata di predire i valori della risposta. Infine, l'*adequate precision*, misura il rapporto tra segnale e rumore. Il valore ottenuto è pari a 11.6, indicando che il modello non è influenzato dal rumore (è desiderabile un valore maggiore di 4). In Figura 31 sono rappresentati i valori di resa predetti dal modello rispetto ai valori ottenuti, dove ogni punto corrisponde a una data prova. Affinché il modello sia perfettamente predittivo, è necessario che ogni punto sia sulla retta rappresentata: maggiore è la distanza, maggiore è la differenza tra il valore predetto e quello attuale. Dal grafico ottenuto, si può notare come i punti si trovino nell'intorno della retta, con pochi punti che si discostano maggiormente. Si può affermare, quindi, che il modello elaborato, nonostante non sia perfettamente predittivo, può essere utile per dare una prima stima della resa attesa per determinate condizioni operative.

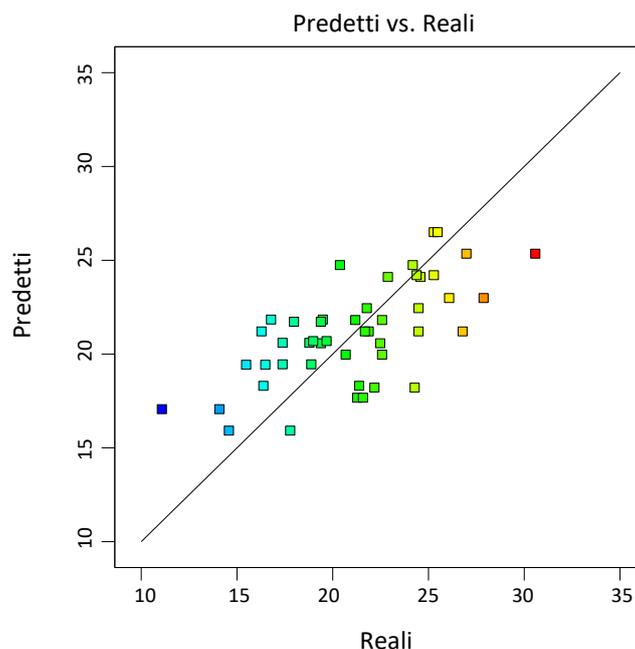


Figura 31: grafico valori predetti vs. valori reali.

In generale, si può osservare come il parametro che influisce maggiormente sulle rese ottenute è la temperatura, che favorisce il processo di HTL per l'ottenimento del bio-olio, il prodotto di maggiore interesse. Si osserva, invece, una minore variabilità con il tempo di permanenza, che porta a moderati aumenti della resa. Dai risultati ottenuti, quindi, si può dedurre che le condizioni ottimali per massimizzare la produzione di bio-olio, riducendo i sottoprodotti, corrispondono a temperature e tempi di permanenza più elevati, a riprova del fatto che un substrato di bassa qualità, quale il digestato, necessita di condizioni operative più severe, al fine di ottenere produzioni sufficientemente elevate di prodotti utili. Al contempo, però, l'impiego di temperature elevate per tempi prolungati richiede una maggiore spesa energetica ed economica. Al contrario, l'aumento delle rese all'aumentare della quantità di solido iniziale permette di ottimizzare il processo, poiché porta alla riduzione dei volumi di acqua da trattare nella fase successiva, riducendo i costi. È opportuna, perciò, una valutazione dell'efficienza globale del processo, per verificare se l'aumento delle spese sia effettivamente conveniente, a fronte di una maggiore produzione del bio-olio.

Solido

Il modello scelto che rappresenta al meglio la resa del solido è quadratico; l'Equazione 3.3 e l'Equazione 3.4 rappresentano rispettivamente l'equazione codificata e reale, in cui sono riportati i parametri del modello:

$$Resa_{solido}\% = +26.94 - 4.51 \cdot A - 0.9781 \cdot B + 3.45 \cdot C + 0.52 \cdot AB + 1.07 \cdot AC + 0.17 \cdot BC + 1.06 \cdot A^2 + 0.72 \cdot B^2 - 1.50 \cdot C^2 \quad \text{Equazione 3.3}$$

$$Resa_{solido}\% = +224.08 - 0.99 \cdot Temperatura - 0.36 \cdot Tempo + 0.34 \cdot Solid\ loading \quad \text{Equazione 3.4}$$

A rappresenta la temperatura, B il tempo di permanenza e C la quantità di solido.

Come si può osservare dai coefficienti dell'equazione codificata, il parametro che influisce maggiormente sulla risposta è la temperatura il cui coefficiente è negativo, indicando che le elevate temperature causano una diminuzione della resa, come già mostrato in precedenza. Altro parametro significativo è la quantità di solido iniziale, che porta a un aumento della resa; inoltre, si ha una discreta dipendenza dal quadrato della temperatura, del solid loading e dal loro prodotto. Il parametro meno significativo è il tempo, che porta a una diminuzione della risposta.

Dall'analisi della varianza si ottengono i parametri riportati in Tabella 11:

ANOVA		
	F-value	p-value
Model	25.67	<0.0001
A-Temperature	127.55	<0.0001
B-Time	5.99	0.0192
C-Solid loading	78.28	<0.0001
AB	1.27	0.2662
AC	5.35	0.0264
BC	0.14	0.7133
A ²	2.10	0.1553
B ²	0.97	0.3301
C ²	4.10	0.0502
Lack of fit	2.45	0.0285
Fit statistics		
R ²	0.8619	
Adjusted R ²	0.8284	
Predicted R ²	0.7766	
Adeq Precision	17.2416	

Tabella 11: parametri di valutazione del modello della resa di solido, ottenuti tramite Design Expert 13.

Il valore di F elevato e il basso valore di p indicano che il modello scelto è significativo; dagli *F-values* e *p-values* associati alle singole variabili, invece, si può affermare che i parametri A (temperatura), B (tempo), C (solido%) e AC (temperatura · solido%) sono significativi, mentre l'influenza degli altri parametri può essere considerata trascurabile. Anche in questo caso il *Lack of fit* è significativo, indicando che un ulteriore miglioramento del modello potrebbe essere necessario. I valori di R^2 , *Adjusted R²* e *Predicted R²* sono sufficientemente vicini a 1, indicando che il modello ha un buon adattamento ai dati e buone capacità predittive. Inoltre, il valore di *Adequate Precision* indica che non è influenzato dal rumore. In Figura 32 sono rappresentati i valori di resa predetti dal modello rispetto ai valori ottenuti, dove si può vedere come i punti siano sufficientemente vicini alla retta.

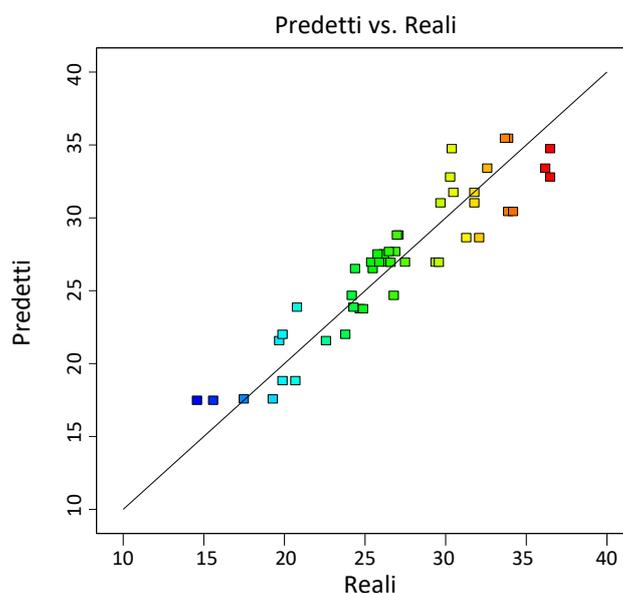


Figura 32: grafico valori predetti vs. valori reali

Gas

Per via dell'errore sperimentale legato alla fase di campionamento del gas, non è stato possibile ottenere un modello significativo che permetta di predire in modo preciso i valori della resa al variare delle condizioni operative. Si tratta, comunque, di un prodotto di minore interesse, per cui non è stata ritenuta necessaria la ricerca di un modello migliore.

3.3 Analisi elementare

La sola analisi della resa non è sufficiente per valutare l'efficienza di conversione del processo di HTL condotto, ma è necessaria anche una valutazione del recupero energetico nel bio-olio, nonché un'analisi della sua composizione e delle sue caratteristiche, al fine di valutarne la qualità, che dipende dalla presenza di eteroatomi di O, N ed S.

È stata effettuata l'analisi elementare dei campioni di olio, acqua e solido ottenuti in ogni prova, al fine di osservare come le condizioni operative influiscono sulla distribuzione di carbonio, ossigeno e azoto nei vari prodotti e sul loro potere calorifico. In tutte le prove sono state ottenute quantità esigue di gas costituito principalmente da CO₂, come dimostrato da precedenti studi a partire da digestato [44] o da altri substrati, come biomassa lignocellulosica [58], rendendo superflua l'analisi della sua composizione, dato lo scarso interesse pratico.

3.3.1 Composizione elementare del bio-olio

Nella Tabella 12 sono riportate le composizioni elementari dei bio-oli ottenuti, di cui si è considerata trascurabile la quantità di ceneri contenute.

FEED	Media					Deviazione standard				
	N	C	H	S	O	N	C	H	S	O
FEED	2.8%	31.1%	3.4%	1.0%	19.7%	0.15%	0.49%	0.14%	0.26%	0.76%
300-10-5	2.4%	73.9%	7.6%	0.8%	13.7%	0.0%	2.9%	0.1%	0.2%	3.2%
300-35-5	4.0%	73.2%	6.8%	1.4%	12.7%	1.7%	2.5%	0.4%	0.8%	2.0%
300-60-5	3.5%	72.3%	7.8%	0.9%	13.1%	0.5%	2.5%	0.1%	0.1%	2.2%
300-10-17.5	6.1%	70.2%	7.2%	0.7%	12.0%	0.6%	6.6%	0.4%	0.2%	6.5%
300-60-17.5	5.2%	68.4%	7.0%	0.7%	15.4%	0.7%	0.0%	0.1%	0.1%	0.5%
300-10-30	3.6%	68.0%	7.7%	0.4%	17.8%	0.6%	2.1%	0.1%	0.1%	1.3%
300-35-30	5.2%	67.8%	7.3%	0.8%	16.4%	0.7%	1.1%	2.6%	0.8%	2.8%
300-60-30	4.5%	68.2%	7.8%	0.7%	15.8%	0.2%	2.9%	0.2%	0.0%	3.4%
330-10-5	3.2%	70.9%	7.0%	1.5%	15.2%	0.7%	2.3%	0.6%	1.2%	2.3%
330-60-5	3.1%	70.0%	6.7%	1.2%	16.9%	1.1%	0.2%	0.2%	0.1%	1.3%
330-35-17.5	4.5%	71.0%	7.6%	0.7%	14.0%	1.4%	2.3%	0.8%	0.1%	1.9%
330-10-30	3.0%	67.6%	7.2%	0.7%	19.4%	0.8%	3.6%	0.9%	0.2%	5.0%
330-60-30	6.2%	68.1%	7.6%	0.7%	14.8%	2.4%	4.3%	0.7%	0.2%	2.6%
360-10-5	3.0%	71.0%	7.5%	1.1%	15.5%	0.5%	0.4%	0.2%	0.4%	0.1%
360-35-5	4.5%	70.0%	6.7%	1.0%	14.9%	0.6%	1.6%	0.5%	0.1%	2.6%
360-60-5	3.1%	65.4%	7.4%	0.7%	21.2%	0.5%	3.3%	0.0%	0.1%	4.0%
360-10-17.5	5.6%	66.4%	7.3%	0.7%	16.4%	0.4%	10.8%	0.2%	0.2%	11.6%
360-60-17.5	5.5%	65.5%	7.0%	0.7%	17.7%	0.5%	0.6%	0.1%	0.0%	1.2%
360-10-30	4.2%	67.8%	7.8%	0.4%	17.0%	0.0%	2.0%	0.1%	0.0%	2.1%
360-35-30	4.6%	71.1%	8.0%	0.4%	13.1%	1.2%	1.8%	0.2%	0.0%	2.7%
360-60-30	3.7%	60.4%	7.1%	0.5%	25.9%	1.2%	1.0%	0.2%	0.0%	2.4%

Tabella 12: composizione elementare del digestato del bio-olio (wt.% daf).

In generale si può osservare come il processo di HTL abbia portato a un aumento significativo di carbonio e di idrogeno rispetto al digestato e in generale una diminuzione di ossigeno, indicando che il bio-olio ha una maggiore densità energetica rispetto al substrato di partenza. Le quantità di carbonio hanno valori compresi tra 60.3% e 73.9 wt.%, leggermente inferiori rispetto ai valori tipici del crude-oil da fonti fossili, compresi tra 82.5 e 88.9 wt.% [59]. I risultati ottenuti sono simili a quelli ottenuti in altri studi a partire da digestato [8], [38], [59] e a partire da altri substrati [14].

In generale si può notare che il fattore che influisce maggiormente sulla concentrazione di carbonio è la quantità di solido iniziale, che ne causa una diminuzione per via della più elevata quantità di ossigeno; anche la temperatura ha una certa influenza, seppur di minore importanza, portando a un calo delle percentuali di carbonio. La quantità minima, infatti, si riscontra nella prova condotta a 360 °C, 60 minuti e 30% di sostanza secca, che presenta anche il massimo della quantità di ossigeno.

Le quantità di azoto, invece, sono comprese tra 2.4 e 5.6 wt.%, significativamente maggiori rispetto al crude-oil tradizionale, che ha un contenuto compreso 0.1 e 1.5% [59], rendendo necessaria la successiva fase di raffinazione per la rimozione degli eteroatomi. Risultati simili sono stati ottenuti da altri studi condotti a partire dal digestato. Ad esempio, Eboibi et al. [59] hanno condotto reazioni di HTL a 350 °C e 35 minuti a partire da diversi digestati, ciascuno dei quali è stato ottenuto da digestione anaerobica condotta per diversi tempi di permanenza. Le quantità di azoto contenute nei bio-oli ottenuti sono comprese tra 2.0 e 3.0 wt.% simili ai risultati ottenuti in questo studio. In particolare, hanno effettuato l'HTL anche a partire dallo stesso substrato ma non sottoposto a digestione anaerobica, osservando una diminuzione del quantitativo di azoto nei bio-oli ottenuti dai digestati, probabilmente a causa della perdita di atomi di N nei prodotti gassosi durante il processo di digestione anaerobica. L'elevata quantità di azoto è strettamente correlata all'elevata quantità di proteine nel substrato di partenza e alla loro interazione con gli altri composti tramite, ad esempio, le reazioni di Maillard, come osservato da Lu et al. [60]. Essi hanno condotto reazioni di HTL a partire da cellulosa, lignina, olio di soia, proteine della soia e xilosio, presi singolarmente e in miscela, a 350°C e per 35 minuti, andando poi a paragonare le diverse composizioni dei bio-oli ottenuti. Hanno osservato come la quantità maggiore di azoto (6.3 wt.%) sia stata trovata nel bio-olio ottenuto dalle proteine della soia. Considerando le miscele binarie dei componenti, è stata trovata una quantità di azoto superiore rispetto alla precedente (6.8 wt.%) a partire dal substrato costituito da cellulosa e proteine, a dimostrazione che l'interazione tra queste due componenti porta a un aumento della produzione di molecole contenenti azoto all'interno del bio-olio.

Nei risultati ottenuti non si osserva una tendenza marcata con le condizioni operative nella quantità di azoto: si può osservare, in generale, come la percentuale di azoto sia più bassa nelle prove condotte con minore concentrazione di solido secco iniziale (5%). La maggiore disponibilità di acqua, dunque, sembra favorire la rimozione degli atomi di azoto dalle molecole di bio-olio tramite, ad esempio, idrodenitrificazione, con la formazione di una maggiore quantità di composti azotati in fase acquosa.

Il contenuto di ossigeno nel bio-olio è ancora piuttosto elevato, nonostante il processo di HTL miri anche alla deossigenazione del substrato al fine di ottenere un prodotto dall'elevato potere calorifico. Le quantità sono comprese tra 12 wt.% e 25.9 wt.%, molto maggiori rispetto al crude-oil convenzionale, che ha quantità comprese tra 0.9 e 1.7 wt.% [59], rendendo il successivo processo di raffinazione più dispendioso. Le quantità ottenute, tuttavia, sono in linea con altri studi effettuati a partire dal digestato

[8], [29], [59]. Sono, tuttavia, più alte rispetto ad altri substrati con una composizione biochimica ottimale per tale processo, più ricchi di lipidi e meno ricchi di lignina e carboidrati.

L'elevato contenuto di ossigeno riscontrato è determinato anche dalla composizione biochimica del digestato usato, che è particolarmente ricco di lignina e di carboidrati, che favoriscono la formazione dei composti ossigenati in fase olio. Questo risultato è stato mostrato, ad esempio, da Vardon et. al [38], che paragonando il bio-olio ottenuto dall'HTL (300°C, 10-12 MPa, 30 minuti) da tre diversi substrati (*Alga Spirulina*, letame e digestato) hanno mostrato come il bio-olio con più alto contenuto di ossigeno derivi dal digestato, che presenta una più alta quantità di carboidrati e lignina rispetto agli altri substrati [14].

Da studi precedenti, si è osservato che in generale la quantità di ossigeno diminuisce con l'aumentare della severità delle condizioni operative, poiché favoriscono le reazioni di deossigenazione (decarbossilazione e disidratazione) [29]. I risultati ottenuti, tuttavia, presentano un andamento opposto con la temperatura, al cui aumento corrispondono maggiori quantità di ossigeno nei bio-oli, causando anche la diminuzione delle percentuali di carbonio presenti, come già riscontrato. All'aumento della severità delle condizioni operative corrisponde, probabilmente, l'aumento delle reazioni di degradazione e depolimerizzazione, che portano alla formazione di composti ossigenati nella fase olio, che vanno a bilanciare l'effetto delle reazioni di deossigenazione. Ciò può essere spiegato dalla composizione del digestato, e in particolare dall'elevato contenuto di lignina, che si degrada maggiormente ad elevate temperature, portando alla formazione di una maggiore quantità di composti ossigenati, come i fenoli, come dimostrato anche dall'analisi dei composti contenuti nel bio-olio effettuata tramite GC-MS, che verrà discussa successivamente.

Lo zolfo è compreso tra 0.5 e 1.5 wt.%; anche in questo caso le quantità dipendono dal substrato di partenza. Si tratta di quantità simili al crude-oil convenzionale, comprese tra 0.1 e 2 wt.% [59].

Rapporti atomici

Il diagramma di Van Krevelen permette di visualizzare l'andamento con le diverse condizioni operative delle principali reazioni che caratterizzano il processo di HTL: decarbossilazione, deossigenazione e deaminazione. Si tengono, perciò, in considerazione i rapporti atomici H/C, O/C e N/C dei bio-oli. L'obiettivo del processo è favorire la diminuzione dei rapporti O/C e N/C, rimuovendo l'ossigeno e l'azoto dal bio-olio, senza diminuire il rapporto H/C. Tuttavia, è un obiettivo non sempre semplice da raggiungere per via della complessità delle reazioni che si verificano durante il processo [61]. I diagrammi di Van Krevelen ottenuti per i bio-oli sono rappresentati in Figura 33 e in Figura 34; i valori dei rapporti atomici sono riportati in Tabella 13.

Prova	H/C		O/C		N/C	
	Media	Dev.St.	Media	Dev.St.	Media	Dev.St.
FEED	1.30	4.7%	0.48	2.0%	0.08	0.4%
300-10-5	1.24	0.03	0.14	0.04	0.05	0.00
300-35-5	1.12	0.08	0.13	0.02	0.07	0.02
300-60-5	1.30	0.03	0.14	0.03	0.07	0.01
300-10-17.5	1.22	0.05	0.13	0.08	0.12	0.02
300-60-17.5	1.23	0.02	0.17	0.00	0.11	0.01
300-10-30	1.35	0.05	0.20	0.02	0.08	0.01
300-35-30	1.28	0.11	0.19	0.04	0.09	0.02
300-60-30	1.37	0.02	0.17	0.05	0.09	0.00
330-10-5	1.19	0.12	0.16	0.03	0.07	0.01
330-60-5	1.14	0.03	0.18	0.01	0.06	0.01
330-35-17.5	1.28	0.10	0.15	0.02	0.08	0.02
330-10-30	1.29	0.09	0.22	0.07	0.04	0.01
330-60-30	1.33	0.07	0.16	0.04	0.11	0.04
360-10-5	1.27	0.05	0.16	0.00	0.06	0.01
360-35-5	1.15	0.06	0.16	0.03	0.09	0.00
360-60-5	1.36	0.06	0.25	0.06	0.07	0.00
360-10-17.5	1.34	0.18	0.20	0.16	0.12	0.01
360-60-17.5	1.29	0.02	0.20	0.02	0.12	0.01
360-10-30	1.38	0.02	0.19	0.03	0.09	0.00
360-35-30	1.34	0.01	0.14	0.05	0.05	0.02
360-60-30	1.41	0.03	0.32	0.04	0.05	0.02

Tabella 13: valori medi di H/C, O/C e N/C dei bio-oli ottenuti in ogni prova e relativa deviazione standard.

I valori di O/C sono compresi tra 0.13 e 0.32, minori rispetto al digestato di partenza. Il valore massimo è stato riscontrato nella prova a 360 °C, 60 minuti e 30 wt.% di solido, risultato già atteso dal momento che si tratta del campione, che come già osservato, presenta una quantità di ossigeno molto maggiore rispetto alle altre prove e di conseguenza una minore quantità di carbonio. I valori di H/C e di N/C sono compresi rispettivamente tra 1.12 e 1.41 e tra 0.04 e 0.12.

Dalla Figura 33 si può osservare come il maggiore cambiamento nei rapporti atomici sia la diminuzione della quantità di ossigeno, causata dalle reazioni di disidratazione e decarbossilazione, in quanto tutti i punti ottenuti presentano un rapporto O/C minore rispetto al digestato, indicando che, nonostante la quantità di ossigeno presente nei bio-oli è ancora elevata, come mostrato in precedenza, le reazioni di deossigenazione sono avvenute in maniera efficiente. Il rapporto H/C, invece, non subisce variazioni significative rispetto alla biomassa di partenza, indicando che il meccanismo principale di rimozione dell'ossigeno è la decarbossilazione, mentre il contributo della disidratazione è minore.

In generale si può osservare come la maggior parte dei punti corrispondenti al 5% di biomassa abbiano un valore più basso del rapporto H/C, indicando che una minore quantità di solido favorisce le reazioni di disidratazione, con la rimozione di idrogeno, portando alla contemporanea perdita di ossigeno. Tuttavia, prevalgono le reazioni di decarbossilazione, che causano la perdita di carbonio, facendo che si osservi la diminuzione del rapporto O/C sia molto più accentuata rispetto al rapporto H/C. Si può osservare, inoltre, come la minore quantità di solido iniziale sia una condizione più favorevole per la decarbossilazione rispetto alle prove con maggiori quantità, in quanto i punti corrispondenti al 5% di solido si trovano più a sinistra del grafico, a valori più bassi di O/C. Ciò è dovuto probabilmente alla capacità dell'acqua di agire da solvente e da catalizzatore per le reazioni dell'HTL; se presente in grandi quantità, quindi, favorisce la rottura delle molecole in composti gassosi, portando alla perdita di atomi

di ossigeno (e in minore misura di carbonio), che si riflettono anche nelle minori rese massiche di bio-olio riscontrate in precedenza [62].

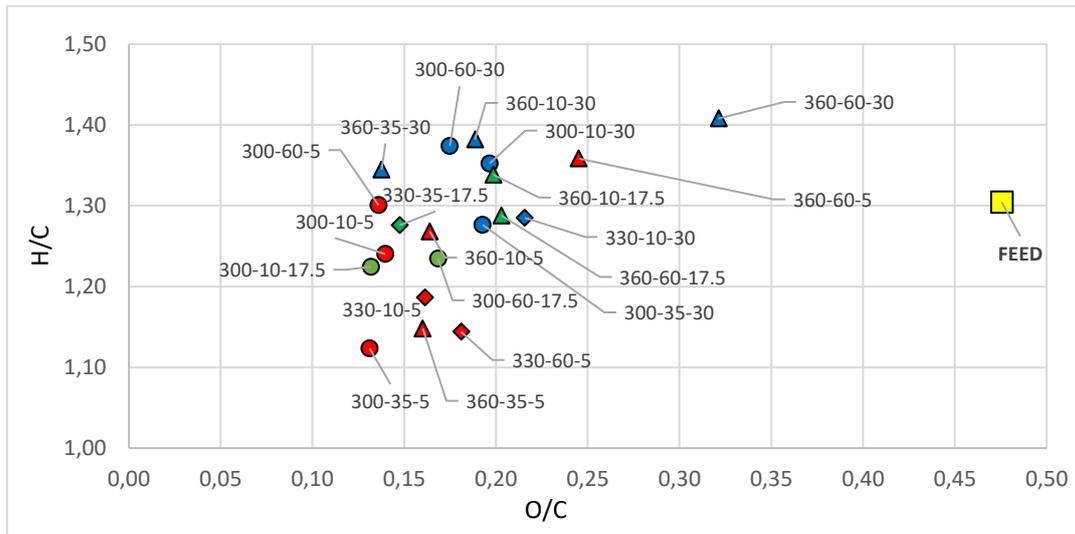


Figura 33: diagramma di Van-Krevelen dei bio-oli (H/C vs. O/C).

Dalla Figura 34, invece, si nota come la deaminazione non avviene sempre in maniera efficiente, in quanto molti campioni di olio ottenuti presentano un rapporto N/C maggiore rispetto a quello del digestato, pari a 0,08, indicando quindi che si è avuta la formazione di molti composti azotati in fase olio. In particolare, si può osservare come la deaminazione sia avvenuta in maniera più efficiente nei campioni con minore quantità di solido (5 wt.%), probabilmente perché la maggiore disponibilità di acqua favorisce la rimozione degli atomi di azoto dai composti che costituiscono il bio-olio. Ad esempio, si può verificare la saturazione e l'apertura degli anelli aromatici contenenti l'eteroatomo N, che portano alla formazione di amine alifatiche. Il gruppo amminico successivamente può essere rimosso, formando alcani alifatici in fase olio e ammine o NH_3 in fase acquosa. Ciò porta alla diminuzione del rapporto N/C e l'aumento dei composti azotati in fase acquosa, che si rispecchia anche nell'andamento delle rese di azoto, come verrà mostrato successivamente. La deaminazione, inoltre, porta alla rimozione di idrogeno oltre che di azoto: ciò spiega anche i minori rapporti H/C dei campioni al 5%.

La denitrificazione avviene in maniera meno efficiente per valori intermedi di massa iniziale di solido (17.5%), in corrispondenza dei quali si ritrovano valori di N/C maggiori rispetto al digestato e compresi tra 0,08 e 0,12.

Non è possibile osservare, invece, una chiara dipendenza dalla temperatura e dal tempo di permanenza.

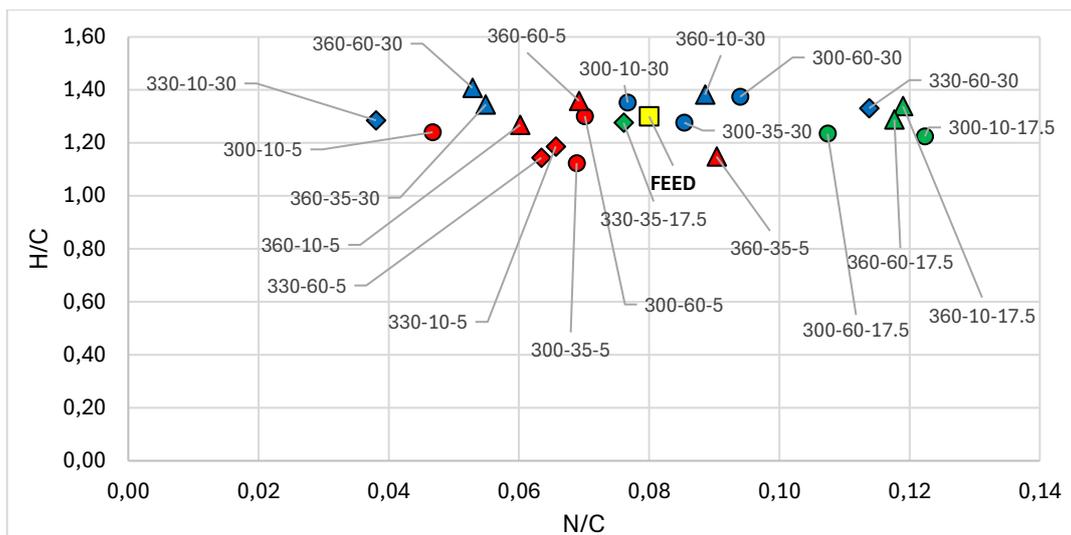


Figura 34: diagramma di Van-Krevelen dei bio-oli (H/C vs. N/C).

3.3.2 Composizione elementare del solido

In Tabella 14 sono riportate le composizioni elementari del solido ottenuto in ogni prova eseguita, espresse su base *daf* (Dry Ash-Free), e la relativa quantità di ceneri.

Prova	Media					Deviazione Standard					Ceneri
	N	C	H	S	O	N	C	H	S	O	
FEED	4.8%	53.5%	5.8%	1.7%	33.9%	0.3%	0.8%	0.2%	0.5%	1.3%	42.0%
300-10-5	2.2%	51.0%	4.1%	2.1%	40.2%	0.1%	2.2%	0.4%	0.1%	2.3%	60.1%
300-35-5	2.0%	47.0%	3.4%	1.3%	45.9%	0.2%	3.7%	0.5%	0.1%	4.0%	57.4%
300-60-5	2.2%	51.1%	4.2%	2.1%	40.0%	0.0%	0.6%	0.0%	0.1%	0.5%	63.7%
300-10-17.5	2.5%	49.0%	3.2%	1.7%	44.2%	0.4%	2.8%	1.1%	0.1%	5.4%	56.5%
300-60-17.5	2.8%	53.3%	3.5%	1.7%	38.3%	0.0%	0.2%	0.0%	0.0%	0.2%	61.5%
300-10-30	3.4%	54.3%	4.1%	1.7%	36.0%	0.0%	2.1%	0.4%	0.4%	2.7%	60.6%
300-35-30	3.2%	54.8%	3.9%	1.9%	35.9%	0.1%	1.2%	0.1%	0.0%	1.2%	61.5%
300-60-30	3.2%	53.5%	3.5%	1.6%	37.8%	0.1%	0.9%	0.1%	0.1%	1.0%	59.9%
330-10-5	1.9%	49.6%	3.7%	1.2%	43.2%	0.0%	1.5%	0.4%	0.3%	1.9%	62.4%
330-60-5	1.7%	46.7%	3.2%	1.4%	46.5%	0.1%	1.8%	0.1%	0.3%	1.8%	66.4%
330-35-17.5	2.3%	51.7%	3.6%	1.6%	40.5%	0.1%	6.0%	0.6%	0.1%	6.7%	65.3%
330-10-30	2.8%	54.1%	3.9%	1.7%	37.1%	0.1%	4.7%	0.7%	0.0%	5.3%	61.7%
330-60-30	2.8%	53.8%	3.3%	1.7%	37.9%	0.1%	2.2%	0.2%	0.0%	2.4%	65.3%
360-10-5	1.7%	45.8%	3.7%	2.2%	46.1%	0.1%	3.3%	0.2%	0.8%	4.1%	68.1%
360-35-5	1.7%	52.1%	3.8%	1.1%	40.8%	0.0%	2.8%	0.2%	0.1%	3.1%	73.3%
360-60-5	1.6%	45.4%	3.1%	0.9%	48.5%	0.1%	0.2%	0.0%	0.2%	0.3%	71.3%
360-10-17.5	2.1%	46.2%	3.1%	1.5%	46.7%	0.1%	2.7%	0.1%	0.1%	2.9%	66.9%
360-60-17.5	1.9%	43.1%	2.7%	0.9%	51.1%	0.0%	1.6%	0.2%	0.1%	1.9%	64.5%
360-10-30	2.4%	46.6%	3.6%	1.9%	45.1%	0.1%	1.1%	0.2%	0.0%	1.5%	64.9%
360-35-30	2.8%	56.5%	3.4%	1.9%	34.9%	0.1%	1.0%	0.1%	0.0%	1.0%	70.3%
360-60-30	2.0%	42.4%	2.4%	0.9%	52.0%	0.1%	1.4%	0.1%	0.1%	1.6%	63.6%

Tabella 14: composizione elementare del digestato e del solido (wt.% *daf*) e quantità di ceneri.

Tutti i campioni solidi hanno una più alta percentuale di ceneri rispetto al digestato, poiché buona parte della sostanza organica inizialmente contenuta si è convertita in composti presenti nelle altre fasi. Si può notare come le concentrazioni di ceneri aumentano all'aumentare della temperatura;

questo andamento si rispecchia anche nella diminuzione delle rese massiche in base *daf*, indicando che condizioni operative più severe permettono una maggiore conversione delle molecole in altri composti, lasciando un residuo solido costituito in buona parte da ceneri e da una minore quantità di sostanza organica.

Le concentrazioni di carbonio, comprese tra 42.4 e 56.5 wt.% su base *daf*, sono simili alle quantità presenti inizialmente nel digestato. Tenendo conto del contributo delle ceneri, invece, le quantità sono inferiori rispetto al digestato di partenza (comprese tra 13.0 e 21.5 wt.%), per via delle reazioni di HTL, il cui obiettivo è il maggior recupero di carbonio in fase olio, minimizzandone le quantità nel prodotto solido, che è di minor interesse pratico. In Figura 35 sono riportate le concentrazioni di carbonio su base secca. È riportato un andamento decrescente con la temperatura e crescente con la quantità di solido iniziale, indicando che condizioni operative meno severe e minore quantità di acqua portano alla minore conversione dei composti, con maggiore quantità di carbonio nel residuo solido.

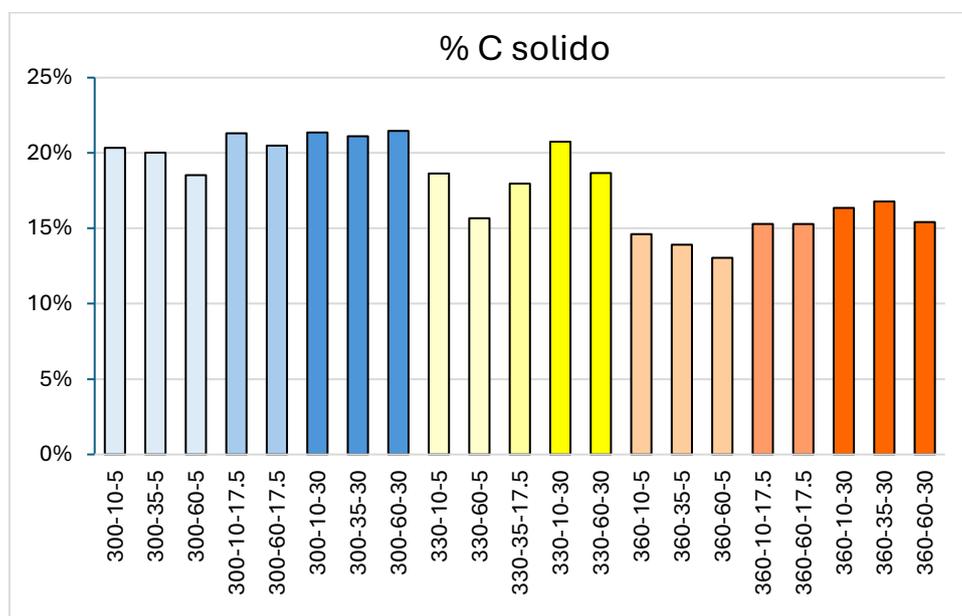


Figura 35: quantità di carbonio nel solido (wt.% *dry*).

Le quantità di idrogeno, comprese tra 2.4 e 4.1 wt.% (*daf*), sono minori rispetto al digestato. Questi valori sono inferiori se si considera il contributo delle ceneri, indicando che il processo è avvenuto correttamente, portando a una perdita di idrogeno dal solido, che va a formare le altre fasi.

L'ossigeno è compreso tra 34.9 e 52.0 wt.%, con un leggero aumento all'aumentare della temperatura; al contempo, a temperature più elevate diminuiscono le rese massiche del solido, e aumentano le rese di olio, perché sono favorite le reazioni di decomposizione e depolimerizzazione delle macromolecole. La maggiore presenza di ossigeno potrebbe, appunto, essere spiegata dalla maggiore degradazione delle molecole meno recalcitranti rispetto ai composti più resistenti (che restano in fase solida), come quelli derivanti dalla lignina, che contengono una maggiore quantità di ossigeno. Inoltre, a temperature più elevate si ha la formazione di una maggiore quantità degli intermedi di reazione, come i fenoli derivanti dalla lignina, che in queste condizioni tendono a ripolimerizzare e condensare[59, 60], andando a formare, quindi, un residuo solido più ossigenato.

Le percentuali di azoto sono comprese tra 1.6 e 3.4 wt.% (*daf*). Si tratta, quindi, di quantità inferiori al digestato. Gli atomi di N, infatti, derivano principalmente dalle proteine, che in condizioni di

liquefazione idrotermale, si degradano facilmente formando prodotti in fase olio e acquosa. Ne deriva un residuo solido povero di azoto. Dalla Figura 36 è possibile osservare un andamento decrescente con la temperatura e un aumento con la quantità di massa secca iniziale, mentre non è possibile notare una chiara dipendenza dal tempo di permanenza, che, come visto in precedenza, è il fattore che influisce meno anche sulle rese massiche. In particolare, la quantità minima di azoto, si riscontra nella prova a 360 °C, 60 minuti di reazione e 5% di solido iniziale, mentre la quantità massima a 300 °C, 10 minuti e 30% di massa secca. Temperature elevate, infatti, favoriscono la degradazione delle proteine e quindi la migrazione dell'azoto in prodotti in fase acquosa o in fase olio. Ciò è stato dimostrato anche da Luo et al. [65], che hanno sottoposto le proteine della soia a liquefazione idrotermale, a temperature comprese tra 200 e 350 °C per 60 minuti. Hanno osservato come le rese di solido diminuiscono progressivamente per via dell'idrolisi delle proteine, portando a un aumento delle rese di olio e di acqua; in particolare hanno dimostrato che la velocità di degradazione aumenta con la temperatura, con la massima degradazione ottenuta a 350 °C. L'aumento della quantità di azoto con la quantità di solido, invece, può essere dovuta al fatto che minori disponibilità di acqua favoriscono maggiormente le reazioni di condensazione e ripolimerizzazione dei frammenti reattivi con formazione di char, anziché la degradazione delle macromolecole in composti più piccoli.

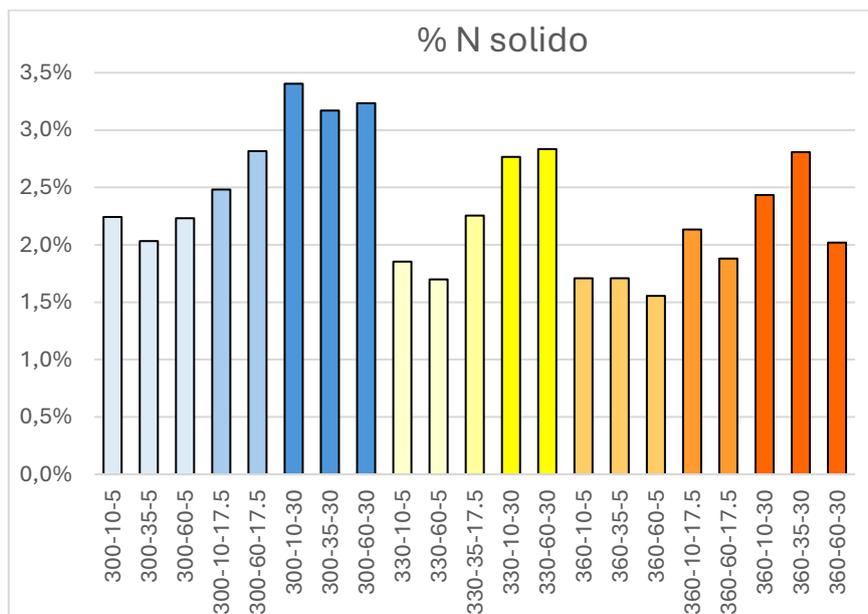


Figura 36: quantità di azoto nel solido (wt.% daf)

Rapporti atomici

In Tabella 15 sono riportati i rapporti atomici H/C, O/C e N/C relativi a ogni campione solido ottenuto dalle prove sperimentali, paragonati ai valori relativi al digestato.

Prova	H/C		O/C		N/C	
	Media	Dev.St.	Media	Dev.St.	Media	Dev.St.
FEED	1.30	0.05	0.48	0.02	0.08	0.00
300-10-5	0.97	0.05	0.59	0.06	0.04	0.00
300-35-5	0.88	0.07	0.74	0.12	0.04	0.01
300-60-5	1.00	0.01	0.59	0.01	0.04	0.00
300-10-17.5	0.91	0.04	0.61	0.02	0.05	0.01
300-60-17.5	0.80	0.01	0.54	0.00	0.05	0.00
300-10-30	0.91	0.05	0.50	0.06	0.06	0.00
300-35-30	0.85	0.04	0.49	0.03	0.06	0.00
300-60-30	0.78	0.01	0.53	0.02	0.06	0.00
330-10-5	0.90	0.07	0.65	0.05	0.04	0.00
330-60-5	0.83	0.01	0.75	0.06	0.04	0.00
330-35-17.5	0.82	0.04	0.60	0.16	0.04	0.01
330-10-30	0.86	0.08	0.52	0.12	0.05	0.01
330-60-30	0.75	0.00	0.53	0.05	0.05	0.00
360-10-5	0.97	0.02	0.76	0.12	0.04	0.00
360-35-5	0.87	0.01	0.59	0.08	0.04	0.00
360-60-5	0.83	0.01	0.80	0.01	0.04	0.00
360-10-17.5	0.80	0.03	0.76	0.09	0.05	0.00
360-60-17.5	0.75	0.04	0.89	0.07	0.05	0.00
360-10-30	0.93	0.04	0.73	0.04	0.05	0.00
360-35-30	0.71	0.03	0.46	0.02	0.05	0.00
360-60-30	0.67	0.02	0.92	0.06	0.05	0.00

Tabella 15: valori medi di H/C, O/C e N/C dei solidi ottenuti in ogni prova e relativa deviazione standard.

In Figura 37 è riportato il diagramma di Van Krevelen, da cui si può esaminare l'andamento delle reazioni di deossigenazione avvenute durante il processo. Come già osservato dalle composizioni elementari dei solidi, il processo di liquefazione idrotermale ha portato a un aumento della quantità di ossigeno nel char. I campioni ottenuti, infatti, hanno rapporti O/C compresi tra 0.49 e 0.92, maggiori rispetto al digestato, in cui si è misurato un rapporto pari a 0.48. In particolare, i valori più bassi sono stati riscontrati nelle prove con il 30% di solido iniziale, probabilmente a causa della minore perdita di carbonio notata in precedenza. Questo andamento è opposto rispetto al bio-olio, che, al contrario, presenta i valori di O/C più bassi in corrispondenza delle prove condotte con il 5% di digestato secco. Si può notare anche una certa dipendenza dalla temperatura di reazione: i punti a 300 °C sono concentrati maggiormente nella parte sinistra del diagramma di Van Krevelen, indicando una maggiore deossigenazione del solido a temperature più basse, mentre i valori più elevati corrispondono a temperature di 360 °C. In ogni caso, le reazioni di HTL hanno portato alla deossigenazione del bio-olio, che quindi si riflette sulla maggiore concentrazione di ossigeno nel residuo solido.

Dai rapporti H/C, compresi tra 0.67 e 1.00, inferiori rispetto al digestato e al bio-olio, si può affermare che le reazioni di disidratazione sono avvenute in maniera efficiente, portando alla perdita di idrogeno dal residuo solido. Ciò si riflette anche nei maggiori rapporti H/C riscontrati nei bio-oli, condizione favorevole perché porta a maggiori poteri calorifici.

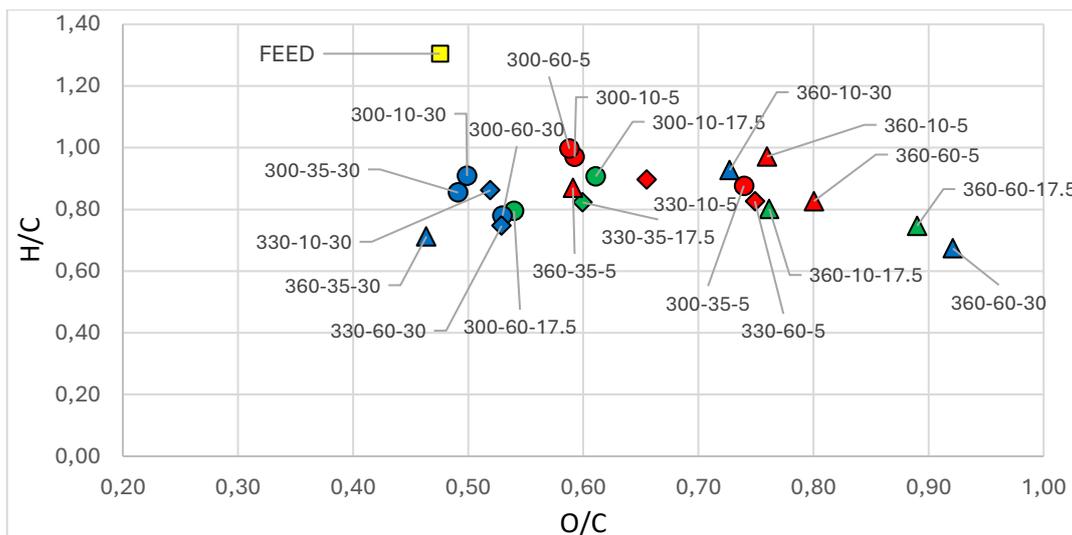


Figura 37: diagramma di Van-Krevelen dei solidi (H/C vs. O/C).

Nel diagramma di Van Krevelen in Figura 38, è riportato l'andamento delle reazioni di deaminazione. I valori di N/C sono compresi tra 0.04 e 0.06, inferiori rispetto al digestato, indicando che in tutti i campioni solidi si è verificata una maggiore perdita di azoto rispetto al carbonio. Si nota una chiara dipendenza dei rapporti N/C con la quantità di solido iniziale: i valori più bassi corrispondono alle prove con il 5% di solido iniziale, mentre i valori più elevati alle prove con il 30%. Ciò indica che, all'aumentare della quantità di acqua sono favorite maggiormente le reazioni di deaminazione, probabilmente per via della maggiore facilità di degradazione dei composti contenenti azoto, come le proteine, rispetto ad altre componenti più recalcitranti, come la lignina. Ne consegue, perciò, una maggiore perdita di azoto rispetto al carbonio, portando alla diminuzione dei rapporti molari N/C. Si tratta di un andamento già osservato anche nella composizione elementare del solido stesso, che presenta quantità di azoto crescenti con la massa secca iniziale, oltre che di carbonio, seppur in minor misura.

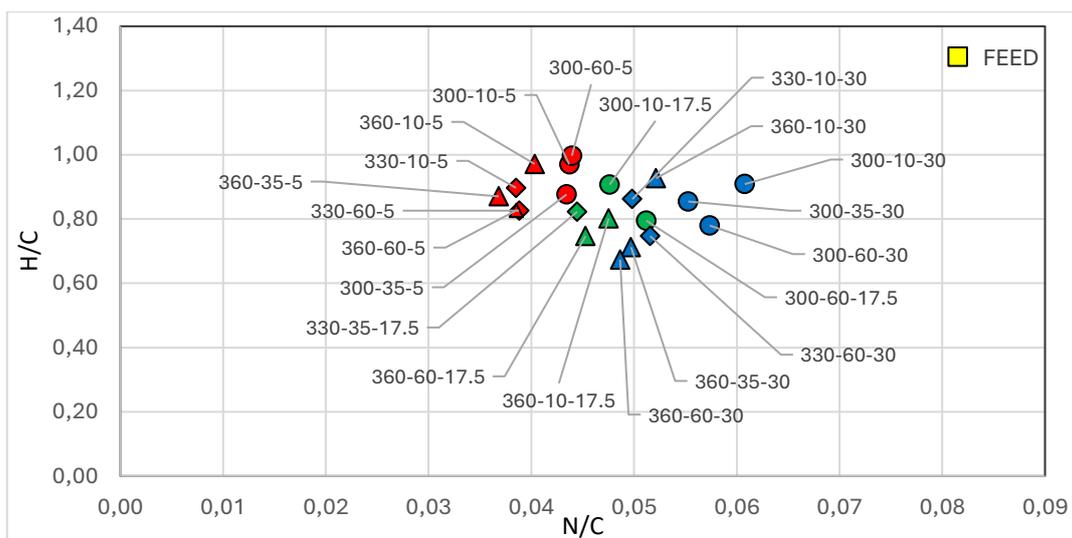


Figura 38: diagramma di Van-Krevelen dei solidi (H/C vs. N/C).

3.3.3 Rese elementari

Le rese elementari rappresentano la quantità di un dato elemento presente nella fase considerata, rapportata alla quantità inizialmente presente nel substrato.

Dai dati ottenuti, si può osservare che le rese massiche e le rese elementari di carbonio in ciascuna fase analizzata hanno andamenti simili. Si tratta di un risultato atteso, poiché il carbonio è l'elemento costituente di ogni composto presente nei prodotti dell'HTL [56].

Dalla Figura 39, che riporta le rese elementari di carbonio in fase olio, si può osservare come ci sia in generale un aumento con la temperatura, tempo di permanenza e quantità di solido, nonostante la differenza tra i valori non sia molto marcata. I valori sono compresi tra 18.6 e 41.1%, con il massimo del recupero di carbonio ottenuto a 360°C, 35 minuti e 30% di solido iniziale, condizioni che corrispondono anche all'ottenimento della massima resa massica. L'olio ottenuto in questo punto presenta un elevato contenuto di carbonio (71%), che fa sì che il rapporto N/C sia tra i più bassi ottenuti (0.05). Anche la quantità di ossigeno e di conseguenza il rapporto O/C è basso. Queste caratteristiche rendono ottimale la composizione dell'olio ottenuto, in quanto portano a un più elevato potere calorifico, derivante da un elevato recupero energetico, indice del fatto che una buona quantità di energia presente nei legami chimici delle molecole del digestato, è stata immagazzinata nei composti del bio-olio tramite reazioni endotermiche avvenute durante il processo.

In Figura 40 è riportato il confronto delle rese elementari di carbonio e di azoto nelle diverse fasi.

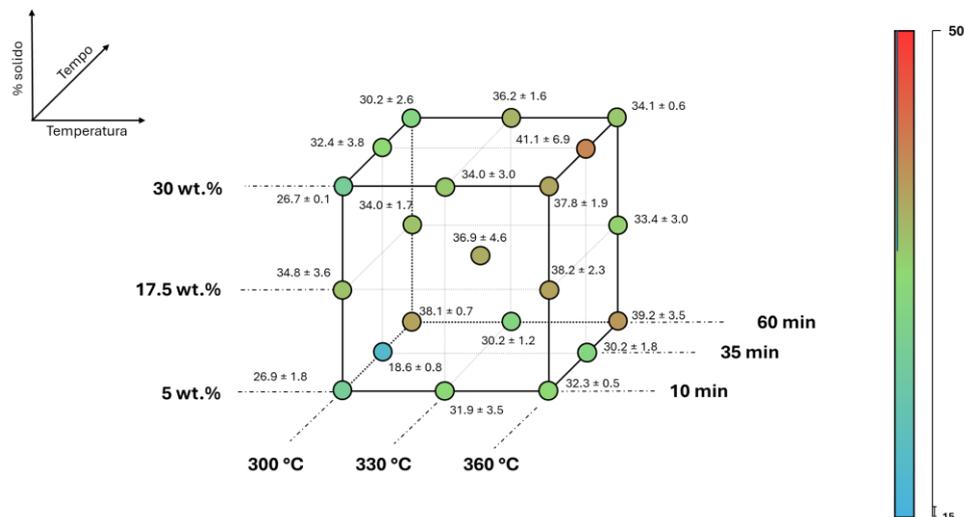


Figura 39: rese di carbonio nel bio-olio.

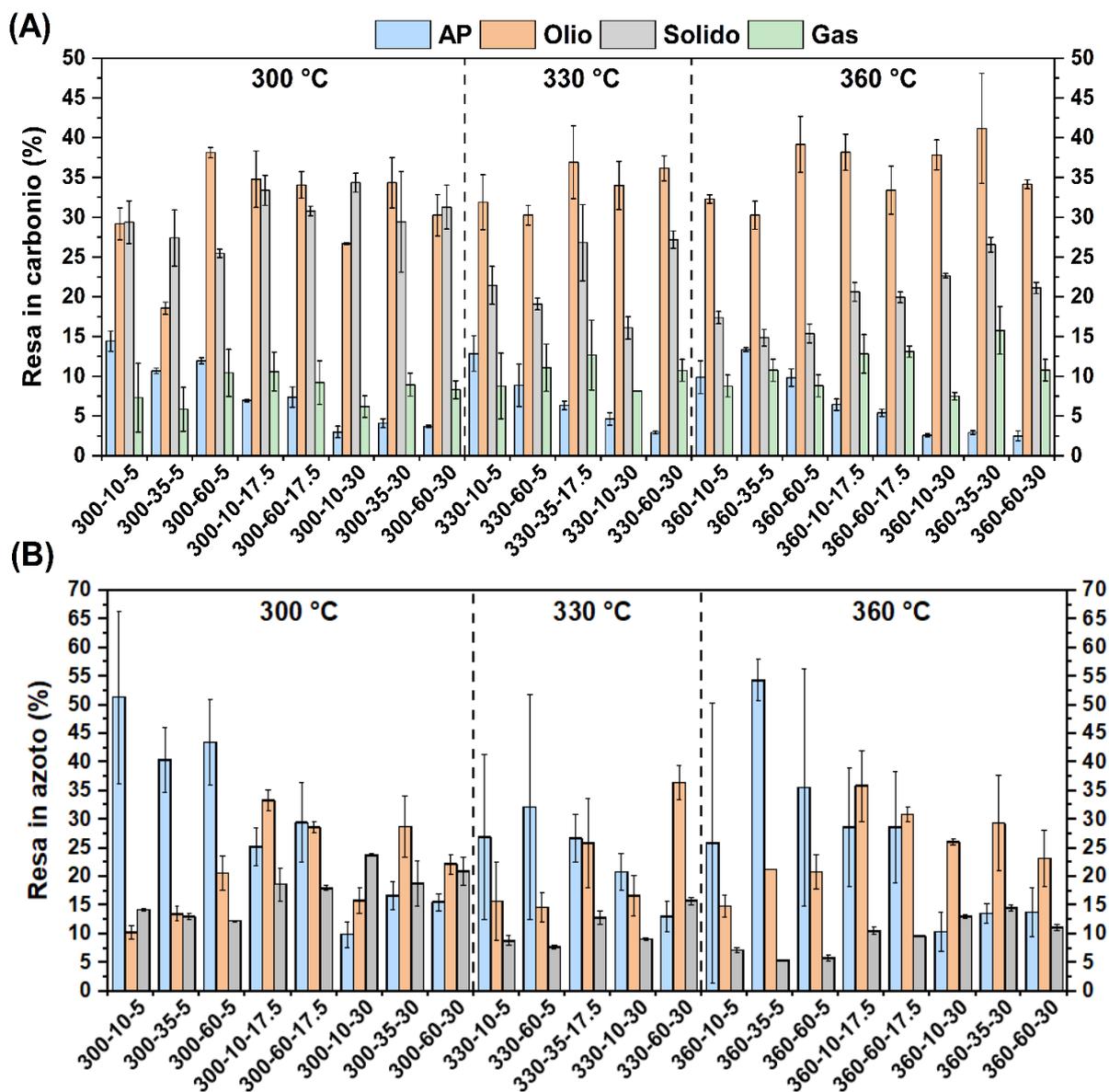


Figura 40: confronto rese di carbonio (A) e di azoto (B) nelle diverse fasi prodotte.

Le rese massiche e di carbonio nel solido sono minime nelle prove con minore quantità di solido iniziale (5 wt.%); queste condizioni, al tempo stesso, portano ad avere anche minime rese massiche e di carbonio in fase olio, come già visto. Dunque, nonostante la minore produzione di residuo solido, dovuta a maggiori conversioni e minime reazioni di ripolimerizzazione, probabilmente per via all'elevato contenuto di acqua, non si hanno maggiori produzioni di olio, in quanto una buona quantità di carbonio va a formare composti solubili in acqua. Questo può essere visto anche dall'andamento delle rese elementari di carbonio in fase acquosa, che sono massime nelle prove al 5% di solido iniziale, per poi diminuire e raggiungere il minimo nelle prove al 30%. L'andamento per la fase olio, invece, è esattamente l'opposto.

Le temperature elevate favoriscono le reazioni di decomposizione della biomassa e ricomposizione con la formazione di nuovi composti, portando a maggiori conversioni; di conseguenza, si può osservare come le rese di carbonio nel solido diminuiscono all'aumentare della temperatura, in modo analogo

alle rese massiche, raggiungendo il minimo a 360°C. Viceversa, maggiori conversioni indicano maggiori quantità di carbonio nelle altre fasi: alla diminuzione delle rese di carbonio nel solido corrisponde l'aumento nelle fasi olio, acqua e gas, che raggiungono valori massimi a 360 °C.

Le rese elementari di azoto nel solido diminuiscono con la temperatura, perché, come già visto, aumentano le conversioni e, quindi, si ha maggiore formazione di composti azotati nelle altre fasi. Si può notare, infatti, come queste aumentano nell'olio e nell'acqua; la presenza di azoto nel gas, invece, è stata considerata nulla, in quanto costituito principalmente da CO₂ e in minima parte da CO. L'andamento delle rese di azoto nel solido e nell'olio, invece, è crescente con la massa secca iniziale, mentre diminuiscono nella fase acquosa. La minore presenza di acqua, dunque, sembra sfavorire le conversioni, portando alla formazione di una maggiore quantità di residuo solido e a più alto contenuto di azoto; al tempo stesso, l'azoto rimosso dalla fase solida, viene recuperato principalmente in fase olio, mentre risulta sfavorita la produzione di composti azotati in fase acquosa.

Cheng et al [66] hanno ipotizzato che minori quantità di acqua, probabilmente, rendono meno stabili gli intermedi di reazione in fase acquosa, favorendo le reazioni che portano alla loro conversione in composti in fase olio, aumentandone la resa massica ed elementare (di carbonio e di azoto). Le maggiori produzioni di olio riscontrate nelle prove condotte con quantità più elevate di solido iniziale, sono dovute, dunque, alla minore produzione di composti in fase acquosa, con conseguenti maggiori rese elementari in fase olio, nonostante questa condizione porti, al contempo, a minori conversioni e quindi maggiore quantità di residuo solido.

3.3.4 Potere calorifico e recupero energetico (ER)

Bio-olio

Si è visto come una maggiore severità delle condizioni operative e una maggiore quantità di solido iniziale hanno permesso di massimizzare le rese massiche di olio e il recupero di carbonio in questa fase, minimizzando le rese di carbonio nella fase acqua. Tuttavia, a queste condizioni operative, corrisponde anche la produzione di un bio-olio con una più bassa percentuale di carbonio, poiché sono presenti maggiori quantità di ossigeno e di azoto, che contribuiscono ad abbassarne il valore energetico. È opportuno, perciò, analizzare non solo le quantità prodotte, ma anche il recupero energetico che si è ottenuto in ciascun campione di olio e il potere calorifico.

In generale, dall'analisi elementare si può dimostrare che il processo di HTL ha permesso una valorizzazione del digestato, ottenendo un bio-olio con un più alto contenuto di carbonio e di idrogeno, seppur con la presenza di eteroatomi di N e di O. Il bio-olio, quindi, ha una più alta densità energetica rispetto al substrato di partenza, come dimostrato dal calcolo dei poteri calorifici, riportati in Tabella 16. I valori di HHV ottenuti sono compresi tra 26.7 e 33.4 MJ/kg, maggiori rispetto al digestato utilizzato e inferiori rispetto al crude-oil da fonti fossili, che sono compresi tra 40 e 44 MJ/kg [59]. Tuttavia, si tratta di valori simili rispetto al bio-olio ottenuto a partire da altri substrati [14], dimostrando che, nonostante la minore qualità del digestato rispetto ai substrati convenzionali, grazie alla maggiore severità delle condizioni operative è possibile trovare un prodotto di simile qualità, in termini di composizione e potere calorifico. Il recupero energetico, invece, è compreso tra 25.8 e 49.4%, valori in linea con altri studi condotti a partire dal digestato [8, 55]. Il massimo recupero energetico si riscontra nel campione ottenuto a 360°C, 35 minuti e 30% di solido, che corrisponde anche alla prova con la

massima resa massica ed elementare di carbonio, con un potere calorifico di 32.8 MJ/kg, tra i più elevati ottenuti nelle prove effettuate. In generale, i poteri calorifici calcolati non variano significativamente con le condizioni operative. A temperature più basse e minori concentrazioni di massa secca iniziale, infatti, si ha una composizione ottimale dell'olio, costituito da più elevate percentuali di carbonio e minori quantità di azoto e ossigeno, che portano a ottenere maggiori poteri calorifici. Tuttavia, le rese massiche e il recupero di carbonio sono più bassi rispetto alle prove condotte a temperature più elevate e maggiori quantità di solido. In queste prove, infatti, sono state prodotte maggiori quantità di olio, ma con più elevati contenuti di ossigeno e azoto, che si riscontrano nei più elevati rapporti O/C ed N/C già analizzati. Ne consegue che i recuperi energetici misurati non subiscono grandi variazioni. Il valore più basso è stato ottenuto nella prova condotta a 300 °C, per 35 minuti e 5% di solido, poiché corrisponde alla minima resa massica e di carbonio.

Nonostante i poteri calorifici e i recuperi energetici non subiscano grandi variazioni, è opportuno tenere in considerazione la composizione degli oli, in quanto maggiori quantità di ossigeno e di azoto portano a spese più elevate durante la successiva fase di raffinazione per la loro rimozione.

Prova	HHV (MJ/kg)	ER (%)
FEED	12.0 ± 0.3%	100%
300-10-5	33.4 ± 1.5%	34.3 ± 2.2%
300-35-5	32.4 ± 1.2%	25.8 ± 1.0%
300-60-5	33.1 ± 1.2%	45.4 ± 0.6%
300-10-17.5	31.7 ± 3.4%	40.7 ± 4.8%
300-60-17.5	30.6 ± 0.1%	39.5 ± 2.1%
300-10-30	30.9 ± 0.8%	31.5 ± 0.3%
300-35-30	30.9 ± 2.1%	40.2 ± 4.6%
300-60-30	31.4 ± 1.6%	36.1 ± 3.5%
330-10-5	31.5 ± 1.2	37.3 ± 4.7%
330-60-5	30.6 ± 0.4	34.4 ± 1.1%
330-35-17.5	32.4 ± 1.8	43.5 ± 5.0%
330-10-30	30.1 ± 2.7	39.4 ± 5.0%
330-60-30	31.1 ± 2.4	42.9 ± 2.7%
360-10-5	32.1 ± 0.1%	37.9 ± 0.9%
360-35-5	30.8 ± 1.4%	34.6 ± 1.2%
360-60-5	29.4 ± 1.6%	45.7 ± 4.3%
360-10-17.5	30.1 ± 5.2%	44.9 ± 2.2%
360-60-17.5	29.3 ± 0.5%	38.8 ± 3.2%
360-10-30	31.1 ± 1.1%	45.1 ± 2.4%
360-35-30	32.8 ± 1.1%	49.4 ± 8.7%
360-60-30	26.7 ± 0.9%	39.3 ± 1.3%

Tabella 16: potere calorifico e recupero energetico del bio-olio.

Biochar

In Tabella 17 sono riportati i poteri calorifici e i recuperi energetici del biochar. Dalle perdite di carbonio e di idrogeno, che si riflettono in bassi valori di H/C e valori più elevati di O/C, derivano poteri calorifici molto più bassi rispetto al digestato, per via anche della perdita di sostanza organica e l'aumento del contenuto di ceneri. I poteri calorifici misurati sono compresi tra 3.1 e 6.7 MJ/kg, inferiori rispetto a 12 MJ/kg del digestato. Anche i recuperi energetici nel solido sono piuttosto bassi, con valori compresi tra

8.2 e 27%. È desiderabile avere recuperi energetici quanto più bassi possibile nel solido, trattandosi di un sottoprodotto, al fine di massimizzarli nei bio-oli. Si può notare, quindi, come le temperature più elevate risultano favorevoli, perché, come già visto, portano a maggiori conversioni, con maggiore perdita di carbonio e incremento della quantità relativa di ossigeno e di ceneri. I valori più bassi sono stati ottenuti nelle prove condotte a 360 °C, con il minimo corrispondente alla prova a 360 °C, 60 minuti di reazione e 5% di solido. Tuttavia, maggiori perdite di contenuto energetico nel solido non si riflettono necessariamente nell'incremento del potere calorifico del bio-olio corrispondente, poiché la sostanza organica persa, va a formare anche prodotti in fase acquosa e gas. Per cui il bio-olio corrispondente alla prova che ha permesso di minimizzare il recupero energetico nel solido, non presenta il potere calorifico massimo, seppur elevato, poiché in queste condizioni operative si hanno elevati recuperi di carbonio in fase acquosa.

Allo stesso modo, la perdita di sostanza organica nel solido diminuisce all'aumentare della percentuale di digestato secco iniziale, per cui si può osservare un incremento del recupero energetico in fase solida nelle prove condotte con il 30% di massa secca, che hanno portato anche a ottenere più alti valori di N/C. Queste condizioni operative, tuttavia, hanno permesso comunque di ottenere bio-oli dall'elevata densità energetica, poiché la maggior parte del carbonio perso va a formare composti in fase olio, minimizzando le rese di acqua.

Prova	HHV (MJ/kg)	ER (%)
FEED	12.0 ± 0.3	100%
300-10-5	6.2 ± 0.6%	23.2 ± 3.3%
300-35-5	5.5 ± 1.0%	19.7 ± 4.5%
300-60-5	5.5 ± 0.1%	19.6 ± 0.5%
300-10-17.5	6.7 ± 0.3%	27.0 ± 1.3%
300-60-17.5	6.0 ± 0.0%	23.3 ± 0.4%
300-10-30	6.7 ± 0.6%	27.8 ± 2.3%
300-35-30	6.5 ± 0.2%	23.4 ± 5.1%
300-60-30	6.3 ± 0.2%	24.3 ± 1.8%
330-10-5	5.2 ± 0.4%	15.5 ± 2.5%
330-60-5	3.8 ± 0.3%	11.9 ± 0.7%
330-35-17.5	4.9 ± 1.2%	19.2 ± 6.0%
330-10-30	6.3 ± 1.1%	12.7 ± 23%
330-60-30	5.2 ± 0.4%	19.6 ± 1.6%
360-10-5	3.6 ± 0.6%	11.1 ± 1.5%
360-35-5	3.4 ± 0.4%	9.4 ± 1.3%
360-60-5	2.7 ± 0.0%	8.2 ± 0.6%
360-10-17.5	3.6 ± 0.5%	12.5 ± 1.6%
360-60-17.5	3.2 ± 0.4%	11.0 ± 1.2%
360-10-30	4.2 ± 0.3%	15.3 ± 0.9%
360-35-30	4.5 ± 0.1%	18.6 ± 0.7%
360-60-30	3.1 ± 0.3%	11.1 ± 1.1%

Tabella 17: potere calorifico e recupero energetico del biochar.

3.4 Composizione dei prodotti

Tramite GC-MS, è stata analizzata la composizione del bio-olio ottenuto in ogni prova, al fine di esaminare come le condizioni operative influiscono sulla tipologia e sulla quantità dei principali composti presenti. È stata esaminata anche la composizione di un solo campione di acqua, ottenuto nella prova condotta a 330 °C, 60 minuti e 5% di solido iniziale, al fine di conoscere quali composti sono presenti in fase acquosa, seppur senza esaminare l'influenza delle condizioni operative.

3.4.1 Composizione del bio-olio

Dall'analisi della composizione del bio-olio tramite GC-MS, è stato possibile individuare i principali composti presenti, che sono stati raggruppati in diverse categorie a seconda dei gruppi funzionali e degli eteroatomi presenti, tenendo conto che il GC-MS permette di riconoscere solo le molecole più volatili (temperatura di ebollizione inferiore a 400 °C), mentre quelle più pesanti non vengono individuate. I composti compresi nelle diverse categorie costituiscono solo una parte, compresa tra il 64 e 87%, dei composti totali individuati tramite GC-MS. I principali gruppi sono riportati nella Figura 41, da cui è possibile osservare anche le variazioni delle quantità relative dei composti al variare delle condizioni operative.

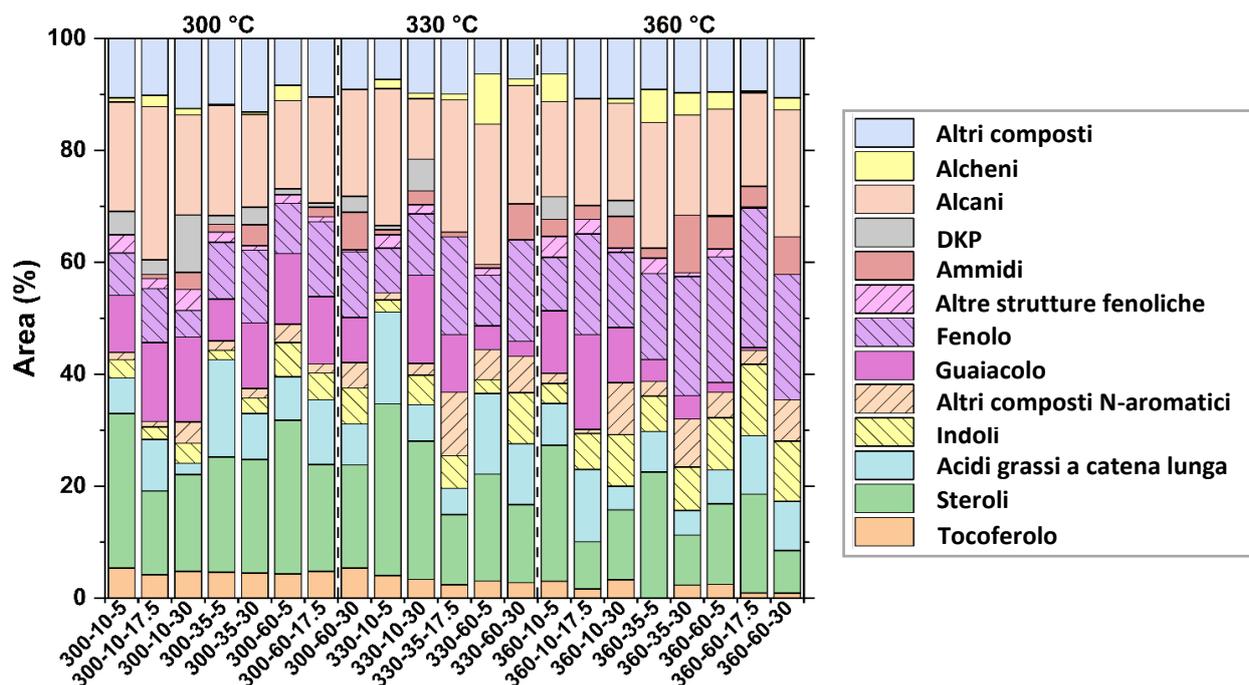


Figura 41: principali composti presenti nel bio-olio al variare delle condizioni operative.

Steroli e tocoferoli

È stata individuata la presenza di steroli, la cui quantità relativa è compresa tra l'8 e il 27% dei composti totali individuati. Si tratta di composti presenti già nel substrato della digestione anaerobica e che per via della loro resistenza biochimica restano nel digestato in forma non degradata [67]. Inoltre, presentano anche particolare resistenza termochimica [68], da cui deriva la loro presenza anche nei bio-oli ottenuti. Si può osservare che la loro quantità diminuisce all'aumentare della temperatura,

poiché viene favorita la loro degradazione. Anche altri studi hanno riscontrato la presenza di steroli, e in particolare di colesteroli, nel bio-olio prodotto a partire dal digestato [38], [68].

Il tocoferolo (vitamina E) è un composto liposolubile presente in molti vegetali. Anch'esso deriva dal digestato usato e resta nei bio-oli per via della sua resistenza termochimica. All'aumentare della temperatura, tuttavia, aumenta la sua degradazione, portando a una diminuzione delle quantità presenti.

Fenoli e Guaiacolo

I fenoli sono composti costituiti da un anello aromatico a cui sono legati uno o più gruppi ossidrilici (-OH), mentre il guaiacolo è un fenolo che, oltre al gruppo ossidrile, presenta anche il gruppo metossile (-OCH₃) legato all'anello benzenico. Si tratta di composti presenti in elevate quantità nei bio-oli ottenuti, costituendo fino al 25% dei composti rilevati. Essi derivano principalmente dalla degradazione della lignina ma anche dalla ripolimerizzazione dei prodotti della decomposizione dei carboidrati, come il 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF) [8]. Si tratta, infatti, di componenti presenti in grandi quantità nel digestato utilizzato, come dimostrato dall'analisi della sua composizione. In particolare, nella classe dei fenoli sono compresi anche il siringolo e il catecolo, tra i composti fenolici maggiormente riscontrati, che insieme al guaiacolo derivano dalla decomposizione della lignina.

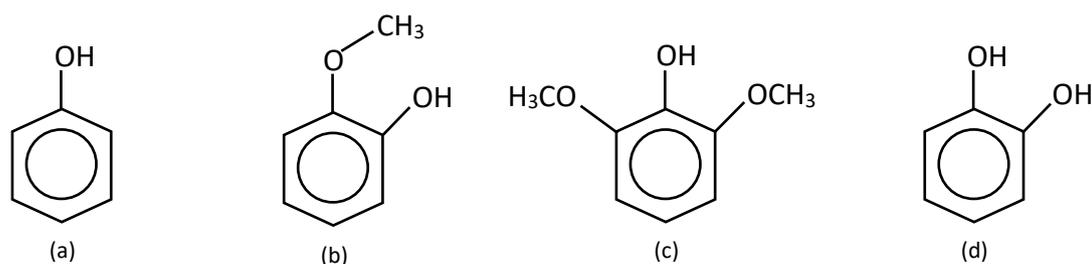


Figura 42: strutture chimiche del fenolo (a), guaiacolo (b), siringolo (c), catecolo (d).

Durante il processo di liquefazione idrotermale, i legami etere, che tengono insieme gli anelli aromatici che costituiscono la lignina, vengono idrolizzati formando i composti fenolici. In particolare, all'aumentare della temperatura, si può osservare un aumento della concentrazione dei fenoli e una diminuzione di guaiacolo. Ciò può essere spiegato dal fatto che elevate temperature favoriscono le reazioni di degradazione della lignina, la cui idrolisi avviene più facilmente che a basse temperature, per via della sua struttura particolarmente recalcitrante. All'aumentare della temperatura, inoltre, sono favorite le reazioni di demetossilazione, che portano alla perdita del gruppo metossile da composti come il guaiacolo, producendo fenoli, la cui concentrazione risultano aumentate [54]. Tale risultato è stato riscontrato anche da Wahyudiono et al. [55] che hanno condotto reazioni di liquefazione idrotermale a partire dalla lignina, a temperature comprese tra 380 e 400 °C. Hanno trovato come principali prodotti di reazione il fenolo, catecolo, guaiacolo e o-cresolo. Analizzando l'effetto della temperatura, è stato trovato un aumento delle rese dei fenoli, dovuto alla maggiore degradazione della sostanza organica, in corrispondenza delle temperature più elevate. Inoltre, è stata osservata una diminuzione di guaiacolo, dovuta alla sua decomposizione tramite idrolisi, disidratazione e condensazione, portando alla formazione degli altri composti fenolici (privi del gruppo metossile) e di char. In Figura 43 è riportato lo schema di reazione proposto. Questo stesso risultato, osservato

anche in questo studio, può spiegare la maggiore presenza di ossigeno riscontrata nei bio-oli prodotti a temperature elevate, dovute, appunto, alla maggiore produzione di fenoli. La condensazione del guaiacolo a temperature elevate, inoltre, può essere considerata una delle cause della formazione di un residuo solido più ossigenato.

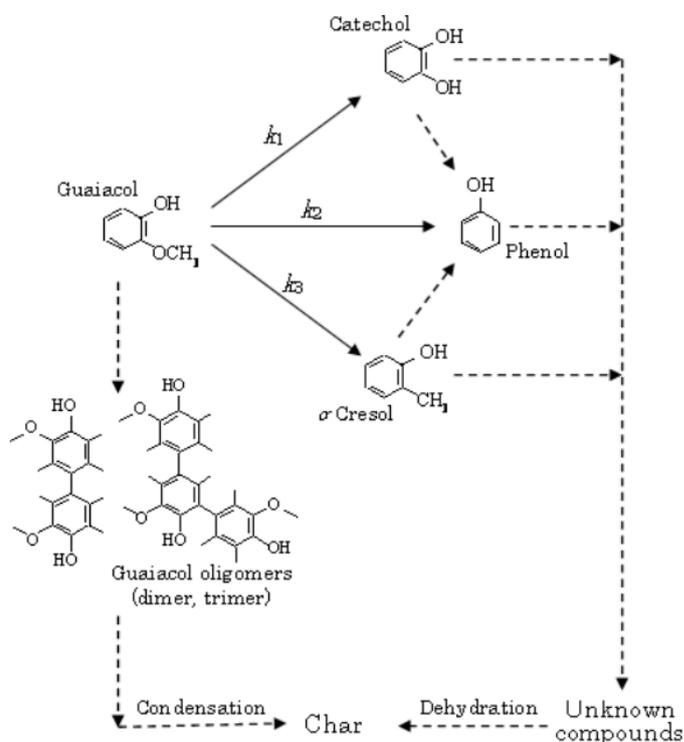


Figura 43: schema di reazione del guaiacolo all'aumentare della temperatura, tratto da [55].

Anche la degradazione della cellulosa e dell'emicellulosa possono portare alla formazione di composti fenolici. Dall'idrolisi dei carboidrati, infatti si producono monosaccaridi, come il D-glucosio o lo xilosio, che in condizioni di liquefazione idrotermale possono portare alla formazione di furani, furfurali, 5-HMF, acido acetico, acido formico e acetaldeide, per lo più in fase acquosa. Tra questi intermedi di reazione, i furani e i suoi derivati come il 5-HMF, possono dare reazioni di condensazione aldolica intramolecolare, portando alla formazione di fenoli [69].

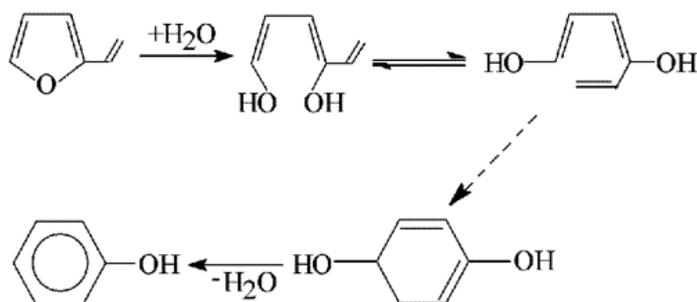


Figura 44: meccanismo di formazione del fenolo a partire dal 5-vinilfurano, tratta da [69].

Gli oli ottenuti nelle prove condotte a temperature più elevate, che hanno permesso di ottimizzare la resa, presentano un elevato contenuto di ossigeno a causa della presenza di una grande quantità di fenoli. Tuttavia, l'ossigeno presente in questi composti può essere rimosso facilmente durante la

successiva fase di raffinazione, poiché presente nel gruppo ossidrilico e non all'interno dell'anello aromatico [8].

DKP e Ammidi

Le dichetopiperazine (DKP) sono molecole che derivano dalla degradazione delle proteine. Queste, in condizioni di liquefazione idrotermale, si degradano tramite idrolisi del legame peptidico, formando peptidi più piccoli e amminoacidi, che a loro volta si decompongono formando prodotti in fase acquosa o in olio. Le DKP si formano tramite condensazione ciclica dei dipeptidi, che derivano, in particolare, dalla diglicina, dialanina, glicil-leucina e leucil-glicina [70]. La concentrazione massima di DKP, pari a 10.3%, si è riscontrata nella prova condotta a 300 °C, per 10 minuti e con il 30% di solido iniziale, mentre diminuisce progressivamente all'aumentare della temperatura, diventando trascurabile nelle prove a 360°C. L'aumento della temperatura favorisce, quindi, la sua degradazione, con formazione di nuovi prodotti.

Anche le ammidi derivano dalla degradazione delle proteine, e la loro formazione risulta essere favorita dalle temperature elevate. Le concentrazioni sono trascurabili a 300 °C, aumentano con la severità delle condizioni operative e raggiungono il massimo di 10.3% a 360 °C, 35 minuti e 30% di solido. Le temperature elevate, infatti, favoriscono non solo l'idrolisi delle proteine, ma anche le reazioni secondarie a partire dai monomeri e dagli intermedi di reazione, portando alla formazione di nuovi prodotti in fase acquosa e in fase olio. Sheehan et al. [70], dalla liquefazione idrotermale delle proteine del siero bovino, condotta tra 200 e 400 °C, hanno dimostrato, infatti, come le concentrazioni di polipeptidi e di peptidi diminuiscono progressivamente all'aumentare della temperatura. Aumenta, di conseguenza, la concentrazione di amminoacidi e dei prodotti derivanti dalla loro degradazione, sia in fase acquosa che in olio. Questo risultato spiega anche la diminuzione con la temperatura della quantità di azoto presente nel solido, riscontrata dall'analisi elementare, e l'aumento dei prodotti azotati nel bio-olio, come le ammidi, ma anche gli N-aromatici e gli indoli. Le ammidi alifatiche, ad esempio, possono formarsi dalla decomposizione dei polisaccaridi, con la formazione di acidi grassi, che reagiscono con l'ammoniaca rilasciata dalla deaminazione degli amminoacidi, con la formazione delle ammidi [68]. Questo meccanismo è confermato dalla presenza di acidi grassi presenti nel bio-olio.

Indolo ed N-aromatici

Tra i composti N-aromatici, sono stati riscontrati maggiormente, oltre all'indolo, anche il pirazolo, pirrolo, chinolina, pirazina e piridoindolo. Le loro quantità sono comprese tra il 3 e il 18% dei composti totali rilevati dall'analisi. Dalla Figura 41 è possibile vedere come le concentrazioni di questi composti aumentano all'aumentare della temperatura; la quantità massima dell'indolo, pari al 12%, si raggiunge, infatti, nella prova condotta a 360 °C, 60 minuti e 17.5%. Si tratta di composti che derivano dalle reazioni di Maillard, che avvengono tra gli zuccheri derivanti dalla degradazione dei carboidrati e amminoacidi derivanti dalle proteine. I pirroli possono formarsi tramite la reazione di Paal-Knorr, che avviene tramite condensazione degli α -dicarbonili (che derivano dalla riduzione degli zuccheri) con l'ammoniaca; gli α -idrossicarbonili possono dare reazioni di condensazione con ammine primarie (tramite meccanismo di Hantzsch), producendo piridine; la formazione degli indoli avviene, ad esempio, tramite meccanismo di Fischer, che implica la condensazione degli α -dicarbonili o α -idrossidicarbonili con le fenil-idrazine. Queste, a loro volta, derivano dalla condensazione dei fenoli con le idrazine [56].

Sudibyo et al. [56] hanno trovato che l'aumento delle temperature favorisce questi meccanismi di reazione, portando alla maggiore formazione di composti N-aromatici e il conseguente aumento della resa di azoto in fase olio, con minore formazione di composti in fase acquosa, come riscontrato dalle minori rese massiche di azoto e carbonio in acqua. Al tempo stesso, però, la maggiore presenza di composti N-eterociclici in olio richiede un maggior consumo di idrogeno e maggiore severità delle condizioni operative durante la successiva fase di raffinazione [8]. Si può osservare anche un incremento all'aumentare della massa secca iniziale, già riscontrato anche dalle maggiori rese in azoto nel bio-olio, a scapito della fase acquosa, come mostrato dall'analisi elementare. Minori quantità di acqua, dunque, sembrano sfavorire la formazione di intermedi polari, che danno le reazioni secondarie, con formazione di composti a più elevato peso molecolare che costituiscono la fase olio.

Acidi grassi a catena lunga, alcani e alcheni

Gli acidi grassi, che si originano dall'idrolisi dei lipidi, hanno concentrazioni comprese tra il 2 e il 17%; tuttavia, non è possibile individuare una chiara dipendenza dalle condizioni operative.

È stata riscontrata anche la presenza di alcani, le cui quantità sono comprese tra 11 e 27%, e di alcheni che sono presenti fino a un massimo del 6%. Derivano dai complessi meccanismi di reazione che coinvolgono i carboidrati e le proteine, e in minore misura i lipidi, essendo presenti in piccole quantità nel digestato. Gli intermedi di reazione che derivano dalla loro degradazione, infatti, possono subire reazioni di ripolimerizzazione, andando a formare idrocarburi a catena più lunga. La loro presenza nel bio-olio è favorevole, perché danno un contributo positivo al potere calorifico. Dalle quantità misurate non è possibile notare una particolare dipendenza dalle condizioni operative, per via della complessità delle reazioni che caratterizzano il processo.

Altri composti

Tra gli altri composti presenti, sono stati raggruppati tutte le molecole presenti in minori quantità. Tra questi, gli acidi grassi volatili, come acido 2-metilbutanoico e 2-metilpentanoico, che possono derivare, ad esempio dalla deaminazione degli amminoacidi o dalle reazioni che coinvolgono i monosaccaridi. Tuttavia, acidi grassi a catena corta sono presenti maggiormente in fase acquosa, mentre in fase olio sono presenti composti a maggiore peso molecolare. Altri composti individuati, seppur in minori quantità sono i chetoni e alcoli.

3.4.2 Composizione dell'acqua post-HTL

Dall'analisi della composizione dell'acqua post-HTL del campione corrispondente alla prova condotta a 330 °C, 60 minuti e 5% di solido iniziale, sono stati individuati i principali composti presenti, raggruppati in diverse categorie a seconda dei principali gruppi funzionali. I principali gruppi e le concentrazioni dei composti corrispondenti, individuati tramite GC-MS, sono riportati in Tabella 18.

GC-MS Acqua post-HTL	
Ammine	33.3%
Amminoacidi	2.5%
DKP	2.5%
Ammidi cicliche	5.3%
Ammidi	0.9%
Pirazine	1.3%
N-aromatici	1.1%
Acidi carbossilici alifatici	6.0%
Acidi carbossilici aromatici	5.2%
Composti ossigenati	3.9%
Furani	0.2%
Fenoli	0.4%
Totale	62.6%

Tabella 18: principali composti e concentrazioni presenti nell'acqua post-HTL.

I composti azotati sono il gruppo maggiormente presente, costituendo fino al 40% dei composti totali individuati. Essi derivano direttamente dalle proteine presenti nel digestato, che durante il processo si degradano, formando le ammine, che sono il composto maggiormente presente, oltre ad ammidi cicliche e non, dichetopiperazine, pirazine, composti N-aromatici e amminoacidi. Tra gli amminoacidi, è stata ritrovata l'alanina. Gli N-aromatici derivano dalla condensazione e riduzione degli amminoacidi [71] o dalle reazioni di Maillard a partire dai composti intermedi carbonilici derivanti dall'isomerizzazione del glucosio. I composti idrossicarbonilici reagiscono con l'ammoniaca derivante dalle proteine tramite riarrangiamento di Amadori, oppure si combinano con gli amminoacidi tramite la degradazione di Strecker, portando, quindi, alla formazione di composti azotati e alla chiusura dell'anello [68]. In Figura 45 sono schematizzati i due cammini di reazione, che portano alla formazione di pirazine.

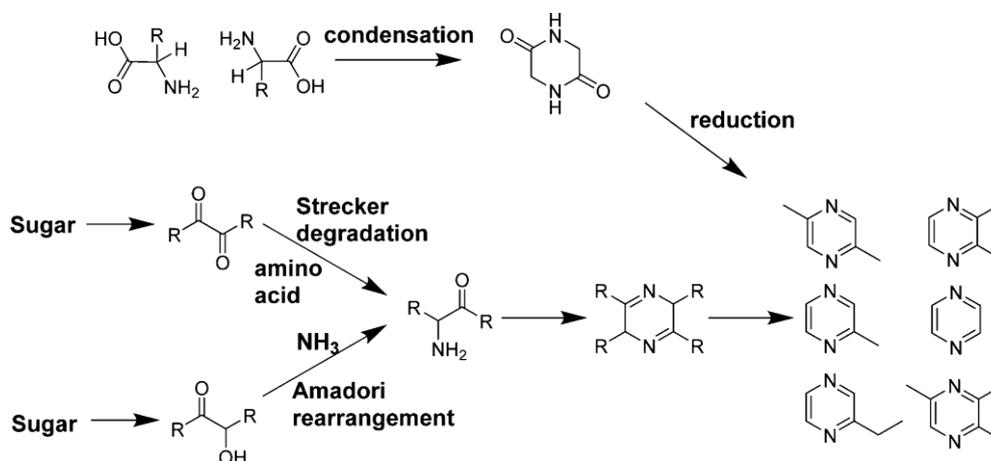


Figura 45: meccanismi di reazione per la produzione di pirazine dalla degradazione dei carboidrati e delle proteine, tratta da [71].

Un altro meccanismo di reazione che coinvolge gli intermedi carbonilici è la scissione carbonilica seguita dalla condensazione con ammoniaca, che porta alla formazione delle ammidi. Quest'ultimo meccanismo, tuttavia, avviene in minore misura data la minore presenza di ammidi riscontrata.

Sono stati trovati anche acidi carbossilici, alifatici e aromatici, tra cui acido metil-pentanoico, metil-butanoico e acido succinico. Essi derivano da diversi meccanismi di reazione che coinvolgono le proteine, la cellulosa e l'emicellulosa. Gli amminoacidi che derivano dall'idrolisi delle proteine, ad esempio, possono degradarsi tramite decarbossilazione, producendo acidi organici e ammine, oppure tramite deaminazione, producendo ammoniaca e acidi organici [72]. Lo xilosio, che deriva dall'idrolisi dell'emicellulosa, può essere disidratato, producendo furani (la cui presenza è stata riscontrata nel campione esaminato) o furfurali, con la successiva produzione di acidi organici, che possono originarsi anche da altri monosaccaridi, come il glucosio, che deriva dalla cellulosa.

La presenza di una grande quantità di composti azotati nell'acqua post-HTL è stata riscontrata anche da Cabrera et al. [68], che hanno condotto reazioni di liquefazione idrotermale a partire dal digestato, a 350 °C e per 30 minuti. I composti N-eterociclici e N-aromatici trovati (come piridine e piperidine) rappresentano il 28% dei composti totali individuati; Posmanik et al. [73], invece, hanno ritrovato basse quantità di composti azotati nei campioni acquosi ottenuti da HTL da digestato, a 300 °C e 60 minuti, a diversi valori di pH, riscontrando, invece, una maggiore presenza di idrocarburi ciclici e, in condizioni acide e alcaline, acidi grassi a catena lunga. La composizione dell'acqua post-HTL da digestato non è stata ancora sufficientemente studiata. In generale, le sue caratteristiche hanno una forte dipendenza dalla composizione dello specifico substrato utilizzato, dalle condizioni operative del processo e dall'eventuale utilizzo di catalizzatori acidi o basici. La sua caratterizzazione, tuttavia, può essere importante, dati i suoi elevati contenuti di carbonio e di azoto che possono essere recuperati, andando a influenzare positivamente l'efficienza dell'intero processo. In generale, infatti, è stato trovato che contiene zuccheri, chetoni, alcoli, acidi, furani, idrocarburi ciclici e composti azotati N-eterociclici e aromatici; presenta, inoltre, elevati livelli di COD, TOC, TN e NH_4^+ e composti recalcitranti che possono rendere più difficile il suo trattamento [74]. Alcune possibili applicazioni proposte sono il suo utilizzo come medium di crescita per le microalghe, nell'elettrolisi microbica, nella gassificazione idrotermale o può essere riciclata nella precedente fase di digestione anaerobica. Torri et al. [75], hanno trovato che il suo utilizzo per la produzione di biogas nella digestione anaerobica, può ridurre il COD fino al 97%. In questo caso, tuttavia, è necessario tenere in considerazione la composizione chimica dell'acqua, per via della presenza di composti, come gli N-aromatici, che possono inibire e danneggiare la crescita e l'attività dei microrganismi [74].

4 CONCLUSIONI

Nella presente tesi è stata esaminata la possibilità di sottoporre il digestato al processo di liquefazione idrotermale, al fine di valorizzarlo tramite la sua conversione in combustibili dal più elevato valore energetico. Il digestato, il sottoprodotto del processo di digestione anaerobica, infatti, presenta ancora un elevato contenuto di sostanza organica non degradata dall'attività microbica, nonché un certo contenuto di minerali, che rendono possibile la sua applicazione come fertilizzante. Tuttavia, per via dei costi e i problemi legati alla sua gestione, la sua valorizzazione tramite HTL potrebbe essere una valida soluzione alternativa, che permette di massimizzare il recupero energetico, riducendo, al tempo stesso, i volumi di rifiuti da trattare. Per via del suo alto grado di umidità, infatti, si presta come substrato ideale per il processo di liquefazione idrotermale, che sfrutta le proprietà dell'acqua ad elevate temperature e pressioni. In queste condizioni, infatti, è in grado di favorire la solubilizzazione e l'estrazione delle sostanze organiche, agendo, al contempo, anche da catalizzatore per le reazioni che portano alla conversione delle molecole presenti nel substrato in una grande varietà di composti utili che vanno a costituire il bio-olio. Tuttavia, è necessario tenere in considerazione la composizione del digestato, che provenendo da un primo processo di degradazione, presenta un elevato contenuto di ceneri, che non partecipano alle reazioni e non contribuiscono alla formazione dei prodotti utili, e di sostanze recalcitranti, come la lignina, che richiedono condizioni operative più severe per garantirne la completa conversione. Ne conseguono maggiori spese operative per il mantenimento di temperature e pressioni elevate, a fronte di una produzione non sempre ottimale.

Dalle prove sperimentali, infatti, si è visto come le rese massime sono state ottenute nelle prove condotte a temperature più elevate e per maggiori tempi di permanenza, ovvero 360 °C e 60 minuti. L'altro parametro analizzato è la concentrazione di sostanza solida secca iniziale: maggiori quantità, pari al 30% della massa totale, hanno portato a ottenere rese maggiori di olio, a discapito delle rese di acqua, di cui si vuole minimizzare la produzione, al fine di ridurre i costi nella successiva fase di trattamento. Al fine di valutare l'efficienza del processo, è opportuno considerare non solo le rese massiche di bio-olio, ma anche la sua qualità. L'elevato contenuto di atomi di azoto e ossigeno riscontrati, infatti, rende necessario il successivo processo di raffinazione, il cui obiettivo è la loro rimozione, con conseguente innalzamento della densità energetica e l'ottenimento di un combustibile dalle caratteristiche chimico-fisiche che lo rendono simile al diesel convenzionale. Dall'analisi della composizione dei bio-oli ottenuti, è stata trovata una maggiore presenza di composti ossigenati e azotati in corrispondenza delle condizioni operative che hanno permesso di ottimizzare le rese massiche. Poiché l'aumento delle produzioni coincide anche con l'incremento delle spese energetiche connesse non solo al mantenimento di temperature così elevate, ma anche alla successiva fase di raffinazione, è necessaria un'analisi dell'efficienza del processo che tenga in considerazione ogni aspetto, legato non solo al processo stesso ma anche alle fasi successive.

L'utilizzo del digestato come substrato della liquefazione idrotermale, dunque, ha permesso di ottenere produzioni di bio-olio in linea con i substrati convenzionali, ma a fronte di una maggiore spesa energetica.

In futuri studi può essere esplorata anche la possibilità di impiego di catalizzatori, acidi o alcalini, che consentano non solo di incrementare le produzioni di bio-olio, ma anche la sua qualità, favorendo, ad

esempio, meccanismi di reazione che vadano a ridurre il contenuto di eteroatomi all'interno del bio-olio, indirizzando gli atomi di ossigeno e di azoto in composti che restano in fase acquosa.

Dal punto di vista dei sottoprodotti, il processo di liquefazione idrotermale ha consentito di ridurre i volumi di solido, producendo un biochar con ancora un certo contenuto di carbonio e di azoto, seppur inferiore rispetto al digestato di partenza, e una più alta concentrazione di ceneri. Un'analisi dei nutrienti contenuti nel residuo solido potrebbe essere necessaria per valutare le sue possibili applicazioni come fertilizzante e ammendante nei suoli agricoli, o per un suo eventuale ricircolo nella precedente fase di digestione anaerobica come fonte di materia organica e di nutrienti per i batteri anaerobi.

È stata analizzata anche la composizione di un campione di acqua, al fine di individuare i composti caratteristici presenti. Dato i contenuti di carbonio e di azoto riscontrati dall'analisi elementare, infatti, si può valutare, in sviluppi futuri, il ricircolo dell'acqua post-HTL nella fase di digestione anaerobica, ottimizzando l'integrazione tra i due processi, che sfruttano processi biochimici e termochimici con l'obiettivo di massimizzare il recupero energetico a partire da sostanze di scarto. I composti contenuti possono essere usati come substrato per la crescita microbica, andando, al contempo, a ridurre il contenuto di carbonio e le spese relative allo smaltimento dell'acqua. Tuttavia, è necessaria la conoscenza della sua composizione, per via dell'eventuale presenza di sostanze che causano tossicità ai microrganismi. Dall'analisi condotta sul campione di acqua ottenuto nell'ambito di questo lavoro di tesi, infatti, è stata riscontrata la presenza di composti N-aromatici, che possono svolgere un'azione battericida, andando a inibire la produzione di biogas durante la digestione anaerobica.

La liquefazione idrotermale è un processo di recente sviluppo, per cui non sono ancora ben noti i complessi meccanismi di reazione coinvolti e le condizioni che permettono di ottimizzarne l'efficienza, essendo fortemente influenzato dalla composizione del substrato, oltre che dai parametri operativi. I risultati ottenuti possono rappresentare il punto di partenza per ulteriori studi, che vadano ad analizzare e ottimizzare l'accoppiamento dell'HTL con la digestione anaerobica, con lo scopo di indagare le condizioni che permettono di massimizzare le rese dei prodotti utili, riducendo le spese energetiche correlate al processo. Al tempo stesso, si potranno valutare le possibili applicazioni dei sottoprodotti, che ne consentano la rivalorizzazione, riducendo i volumi finali di rifiuti prodotti.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] “Le cause dei cambiamenti climatici - Commissione europea.” Accessed: Jun. 03, 2024. [Online]. Available: https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_it#gas-serra
- [2] H. Lee and J. Romero, “Climate Change 2023 Synthesis Report IPCC, 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team,” pp. 35–115, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [3] P. Friedlingstein *et al.*, “Global Carbon Budget 2023,” *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 15, p. 67, 2023, doi: 10.5194/essd-15-5301-2023.
- [4] M. A. Perea-Moreno, E. Samerón-Manzano, and A. J. Perea-Moreno, “Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends,” *Sustainability 2019, Vol. 11, Page 863*, vol. 11, no. 3, p. 863, Feb. 2019, doi: 10.3390/SU11030863.
- [5] M. F. M. A. Zamri *et al.*, “A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 137. Elsevier Ltd, Mar. 01, 2021. doi: 10.1016/j.rser.2020.110637.
- [6] V. K. Tyagi, L. A. Fdez-Güelfo, Y. Zhou, C. J. Álvarez-Gallego, L. I. R. Garcia, and W. J. Ng, “Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 93, pp. 380–399, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2018.05.051.
- [7] O. V. Okoro, Z. Sun, and J. Birch, “Thermal depolymerization of biogas digestate as a viable digestate processing and resource recovery strategy,” in *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*, Elsevier, 2018, pp. 277–308. doi: 10.1016/B978-0-08-102728-8.00010-3.
- [8] C. Klüpfel, B. Herklotz, and P. Biller, “Influence of processing conditions and biochemical composition on the hydrothermal liquefaction of digested urban and agricultural wastes,” *Fuel*, vol. 352, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129016.
- [9] U. Rao *et al.*, “Coupling hydrothermal liquefaction and membrane distillation to treat anaerobic digestate from food and dairy farm waste,” *Bioresour Technol*, vol. 267, pp. 408–415, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.07.064.
- [10] I. Energy Agency, “Technology Roadmap: Delivering Sustainable Bioenergy”, Accessed: Jun. 05, 2024. [Online]. Available: www.iea.org/t&c/
- [11] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, “Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 62, pp. 33–86, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.PECS.2017.05.004.
- [12] P. Mckendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass.”

- [13] J. Yang and P. Zhang, "Assessment methods of carbon dioxide emitted from bioenergy utilization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 6, pp. 2684–2689, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.RSER.2011.02.028.
- [14] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, and S. Gu, "A review on hydrothermal liquefaction of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81. Elsevier Ltd, pp. 1378–1392, Jan. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [15] G. D. Gillespie, C. D. Everard, C. C. Fagan, and K. P. McDonnell, "Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis," *Fuel*, vol. 111, pp. 771–777, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.05.002.
- [16] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, and V. S. Vassilev, "Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview," *Fuel*, vol. 158, pp. 330–350, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.05.050.
- [17] J. Cai *et al.*, "Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76. Elsevier Ltd, pp. 309–322, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.072.
- [18] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y. C. Song, W. Y. Li, and J. Feng, "Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion," *Fuel*, vol. 208, pp. 377–409, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.07.036.
- [19] A. Corma Canos, S. Iborra, and A. Vely, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals," *Chem Rev*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, Jun. 2007, doi: 10.1021/CR050989D/ASSET/IMAGES/LARGE/CR050989DF24.JPEG.
- [20] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass," *Fuel*, vol. 94. pp. 1–33, Apr. 2012. doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [21] "Cellulose - Definition, Formula, Structure, Functions, and Diagram." Accessed: Jun. 07, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencefacts.net/cellulose.html>
- [22] S. J. Jung, S. H. Kim, and I. M. Chung, "Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops," *Biomass Bioenergy*, vol. 83, pp. 322–327, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2015.10.007.
- [23] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, "Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals," *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 24, pp. 8075–8098, Nov. 2012, doi: 10.1039/C2CS35188A.
- [24] K. Alper, K. Tekin, S. Karagöz, and A. J. Ragauskas, "Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing," *Sustain Energy Fuels*, vol. 4, no. 9, pp. 4390–4414, Aug. 2020, doi: 10.1039/D0SE00784F.
- [25] "An introduction to biogas and biomethane – Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth – Analysis - IEA." Accessed: Jun. 10, 2024. [Online].

Available: <https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth/an-introduction-to-biogas-and-biomethane>

- [26] C. Sawatdeenarunat, K. C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, and S. K. Khanal, "Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities," *Bioresour Technol*, vol. 178, pp. 178–186, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2014.09.103.
- [27] "Managing Digester Feedstocks | BioCycle." Accessed: Jun. 09, 2024. [Online]. Available: <https://www.biocycle.net/managing-digester-feedstocks/>
- [28] M. Laiq Ur Rehman, A. Iqbal, C. C. Chang, W. Li, and M. Ju, "Anaerobic digestion," *Water Environment Research*, vol. 91, no. 10. John Wiley and Sons Inc., pp. 1253–1271, Oct. 01, 2019. doi: 10.1002/wer.1219.
- [29] H. Sudiby, M. Pecchi, and J. W. Tester, "Experimental-based mechanistic study and optimization of hydrothermal liquefaction of anaerobic digestates," *Sustain Energy Fuels*, vol. 6, no. 9, pp. 2314–2329, Mar. 2022, doi: 10.1039/d2se00206j.
- [30] J. Hoffmann, S. Rudra, S. S. Toor, J. B. Holm-Nielsen, and L. A. Rosendahl, "Conceptual design of an integrated hydrothermal liquefaction and biogas plant for sustainable bioenergy production," *Bioresour Technol*, vol. 129, pp. 402–410, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.11.051.
- [31] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, and U. Schröder, "Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 5, pp. 566–579, May 2011, doi: 10.1002/CSSC.201000341.
- [32] R. Bao *et al.*, "A Review of Hydrothermal Biomass Liquefaction: Operating Parameters, Reaction Mechanism, and Bio-Oil Yields and Compositions," *Energy and Fuels*, May 2024, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.4C00240/ASSET/IMAGES/LARGE/EF4C00240_0011.JPEG.
- [33] A. S. Jatoi *et al.*, "Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic and Protein-Containing Biomass: A Comprehensive Review," *Catalysts 2022, Vol. 12, Page 1621*, vol. 12, no. 12, p. 1621, Dec. 2022, doi: 10.3390/CATAL12121621.
- [34] W. J. Liu and H. Q. Yu, "Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass into Mass-Produced Fuels: Emerging Technology Progress and Environmental Sustainability Evaluation," *ACS Environmental Au*, vol. 2, no. 2, pp. 98–114, Mar. 2022, doi: 10.1021/ACSENVIRONAU.1C00025/ASSET/IMAGES/LARGE/VG1C00025_0006.JPEG.
- [35] M. K. Jindal and M. K. Jha, "Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 32, no. 4, pp. 459–488, Aug. 2016, doi: 10.1515/revce-2015-0055.
- [36] C. Gai, Y. Zhang, W. T. Chen, P. Zhang, and Y. Dong, "An investigation of reaction pathways of hydrothermal liquefaction using *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis*," *Energy Convers Manag*, vol. 96, pp. 330–339, May 2015, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2015.02.056.

- [37] J. Akhtar and N. A. S. Amin, "A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1615–1624, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.RSER.2010.11.054.
- [38] D. R. Vardon *et al.*, "Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of Spirulina algae, swine manure, and digested anaerobic sludge," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 17, pp. 8295–8303, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.041.
- [39] Y. Fan, U. Hornung, and N. Dahmen, "Hydrothermal liquefaction of sewage sludge for biofuel application: A review on fundamentals, current challenges and strategies," *Biomass Bioenergy*, vol. 165, p. 106570, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2022.106570.
- [40] S. H. Hegdahl, C. Løhre, and T. Barth, "Hydrothermal liquefaction of sewage sludge anaerobic digestate for bio-oil production: Screening the effects of temperature, residence time and KOH catalyst," *Waste Management and Research*, vol. 41, no. 5, pp. 977–986, May 2023, doi: 10.1177/0734242X221138497.
- [41] B. E. Eboibi, D. M. Lewis, P. J. Ashman, and S. Chinnasamy, "Integrating anaerobic digestion and hydrothermal liquefaction for renewable energy production: An experimental investigation," *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 34, no. 6, pp. 1662–1673, Nov. 2015, doi: 10.1002/ep.12172.
- [42] S. Hansen, A. Mirkouei, and L. A. Diaz, "A comprehensive state-of-technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 118, p. 109548, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.RSER.2019.109548.
- [43] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Appl Catal A Gen*, vol. 407, no. 1–2, pp. 1–19, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2011.08.046.
- [44] O. V. Okoro and Z. Sun, "The characterisation of biochar and biocrude products of the hydrothermal liquefaction of raw digestate biomass", doi: 10.1007/s13399-020-00672-7/Published.
- [45] L. A. Sarabia and M. C. Ortiz, "Response Surface Methodology," *Comprehensive Chemometrics*, vol. 1, pp. 345–390, Jan. 2009, doi: 10.1016/B978-044452701-1.00083-1.
- [46] T. Forster-Carneiro, M. Pérez, and L. I. Romero, "Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste," *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 15, pp. 6763–6770, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2008.01.052.
- [47] M. D. Luque de Castro and F. Priego-Capote, "Soxhlet extraction: Past and present panacea," *J Chromatogr A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2383–2389, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.CHROMA.2009.11.027.

- [48] "Lignin quantification".
- [49] N. Saadatkah et al., "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 1. Wiley-Liss Inc., pp. 34–43, Jan. 01, 2020. doi: 10.1002/cjce.23673.
- [50] "Che cos'è GC-MS? - ANTITECNICA," <https://antiteck.com/it/>, Accessed: May 29, 2024. [Online]. Available: <https://antiteck.com/it/cos%27%C3%A8-gc-ms/>
- [51] "Gas chromatography mass spectrometry basic principles | Agilent." Accessed: May 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gcms-fundamentals>
- [52] V. P. Fadeeva, V. D. Tikhova, and O. N. Nikulicheva, "Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers," *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 63, no. 11, pp. 1094–1106, Nov. 2008, doi: 10.1134/S1061934808110142.
- [53] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels," *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, May 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [54] J. Barbier et al., "Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways," *Biomass Bioenergy*, vol. 46, pp. 479–491, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2012.07.011.
- [55] Wahyudiono, T. Kanetake, M. Sasaki, and M. Goto, "Decomposition of a Lignin Model Compound under Hydrothermal Conditions," *Chem Eng Technol*, vol. 30, no. 8, pp. 1113–1122, Aug. 2007, doi: 10.1002/CEAT.200700066.
- [56] H. Sudiby and J. W. Tester, "Sustainable Resource Recovery from Dairy Waste: A Case Study of Hydrothermal Co-liquefaction of Acid Whey and Anaerobic Digestate Mixture," *Energy and Fuels*, vol. 37, no. 4, pp. 2897–2911, Feb. 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c03860.
- [57] "Stat-Ease » v23.0 » Stat-Ease." Accessed: Jun. 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.statease.com/docs/v23.0/>
- [58] T. Minowa, T. Kondo, and S. T. Sudirjo, "Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues," *Biomass Bioenergy*, vol. 14, no. 5–6, pp. 517–524, May 1998, doi: 10.1016/S0961-9534(98)00006-3.
- [59] B. E. Eboibi, D. M. Lewis, P. J. Ashman, and S. Chinnasamy, "Integrating anaerobic digestion and hydrothermal liquefaction for renewable energy production: An experimental investigation," *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 34, no. 6, pp. 1662–1673, Nov. 2015, doi: 10.1002/EP.12172.
- [60] J. Lu, Z. Liu, Y. Zhang, and P. E. Savage, "Synergistic and Antagonistic Interactions during Hydrothermal Liquefaction of Soybean Oil, Soy Protein, Cellulose, Xylose, and Lignin,"

- ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 11, pp. 14501–14509, Nov. 2018, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B03156/SUPPL_FILE/SC8B03156_SI_001.PDF.
- [61] V. O. Nunes *et al.*, “Chemical characterisation of sugarcane bagasse bio-oils from hydrothermal liquefaction: Effect of reaction conditions on products distribution and composition,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 6, p. 106513, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106513.
- [62] P. Kiran Kumar *et al.*, “Bio oil production from microalgae via hydrothermal liquefaction technology under subcritical water conditions,” *J Microbiol Methods*, vol. 153, pp. 108–117, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.MIMET.2018.09.014.
- [63] H. Nonaka and M. Funaoka, “Decomposition characteristics of softwood lignophenol under hydrothermal conditions,” *Biomass Bioenergy*, vol. 35, no. 4, pp. 1607–1611, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2010.12.040.
- [64] Y. H. Xu and M. F. Li, “Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application,” *Bioresour Technol*, vol. 342, p. 126035, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2021.126035.
- [65] L. Luo, J. D. Sheehan, L. Dai, and P. E. Savage, “Products and Kinetics for Isothermal Hydrothermal Liquefaction of Soy Protein Concentrate,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 4, no. 5, pp. 2725–2733, May 2016, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B00226/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2016-00226E_0010.JPEG.
- [66] S. Cheng, I. DCruz, M. Wang, M. Leitch, and C. Xu, “Highly efficient liquefaction of woody biomass in hot-compressed alcohol-water co-solvents,” in *Energy and Fuels*, Sep. 2010, pp. 4659–4667. doi: 10.1021/ef901218w.
- [67] T. Weckerle, H. Ewald, P. Guth, K. H. Knorr, B. Philipp, and J. Holert, “Biogas digestate as a sustainable phytosterol source for biotechnological cascade valorization,” *Microb Biotechnol*, vol. 16, no. 2, pp. 337–349, Feb. 2023, doi: 10.1111/1751-7915.14174.
- [68] D. V. Cabrera, D. A. Barria, E. Camu, C. Celis, J. W. Tester, and R. A. Labatut, “Enhancing energy recovery of wastewater treatment plants through hydrothermal liquefaction,” *Environ Sci (Camb)*, vol. 9, no. 2, pp. 474–488, Feb. 2023, doi: 10.1039/d2ew00752e.
- [69] A. Sinag, A. Kruse, and V. Schwarzkopf, “Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K₂CO₃,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 42, no. 15, pp. 3516–3521, Jul. 2003, doi: 10.1021/IE030079R/ASSET/IMAGES/LARGE/IE030079RH00003.JPEG.
- [70] J. D. Sheehan and P. E. Savage, “Molecular and Lumped Products from Hydrothermal Liquefaction of Bovine Serum Albumin,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, no. 11, pp. 10967–10975, Nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02854.

- [71] B. Madsen, P. Biller, M. M. Jensen, J. Becker, B. B. Iversen, and M. Glasius, "Predicting the Chemical Composition of Aqueous Phase from Hydrothermal Liquefaction of Model Compounds and Biomasses," 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02007.
- [72] B. Zhang, H. Chen, and Z. He, "Catalytic hydrothermal liquefaction of *Spirulina platensis*: Focusing on aqueous phase characterization," *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 13, pp. 7135–7145, Oct. 2019, doi: 10.1002/ER.4738.
- [73] R. Posmanik *et al.*, "Acid and Alkali Catalyzed Hydrothermal Liquefaction of Dairy Manure Digestate and Food Waste," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 2, pp. 2724–2732, Feb. 2018, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B04359/SUPPL_FILE/SC7B04359_SI_001.PDF.
- [74] L. B. Silva Thomsen, K. Anastasakis, and P. Biller, "Hydrothermal liquefaction potential of wastewater treatment sludges: Effect of wastewater treatment plant and sludge nature on products distribution," *Fuel*, vol. 355, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.129525.
- [75] C. Torri *et al.*, "Biological treatment of Hydrothermal Liquefaction (HTL) wastewater: Analytical evaluation of continuous process streams," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, p. 101798, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2020.101798.