

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



Studio di un pretrattamento idrotermale per la valorizzazione della FORSU a fini energetici

Relatori

Prof. Samir Bensaid

Prof. Raffaele Pirone

Dr. Giuseppe Pipitone

Candidato:

Andrea Maio

Mat. 293044

Anno accademico 2023-2024

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Obiettivi e struttura della tesi	1
1.2	Il cambiamento climatico	2
1.2.1	I gas serra	2
1.2.2	Gli accordi di Parigi	5
1.2.3	Previsioni	6
1.3	Le Biomasse e la loro composizione	7
1.3.1	Biomasse: Fonte rinnovabile	8
1.3.2	Cellulosa	9
1.3.3	Emicellulosa	10
1.3.4	Lignina	10
1.3.5	Proteine	11
1.3.6	Grassi e Lipidi	12
1.4	Utilizzi delle biomasse	13
1.4.1	Le bioraffinerie	13
1.4.2	I processi	16
1.5	HTC e HTL	17
1.5.1	Liquefazione idrotermale (HTL)	17
1.5.2	Proprietà fisiche	17

1.5.3	Degradazione cellulosa	19
1.5.4	Degradazione Lignina	20
1.5.5	Degradazione dei lipidi	21
1.5.6	Degradazione delle proteine	21
1.5.7	Eliminazione Azoto	22
1.5.8	Pre-trattamento HTC	24
2	Materiale e Metodi	28
2.1	Analisi composizione FORSU	28
2.2	Il reattore	30
2.3	Condizioni operative	31
2.4	Pre reazione	32
2.5	Reazione e Post reazione	33
2.6	Separazione	34
2.7	Tempo di riscaldamento	35
2.8	Tecniche analitiche	37
2.8.1	Derivatizzazione	37
2.8.2	GC-MS	39
2.8.3	CHNS	40
2.8.4	FTIR	41
2.8.5	Rese in massa	42
2.8.6	Rese CHNS	43
3	Risultati	45
3.1	Biomassa ricca in carboidrati	45
3.1.1	Superfici di risposta	54
3.2	Biomassa ricca in proteine	62
3.2.1	Superfici di risposta	72

Elenco delle figure

1.1	Andamento delle missioni GHG negli anni [18]	3
1.2	Andamento emissioni di CO_2 ed eventi storici [8]	4
1.3	CO_2 potenzialmente emessa[18]	5
1.4	Scenari in base alle misure adottate, rispetto ai limiti di $1.5^\circ C$ e $2^\circ C$ [18]	6
1.5	Struttura Cellulosa[17]	10
1.6	Struttura lignina [17]	11
1.7	Schema struttura proteine[12]	12
1.8	Diagramma di fase dell'acqua[1]	18
1.9	Proprietà dell'acqua[15]	19
1.10	Meccanismi di degradazione della cellulosa[9]	20
1.11	Meccanismi di degradazione dei lipidi [4]	21
1.12	Meccanismi di degradazione delle proteine[4]	22
1.13	Deidroazotizzazione (HDN) [11]	24
1.14	Effetti dei diversi trattamenti [7]	26
1.15	Composizione acque[7]	27
2.1	Diagramma triangolare: ogni punto corrisponde alla composizione di un campione identificato tramite un colore a seconda del mese di raccolta	29

2.2	Reattori utilizzati per gli esperimenti	31
2.3	Box-Behnken per la pianificazione degli esperimenti	32
2.4	Velocità di riscaldamento	36
2.5	Meccanismo di reazione della derivatizzazione	38
2.6	Schema GC-MS [3]	40
2.7	Schema CHNS[6]	41
3.1	Resa in solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	46
3.2	Resa in bio-olio al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	46
3.3	Resa in carbonio nel solido al variare di temperatura, tempo di rea- zione e additivo.	47
3.4	Schema di reazione Acido levulinico	49
3.5	Spettro FTIR	50
3.6	Grafico di Van Krevelen: a ogni punto corrisponde un trattamento diverso che viene evidenziato con un colore in base della sua tempe- ratura; con Feed invece si indica la composizione iniziale della biomassa.	51
3.7	Resa in azoto nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	52
3.8	Analisi della varianza	54
3.9	Residui standardizzati	55
3.10	Rese di solido con trattamento a base di KOH	56
3.11	Rese di solido senza aggiunta di additivo	57
3.12	Rese di solido con trattamento a base di H_2SO_4	58
3.13	Resa di solido con tempo di reazione pari a 5 minuti.	59
3.14	Resa di solido con tempo di reazione pari a 62.5 minuti.	60
3.15	Resa di solido con tempo di reazione pari a 120 minuti.	61
3.16	Resa in solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	62

3.17 Resa in bio-olio al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	63
3.18 Resa in carbonio nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	63
3.19 Tracciato FTIR	66
3.20 Grafico di Van Krevelen: ogni punto corrisponde un trattamento evidenziato in base alla temperatura; Il punto Feed rappresenta la composizione iniziale della biomassa.	67
3.21 Schema Azoto nel Bio-Char[5]	68
3.22 Resa in azoto nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.	69
3.23 Grafico di Van Krevelen	69
3.24 Rapporti molari carbonio-azoto rimosso	70
3.25 Analisi della varianza	72
3.26 Rese di solido con trattamento basico con KOH	73
3.27 Rese di solido senza aggiunta di additivo	74
3.28 Rese di solido con trattamento acido con H_2SO_4	75
3.29 Resa di solido con tempo di reazione pari a 5 minuti	76
3.30 Resa di solido con tempo di reazione pari a 62.5 minuti	77
3.31 Resa di solido con tempo di reazione pari a 120 minuti	78

Elenco delle tabelle

2.1	Composizione stagionale media FORSU	29
2.2	Composizione Simulata per gli esperimenti	30
2.3	Temperature, tempi e additivi utilizzati per le reazioni	31
2.4	Tempi di riscaldamento del reattore	36
3.1	Riassunto dei risultati ottenuti.	53
3.2	Riassunto dei risultati ottenuti.	71

Sommario

Il cambiamento climatico rappresenta una delle sfide più urgenti e complesse del nostro tempo. L'aumento delle emissioni di gas serra dovuto alle attività umane, in particolare l'uso di combustibili fossili, ha portato a un riscaldamento globale significativo con conseguenze devastanti per l'ambiente e la società. Per mitigare l'impatto del cambiamento climatico, è fondamentale ridurre le emissioni di gas serra attraverso l'adozione di combustibili green prodotti utilizzando come materia prima le biomasse. Uno dei processi in cui esse trovano impiego è la liquefazione idrotermale (HTL), la quale grazie alle sue elevate temperature (250-400°C) e pressioni (4-25 MPa) di reazione, imita i naturali processi biologici ai quali si attribuiscono la formazione dei combustibili fossili. Questo genere di tecnologia risulta particolarmente interessante poichè presenta il vantaggio di poter trattare biomasse con qualsiasi contenuto di umidità, evitandone quindi l'essiccamento, processo energeticamente molto dispendioso. A causa delle elevate temperature necessarie a condurre il processo, si ha la formazione di composti aromatici azotati che oltre ad essere molto complicati da rimuovere attraverso l'idrodeazotizzazione catalitica (HDN), danno luogo ad una serie di problematiche relative allo stoccaggio e alla combustione del bio-olio prodotto. Si sono quindi indagati gli effetti di un possibile pretrattamento di carbonizzazione idrotermale (HTC) eseguito su biomasse simulanti FORSU, la cui composizione è stata valutata e scelta dopo aver condotto una raccolta dati in letteratura, in particolare si sono scelte due composizioni, una ricca in carboidrati e una ricca in proteine. Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore batch e sono stati pianificati utilizzando come temperature: 100, 150 e 200°C, come tempi di reazione: 5, 62.5 e 120 minuti e come additivi: soluzione acquosa acida con concentrazione di ioni H^+ 0.1[M], soluzione acquosa basica con

concentrazione di ioni OH^- 0.1[M] ed infine una neutra di acqua distillata. Si è osservato che per i campioni ricchi in carboidrati, la resa massica in solido risulta poco influenzata dalle temperature utilizzate, le quali risultano essere troppo basse per mostrare effetti significativi, fatta eccezione per il trattamento con soluzione di acido solforico alla temperatura di 200°C e tempo di reazione di 62.5 minuti, dove la resa risulta minima. Il campione ricco in proteine, invece, mostra un andamento significativamente dipendente da temperatura e tempo di reazione, si osserva infatti che sia la resa massica di solido sia le rese di carbonio e azoto presenti nel solido diminuiscono con l'aumentare della temperatura e del tempo di reazione.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Obiettivi e struttura della tesi

Il seguente lavoro di tesi, basato su di uno studio sperimentale, ha come obiettivo quello di indagare gli effetti di vari pretrattamenti eseguiti su delle biomasse simulanti FORSU (Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano), tramite un processo di carbonizzazione idrotermale (HTC) agendo su tre fattori: temperatura, tempo di reazione e trattamento acido/baisco. Tale pretrattamento è finalizzato a processare biomasse destinate ad un successivo step di liquefazione idrotermale (HTL) per la produzione di bio-Olio. In particolar modo si indagano le condizioni tali per ottenere un'elevata resa di azoto nella fase acquosa prodotta e minima in quella oleosa, condizioni che non sarebbero ottenibili con un singolo processo di HTL in quanto quest'ultimo porterebbe alla formazione di composti eterociclici azotati affini alla fase oleosa, la cui presenza è indesiderata per una serie di motivazioni legate allo stoccaggio alla combustione e alla raffinazione del bio-olio che saranno esplicate successivamente; inoltre il processo di rimozione di composti ciclici azotati dal bio-olio, rappresenta una sfida complessa e dispendiosa.

Questo campo è attualmente poco esplorato ed in fase di studio, inoltre i lavori

principalmente presenti in letteratura trattano principalmente biomasse quali alghe e letame.

Questo lavoro comprende 4 capitoli così strutturati:

- CAPITOLO I: Comprende una breve introduzione al cambiamento climatico e ai motivi tali per cui si rendono necessarie nuove fonti energetiche rinnovabili, vengono quindi introdotte le biomasse, le bioraffinerie e quindi i diversi tipi di processi tra i quali è compreso l'HTL. In merito a quest'ultimo ne verrà descritto il funzionamento e i meccanismi di degradazione della biomassa. Successivamente verrà introdotto il problema legato alla presenza di azoto nel bio-olio ed infine come un pretrattamento HTC possa agire sulle rese e i quantitativi di azoto presenti nell'olio.
- CAPITOLO II: In questo capitolo verrà presentata: la raccolta dati necessaria per individuare le composizioni da simulare, la pianificazione degli esperimenti ed il materiale necessario per eseguirli ed infine la strumentazione analitica utilizzata per analizzare i provini.
- CAPITOLO III: Si presentano e si discutono i risultati ottenuti dalla campagna sperimentale condotta.
- CAPITOLO IV: Si espongono le conclusioni tratte dalle considerazioni relative ai risultati del terzo capitolo.

1.2 Il cambiamento climatico

1.2.1 I gas serra

Da diverse decadi a questa parte, la comunità scientifica concorda sull'attribuzione delle cause del cambiamento climatico alle emissioni di gas serra (GHG) di origine

antropica, le quali stanno raggiungendo livelli allarmanti. Quando si parla di gas serra ci si riferisce a: metano (CH_4); biossido d'azoto (NO_2); gas fluorurati detti F-gas (HFC, PFC, SF6) e alla anidride carbonica (CO_2). Quest'ultima può derivare da processi industriali, dalla combustione di combustibili fossili ($CO_2 - FFI$), oppure indirettamente dalla deforestazione e dall'utilizzo del suolo ($CO_2 - LULUCF$), le quali tuttavia non mostrano un trend significativo nel tempo e sono quindi ritenute trascurabili a differenza delle emissioni di $CO_2 - FFI$, le quali sono state favorite dall'aumento del prodotto interno lordo (PIL) e dalla crescita demografica globale. I quantitativi di gas serra vengo valutati in $GtCO_2 - eq$ e convertiti in base ai loro potenziali di riscaldamento globale con un orizzonte temporale di cento anni. Il quantitativo di gas serra di origine antropica nel corso degli anni è via via cresciuto toccando il punto di massimo nel periodo che va dal 2010 al 2019, dove è stato raggiunto il massimo storico di $57 GtCO_2 - eq/yr$. [8]

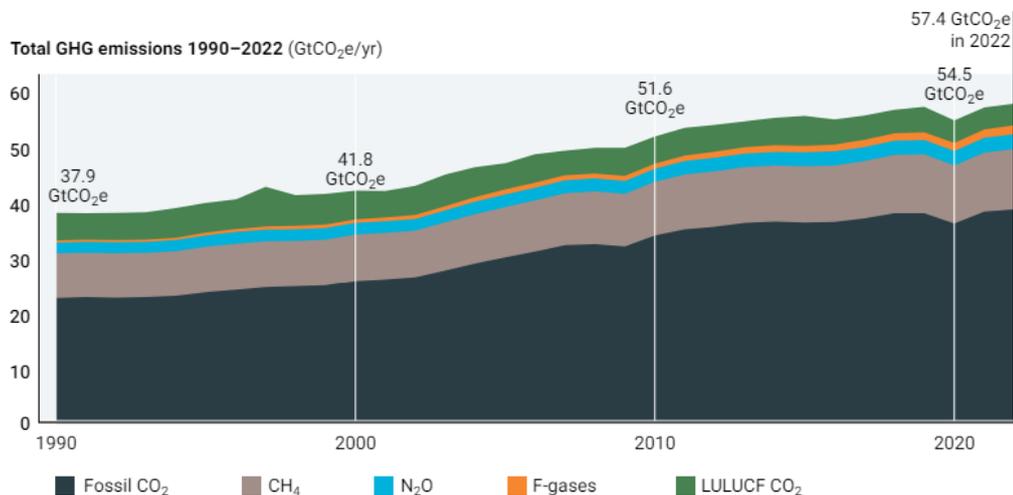


Figura 1.1: Andamento delle missioni GHG negli anni [18]

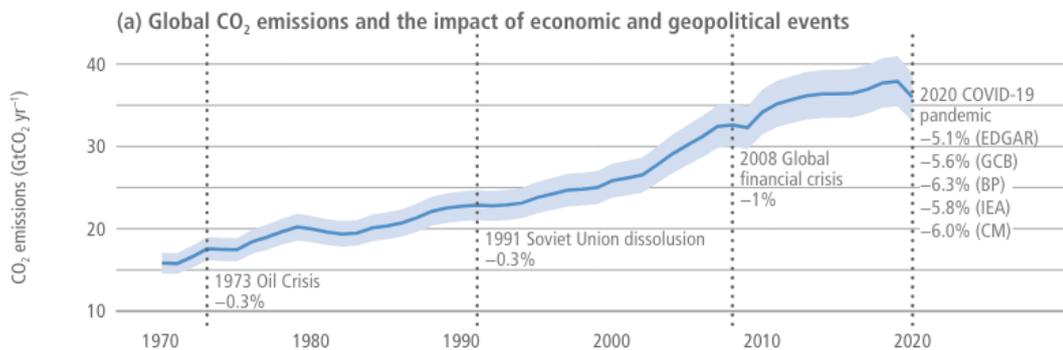


Figura 1.2: Andamento emissioni di CO_2 ed eventi storici [8]

Il tasso di crescita media annua delle emissioni di GHG è diminuito dal 2,1 % registratosi nel periodo temporale compreso tra il 2000 e il 2009, al 1,3% del periodo compreso tra gli anni 2010-2019, durante il quale si era raggiunta una media di emissioni pari a $56 \text{ GtCO}_2 - eq$, tra le più alte mai registrate. La diminuzione nella crescita è dovuta al miglioramento dell'efficienza energetica e dal passaggio dal carbone al gas naturale. Dal 2010, l'Europa e gli Stati Uniti hanno progressivamente dismesso le centrali elettriche a carbone, diversamente in Cina è stato registrato un modesto aumento degli impianti di questo tipo. Inoltre, molti progetti riguardanti nuove centrali a carbone in varie parti del mondo sono stati abbandonati o hanno subito una conversione al fine di utilizzare la biomassa come combustibile aggiuntivo. Successivamente segue il periodo pandemico causato dal virus Sars-cov-2, dove è stato osservato un importante calo delle emissioni dei GHG dovuto alle politiche di contenimento che hanno colpito in particolar modo il settore dei trasporti. A seguito di quanto detto si è registrata una diminuzione del 5,8% di CO_2 rispetto al 2019 (circa $2,2 \text{ GtCO}_2 - eq$), che rappresenta la più grande diminuzione in emissioni dalla fine della seconda guerra mondiale. Al termine della pandemia si è registrato però un ulteriore incremento di circa il 5% delle emissioni che ha raggiunto il suo massimo storico pari a circa $57 \text{ GtCO}_2 - eq$. [8][18]

1.2.2 Gli accordi di Parigi

Per mitigare le ripercussioni che i gas serra hanno sul surriscaldamento globale, con l'accordo di Parigi del 2015, entrato in vigore il 5 ottobre del 2016 dopo aver raggiunto il quorum di 55 paesi, ci si pone l'obiettivo di dimezzare entro l'anno 2030 le emissioni di gas serra con riferimento alle emissioni relative all'anno 1990. Con questo accordo si punta a limitare il riscaldamento medio globale ad un massimo di $+1,5^{\circ}\text{C}$ rispetto al periodo pre-industriale.

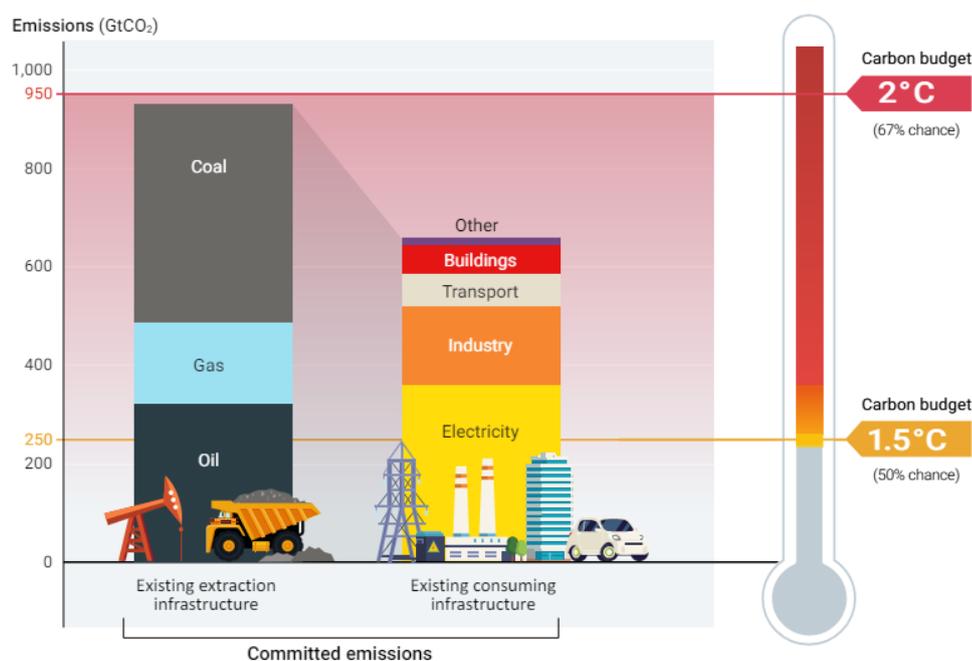


Figura 1.3: CO_2 potenzialmente emessa[18]

Tuttavia la CO_2 che potenzialmente potrebbe essere emessa utilizzando carbone, petrolio, e gas estratti dalle miniere nel corso della vita e dai pozzi petroliferi in produzione, considerando la completa utilizzazione di quest'ultimi, sarebbe di circa 936 GtCO_2 , ovvero circa 3,5 volte il quantitativo massimo rilasciabile per limitare il riscaldamento medio globale a $1,5^{\circ}\text{C}$ alle quali bisogna aggiungere il sorgere di nuovi

pozzi e nuove miniere. Allo stesso modo le emissioni di CO_2 derivanti da centrali elettriche, impianti industriali, dai trasporti e dagli edifici già esistenti, superano di un fattore pari a 2,5 i limiti imposti sulla CO_2 ; Con il COP28 (conferenza delle parti dell'UNFCCC) tenutasi a Dubai nel 2023, si sono stabiliti i nuovi obiettivi nazionali (NDCs) sulle emissioni per il 2035, i quali prevedono delle misure per rimanere nel range di 1,5-2°C.

1.2.3 Previsioni

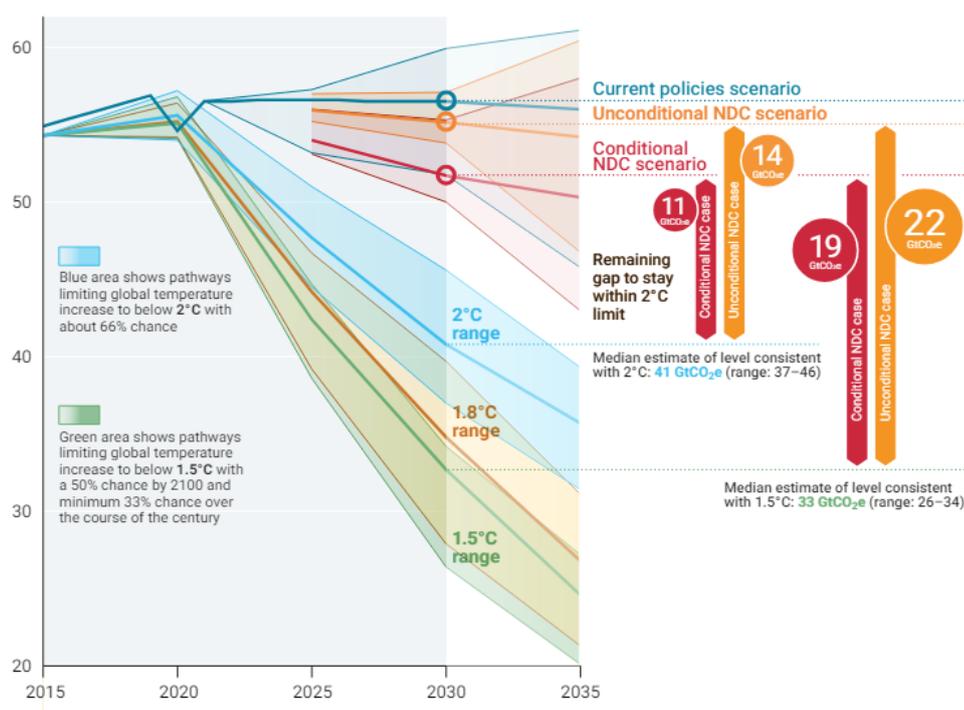


Figura 1.4: Scenari in base alle misure adottate, rispetto ai limiti di 1,5°C e 2°C [18]

Il gap tra le emissioni adottando gli NDCs incondizionati (cioè impegni presi autonomamente, indipendentemente dal ricevimento di aiuti finanziari) e quelle necessarie per raggiungere una temperatura media globale di 1,5°C entro il 2030 è di circa 22 $GtCO_2$; questo scenario ridurrebbe le emissioni globali di circa il 2% rispet-

to alle politiche attuali.

Se gli NDCs condizionati, i quali includono impegni con altri paesi, venissero pienamente applicati, il divario con lo stesso percorso sarebbe di 19 $GtCO_2$, con una riduzione delle emissioni globali di circa il 9% rispetto alle politiche attuali.

Per raggiungere dei livelli di emissioni compatibili con i percorsi al di sotto dei 2°C, le emissioni devono essere abbattute di circa il 28%, mentre del 42% per rispettare la soglia di 1,5°C.

Secondo le previsioni, se le politiche attuali fossero mantenute, si stima con una probabilità del 66% che entro il 2100, la temperatura media globale si attesterebbe sui +3°C. Se tutti gli impegni condizionati e incondizionati fossero rispettati entro il 2030, la stima sarebbe di +2,5°C.

Lo scenario più ottimistico implica il raggiungimento del "net-zero emission"; si considera quindi il caso in cui vengano rispettati tutti gli impegni di neutralità climatica con strategie di sviluppo a basse emissioni a lungo termine. In questo caso si stima con una probabilità del 66% il mantenimento di una temperatura globale media di +2°C nel corso del secolo. A tal fine sono necessari sistemi di cattura della CO_2 e una riduzione dell'utilizzo di combustibili fossili, nonché nuovi investimenti in fonti energetiche alternative quali idrogeno, nucleare e fonti di energia rinnovabile come eolico, fotovoltaico, idroelettrico e biomasse.

1.3 Le Biomasse e la loro composizione

Tra le possibili fonti di energia rinnovabile utilizzabili al fine di mitigare l'aumento di gas serra e quindi della temperatura media globale, si annoverano le biomasse. Con il termine biomassa si intende qualsiasi materiale organico presente sulla terra, derivante da materiali animali e vegetali come ad esempio: legno proveniente dalle

foreste; scarti agricoli; alghe; rifiuti industriali; umani e animali.

1.3.1 Biomasse: Fonte rinnovabile

Le biomasse sono da considerarsi derivanti direttamente o indirettamente dalla crescita di piante. Con la fotosintesi clorofilliana, le piante assorbono l'energia solare che permette loro di vivere, la CO_2 presente nell'aria reagisce con l'acqua e i raggi solari per formare carboidrati, che rappresentano i blocchi fondamentali costituenti la biomassa. Una generica reazione è:



L'energia derivante dalla fotosintesi è conservata nei legami chimici delle unità strutturali della biomassa e sostanzialmente l'energia ricavata dalla combustione di quest'ultima può essere considerata come l'inverso della fotosintesi, difatti viene rilasciata CO_2 che è utilizzata per la fotosintesi di altre piante e calore. Tutte le biomasse, in natura si decompongono spontaneamente con il rilascio di anidride carbonica, metano e calore; utilizzandole durante la combustione stiamo imitando il normale processo di decomposizione, quindi non si stanno aumentando le emissioni di CO_2 . Le biomasse possono essere convertite in 3 tipi di prodotti:

1. Energia elettrica e termica
2. Carburante per i mezzi di trasporto
3. Composti chimici

Le biomasse possono essere costituite da composizioni molto diverse tra di loro a seconda della provenienza, ad esempio: se derivanti da piante sarà per lo più presente cellulosa, emicellulosa e lignina; se derivanti da letame vi sarà un'abbondanza di

proteine; se costituita da cereali avremo invece amido. Nel seguente studio, la biomassa presa in considerazione sarà la FORSU (frazione Organica del Rifiuto Solido urbano) la quale è costituita da rifiuti organici che possono presentare natura molto diversa tra loro, dagli scarti di cibo di ristoranti, mense ecc agli scarti di giardinaggio.

1.3.2 Cellulosa

La cellulosa è il composto organico più presente in natura, esso ha infatti funzione strutturale nelle pareti cellulari delle piante. Si tratta di un polimero lineare, nonché di un polisaccaride ad elevato peso molecolare. Ha formula $(C_6H_{12}O_5)_n$, dove n indica il grado di polimerizzazione. La configurazione e le caratteristiche della cellulosa sono influenzate dal legame idrogeno tra il gruppo idrossile presente in posizione C-3 e l'ossigeno presente sull'anello glicosidico. Tale interazione determina una maggiore stabilità e rigidità delle molecole. In circostanze specifiche, la presenza di numerosi legami intermolecolari può promuovere la formazione di una regione cristallina ordinata, dovuta alla stretta vicinanza tra i diversi monomeri. L'alternanza di regioni amorfe e cristalline può influenzare l'accessibilità dei gruppi funzionali che sono coinvolti nelle reazioni; la sua reattività dipende infatti dal primo e secondo gruppo idrossilico che sporgono dall'anello glicosidico. La regione amorfa è la più esposta ed è la prima ad essere attaccata dall' enzima cellulasi per la sua idrolisi. Quando la cellulosa viene totalmente idrolizzata si produce glucosio, se l'idrolisi è parziale si forma un disaccaride, ovvero il cellobiosio.[17]

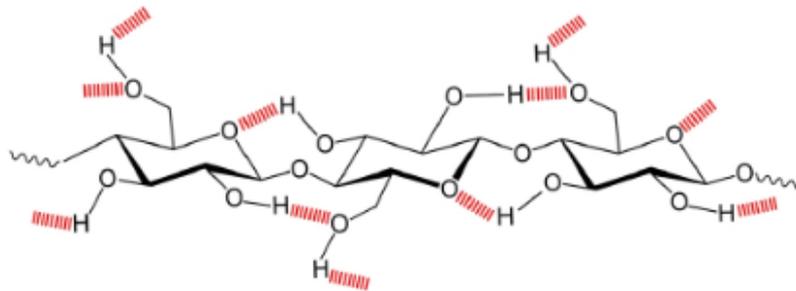


Figura 1.5: Struttura Cellulosa[17]

1.3.3 Emicellulosa

Come la cellulosa, anche l' emicellulosa è molto abbondante in natura. Si tratta di un polissacaride eterogeneo ramificato e si trova saldamente attaccato alla superficie delle microfibrille di cellulosa. In natura si trova in forma amorfa dove la struttura può variare a seconda del tipo di pianta. Essa si decompone termicamente ad una temperatura compresa tra i 180°C e i 350°C ed è costituita da zuccheri con 5 atomi di carbonio (xilosio e arabinosio) o con 6 atomi (glucosio, mannosio, galattosio e ramnosio). [17]

1.3.4 Lignina

Si tratta di un polimero aromatico complesso con struttura amorfa, composto da unità fenilpropano legate insieme. Le unità monomeriche possono essere tenute assieme o attraverso ponti ossigeno tra due gruppi propilici e fenilici o attraverso legami carbonio-carbonio. Sono presenti molti gruppi polari e gruppi idrossili che consentono l'istaurarsi di forti legami intramolecolari e intermolecolari che a loro volta rendono la lignina insolubile in qualsiasi solvente, tranne in soluzioni alcaline. Essa, in natura, si trova presente nelle pareti cellulari delle piante con la funzione di legante, in particolare ricopre e tiene unite le fibre aumentandone la resistenza e la

compattezza della struttura.[17]

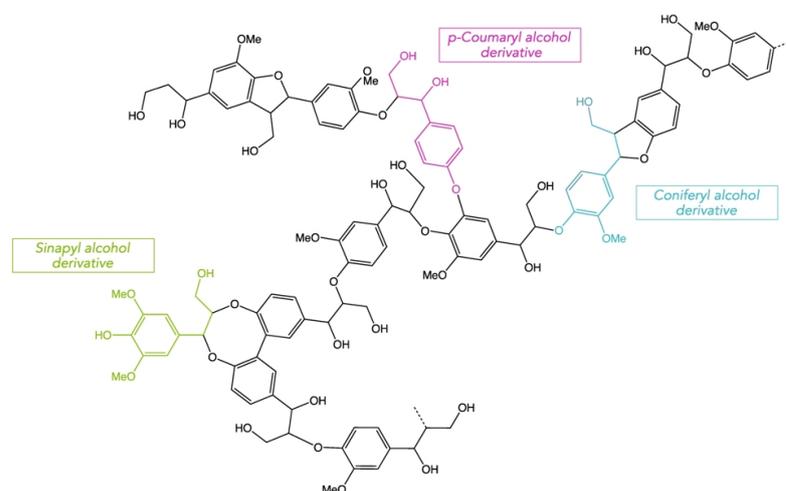


Figura 1.6: Struttura lignina [17]

1.3.5 Proteine

Le proteine sono costituite da una sequenza di aminoacidi tenuti assieme da legami peptidici. La sequenza amminoacidica costituisce la struttura primaria della proteina. La piegatura del polipeptide costituisce la struttura secondaria, solitamente a α -elica e strutture β , che mantengono la loro forma grazie a dei legami idrogeno che si formano tra l'ossigeno del gruppo carbonilico di un aminoacido e un altro aminoacido. La struttura terziaria riguarda la struttura tridimensionale, che in parte è dovuta a interazioni chimiche che agiscono sulla catena polipeptidica, in particolare quelle tra i gruppi laterali (R). Infine la struttura quaternaria è dovuta all'interazione di diverse subunità peptidiche. Se esposte a variazioni di temperatura o di pH oppure ad agenti chimici, la proteina può andare incontro a denaturazione durante la quale essa perde la sua forma nativa, che tuttavia, in molti casi può essere ripristinata rimuovendo l'agente che ne ha provocato la denaturazione. Tra

le proteine, quella di interesse sarà l'albumina, trattasi di una proteina globulare, presente nell'albume d'uovo, nel latte e in alcune piante. [12]

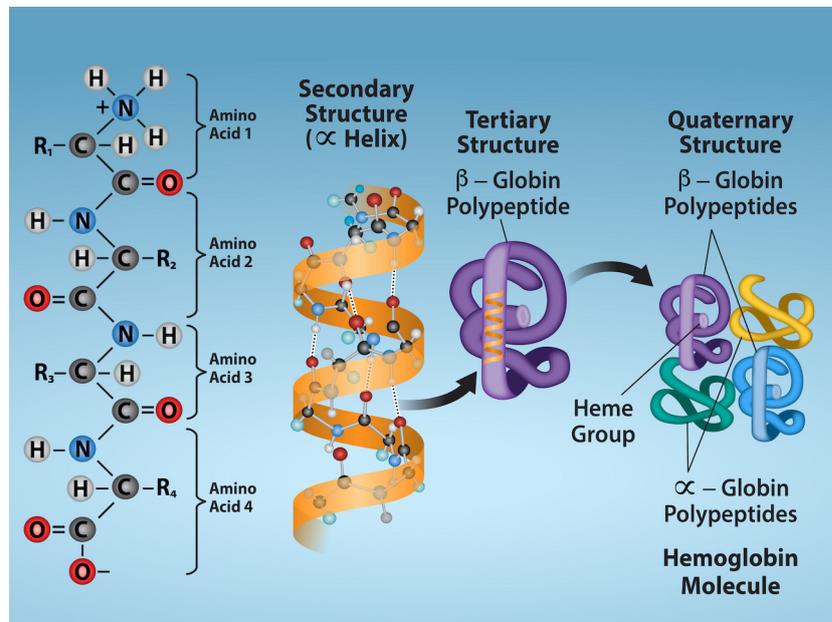


Figura 1.7: Schema struttura proteine[12]

1.3.6 Grassi e Lipidi

Grassi e oli sono esteri composti da un poliolo (glicerolo) e tre acidi grassi. Gli acidi grassi sono catene idrocarburiche con varie lunghezze e gradi di saturazione. Nei sistemi biologici, i trigliceridi immagazzinano energia, isolano le cellule e aiutano nell'assorbimento di vitamine liposolubili.

I lipidi hanno una struttura composta generalmente da glicerolo, due code di acidi grassi idrofobiche e un gruppo fosfato idrofilo, dove la parte idrofobica è rivolta verso l'interno mentre quella idrofila verso l'esterno. [13]

1.4 Utilizzi delle biomasse

1.4.1 Le bioraffinerie

Attualmente, la maggior parte dei prodotti chimici e dell'energia prodotta a livello mondiale provengono da combustibili fossili, in particolare l'80% dell'energia utilizzata e il 90% dei prodotti chimici provengono da questa risorsa. L'utilizzo su grande scala di combustibili fossili ha impattato negativamente sull'ambiente a causa delle sue emissioni di gas serra. A causa della crescente domanda di energia e di prodotti chimici, oltre che all'esigenza di trovare una soluzione legata all'esaurimento del fossile e alle relative emissioni di gas serra, si sono cercate delle fonti di energia alternativa, tra cui le biomasse, che oltre ad essere una fonte rinnovabile dalla quale può esser prodotta sia energia che prodotti chimici, contribuirebbero alla risoluzione del problema dei rifiuti i quali crescono con il crescere della popolazione mondiale. Nate nel tardo 1990, le bioraffinerie sono impianti di lavorazione che convertono biomasse in energia, carburanti o sostanze chimiche. Queste vengono spesso classificate in base:

- Tipo di biomassa processata;
- Intermedi che vengono a formarsi (Syngas o zuccheri);
- Composti chimici finali;
- processi di conversione che possono essere: termochimici, biochimici o a due piattaforme;
- Tecnologia dell'impianto;

Si possono distinguere quindi tre categorie:

Bioraffineria di Fase I: questo genere di bioraffinerie utilizza solo una materia prima,

ha una capacità fissa e produce un singolo prodotto. Un esempio sono gli impianti di produzione del biodisel a partire da olio di origine vegetale, oppure la produzione di etanolo dal grano di mais.

Bioraffineria di Fase II: Sono Bioraffinerie simili a quelle del punto I, utilizzano una sola materia prima ma è in grado di produrre più prodotti. Un esempio è la produzione di vari tipi di carboidrati e bioetanolo a partire da cereali.

Bioraffineria di Fase III: le ultime sono Bioraffinerie avanzate, possono processare più materie prime e produrre più prodotti, tra le bioraffinerie di III tipo, possiamo individuare 4 sotto classi:

1. Bioraffineria whole-crop: biomasse derivanti da raccolti di cereali;
2. Bioraffineria green: biomasse come erba e piante;
3. Bioraffineria lignocellulosica: biomasse secche a base di cellulosa;
4. Bioraffineria two-platform: è composta da due diverse tipologie di piattaforme, ovvero piattaforma dello zucchero e piattaforma del syngas. La piattaforma dello zucchero impiega metodologie di conversione biochimica (fermentazione degli zuccheri ottenuti dalla biomassa), mentre la piattaforma del syngas si basa su metodi termochimici (gassificazione della biomassa per produrre syngas).

Nel 2008 l'International Energy Agency (IEA) ha sviluppato una classifica che valuta le bioraffinerie in base al feed, alla piattaforma della bioraffineria, ai prodotti e ai processi. Le materie prime includono: erbe, colture amidacee, colture zuccherine (barbabietola e canna da zucchero), colture lignocellulose, colture oleaginose, biomasse acquatiche (alghe) e residui organici (rifiuti industriali e commerciali). I processi utilizzati possono essere:

Meccanico-fisico: in questa categoria rientrano dei processi che comportano una

riduzione delle dimensioni della biomassa o separazione dei componenti tramite tecniche come la macinazione, la pressatura, le varie tecniche di separazione. Questi processi non influenzano la natura chimica dei componenti della biomassa.

Biochimico: Sono una categoria di processi come digestione anaerobica o fermentazione che prevedono l' utilizzo di enzimi e microrganismi.

Chimico: Prevede un trattamento chimico della biomassa come ad esempio l'ossidazione, l' idrogenazione, l' idrolisi ecc.

Termochimico: La biomassa viene sottoposta a temperatura e pressioni molto elevata, è il caso della gassificazione e della liquefazione idrotermale.

Le biomasse possono essere trasformate in varie piattaforme di bioraffineria, un prodotto chimico di piattaforma è un prodotto che funge da intermedio per la produzione di un prodotto ultimo a più elevato valore aggiunto. Un esempio è il syngas dalla gassificazione, il biogas dalla digestione anaerobica, zuccheri C_5 e C_6 dall' amido ecc; queste piattaforme vengono poi ulteriormente trasformate in una varietà di prodotti diversi utilizzando processi chimici, biologici termici oppure una combinazione di questi. Alcuni esempi della classificazione dell' IEA in base al tipo di piattaforma sono bioraffinerie a monopiattaforma a zuccheri C_6 per la produzione di bioetanolo e mangimi per animali a partire colture di mais; Bioraffineria a monopiattaforma a syngas per la produzione di biocarburanti e prodotti chimici da residui lignocellulosi; Bioraffinerie a due piattaforme: biogas e succo organico per biometano, prodotti chimici, biomateriali e fertilizzanti a partire da erbe; bioraffinerie a quattro piattaforme: lignina, syngas, zuccheri (C_6 , C_5) per biocarburanti, bioetanolo e mangimi utilizzando culture lignocellulosiche. [14]

1.4.2 I processi

Tra i processi di conversione della biomassa possiamo distinguere processi biochimici e termochimici. Tra i processi biochimici vi sono la fermentazione e la digestione anaerobica: tramite la fermentazione si produce ad esempio etanolo partendo dalla canna da zucchero o da culture amidacee, dove l'amido viene convertito dagli enzimi in zuccheri, che vengono poi trasformati in etanolo a grazie a dei lieviti; Con la digestione anaerobica il materiale organico viene convertito grazie a dei batteri operanti in condizioni anaerobiche, direttamente in gas (metano, CO_2 e piccole quantità di H_2S) con un potere calorifero inferiore di circa il 20-40% rispetto a quello della biomassa iniziale. La digestione anaerobica viene generalmente utilizzata in presenza di biomasse contenenti l'80-90% di umidità. Tra i trattamenti termochimici ci sono: la combustione diretta, la pirolisi, la gassificazione e la liquefazione idrotermale. Con la combustione diretta si converte l'energia chimica contenuta nella biomassa in energia termica, meccanica o elettrica, detta combustione produce gas con temperature di 800-1000°C, tuttavia è applicabile solo con biomasse aventi umidità inferiore al 50% in peso, in caso contrario questa dovrà essere disidratata. Per quanto riguarda la gassificazione, la biomassa viene sottoposta a processo parzialmente ossidativo alla temperatura di 800-900°C e dunque convertita in gas che può essere usato come gas combustibile o nella produzione di chemicals come metanolo. Con la pirolisi si ottiene una frazione liquida, una solida e una gassosa. Il processo avviene a 550°C in assenza di aria ed è utilizzato principalmente per la produzione di bio-olio. Infine vi è la liquefazione idrotermale che è un processo che avviene in presenza di acqua e sfrutta temperature tra i 250 e i 400°C ed elevate pressione dell'ordine di 4-25 MPa per decomporre la biomassa in bio-olio, char e gas. [10]

1.5 HTC e HTL

1.5.1 Liquefazione idrotermale (HTL)

La liquefazione idrotermale è uno dei processi impiegati per la produzione di bio-olio con elevato potere calorifero ($35-40 \text{ MJ/Kg}$) e prodotti chimici; esso mima i naturali processi biologici ai quali si attribuisce la formazione dei combustibili fossili. Per condurre la reazione vengono impiegate temperature comprese tra i $250-400^\circ\text{C}$ e pressioni tra i $4-25 \text{ MPa}$; uno dei vantaggi di questa tecnica è dovuta all'impiego diretto della biomassa senza la necessità di un pre essiccamento della stessa, (il quale rappresenta anche un costo aggiuntivo nei processi in cui è richiesto) poichè l'acqua funge non solo da solvente ma anche da catalizzatore.

I meccanismi che avvengono durante questo processo sono principalmente :

- Idrolisi della biomassa (depolimerizzazione) in frammenti più piccoli come oligomeri e monomeri, grazie all' elevata temperatura.
- Reazione di decomposizione che include le reazioni di: disidratazione, decarbossilazione e deamminazione di questi frammenti che crea composti a elevata reattività.
- I composti reattivi dello step precedente andranno incontro a una nuova polimerizzazione o a condensazione formando bio-olio o composti a più elevato peso molecolare come bio-char. [2]

1.5.2 Proprietà fisiche

La reazione può avvenire in condizioni sub-critiche o super-critiche a seconda di queste, l'acqua presenta caratteristiche molto diverse. Per l'acqua il punto critico si raggiunge a 374°C e 22.1 MPa , per subcritica si intende invece il range $100-374^\circ\text{C}$.

Sia il sub-critico che il super critico presentano dei vantaggi, infatti le proprietà dell'acqua come solvente cambiano con pressione e temperatura. Materiali come ad esempio la cellulosa e la lignina sono insolubili in acqua a temperatura ambiente, ma lo diventano all'innalzarsi della temperatura, in particolare a temperature di 100°C l'acqua solubilizza gran parte della biomassa, a 150°C avviene l'idrolisi, a 200°C e 1 Mpa polimeri come cellulosa ed emicellulosa cominciano a disintegrarsi in molecole più piccole, infine a circa 300°C e 10 MPa comincia la fase di liquefazione e la formazione di bio-olio. All'aumentare della temperatura dell'acqua, la viscosità

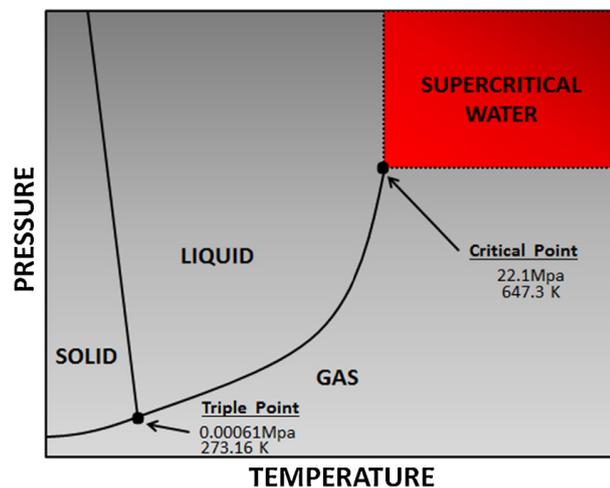


Figura 1.8: Diagramma di fase dell'acqua[1]

diminuisce e vicino al punto critico la viscosità diventa simile a quella del suo vapore e la sua costante dielettrica diminuisce modificando quindi le sue proprietà da solvente. Osservando invece la K_w dell'acqua, si nota che questa cresce con l'aumentare della temperatura con conseguente aumento di ioni H^+ e OH^- in soluzione e ciò comporta un aumento della velocità di reazione di tutte quelle reazioni catalizzate da acidi o da basi, come ad esempio l'idrolisi. [3]

	Ambient water	Sub-critical water	Super-critical water	
Temperature, T ($^{\circ}\text{C}$)	25	250	400	400
Pressure, p (MPa)	0.1	5	25	50
Density, ρ (g cm^{-3})	0.997	0.80	0.17	0.58
Dielectric constant, (ϵ)	78.5	27.1	5.9	10.5
$\text{p}K_{\text{su}}$	14.0	11.2	19.4	11.9
Heat capacity, c_p ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	4.22	4.86	13	6.8
Viscosity, μ (mPa s)	0.89	0.11	0.03	0.07
Thermal conductivity, λ ($\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	608	620	160	438

Figura 1.9: Proprietà dell'acqua[15]

1.5.3 Degradazione cellulosa

Nelle biomasse generalmente più utilizzate, il carboidrato più presente è la cellulosa, la quale durante il processo di liquefazione viene idrolizzata dall'acqua e la scissione del legame etero C-O-C può avvenire in modi diversi a seconda che l'idrolisi sia acida, basica o neutra. Dall'idrolisi si ottengono glucosio, fruttosio e altre unità monomeriche che per condensazione e isomerizzazione possono produrre intermedi instabili come eritrosio, glicolaldeide e diidrossiacetone. Al termine dell'HTL i prodotti dovuti alla cellulosa saranno: gli esteri che generalmente sono anche i più abbondanti, aldeidi, chetoni e piccole frazioni di alcoli ed eteri. A circa 200°C si osserva che il 50% del prodotto è costituito da 5-idrossimetil-2-furancarbossaldeide (5-HMF), 10% chetoni e 5% acido acetico, levulinico e acido n-esadeconico. A temperature più elevate i composti si trovano più distribuiti nelle varie classi.[9]

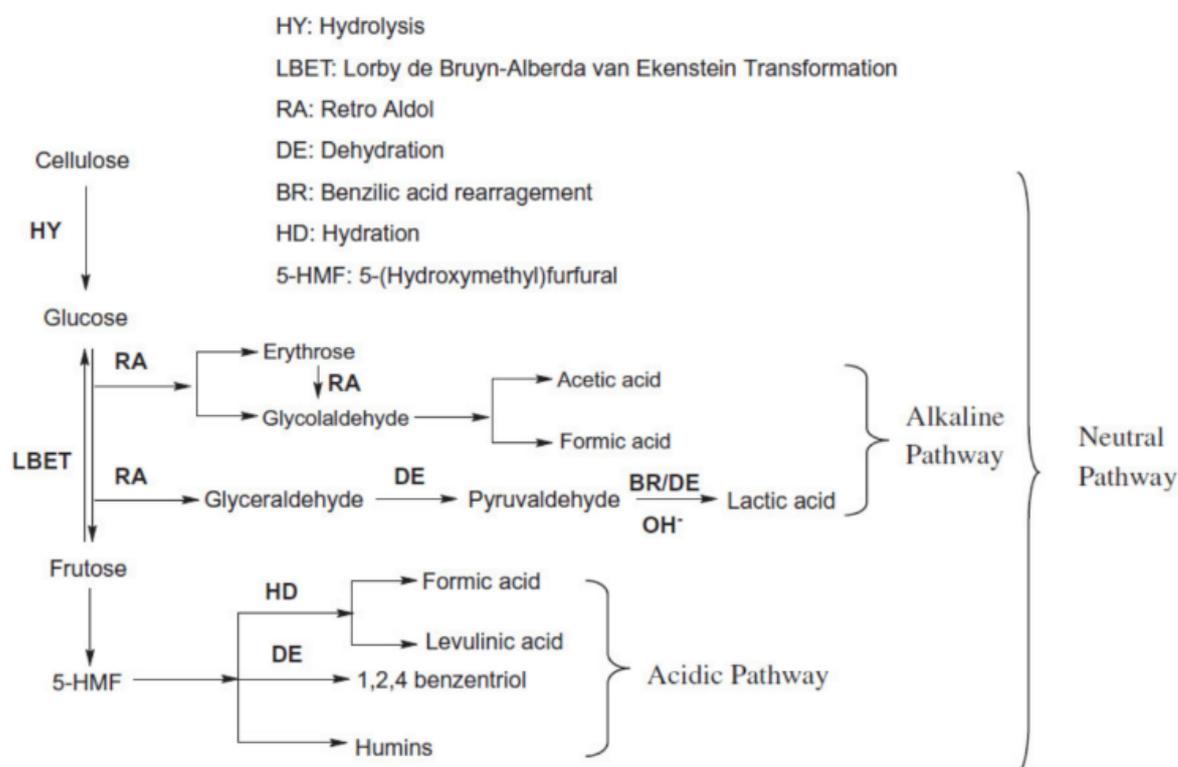


Figura 1.10: Meccanismi di degradazione della cellulosa[9]

1.5.4 Degradazione Lignina

Nella lignina i legami eteri che legano le tre unità di fenilpropano, hanno una energia di dissociazione debole rispetto alla rottura delle strutture aromatiche, per questo motivo la lignina si idrolizza in presenza sia di acqua sub-critica che super-critica. Dalla sua idrolisi si formano alcool p-cumalirico, alcool coniferilico e alcol sinapilico. Attraverso un'ulteriore idrolisi dei legami C-C laterali, si possono formare composti aromatici, i più comuni sono: guaiacoli, i catecoli e gli alchilofenili, dove catecoli e alchilofeni si possono formare anche per alchilazione del benzene idrossilato. La frazione di guaiacoli e dimeri fenolici diminuisce quando la temperatura della zona sub-critica aumenta, mentre aumentano la frazione di alchilofenoli, anisoli e catecoli.[9]

1.5.5 Degradazione dei lipidi

Nell'HTL i lipidi tramite idrolisi si trasformano in glicerolo e altri acidi grassi, alcuni di questi possono diventare idrocarburi a lunga catena attraverso la decarbossilazione e poi alcani con l'idrogenazione, alcuni invece vanno incontro a deossigenazione e successivamente esterificazione con acidi grassi per formare esteri. Gli acidi grassi possono anche reagire con ammoniaca derivante ad esempio da proteine per formare ammidi.

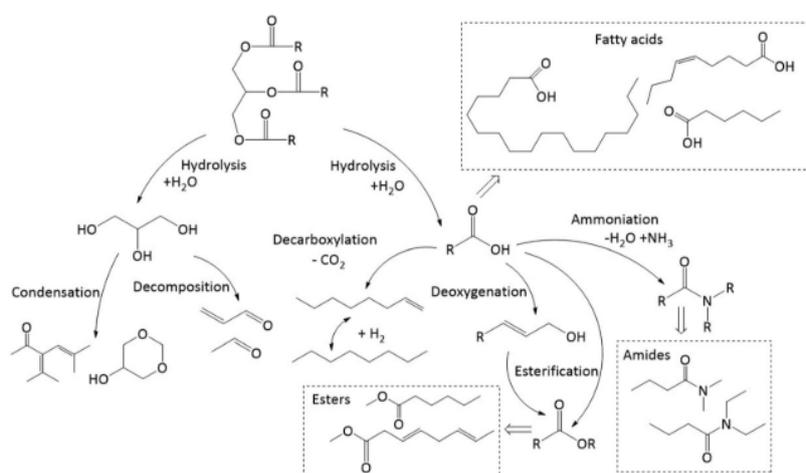


Figura 1.11: Meccanismi di degradazione dei lipidi [4]

1.5.6 Degradazione delle proteine

Le proteine rappresentano la principale fonte di azoto per il bio-olio. Inizialmente vengono idrolizzati i legami ammidici della catena peptidica formando aminoacidi. Alcuni aminoacidi possono essere decarbossilati formando così CO_2 e composti amminici che possono essere solubili oppure insolubili. Alcuni aminoacidi vanno incontro a deaminazione formando acidi carbossilici e NH_3 , gli acidi carbossilici a loro volta possono reagire con l'acqua per formare catene di alcani e più raramente olefine, mentre l'ammoniaca può reagire con gli acidi grassi per formare ammidi.

Gli idrocarburi aromatici, i fenoli e i loro derivati sono dovuti alla prima fase di degradazione degli aminoacidi, la reazione di decarbossilazione e di deaminazione possono avvenire simultaneamente, tuttavia con la diminuzione della concentrazione di aminoacidi e con l'aumentare del pH, la decarbossilazione è più favorita. A partire dalle molecole aminoacidiche si può avere reazione di polimerizzazione e successivamente reazioni di disidratazione e isomerizzazione che possono formare molecole cicliche contenenti azoto. Gli aminoacidi in presenza di zuccheri riducenti provenienti da carboidrati possono dare la reazione di Maillard la quale può formare composti eterociclici contenenti azoto. [4]

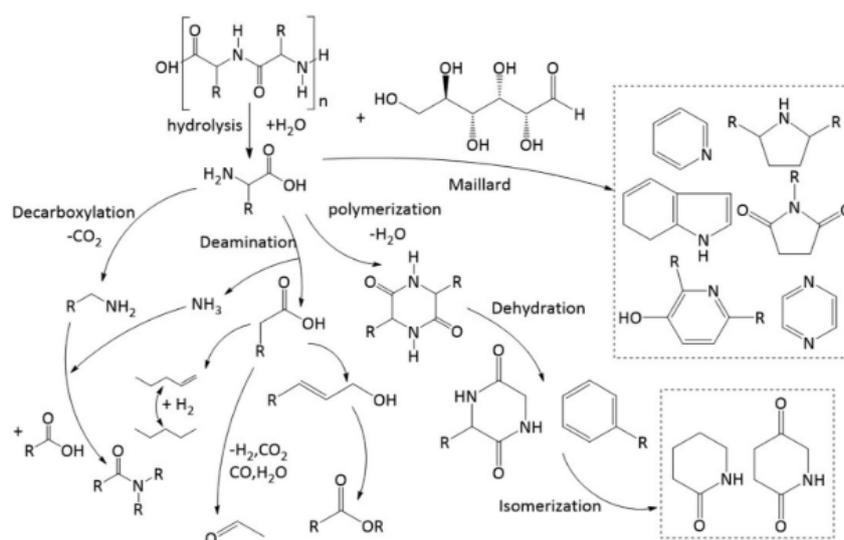


Figura 1.12: Meccanismi di degradazione delle proteine[4]

1.5.7 Eliminazione Azoto

All'aumentare della quantità di azoto presente nella biomassa iniziale, si osserva un incremento della resa in bio-olio prodotto. Tuttavia, a causa delle problematiche associate alla presenza di azoto, diventa necessaria la sua rimozione. Tra i vari problemi che esso può causare vi sono: la formazione di composti pirrolici i quali

presentano problemi di instabilità, possono dare reazioni di addizioni radicaliche e quindi la formazione di prodotti più pesanti o gomme. [11] Composti basici contenenti azoto come piridine e ammine, possono reagire con catalizzatori acidi e neutralizzarne i siti attivi, e in alcuni processi come l'idrodesolforazione, possono dare problemi di adsorbimento competitivo. Questi composti possono anche reagire con acidi presenti nell'olio come acidi carbossilici, la formazione del sale che si viene a formare può precipitare formando incrostazioni sulle apparecchiature, questo all'aumentare delle temperature ed in presenza di acqua può a sua volta rilasciare acido e provocare delle corrosioni localizzate; in ogni caso l'acidità del biocombustibile deve essere solitamente ridotta. Infine la formazione di composti azotati eterociclici può causare un abbassamento del potere calorifico inferiore. [11]

L'azoto è l'elemento più sfidante da rimuovere dagli oli, il processo più comune è la idrodeazotizzazione catalitica (HDN) la quale diventa particolarmente complicata in presenza di azoto aromatico poichè richiede la rottura di un doppio legame e di un legame singolo. Nei composti eterociclici contenenti azoto i legami C-N non possono essere scissi direttamente da idrogenolisi, infatti affinché si abbia l'apertura dell'anello eterociclico è necessario l'idrotrattamento su catalizzatore al tungsteno o solfuro di molibdeno su allumina come step intermedio per le reazioni di sostituzione nucleofila o di degradazione di Hofmann.

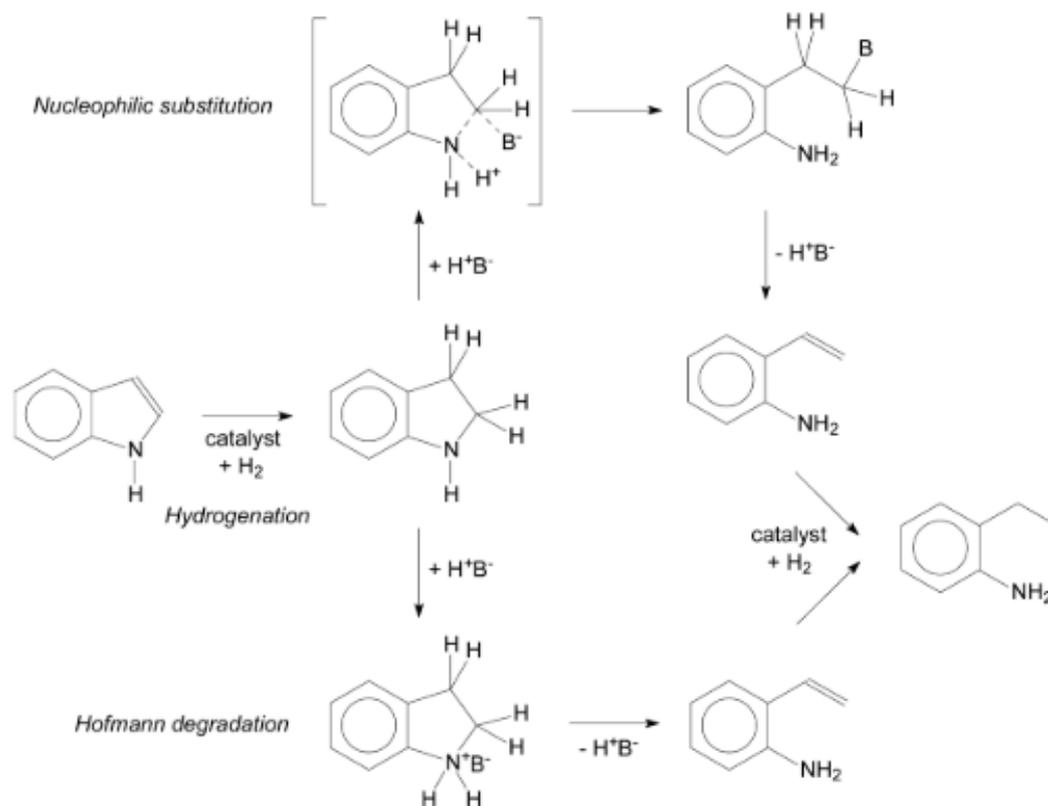


Figura 1.13: Deidroazotizzazione (HDN) [11]

1.5.8 Pre-trattamento HTC

A causa delle problematiche legate alla presenza di azoto nella biomassa, sono in fase di studio dei metodi atti ad eliminarne la sua presenza prima del processo vero e proprio di HTL, ciò avviene tramite un pretrattamento detto: carbonizzazione idrotermale (HTC). Il processo è analogo a quello dell' HTL ma le temperature in questo caso sono molto più basse, in un range compreso tra i 100-250°C con pressione di circa 1.5 MPa. In letteratura sono presenti ancora pochi studi riguardo l'effetto del pretrattamento sulla riduzione dei composti azotati, tra questi sono presenti studi su biomasse quali alghe come ad esempio tipo *Golenkina sp.* dove si è osservato che a temperature di 200°C si otteneva una resa in bi-olio del 12.6% con un contenuto di azoto del 3.17% mentre a 300°C la resa di bio-olio aumentava fino al 31.2% ma con

un conseguente aumento di azoto, risultato essere pari a 6.59% . Secondo Costanzo et al. è possibile avere una riduzione del 28% di azoto migliorando quindi la qualità del bio-olio eseguendo uno stadio di HTC, seguito dalla separazione della fase oleosa e gassosa e trattando il char ottenuto in uno stadio di HTL[20]. Uno studio simile è stato condotto su una biomassa costituita da letame di suino dove si mettono a confronto 4 casi:

- HTC-180°C per 30 minuti;
- HTL-280°C per 30 minuti;
- CT-HTL, dove HTC e HTL avvengono in modo consecutivo, a temperature rispettivamente di 180°C e 280°C, ognuna da 15 minuti.
- ST-HTL, dove avviene prima HTC a 180°C, successivamente avviene la fase di separazione di bio-olio e gas, con successivo HTL del bio-char a 280°C, con tempi di reazione di 15 minuti per entrambi .

All'aumentare della temperatura da 180°C a 280°C si ha un conseguente incremento di resa in olio del 18.45% mentre la resa del biochar decresce dal 60.2% al 29.2%. Nel CT-HTL si può notare che la resa in bio-olio è leggermente inferiore rispetto all'HTL a 280°C, più significativa è invece ST-HTL, dove si distingue la prima fase (SI) e la seconda fase (SII). Nella prima fase si ottiene una bassa resa in bio-olio (circa il 10%) nella seconda invece è del 22.5% , complessivamente la resa in olio ottenuta è leggermente superiore a quella dell' HTL standard. Per quanto riguarda invece la resa in azoto, al crescere della temperatura, aumenta anche la sua presenza nel bio-olio che subisce un incremento da circa il 6% a quasi 39%, comportamento opposto presenta invece nella fase acquosa. L'ST-HTL presenta cumulativamente una diminuzione del 32.83% in azoto nel bio-olio rispetto all'HTL a 280°C e del

32.12 rispetto al CT-HTL ed un incremento della conversione di carbonio in bio-olio del 8.35% rispetto all'HTL.[7]

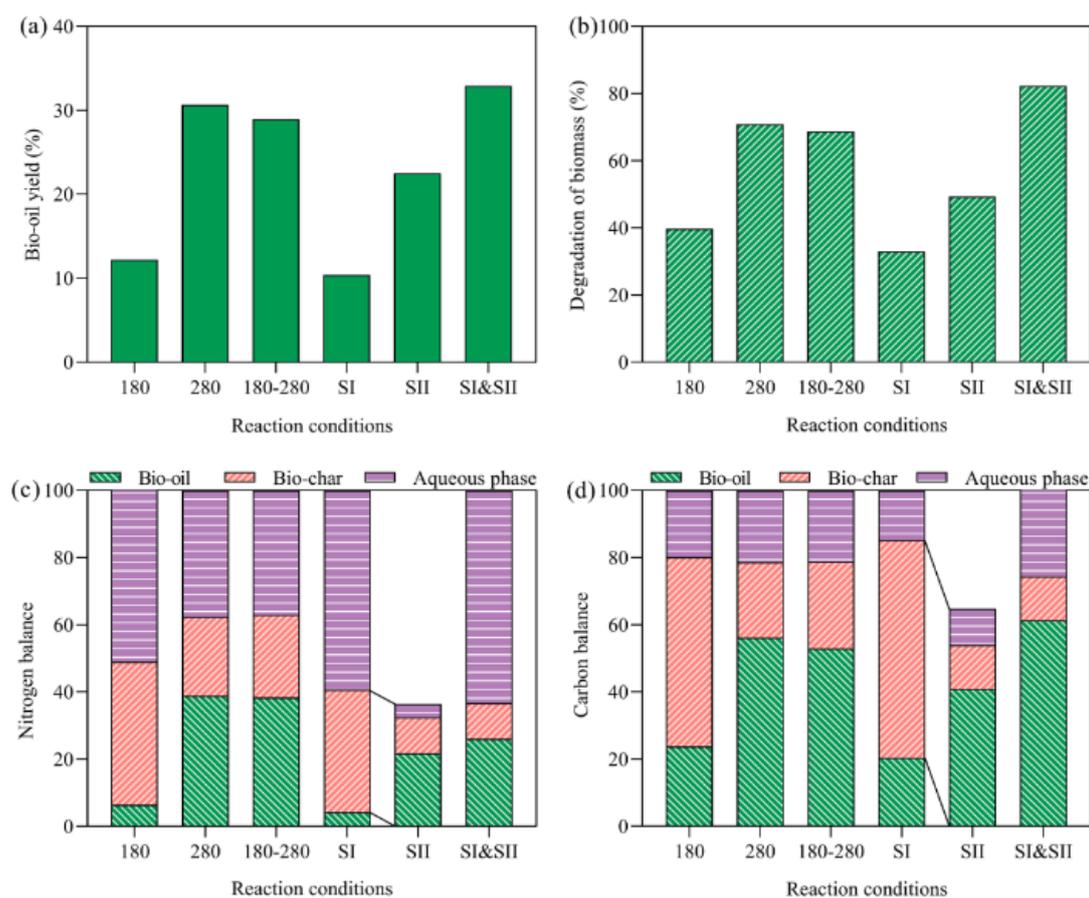


Figura 1.14: Effetti dei diversi trattamenti [7]

Nel bio olio possono essere presenti molecole azotate contenenti da 1 a 3 atomi di azoto (N_1, N_2, N_3); All'aumentare della temperatura da 180°C a 280°C si è notato un incremento della frazione N_1 e diminuzione delle altre due frazioni, dovuto alla tendenza di proteine e polissaccaridi a degradarsi ad elevate temperature producendo composti eterociclici N_1 , inoltre si è osservato anche un aumento dell'indice di aromaticità (AI) e una diminuzione del rapporto H/C che indica la presenza di composti insaturi. La bassa resa di azoto nell'ST-HTL è dovuto alla prima fase operante

a temperature più basse, dove quindi le reazioni di Maillard sono più deboli, in tal modo circa il 60% dell'azoto può essere rimosso nella fase di separazione. Durante la separazione viene rimossa una considerevole frazione di lipidi, amido, emecellulosa e proteine, per questo motivo nella seconda fase del ST-HTL, la reazione di acilazione tra acidi organici e amine o ammoniaca è più debole dell'HTL tradizionale.

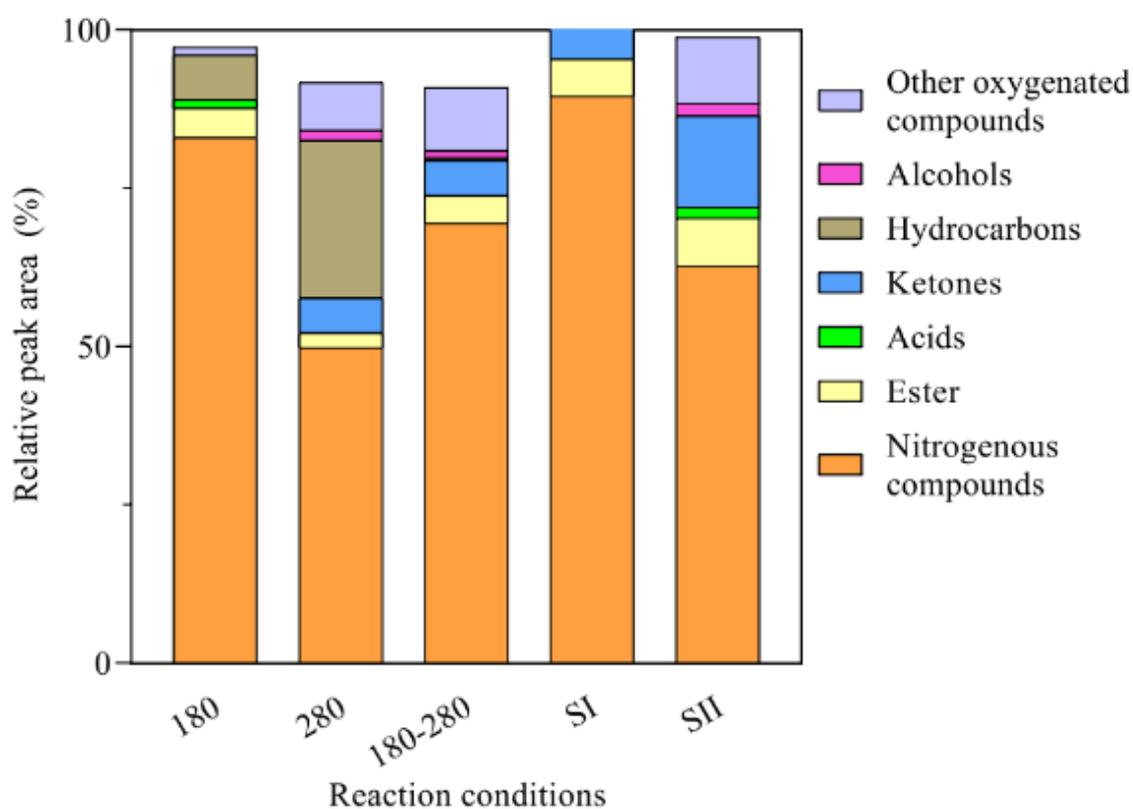


Figura 1.15: Composizione acque[7]

Capitolo 2

Materiale e Metodi

2.1 Analisi composizione FORSU

Prima dell'avvio della campagna sperimentale, al fine di stabilire le composizioni di FORSU da simulare successivamente, tramite studio della letteratura é stata eseguita una raccolta dati riguardante 161 campioni di FORSU, provenienti da 48 articoli diversi. Di quest'ultimi sono stati raccolti dati riguardo: la zona geografica di provenienza, la stagione, la composizione in termini di alimenti presenti più abbondanti e composizione in termini di carboidrati, proteine, lipidi e lignina sulla quale ci si focalizzerà maggiormente. Di questi campioni: il 16.77% sono stati raccolti in estate, 17.39% in inverno, 13.66% in primavera e 13.66% in autunno, della restante parte non sono presenti informazioni riguardo la stagione di campionamento. Riguardo la composizione solo il 20.50% dei dati ha fornito informazioni riguardo la percentuale di lignina presente, la quale spesso la si trova accorpata ai carboidrati, e di questi solo 8 campioni presentavano informazioni riguardanti anche la stagionalità. Si riporta di seguito la composizione media della FORSU nelle 4 stagioni:

	% Carboidrati+lignina	% Proteine	% Lipidi
Inverno	52.1 ± 3.2	28.3 ± 12.1	19.6 ± 7.1
Estate	63.5 ± 11.0	16.7 ± 6.6	19.9 ± 7.8
Autunno	69.8 ± 7.3	15.6 ± 3.0	14.6 ± 5.1
Primavera	64.8 ± 7.0	17.6 ± 1.7	17.5 ± 6.1

Tabella 2.1: Composizione stagionale media FORSU

Tuttavia i pochi dati presenti sulla lignina mostravano una percentuale della stessa di circa il 6% in massa indipendentemente dalla stagione osservata. I campioni raccolti sono stati quindi rappresentati nel seguente diagramma triangolare:

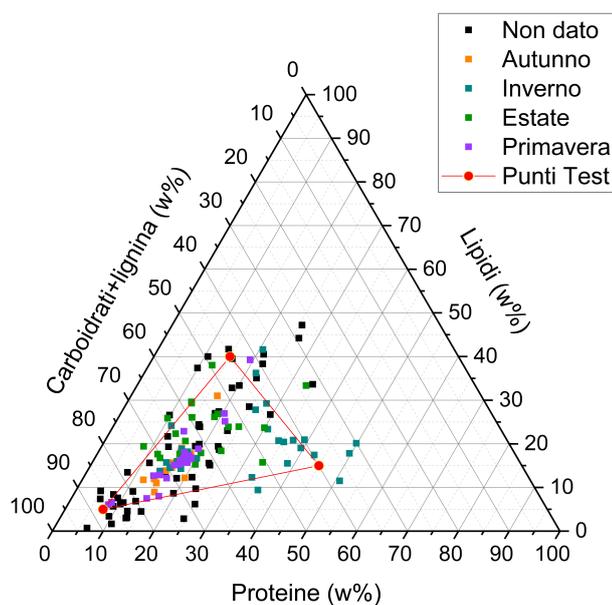


Figura 2.1: Diagramma triangolare: ogni punto corrisponde alla composizione di un campione identificato tramite un colore a seconda del mese di raccolta

Sono dunque stati tracciati 3 punti, che uniti tra di loro racchiudono la maggior parte delle composizioni di forsu osservate. Le composizioni dei 3 punti saranno

utilizzate per simulare la biomassa nella campagna sperimentale. Si riportano in tabella le composizioni e il feed utilizzato per le reazioni:

	Ricco in Carboidrati	Ricco in Lipidi	Ricco in Proteine
Cellulosa (%)	81.5	39.0	34.0
Albumina (%)	7.5	15.0	45.0
Trioleina (%)	5.0	40.0	15.0
Lignina(%)	6.0	6.0	6.0

Tabella 2.2: Composizione Simulata per gli esperimenti

2.2 Il reattore

Tutte le reazioni sono state effettuate in dei reattori di tipo batch non miscelato il cui volume è di 20ml. I reattori sono stati realizzati mediante un tubo in acciaio inox316 chiuso alle due estremità grazie a due dadi, due ogive e due bulloni del medesimo materiale. Uno dei due dadi verrà sempre mantenuto fisso, mentre il secondo potrà essere svitato e riavvitato per le operazioni di carico e di scarico del reattore, grazie all'utilizzo di una chiave inglese e di una morsa da banco. Il reattore è stato quindi incatenato e sospeso, grazie all'ausilio di un moschettone all'interno di un letto di sabbia fluidizzato dotato di una camicia elettrica di tipo FTBL12 (Accurate Thermal System LLC, USA) necessaria per fornire il calore necessario per condurre la reazione. La temperatura è mantenuta a set-point tramite un sistema di controllo provvisto di termocoppia. Inoltre prima dell'inizio di ogni reazione è stato verificato tramite una seconda termocoppia, che la temperatura in prossimità della superficie fosse quella desiderata. Per quanto riguarda il raffreddamento del reattore, terminata la reazione, è stato posto in un recipiente contenente acqua alla

temperatura di circa 15°C.



Figura 2.2: Reattori utilizzati per gli esperimenti

2.3 Condizioni operative

Le reazioni da condurre sono state pianificate grazie alla Box-Behnken riportata in figura 2.3, dove si può notare che i fattori sono 3: temperatura, tempo di reazione e trattamento;

T [°C]	Tempo di reazione [min]	Additivo
100.00	5.0	KOH
150.00	62.5	Neutro
200.00	120.0	H_2SO_4

Tabella 2.3: Temperature, tempi e additivi utilizzati per le reazioni

Il trattamento, può essere neutro, basico o acido. Si è dunque utilizzata acqua distillata per il trattamento neutro, una soluzione acquosa di H_2SO_4 per il trattamento

acido la quale ha consentito di ottenere una concentrazione iniziale di ioni H^+ pari $0.1 [M]$ e una soluzione acquosa di idrossido di potassio per il trattamento basico che allo stesso modo ha consentito di ottenere una concentrazione iniziale ioni OH^- $0.1 [M]$. Per ogni prova ne è stata eseguita anche una replica, mentre per il punto centrale del cubo sono state eseguite 5 repliche; in tal modo oltre a sincerarsi della corretta riuscita della reazione, è stato possibile valutare per ogni punto un valore medio ed una deviazione standard.

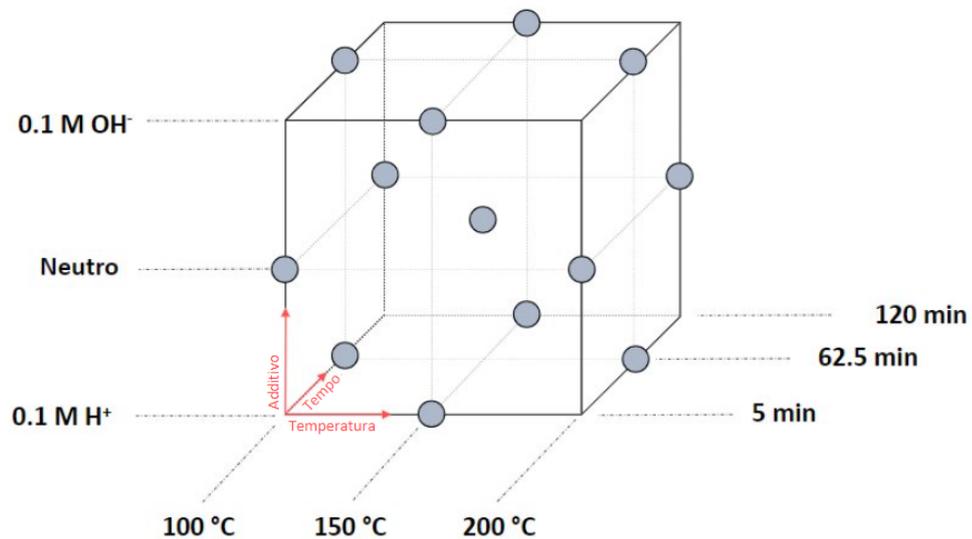


Figura 2.3: Box-Behnken per la pianificazione degli esperimenti

2.4 Pre reazione

Per simulare la biomassa sono stati utilizzati: come carboidrati la cellulosa, come proteine l'albumina d'uovo, come lipidi la trioleina e infine la lignina, prodotti tutti acquistati da Sigma-Aldrich. Il reattore è stato quindi caricato con 3 grammi di massa secca di solido dove le percentuali dei vari componenti sono visibili in tabella 2.2, dette percentuali variano a seconda del campione simulato (se ricco in protei-

ne; in carboidrati; lipidi). Al solido è stata successivamente aggiunta, grazie ad una pipetta, 7 grammi di acqua distillata oppure 7 grammi di soluzione 0.56% in peso di KOH o 0.95% in peso di H_2SO_4 a seconda del pretrattamento desiderato. Nel caso di soluzione basica o acida si avranno rispettivamente una soluzione con concentrazione 0.1 [M] di ioni OH^- e 0.1 [M] di ioni H^+ . Inseriti i reagenti, il reattore viene chiuso con una chiave inglese e una morsa da banco ed agitato grazie ad un vibromixer in modo tale da rendere quanto più uniforme la composizione al suo interno. Viene dunque impostata la temperatura di set point del letto fluido e regolata l'aria insufflata in modo da avere un regime di ebollizione che garantisce una temperatura uniforme in tutto il letto.

2.5 Reazione e Post reazione

Il reattore viene legato con una catena e grazie all'ausilio di un moschettone viene immerso e tenuto sospeso all'interno di un letto fluidizzato il quale darà inizio alla reazione. Al tempo di reazione andrà sommato anche il tempo necessario per portare a temperatura il reattore stesso. Una volta trascorso il tempo prefissato, il reattore viene immerso in un recipiente contenente acqua a 15°C, questo consentirà di bloccare la reazione e di evitare che la biomassa continui a degradarsi; il raffreddamento è molto rapido, circa 77 K/min. Il reattore viene quindi asciugato con della carta e poi con aria compressa per eliminare l'acqua che potrebbe essersi accumulata nei filetti. Il provino viene quindi pesato, aperto con una morsa da banco e una chiave inglese e successivamente ripesato. La differenza tra le due pesate sarà uguale alla massa di gas generato durante la reazione.

2.6 Separazione

Il reattore viene svuotato utilizzando una spadolina e il contenuto viene posto all'interno di una Falcon da 50 ml. Si procede riempiendo il reattore con 10 ml di cicloesano e richiuso. Una volta chiuso è necessario sottoporlo a sonicazione per 15 minuti a 59 Hz in modo da rimuovere gli eventuali residui di solido dalle pareti. Il reattore viene riaperto grazie alla morsa da banco e ad una chiave inglese ed il contenuto viene versato all'interno della precedente Falcon. Quest'ultima dev'essere prima agitata con un vibromixer e successivamente centrifugata per 10 minuti a 5000 rpm in modo da ottenere una netta e distinguibile separazione tra fase oleosa, acquosa e solida. Si procede quindi, grazie ad una pipetta Pasteur, alla separazione della fase oleosa costituita per lo più da cicloesano, che viene rimossa e conservata momentaneamente in un becher.

Nello step successivo si procede alla separazione della fase acquosa dalla fase solida, per far ciò sarà necessario un imbuto buchner con filtro, tale imbuto sarà posto su di una beuta codata collegata ad una pompa a vuoto, si procederà quindi alla filtrazione dell'acqua e alla sua campionatura.

Per quanto concerne la fase solida, grazie ad una spadolina sarà rimossa dal filtro ed inserito all'interno del precedente becher contenente già Bio-Oil e cicloesano in modo da estrarre quanto più Bio-Oil possibile dalla fase solida. Il reattore e la falcon vengono lavati con acetone in modo da rimuovere ogni possibile residuo di biomassa e i contenuti saranno versati sempre nello stesso becher contenente solido e Bio-Oil. Con le stesse modalità eseguite precedentemente con la fase acquosa, il contenuto del becher verrà filtrato ed il solido sarà lavato più volte con acetone fin quando quest'ultimo, all'uscita dell'imbuto non mostrerà più alcuna colorazione in modo da portar via tutto l'olio rimasto nel solido. La fase oleosa in acetone e cicloesano ottenuta dalla filtrazione sarà versata in un pallone da 50 ml, mentre il

filtro contenente la fase solida sarà prima lavato con acqua distillata fin quando l'acqua di lavaggio in uscita dall'imbuto non presenterà più alcuna colorazione, ed in fine tale filtro sarà posizionato in un crogiolo ed essiccato in stufa per una notte a 105°C.

Il pallone contenente Bio-Oil sarà separato da cicloesano e acetone grazie alla loro differente volatilità, quindi si utilizzerà una rotavapor dove la temperatura del bagno verrà impostata a 40°C e la pressione iniziale a circa 400 mbar che sarà poi diminuita man mano che la separazione procede fino a circa 100 mbar.

Terminata la separazione, saranno presenti tracce di acqua nel Bio-oil, a tal proposito si verseranno 10 ml di cicloesano nel pallone che sarà a sua volta versato in un becher e disidratato con solfato di sodio. Una volta disidratato si ripeterà il precedente step di filtrazione con le stesse modalità e infine analogamente a come descritto precedentemente, i solventi verranno separati grazie a una rotavapor, ottenendo così un pallone contenente solo Bio-Oil.

2.7 Tempo di riscaldamento

Le reazioni sono state condotte a tre diverse temperature: 100°C, 150°C e 200°C. Al tempo stabilito per condurre la reazione è stato sommato anche il tempo necessario affinché il reattore raggiungesse la temperatura desiderata. A livello pratico, al fine di calcolare il tempo necessario al riscaldamento, è stato riempito il reattore con 10 grammi di sola acqua distillata e per ogni temperatura, grazie ad una termocoppia installata all'interno del reattore, è stato possibile registrare la variazione di temperatura con il tempo. Il tempo di riscaldamento è stato quindi calcolato come il tempo necessario per raggiungere una temperatura uguale al 95% della temperatura

di set point, partendo da una temperatura di circa 25°C:

$$T_{\text{iniziazione}} = 95\% \cdot (T_{\text{Set-point}} - T_{\text{Ambiente}}) - T_{\text{Ambiente}} \quad (2.1)$$

Nella seguente tabella si riportano la temperatura di reazione e il tempo necessario affinché questa sia raggiunta, al variare del set-point:

T set Point [°C]	T inizio reazione [°C]	t riscaldamento [min]
100.00	93.00	5.80
150.00	143.75	4.65
200.00	191.25	3.91

Tabella 2.4: Tempi di riscaldamento del reattore

Nel grafico sottostante è possibile inoltre apprezzare la variazione di temperatura in funzione del tempo registrate dalla termocoppia durante la sperimentazione, al variare della temperatura di set-point richiesta.

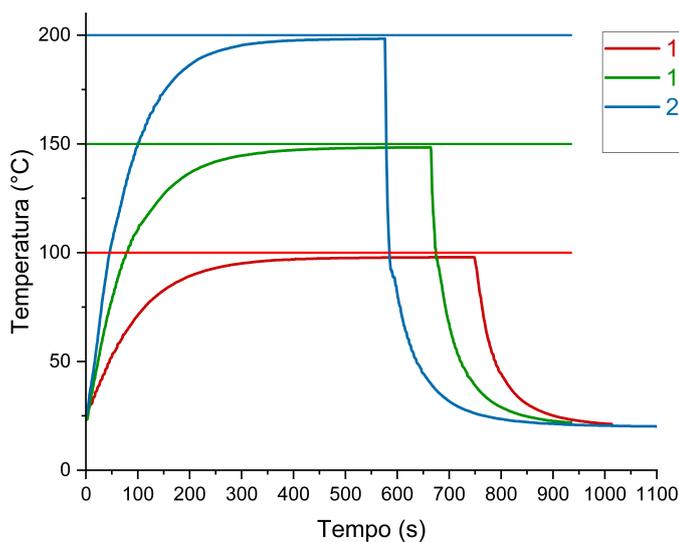


Figura 2.4: Velocità di riscaldamento

2.8 Tecniche analitiche

2.8.1 Derivatizzazione

Per individuare i composti chimici presenti nella fase acquosa si utilizzerà la GC-MS, ma prima di poter condurre questa analisi, è necessario condurre una reazione di derivatizzazione. La derivatizzazione è un processo ampiamente utilizzato nella gascromatografia per ottenere picchi stretti nel cromatogramma e un'elevata risoluzione all'interno di una miscela complessa di analiti. Questa tecnica è principalmente finalizzata a rendere molte delle molecole presenti all'interno del campione, volatili e adatte all'analisi tramite GC-MS, ciò avviene mediante la sostituzione di alcuni gruppi funzionali attraverso una reazione chimica. Questo procedimento è essenziale poiché a seconda della polarità della colonna del GC-MS può essere vantaggioso aumentare o diminuire la polarità degli analiti per favorirne l'identificazione. La derivatizzazione può essere suddivisa generalmente in quattro gruppi, in base alla reazione chimica impiegata:

1. Sililazione;
2. Acilazione;
3. Alchilazione;
4. Esterificazione e transesterificazione.

In questo caso si tratterà di una reazione di Esterificazione e Acilazione dove si userà Metil-cloroformiato (MCF) che reagisce in modo selettivo per la derivatizzazione di acidi carbossilici, ammine, fenoli e alcoli, ottenendo le seguenti trasformazioni:

Acidi carbossilici \longrightarrow *Metil - esteri*

Fenoli ed alcoli \longrightarrow *Carbonati*

Ammine → *Carbammati*

L'efficienza della reazione viene incrementata aggiungendo idrossido di sodio e piridina e avviene con il seguente meccanismo di reazione:

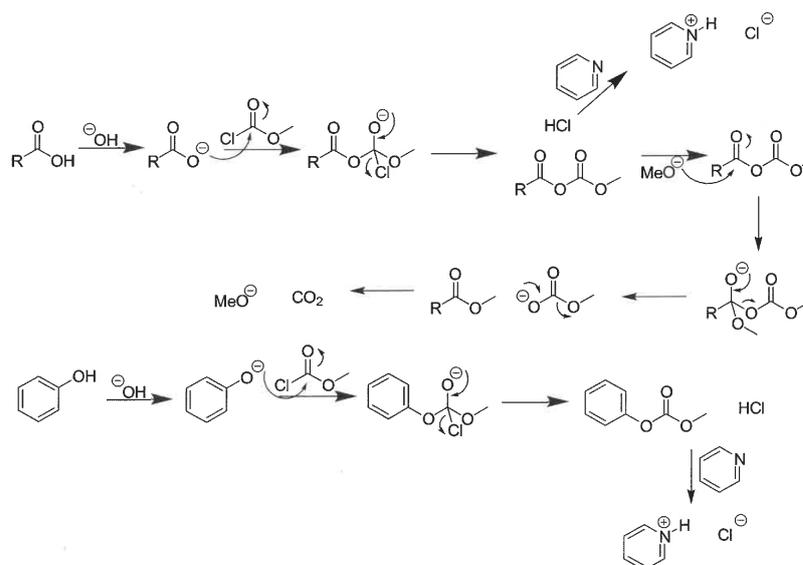


Figura 2.5: Meccanismo di reazione della derivatizzazione

A livello pratico il procedimento è il seguente:

- 1) Bisogna accertarsi che la concentrazione di carbonio del campione sia circa 20 mg/mL , se superiore bisogna diluire il campione con Metil cloroformiato (MCF). Si aggiungono successivamente 200 μL di acqua in una vial da 2 ml e successivamente si aggiungono 40 μL di NaOH(5%) e 40 μL di piridina, e si agita delicatamente la vial.
- 2) Si aggiungono 20 μL di MCF alla vial, si agita con un vibromixer e si riaggiungono altri 20 μL di MCF.
- 3) Si aggiungono 400 μL di cloroformio contenente lo standard (4-bromotoluene 20 $\mu g \cdot mL^{-1}$) e si agita la soluzione con vibromixer, in modo da estrarre gli analiti e stoppare la reazione di decomposizione.

- 4) Si aggiungono 400 μL di NaHCO_3 (50mM) per migliorare la separazione e si agita con un Vibromixer per 10 secondi.
- 5) Con una pipetta si rimuove la fase acquosa in modo da evitare che si dissolva un eccesso di acqua nella fase organica durante il trasferimento nella seconda vial.
- 6) Si trasferiscono 100-150 μL di fase organica in una vial con inserto.

2.8.2 GC-MS

La tecnica GC-MS, acronimo di gascromatografia-spettrometria di massa, rappresenta uno dei pilastri della chimica analitica. È impiegata per identificare i costituenti di una miscela, determinarne il peso molecolare e condurre analisi qualitative e quantitative. Questo metodo versatile può essere utilizzato su campioni sia organici che inorganici ed è basato sull'integrazione di un gascromatografo, che separa i componenti in base al tempo di ritenzione, con uno spettrometro di massa, che funge da rilevatore. Il gascromatografo è composto da un iniettore (auto-campionatore), un sistema di controllo della temperatura della colonna e di vaporizzazione del campione, e da una linea di trasferimento che consente al flusso proveniente dalla colonna di entrare nello spettrometro di massa, sfruttando elio come gas trasportatore. Lo spettrometro di massa comprende una camera di ionizzazione a sorgente di ioni, un analizzatore di masse e un rilevatore di ioni. L'intero sistema è mantenuto sotto vuoto attraverso l'impiego di pompe a diffusione assistite da pompe molecolari. Lo spettrometro di massa separa gli ioni in fase gassosa in base al loro rapporto massa/carica e li trasmette al rilevatore, che converte l'abbondanza dei singoli ioni in segnali elettrici. Questi segnali vengono quindi amplificati e trasformati in un cromatogramma. Per ottenere picchi ben definiti e correttamente amplificati, è fondamentale ottimizzare il metodo di analisi. Al termine del processo, tutti i picchi vengono identificati, indicizzati e integrati consultando le banche dati presenti nella

libreria NIST. Gli spettri di massa associati ad ogni picco vengono confrontati con quelli presenti nel database del software, ottenendo una scheda che riporta i valori delle aree ottenute durante le analisi e la loro percentuale rispetto alla somma totale. La strumentazione impiegata consiste in un sistema di gas cromatografia con spettrometria di massa 5975C Series *GC/MSD*, fornito dalla Agilent Technologies e dotato di una colonna capillare *J&W DB-5ms* con dimensioni 30m x 0.25 mm x 0.25 μm . Si inietta 1 μL di analita in modalità split 20:1 con temperatura di 260-280°C. La rampa di temperatura è stata impostata come segue: 40°C (1 min)// 10°C/min //300°C (5°min).

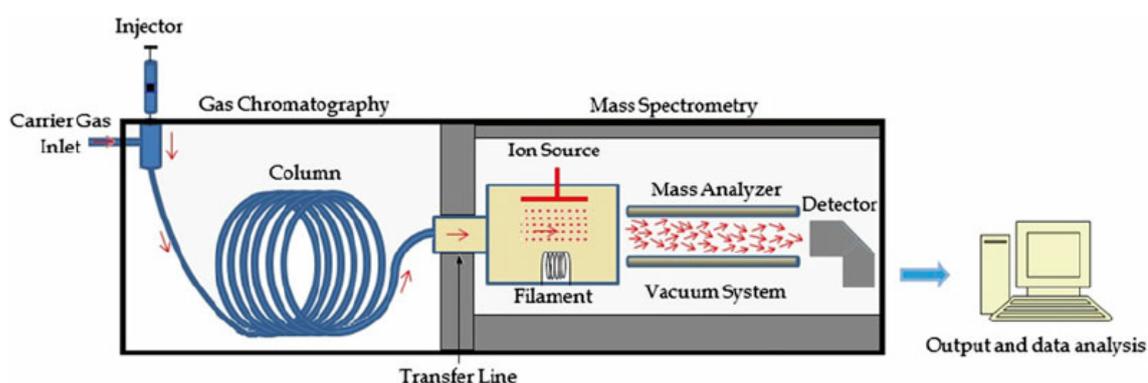


Figura 2.6: Schema GC-MS [3]

2.8.3 CHNS

Il nome CHNS rappresenta i 4 elementi che lo strumento è in grado di rilevare durante l'analisi, che sono: carbonio, idrogeno, azoto e zolfo e per tal motivo è chiamata anche analisi elementare.

L'analizzatore comprende una unità di combustione dove i campioni vengono sottoposti ad elevate temperatura, di circa 1050°C in presenza di Ossigeno, così da convertire:

1. Carbonio \longrightarrow CO_2

2. Idrogeno \rightarrow *Vapored'acqua*
3. Azoto \rightarrow NO_X
4. Zolfo \rightarrow SO_2 .

I prodotti della combustione vengono trasportati via da un gas inerte che in questo caso sarà Elio e grazie ad una colonna nella quale è presente del rame alla temperatura di 600°C , si rimuove l'ossigeno in eccesso che dunque non ha reagito nella fase di combustione e si convertono gli NO_X in azoto gassoso. Quindi in conclusione si avranno: CO_2, H_2O, N_2 ed SO_2 .

I composti vengono quindi rilevati da un detector a conducibilità termica (TCD), dove l'area di ciascun segnale elettrico è proporzionale al quantitativo di gas rilevato.

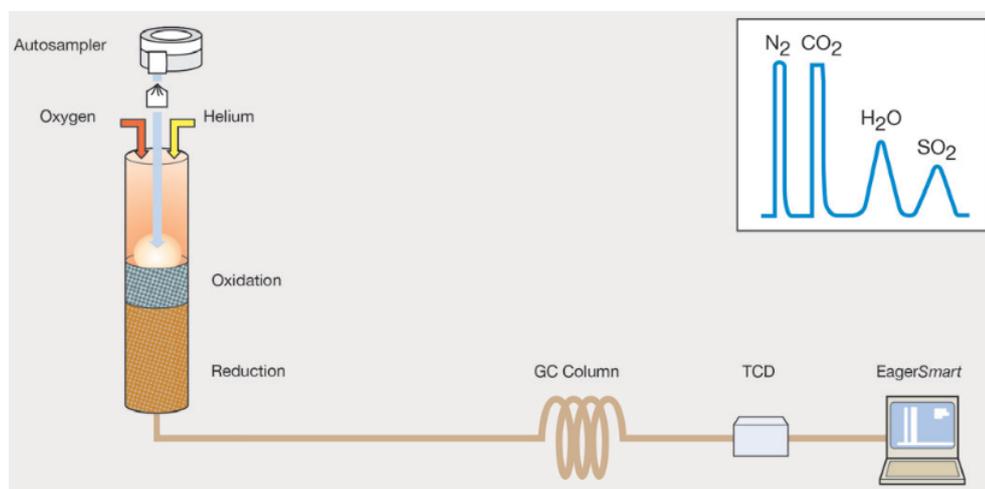


Figura 2.7: Schema CHNS[6]

2.8.4 FTIR

La spettroscopia FTIR, acronimo di spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier, è una sofisticata tecnica analitica non distruttiva, utilizzata per determinare la composizione chimica di un analita. Questo tipo di spettroscopia sfrutta il

principio secondo cui una molecola se irradiata con radiazione infrarossa, assorbe determinate lunghezza d'onda in base al tipo di legame e in base al tipo di atomi coinvolti. Tali legami sono spesso considerati come molle rigide che possono allungarsi, piegarsi e ruotare. L'energia dei fotoni assorbita nello spettro IR determina una variazione del momento di dipolo della molecola, da ciò ne consegue che i livelli di energia vibrazionale delle molecole passino dallo stato fondamentale a quello eccitato. Questa tipologia di spettroscopia è in grado di acquisire un segnale nel dominio temporale e, mediante l'applicazione della trasformata di Fourier, di convertirlo successivamente nel dominio delle frequenze. Per le analisi condotte si è utilizzato uno spettrometro ATR-FTIR Tensor 27, fornito da Bruker. La fase di preparazione prevede il posizionamento di una piccola quantità di analita, in questo caso solido, sull'interferometro, quindi viene messo in contatto il cristallo con il campione e avviata l'analisi. La tecnica ATR-FTIR utilizzata, a differenza della FTIR, impiega un cristallo con un alto indice di rifrazione, attraversato dal fascio luminoso prima di raggiungere il campione. Quando l'angolo di incidenza supera il valore critico, si manifesta la "riflessione totale", dove l'onda risultante penetra nella superficie del campione.

2.8.5 Rese in massa

Durante la campagna sperimentale, per ogni prova eseguita è stata successivamente calcolata la resa in massa di gas, Char e Bio-Oil. Le rese sono state calcolate con le seguenti relazioni, dove la $Massa_{tot.solido}$ è la massa su base secca del campione iniziale :

$$\eta_{Gas} = \frac{Massa_{gas}}{Massa_{tot.solido}} \quad (2.2)$$

$$\eta_{Char} = \frac{Massa_{Char}}{Massa_{tot.solido}} \quad (2.3)$$

$$\eta_{Bio-oil} = \frac{Massa_{Bio-oil}}{Massa_{tot.solido}} \quad (2.4)$$

Poichè ogni prova presenta uno o più duplicati, è stato possibile calcolare un valore medio (1.4) e quindi anche la deviazione Standard dalla media campionaria (1.5):

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (2.5)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.6)$$

dove n sono il numero di repliche per ciascun esperimento ed n-1 sono i gradi di libertà.

2.8.6 Rese CHNS

Il test CHNS è stato eseguito sui campioni di char e di acqua e per ognuno di questi è stato possibile quindi calcolare la resa di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e dal complemento a cento, la resa in ossigeno. Per ogni prova essendo presenti una o più repliche, è stato calcolato un valore medio di ciascun componente:

$$\bar{x}_C = \sum_{i=1}^n \frac{x_{C_i}}{n}; \quad \bar{x}_H = \sum_{i=1}^n \frac{x_{H_i}}{n}; \quad \bar{x}_N = \sum_{i=1}^n \frac{x_{N_i}}{n}; \quad \bar{x}_S = \sum_{i=1}^n \frac{x_{S_i}}{n}; \quad \bar{x}_O = \sum_{i=1}^n \frac{x_{O_i}}{n} \quad (2.7)$$

E' stata quindi calcolata la deviazione standard per ciascuno elemento di ciascun campione in modo analogo a come già descritto per il calcolo della resa in massa. Per ogni prova è stata calcolata quindi la resa come quantità di elemento presente nella fase considerata (Acqua o char), diviso il quantitativo presente nel reagente :

$$\eta_X = \frac{X_{fase}}{X_{Reagente}} \quad (2.8)$$

A parità di trattamento è stato quindi possibile calcolarne il valore medio. Prendendo come elemento campione il Carbonio, sommando $\eta_{C,Char} + \eta_{C,AP}$ è possibile calcolare il quantitativo totale di carbonio recuperato nelle due fasi e quindi con complemento a uno, è possibile capire quanto ne è rimasto nel Bio-Oil. Infine sono state calcolate le quantità H/C , O/C , N/C .

Capitolo 3

Risultati

In questo capitolo si presentano i risultati riguardanti le campagne sperimentali condotte sui due diversi campioni simulanti biomasse a diversa composizione. Prima si tratterà quella ricca in carboidrati e successivamente la biomassa ricca in proteine.

3.1 Biomassa ricca in carboidrati

In letteratura è ben documentato che, con l'aumento delle temperature e dei tempi di reazione di HTC, si osserva una diminuzione della resa in biochar e un incremento della resa in bio-olio, a causa del progredire delle reazioni di degradazione della biomassa.[7] Tale comportamento tuttavia non è stato osservato nei risultati ottenuti, dove infatti è possibile notare che la resa in solido varia in modo poco significativo in un range compreso tra $85.5 \pm 3.9\%$ e $66.8 \pm 2.4\%$, ciò lo si attribuisce alle temperature sperimentate, le quali risultano troppo basse per avere un impatto evidente, infatti l'idrolisi della cellulosa inizia a manifestare effetti apprezzabili sopra i 220°C [19]. Rilevante risulta invece il comportamento del punto sperimentale relativo al campione trattato con H_2SO_4 a 200°C , con tempo di reazione di 62.5 minuti, il quale a differenza degli altri campioni è l'unico che presenta una forte riduzione della resa

in solido, risultante pari a $36.1 \pm 4.6\%$, si osserva inoltre che le suddette condizioni operative corrispondono anche al punto di massima produzione di bio-olio.

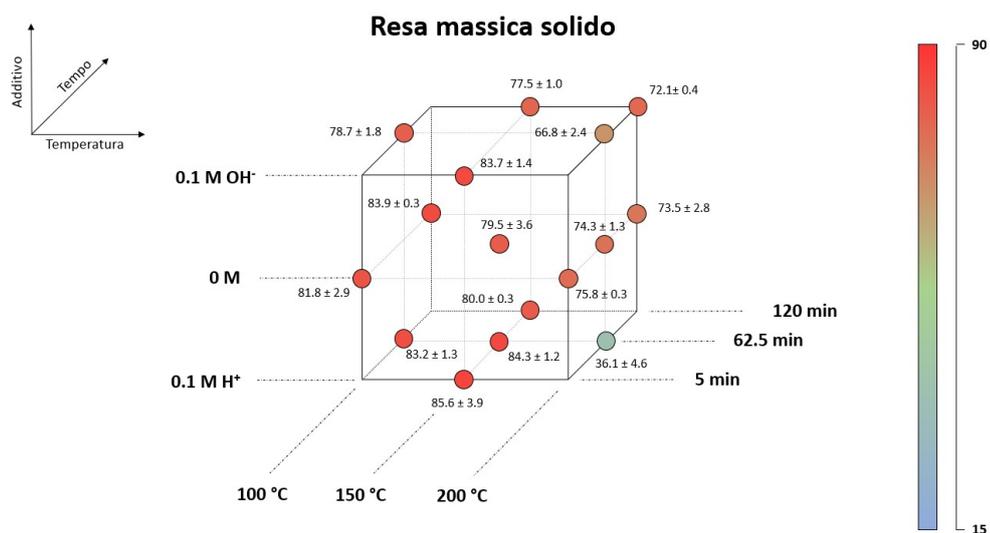


Figura 3.1: Resa in solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

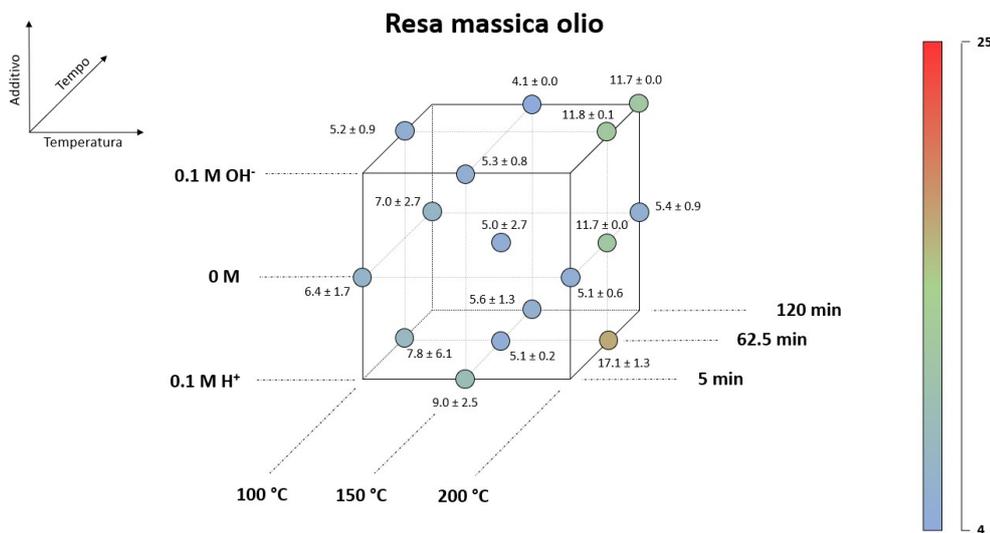


Figura 3.2: Resa in bio-olio al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

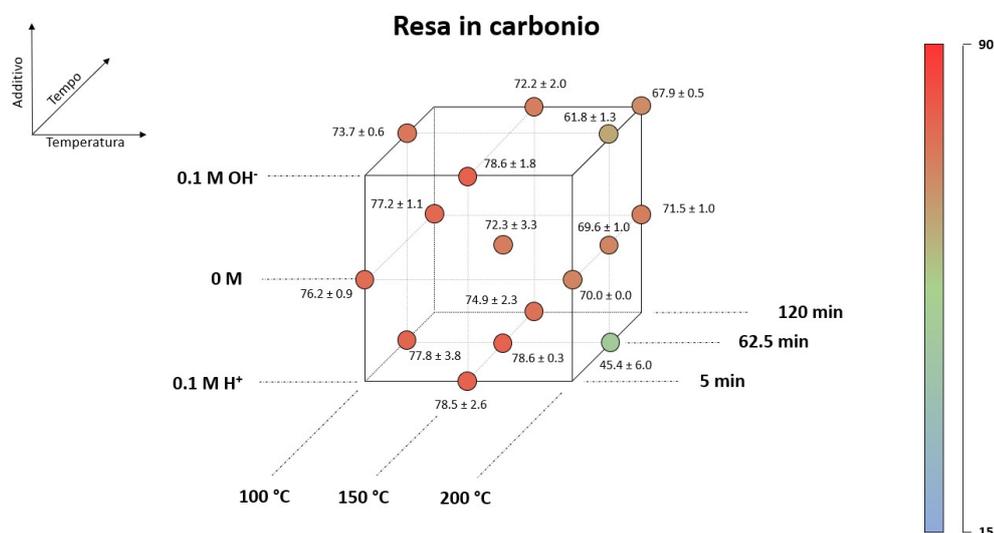


Figura 3.3: Resa in carbonio nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

Attraverso l'analisi CHNS è stato possibile determinare il contenuto di carbonio nei solidi di ciascun campione e calcolarne la resa. Da tali analisi emerge che il comportamento osservato per le rese massiche dei solidi è confermato anche in questo caso. Si rileva infatti che l'unico campione a presentare una resa in carbonio significativamente diversa dagli altri è quello sottoposto al trattamento con H_2SO_4 -200-62.5, che mostra una resa in carbonio del $45.4 \pm 6.0\%$, ovvero la più bassa tra quelle osservate. Sono state quindi eseguite ulteriori analisi per approfondire il comportamento di tale trattamento. A tal fine, sono state utilizzate diverse tecniche analitiche per esaminare i prodotti derivanti da quest'ultimo, ovvero: CHNS, GC-MS e HPLC per l'acqua, e GC-MS per il bio-olio. Da queste analisi si è appreso che il 64% del carbonio presente nell'acqua derivi dalla presenza di acido levulinico, la cui resa massica risulta essere di circa il 6%; la sua presenza la si riscontra anche nella fase oleosa dove la sua resa massica risulta circa del 34%.

La presenza di tali quantità di acido levulinico sono giustificate dal fatto che gli acidi

forti di Brønsted mostrano elevate performance nel convertire la cellulosa in acido levulinico e l'acido solforico è uno dei più utilizzati insieme al cloridrico. La resa in acido levulinico dipende dalle temperature (risultando ottimale intorno ai 200°C), dalla natura dell'acido, dalla sua concentrazione e dal tempo di reazione.[21] Durante la reazione si susseguono 3 fasi, la prima è di idrolisi della cellulosa, dove il legame alfa-glicosidico dell'unità di glucosio viene spezzato grazie all'attacco protonico al legame epossidico che unisce due molecole di glucosio. Il glucosio viene isomerizzato in fruttosio, questa isomerizzazione può avvenire attraverso una tautomerizzazione cheto-enolica catalizzata da acidi, la quale porta alla formazione dell'intermedio 1,2-enediolo. Si susseguono quindi due meccanismi uno ciclico, che forma intermedi ciclici come il fruttofuranosio che viene disidratato per formare l'HMF e uno aciclico dove si ha la disidratazione dell'1,2-enediolo con formazione di HMF. Formatosi l'HMF, in presenza in un acido di Brønsted, si avranno degli step di disidratazione grazie ai quali si avrà l'apertura dell'anello furanico e quindi la formazione del 2,5-diosso-3-esenale. Il 5,5-diidrossipent-3-en-2-one e l'acido formico vengono prodotti dopo che il legame singolo C-C tra C-1 e C-2 del 2,5-diosso-3-esenale è stato rotto. Il 5,5-diidrossipent-3-en-2-one è l'intermedio che tramite successivi step porterà alla formazione dell'acido levulinico. Si nota inoltre che nelle acqua della prova 200-62.5- H_2SO_4 il 13.8% del carbonio derivi da acido formico il quale come mostrato rappresenta un sottoprodotto nella formazione dell'acido levulinico.[21]

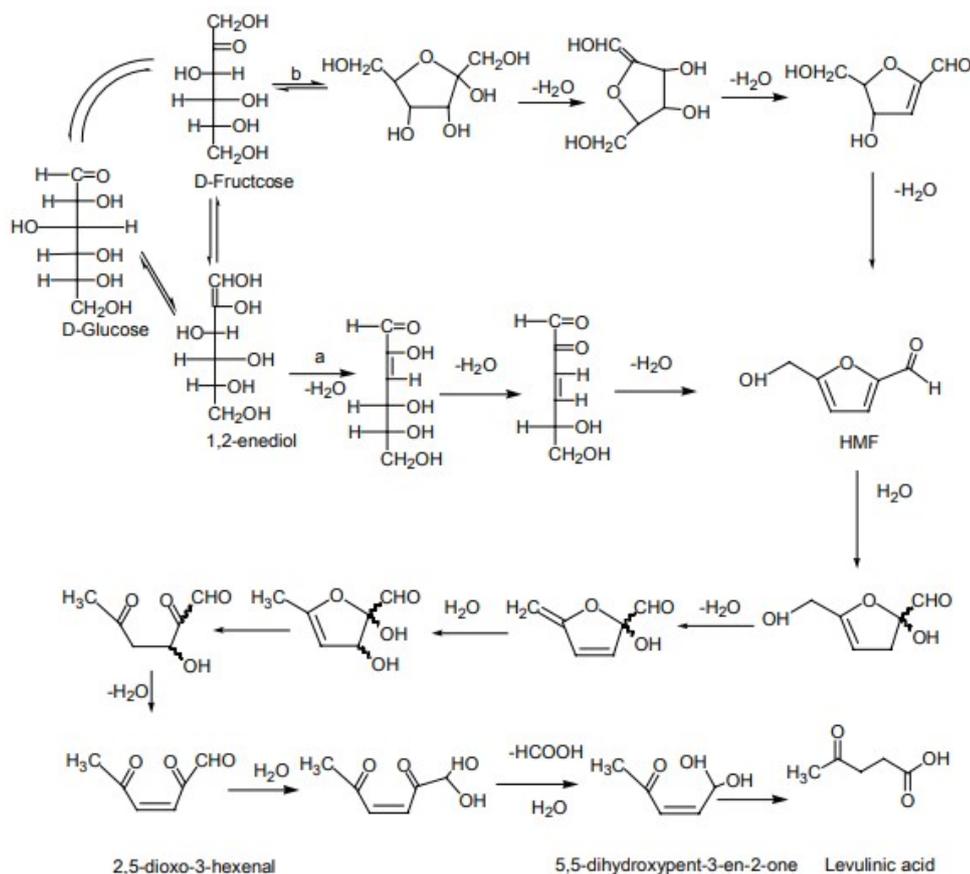


Figura 3.4: Schema di reazione Acido levulinico

Dai risultati ottenuti dall'analisi CHNS condotta sui solidi, è stato possibile rappresentare i punti risultanti sul diagramma di Van Krevelen, dove sulle ascisse si riporta il rapporto O/C e sulle ordinate il rapporto H/C. Da questo grafico si evince che tutti i punti si trovano raggruppati ad elevati rapporti di H/C e O/C, fatta eccezione per il punto rappresentante il trattamento oggetto d'indagine, il quale presenta una diminuzione di entrambi i rapporti. Questo comportamento è attribuibile a una reazione di disidratazione, come confermato dall'analisi FTIR condotta sui seguenti campioni: (la nomenclatura dei campioni avrà il seguente formato: temperatura-tempo di reazione-trattamento):

1. 100-5-neutro
2. 200-62.5-neutro
3. 200-62.5-KOH
4. 150-62.5- H_2SO_4
5. 200-62.5- H_2SO_4

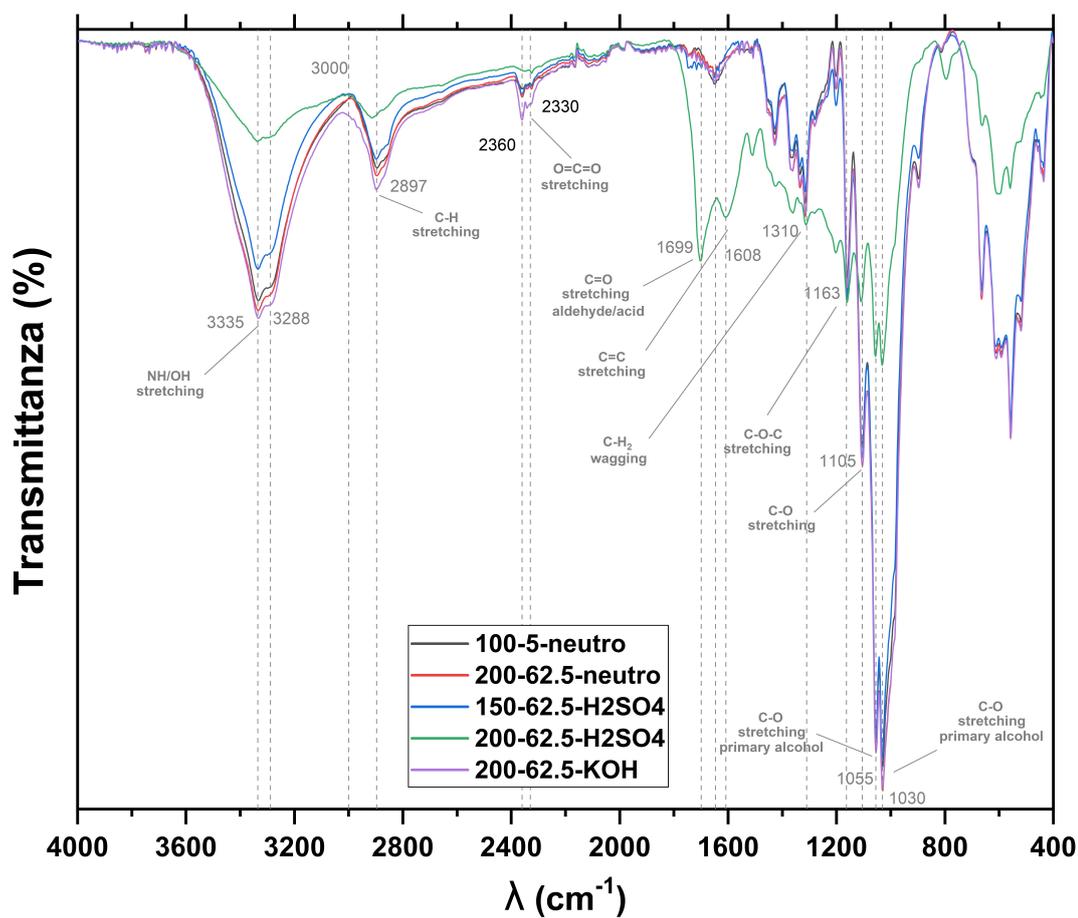


Figura 3.5: Spettro FTIR

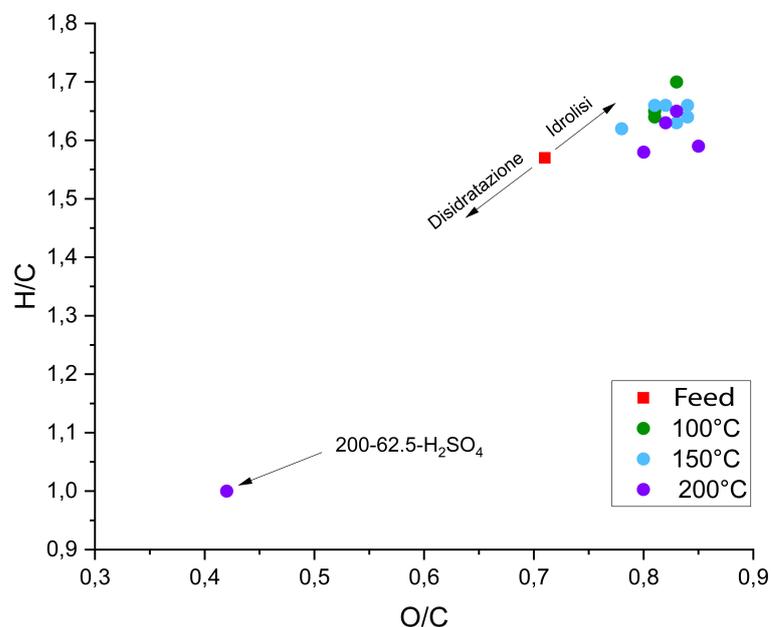


Figura 3.6: Grafico di Van Krevelen: a ogni punto corrisponde un trattamento diverso che viene evidenziato con un colore in base della sua temperatura; con Feed invece si indica la composizione iniziale della biomassa.

Ponendo a confronto gli spettri dei cinque campioni, si nota che questi mostrano i medesimi picchi risultando quasi del tutto sovrapposti, l'unico campione a mostrare un andamento significativamente diverso è il 200-62.5- H_2SO_4 . Alla lunghezza d'onda di 3335-3288 cm^{-1} si ha lo stretching del legame O-H, in corrispondenza del quale si osserva un picco pronunciato per tutti i campioni analizzati, fatta eccezione per il campione 200-62.5- H_2SO_4 il cui picco risulta invece poco intenso; lo stesso andamento è presente sia a 2897 cm^{-1} , riguardante lo stretching del legame C-H dei composti alifatici, che a 1050-1030 cm^{-1} corrispondente allo stretching del legame C-O degli alcol primari. Diverso è il comportamento a 1699 cm^{-1} , segnale rappresentante lo stretching del legame C=O e a 1600 cm^{-1} corrispondente allo stretching del legame C=C, i quali risultano presenti e molto accentuati solo per il campione 200-62.5- H_2SO_4 , il quale al termine della reazione presenta colorazione nero intenso. La riduzione dell'intensità dei picchi corrispondenti ai legami dei composti alifati-

ci saturi e ai gruppi OH degli alcol primari, insieme al conseguente incremento di quello legato ai composti insaturi, è coerente con la diminuzione del rapporto H/C osservato in precedenza con il diagramma di Van Krevelen. Inoltre la presenza del picco carbonile a 1699 cm^{-1} , del gruppo C=C aromatico a 1600 cm^{-1} e del gruppo C-O-C potrebbe indicare la formazione di composti unici che derivano da reazioni di condensazione del 5-HMF con il glucosio o con prodotti idratati derivanti dal 5-HMF come l'acido levulinico.[16]

Tramite analisi CHNS è stato possibile rilevare il contenuto di azoto nel solido e calcolarne le rese per ogni campione. Tuttavia i risultati non hanno mostrato un chiaro andamento correlato alla temperatura e al tempo di reazione. È importante notare che le varianze riportano valori molto elevati arrivando a superare il 100%. Questo è attribuibile alla composizione iniziale della biomassa simulante, il cui quantitativo di azoto è di circa l'1,1% in massa su base DAF, ovvero circa 32 mg, un quantitativo insufficiente per una rilevazione accurata da parte dell'analizzatore.

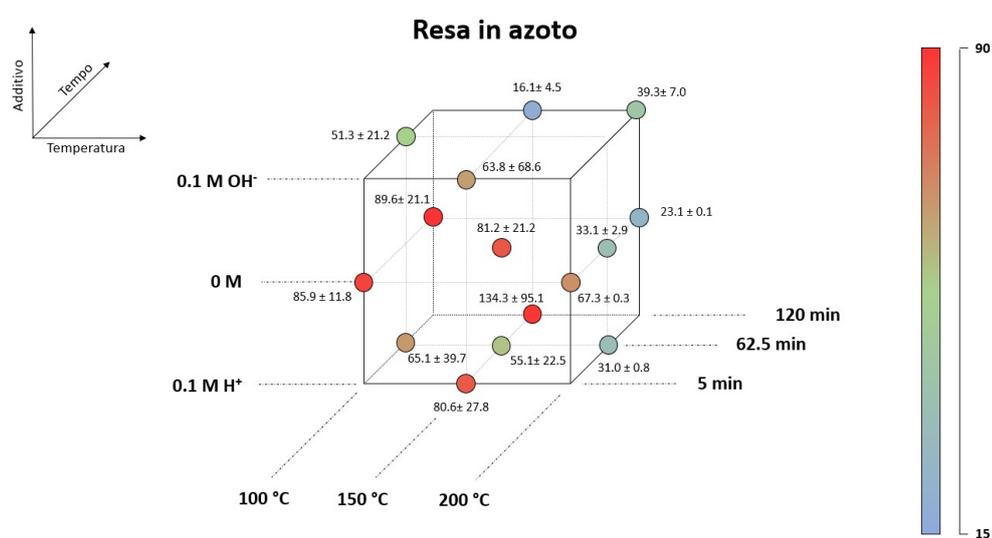


Figura 3.7: Resa in azoto nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

Campioni	$\eta_{Bio-olio}$	η_{Solido}	η_C	η_N
100 – 62.5 – <i>KOH</i>	5.2 ± 0.9	78.6 ± 1.7	73.7 ± 0.6	51.3 ± 21.2
150 – 5 – <i>KOH</i>	5.3 ± 0.7	83.7 ± 1.4	78.6 ± 1.8	63.8 ± 68.6
150 – 120 – <i>KOH</i>	4.1 ± 0.0	77.5 ± 1.0	72.2 ± 2.0	16.1 ± 4.5
200 – 62.5 – <i>KOH</i>	11.8 ± 0.1	66.8 ± 2.4	61.8 ± 1.3	N.D
200 – 120 – <i>KOH</i>	11.7 ± 0.0	72.1 ± 0.4	67.9 ± 0.5	39.3 ± 7.0
100 – 5 – <i>Neutro</i>	6.4 ± 1.7	81.8 ± 2.9	76.2 ± 0.9	85.9 ± 0.9
100 – 120 – <i>Neutro</i>	7.0 ± 2.7	83.9 ± 2.9	77.2 ± 1.1	89.6 ± 21.1
150 – 62.5 – <i>Neutro</i>	4.6 ± 2.3	79.1 ± 4.3	72.3 ± 3.3	81.2 ± 21.2
200 – 5 – <i>Neutro</i>	4.1 ± 0.6	75.8 ± 0.3	70.0 ± 0.0	67.3 ± 0.3
200 – 62.5 – <i>Neutro</i>	11.7 ± 0.0	74.3 ± 1.3	69.6 ± 1.0	33.1 ± 2.9
200 – 120 – <i>Neutro</i>	6.8 ± 0.9	75.1 ± 0.4	71.5 ± 1.0	23.1 ± 0.1
100 – 62.5 – H_2SO_4	7.8 ± 6.0	83.2 ± 1.3	77.8 ± 3.8	65.1 ± 39.7
150 – 5 – H_2SO_4	9.0 ± 2.5	85.6 ± 3.9	78.5 ± 2.6	80.6 ± 27.8
150 – 62.5 – H_2SO_4	5.1 ± 0.2	84.3 ± 1.2	78.6 ± 0.3	55.1 ± 22.5
150 – 120 – H_2SO_4	5.62 ± 1.3	80.0 ± 0.3	74.9 ± 2.3	134.3 ± 95.1
200 – 62.5 – H_2SO_4	17.3 ± 1.3	36.1 ± 4.6	45.4 ± 6.0	31.0 ± 0.8

Tabella 3.1: Riassunto dei risultati ottenuti.

3.1.1 Superfici di risposta

Grazie al software design-expert, è stato possibile realizzare, tramite l'utilizzo di regressioni polinomiali di secondo grado, un modello di predizione delle rese di solido per trattamenti non esaminati nel corso della campagna sperimentale, ovvero per tutti i trattamenti aventi valori di temperatura, tempo di reazione e concentrazione di additivo contenuti all'interno dei rispettivi range dei trattamenti sperimentali testati. Si riporta di seguito una tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dall'analisi della varianza:

	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Model	3004,12	9	333,79	6,03	0,0002	significant
	A-Temperatura	1136,46	1	1136,46	20,53	0,0001	
	B-Tempo	31,73	1	31,73	0,5731	0,4567	
	C-Trattamento	38,94	1	38,94	0,7035	0,4103	
	AB	10,63	1	10,63	0,1919	0,6654	
	AC	624,63	1	624,63	11,28	0,0027	
	BC	0,1275	1	0,1275	0,0023	0,9621	
	A ²	589,93	1	589,93	10,66	0,0034	
	B ²	166,25	1	166,25	3,00	0,0965	
	C ²	334,91	1	334,91	6,05	0,0219	
	Residual	1273,29	23	55,36			
	Lack of Fit	1193,46	5	238,69	53,82	< 0.0001	significant
	Pure Error	79,83	18	4,43			
	Cor Total	4277,40	32				

Figura 3.8: Analisi della varianza

Dove:

1. A,B e C sono i coefficienti di regressione parziale, ed AB, AC e BC le loro interazioni.
2. L' F-value è una statistica utilizzata nell'analisi della varianza (ANOVA) per determinare se ci sono differenze significative tra le medie di più gruppi. Questa

statistica confronta la variabilità tra le medie dei gruppi con la variabilità all'interno dei gruppi;

3. P-value è una misura statistica che indica la probabilità di ottenere un risultato uguale o più estremo di quello osservato, sotto l'ipotesi nulla di un test statistico. Un p-value basso suggerisce che i dati osservati sono improbabili sotto l'ipotesi nulla, fornendo quindi evidenza contro di essa.

Si può notare che il modello risulta essere significativo con coefficiente di determinazione R^2 , ovvero il rapporto tra la variabilità spiegata e la variabilità totale, pari a 0.7; Per la validazione del modello vengono eseguiti dei test sui residui, si riporta in particolare il grafico dei residui standardizzati, il quale mostra una tendenza dei residui a distribuirsi linearmente, con il 99% di essi compresi tra ± 2 . Tuttavia si osserva una mancanza di adattamento significativa, la quale può essere attribuita a diverse ragioni tra cui la dimensione del campione. Il modello costituisce pertanto una base iniziale che può essere migliorata attraverso ulteriori prove sperimentali.

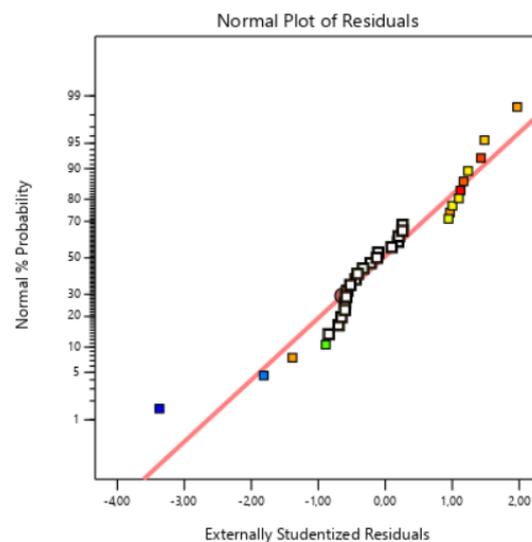


Figura 3.9: Residui standardizzati

Di seguito si riportano le superfici di risposta ottenute dalla modellazione:

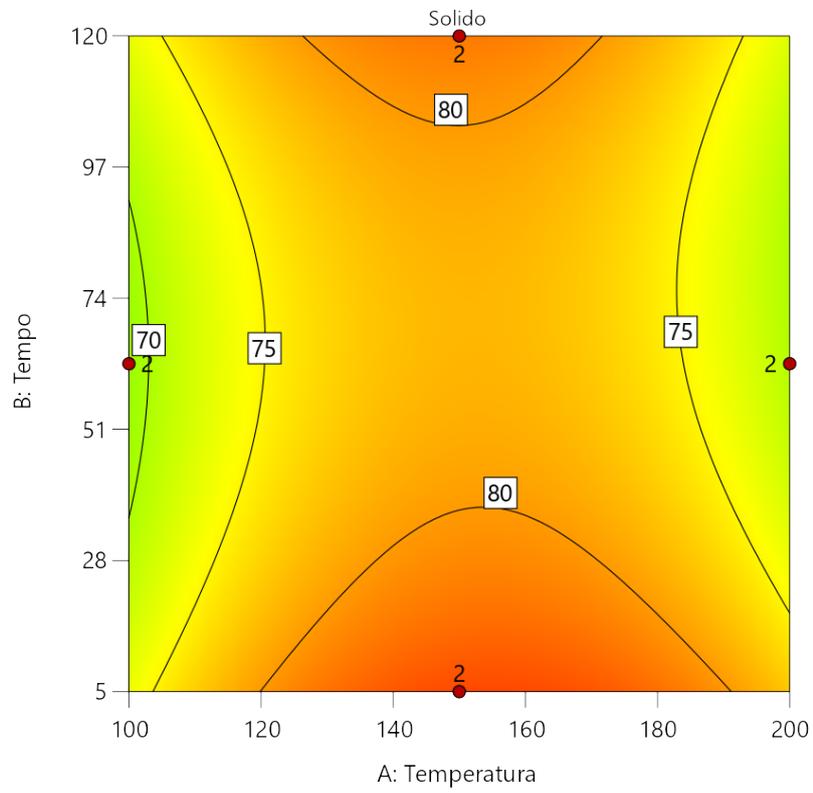


Figura 3.10: Rese di solido con trattamento a base di KOH

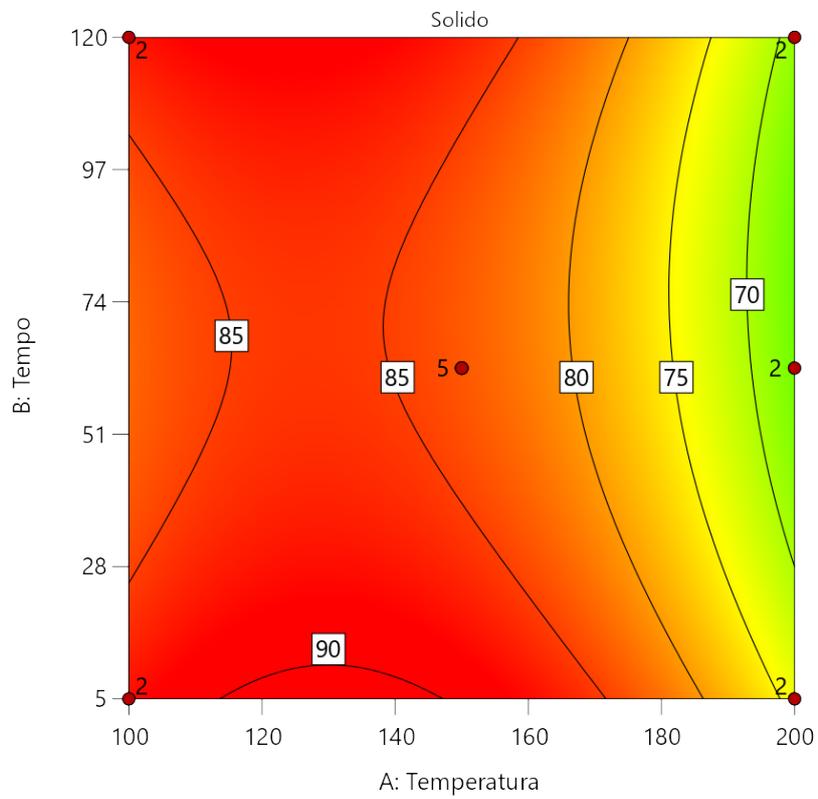


Figura 3.11: Rese di solido senza aggiunta di additivo

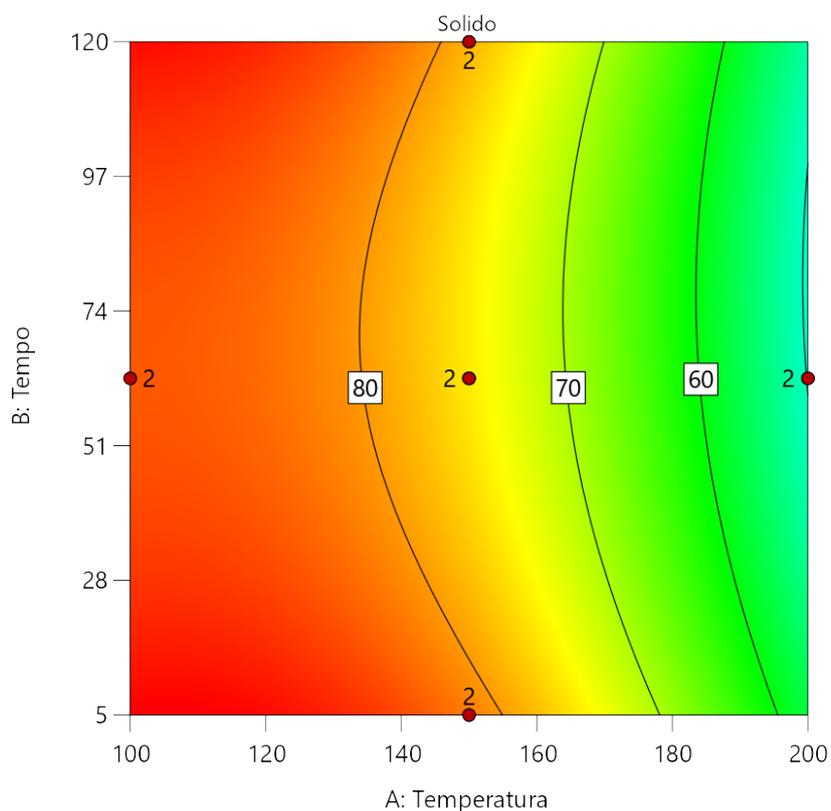


Figura 3.12: Rese di solido con trattamento a base di H_2SO_4

Secondo il modello, all'aumentare della temperatura si osserva una diminuzione della resa in solido sia per il trattamento acido sia per il trattamento privo di additivo. Tuttavia, quest'ultimo sembra essere meno influenzato dal trattamento termico, mostrando un range di variazione della resa in solido minore rispetto al trattamento acido, che presenta i valori minimi di resa. Per quanto riguarda invece il trattamento con idrossido di potassio come additivo, questo mostra un range di variazione molto contenuto, con rese minime ai valori estremi di temperatura.

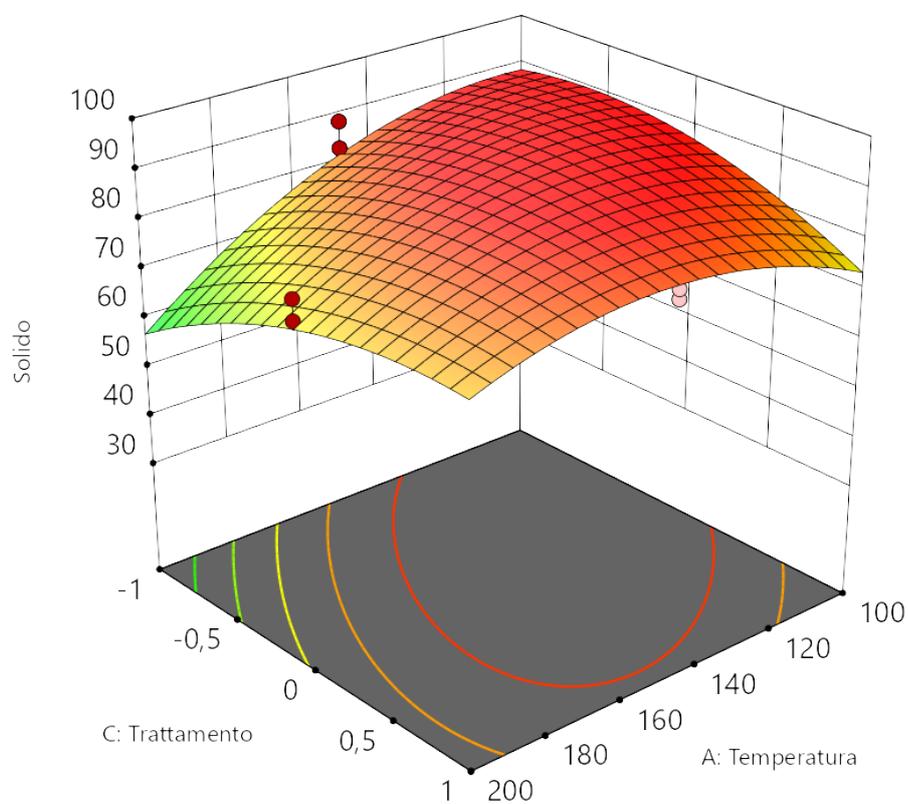


Figura 3.13: Resa di solido con tempo di reazione pari a 5 minuti.

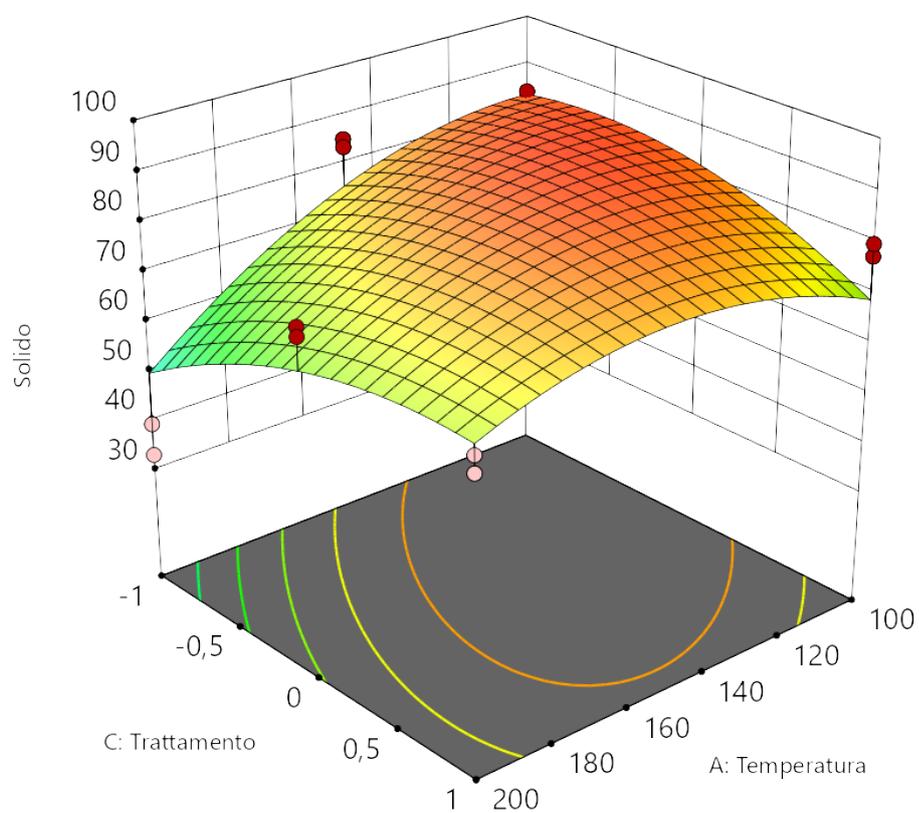


Figura 3.14: Resa di solido con tempo di reazione pari a 62.5 minuti.

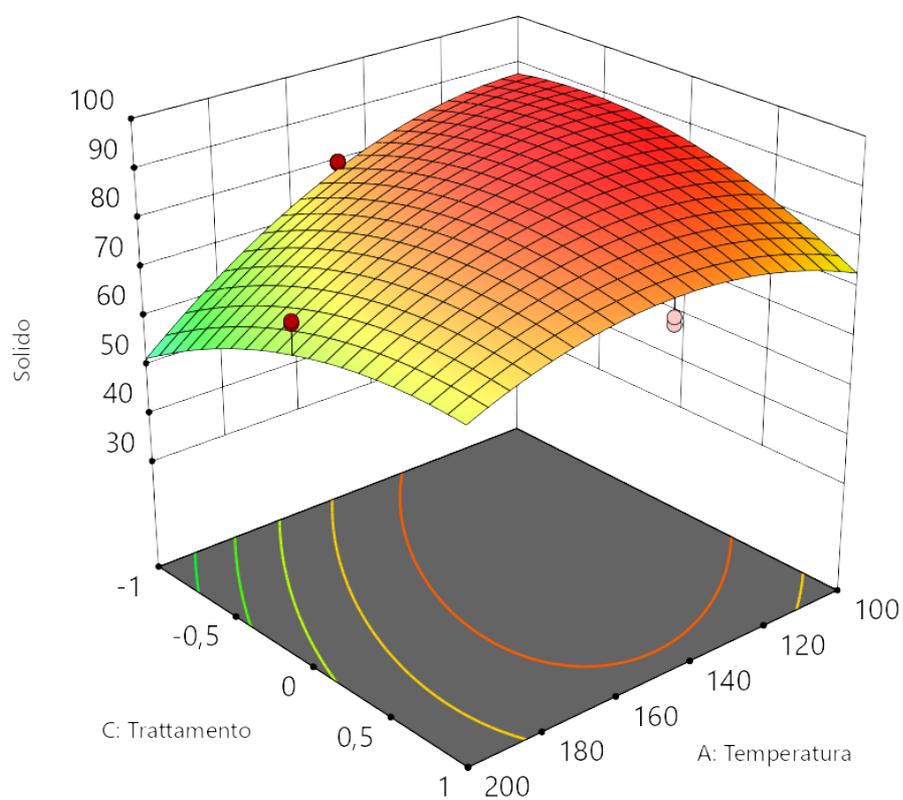


Figura 3.15: Resa di solido con tempo di reazione pari a 120 minuti.

3.2 Biomassa ricca in proteine

Utilizzando la composizione simulante una biomassa ricca in proteine, si osserva che la resa massica in solido diminuisce in modo significativo sia all'aumentare della temperatura che del tempo di reazione, infatti l'azione combinata di questi due fattori favorisce l'idrolisi dell'albumina, ottenendo la minima resa per il trattamento 200-62.5- H_2SO_4 e 200-120-Neutro. Un comportamento analogo si osserva per le rese di carbonio nel solido, che raggiungono i valori più bassi alla temperatura di 200°C, in corrispondenza dei suddetti trattamenti. Diverso è l'andamento delle rese massiche di bio-olio, che tendono invece ad aumentare con l'incremento della temperatura e del tempo di reazione, ovvero con il procedere della degradazione della biomassa. La resa massima è ottenuta a 200°C, con un tempo di reazione di 62.5 minuti, utilizzando una soluzione di H_2SO_4 come additivo.

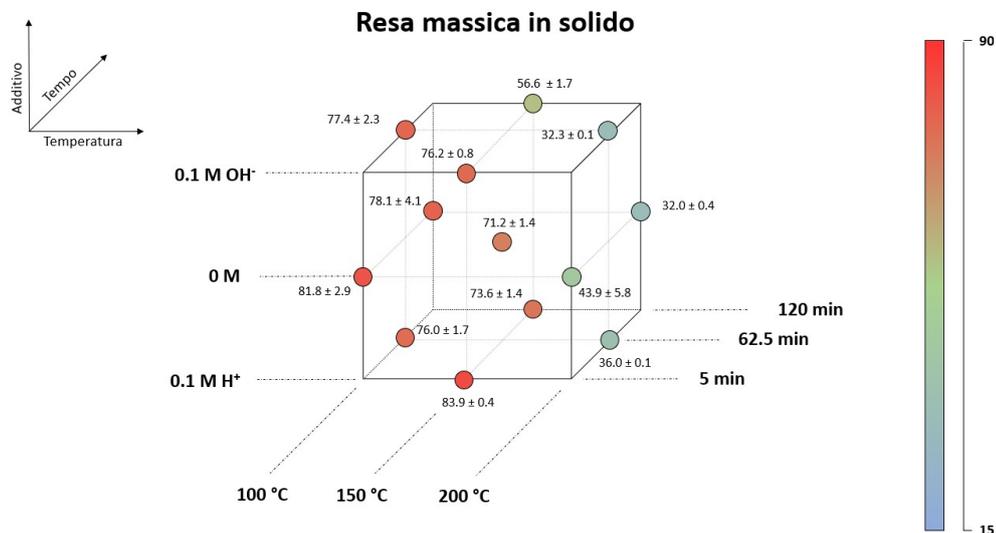


Figura 3.16: Resa in solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

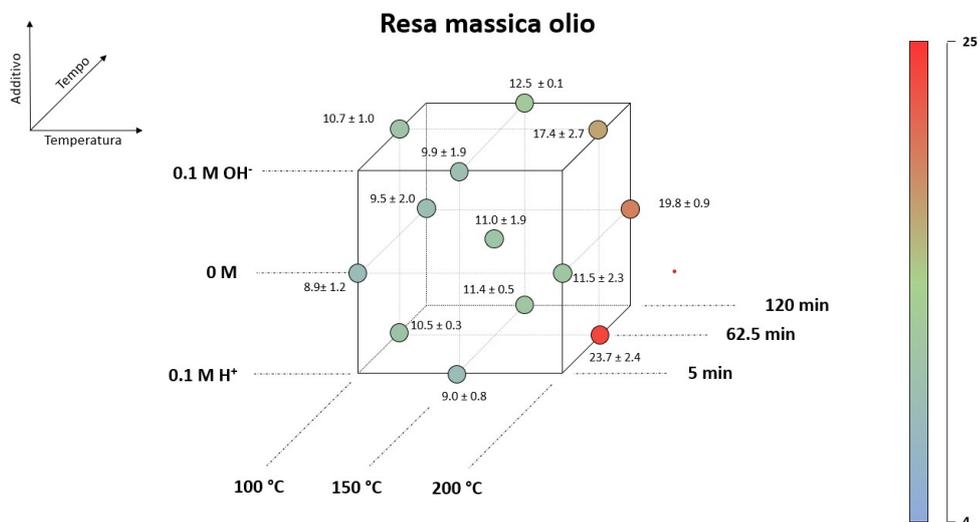


Figura 3.17: Resa in bio-olio al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

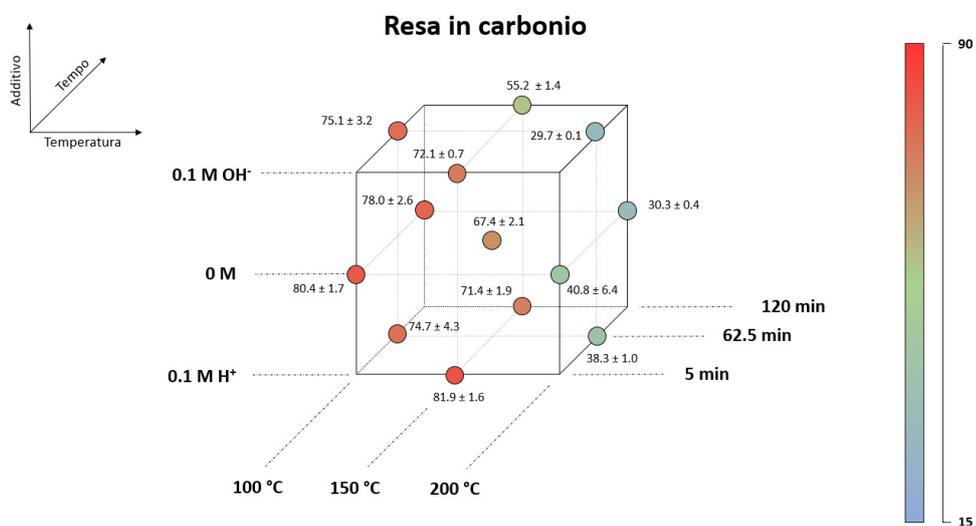


Figura 3.18: Resa in carbonio nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

Dall'analisi del grafico di Van Kravelen emerge che i trattamenti condotti a 100°C e 150°C mostrano un raggruppamento significativo intorno ai punti rappresentativi della composizione del feed. Al contrario, i trattamenti eseguiti a 200°C mostrano punti traslati verso rapporti O/C più elevati, mantenendo tuttavia un ordine di grandezza simile per il rapporto H/C. L'eccezione è rappresentata dal trattamento 200-62.5- H_2SO_4 , caratterizzato da valori radicalmente diversi con una diminuzione sia del rapporto H/C che del rapporto O/C, in netto contrasto con gli altri trattamenti eseguiti alla stessa temperatura. Tramite analisi FTIR sono stati analizzati i campioni di solido delle prove:

1. Albumina
2. 100-5-neutro
3. 150-62.5-neutro
4. 200-5-neutro
5. 200-120-neutro
6. 150-120-KOH
7. 200-62.5-KOH
8. 200-62.5- H_2SO_4

Confrontando gli spettri FTIR dei suddetti campioni, si osserva che per il trattamento 100-5-neutro si manifesta un picco distintivo alla lunghezza d'onda associata ai gruppi funzionali C-H alifatici, assente nell'albumina iniziale. Tale picco mostra una diminuzione di intensità con l'aumentare della temperatura, fino a scomparire quasi del tutto a 200°C. A 1631 cm^{-1} , il picco dello stretching del legame C=O amidico, già presente nell'albumina di partenza, risulta molto evidente anche per il

campione 100-5-neutro, ciò si deve alla bassa temperatura combinata con un tempo di reazione di soli cinque minuti, i quali non sono risultati sufficienti per garantire un'idrolisi completa di tutte le proteine presenti nel campione. All'aumentare della temperatura, si osserva una riduzione progressiva dell'ampiezza del picco, che raggiunge il suo minimo a 200°C. Tuttavia, è importante notare un'eccezione significativa: il campione 200-62.5- H_2SO_4 . In questo caso specifico, il picco risulta ancora ben pronunciato nonostante l'aumento della temperatura, si ipotizza che tale picco non sia riconducibile a un'idrolisi incompleta, bensì a delle successive reazioni favorite dalla presenza di acido come additivo. Il picco a 1030-1050 cm^{-1} corrisponde allo stretching del legame OH di alcol primari. In questo caso, il campione 150-62.5-neutro, ed i campioni trattati con soluzione basica, probabilmente a causa dei gruppi ossidrilici già presenti nella soluzione acquosa di KOH, mostrano picchi più intensi rispetto agli altri trattamenti; Il picco a 1743 cm^{-1} relativo allo stretching del gruppo carbonile C=O non è osservabile nello spettro del feed iniziale; tuttavia mostra un picco molto accenutato per il campione 100-5-neutro per poi diminuire in modo significativo fino a sparire del tutto; Il campione 200-62.5- H_2SO_4 presenta i picchi meno accentuati sia per le lunghezze d'onda associate ai legami degli idrocarburi saturi che per quelli relativi ai legami OH. Questo risultato è in linea con il basso valore del rapporto H/C evidenziato nel grafico di Van Krevelen indicante una reazione di disidratazione; questo fenomeno può essere parzialmente spiegato considerando la composizione iniziale del feed, costituito per il 34% in cellulosa. Dai risultati precedentemente ottenuti per una biomassa ricca in carboidrati (81.5%), è evidente come, per lo stesso trattamento, si osservi una riduzione significativa del rapporto H/C rispetto agli altri campioni. Tale riduzione risulta inoltre più marcata rispetto a quella riscontrata in una biomassa ricca di proteine.

Anche in questo si è proceduto ad analizzare le acque ottenute dal trattamento tramite analisi GC-MS. In particolare, sono state esaminate le acque dei campioni: 200-62.5-KOH, 200-5-Neutro, 200-120-neutro e 200-62.5- H_2SO_4 . I risultati hanno evidenziato che queste acque sono prevalentemente composte da glicina, alanina, valina e acido aspartico, aminoacidi già presenti nell'albumina d'uovo utilizzata come feed.

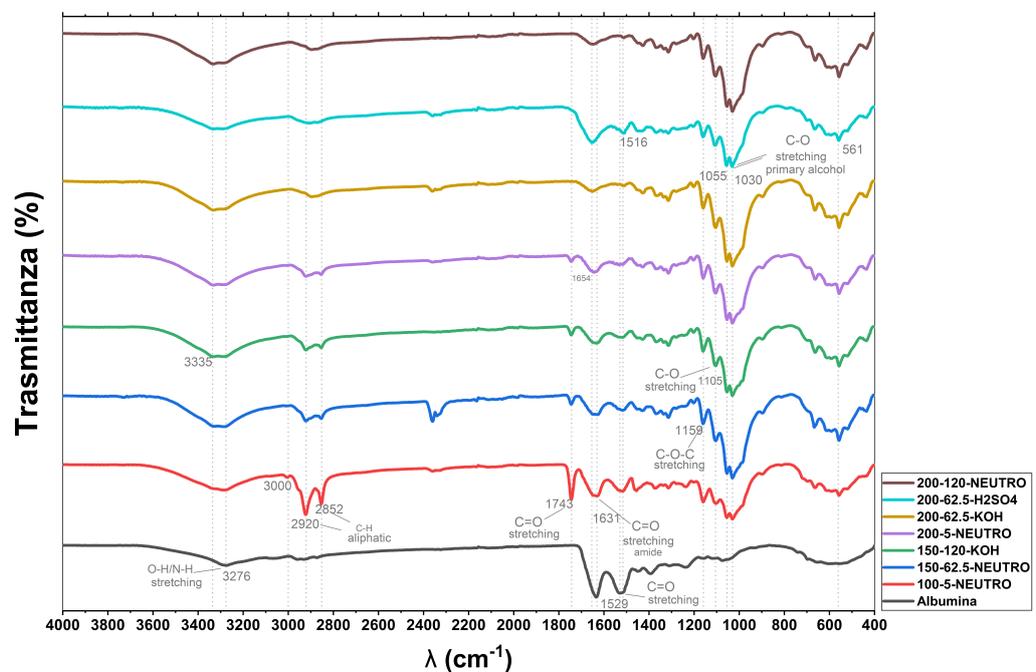


Figura 3.19: Tracciato FTIR

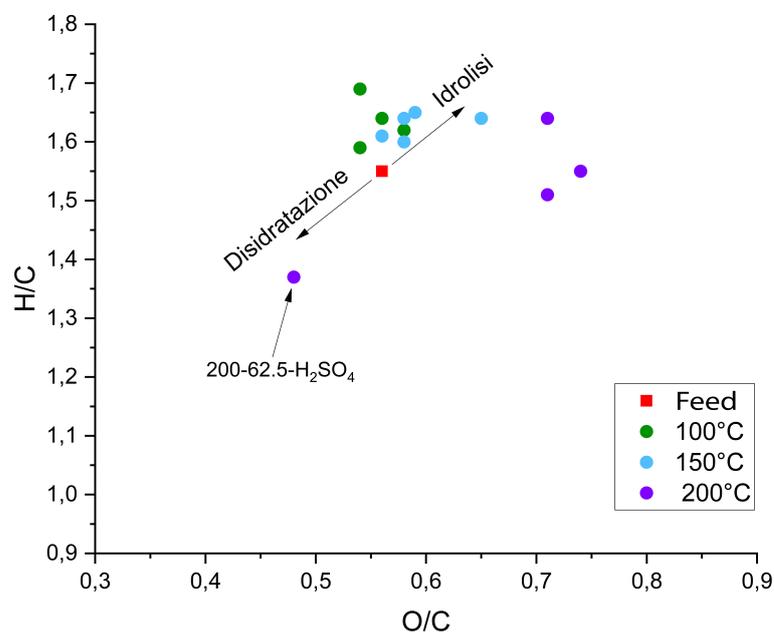


Figura 3.20: Grafico di Van Krevelen: ogni punto corrisponde un trattamento evidenziato in base alla temperatura; Il punto Feed rappresenta la composizione iniziale della biomassa.

Nel caso di una biomassa proteica, costituita dal 45% in peso da albumina, la quantità iniziale di azoto presente su base DAF è circa il 6.2% in peso, ciò a differenza della biomassa ricca in carboidrati, ha permesso di ottenere delle rese in azoto più accurate. Si osserva che la temperatura ricopre un ruolo fondamentale. In particolare, si rileva che, ad eccezione del campione 100-5-neutro; che presenta una resa in azoto inferiore rispetto a quella ottenuta dagli altri campioni alla stessa temperatura, le rese diminuiscono con l'aumento della temperatura e del tempo di reazione, ottenendo il punto di minimo per il trattamento 200-120-neutro che corrisponde anche al punto delle minima resa massica in solido e in carbonio; l'azoto residuo nel biochar alla temperatura di 200°C, è spiegabile tramite la progressiva idrolisi delle proteine favorita dalla temperatura, la quale porta alla formazione di amminoacidi e ammine. Entrambi i composti possono partecipare a reazioni di Maillard, rispettivamente con il glucosio e con aldeidi e furani, intrappolando così l'azoto all'interno del solido.[5]

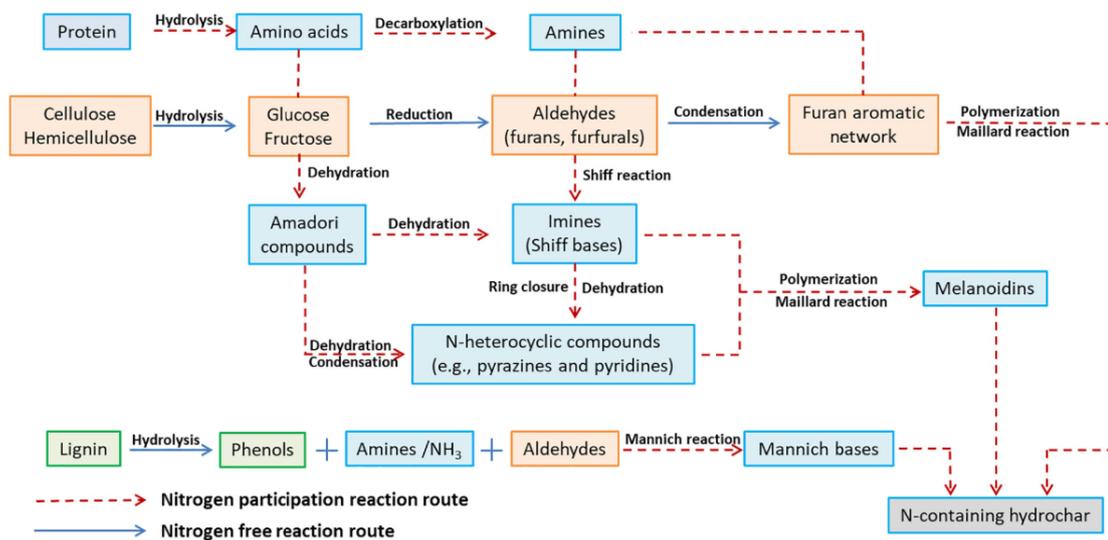


Figura 3.21: Schema Azoto nel Bio-Char[5]

I campioni a temperature più basse sono quelli che Sul grafico di Van Krevelen, tutti i punti presentano un rapporto H/C in un intervallo compreso tra 1.5 e 1.7; un'eccezione a questa tendenza è rappresentata dal campione 200-62.5- H_2SO_4 , il quale risulta avere un valore inferiore. I rapporti N/C sono significativamente influenzati dalla temperatura, infatti è possibile notare che i punti sul grafico si trovano raggruppati in base alla loro temperatura. I punti a 100°C mostrano i rapporti N/C più elevati, simili a quelli del feed di partenza, con l'eccezione del campione 100-5-neutro, che risulta avere valori più bassi. A 200°C, i punti occupano lo spazio con il rapporto N/C più basso, eccezion fatta per il campione 200-62.5- H_2SO_4 , il quale, nell'analisi FTIR, è stato l'unico trattamento a 200°C a presentare un picco in corrispondenza dello stretching del C=O ammidico. A 150°C i punti occupano uno spazio intermedio tra le due precedenti classi.

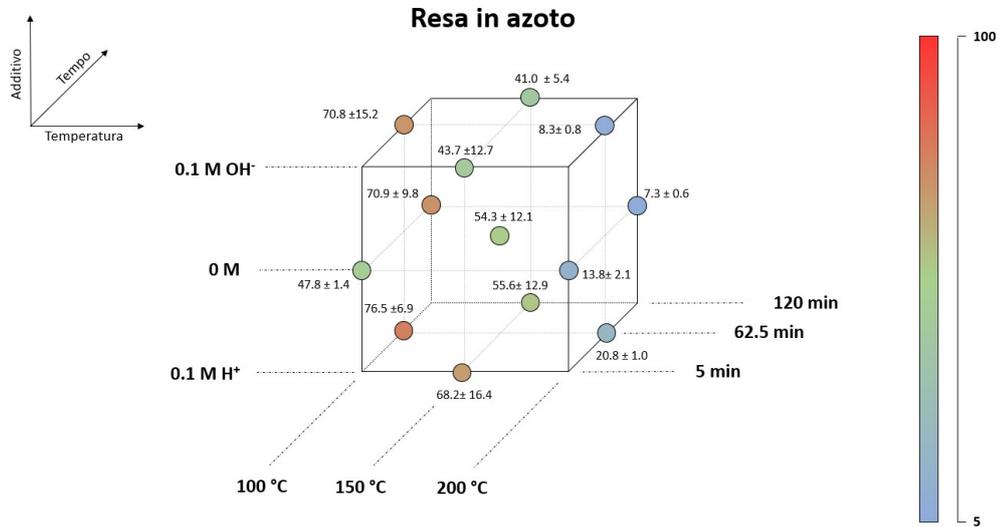


Figura 3.22: Resa in azoto nel solido al variare di temperatura, tempo di reazione e additivo.

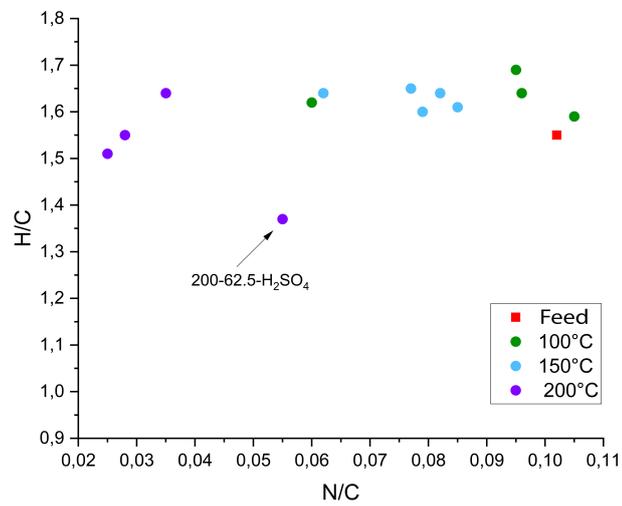


Figura 3.23: Grafico di Van Krevelen

Per ogni campione sono stati calcolati i rapporti $\Delta n_C/\Delta n_N$, ovvero il quantitativo di moli di carbonio perse per ogni mole di azoto rimossa dal solido; il rapporto C/N della biomassa di partenza risulta essere pari a 9.83. Nella maggior parte delle prove, non si osserva una variazione significativa; tuttavia, fanno eccezione alcuni trattamenti, tra i quali i più rilevanti sono:

1. 100-62.5- H_2SO_4 dove per ogni mole di azoto persa ne vengono rimosse circa 14 di carbonio;
2. 100-5-Neutro la quale presenta il minor rapporto osservato pari a 4.

Si osserva inoltre che: il campione 100-62.5- H_2SO_4 oltre ad essere quello con il rapporto $\Delta n_C/\Delta n_N$ più elevato, è anche quella con la resa in azoto nel solido più elevata (76.5 ± 6.9); il campione 100-5-Neutro avente il rapporto $\Delta n_C/\Delta n_N$ più vantaggioso presenta tuttavia una resa in azoto nel solido con valore intermedio tra il massimo e il minimo osservati (47.8 ± 1.4), il campione con la minima resa in azoto nel solido presenta rapporto $\Delta n_C/\Delta n_N$ di 8.6 ± 0.1 .

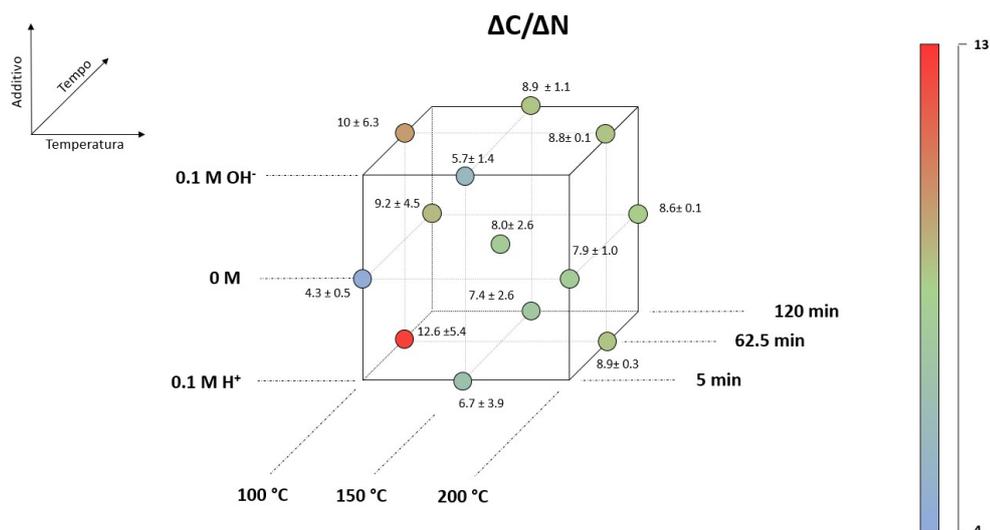


Figura 3.24: Rapporti molari carbonio-azoto rimosso

Campioni	$\eta_{Bio-olio}$	η_{Solido}	η_C	η_N	$\Delta C/\Delta N$
100 – 62.5 – <i>KOH</i>	10.7 ± 1.0	77.4 ± 2.3	74.6 ± 2.8	70.8 ± 15.2	10.0 ± 6.3
150 – 5 – <i>KOH</i>	9.9 ± 1.9	76.2 ± 0.8	72.1 ± 0.7	43.7 ± 12.7	5.7 ± 1.4
150 – 120 – <i>KOH</i>	12.5 ± 0.1	56.6 ± 1.7	54.3 ± 1.6	41.0 ± 5.4	8.9 ± 1.1
200 – 62.5 – <i>KOH</i>	17.4 ± 2.7	32.3 ± 0.1	29.7 ± 0.1	8.3 ± 0.8	8.8 ± 0.1
100 – 5 – <i>Neutro</i>	8.9 ± 1.2	80.3 ± 1.3	80.4 ± 1.7	47.8 ± 1.4	4.3 ± 0.5
100 – 120 – <i>Neutro</i>	9.5 ± 2.0	78.1 ± 4.1	76.6 ± 3.6	70.9 ± 9.8	9.2 ± 4.5
150 – 62.5 – <i>Neutro</i>	11.0 ± 1.9	70.2 ± 3.9	68.0 ± 1.8	54.3 ± 12.1	8.0 ± 2.6
200 – 5 – <i>Neutro</i>	11.5 ± 2.3	43.9 ± 5.8	40.8 ± 6.4	13.8 ± 2.1	7.9 ± 1.0
200 – 120 – <i>Neutro</i>	19.8 ± 0.9	32.0 ± 0.4	30.3 ± 0.4	7.3 ± 0.6	8.6 ± 0.1
100 – 62.5 – H_2SO_4	10.5 ± 0.3	76.0 ± 1.7	74.1 ± 3.5	76.5 ± 6.9	12.6 ± 5.4
150 – 5 – H_2SO_4	9.0 ± 0.8	83.9 ± 0.4	81.5 ± 1.3	68.2 ± 16.4	6.7 ± 3.9
150 – 120 – H_2SO_4	11.4 ± 0.5	73.6 ± 1.4	71.5 ± 1.7	55.6 ± 12.9	7.4 ± 2.6
200 – 62.5 – H_2SO_4	23.7 ± 2.4	36.0 ± 1.0	38.3 ± 1.0	20.8 ± 1.0	8.9 ± 0.3

Tabella 3.2: Riassunto dei risultati ottenuti.

3.2.1 Superfici di risposta

Anche in questo caso, grazie all'ausilio del software design-expert è stato creato un modello di predizione tramite l'utilizzo di regressioni polinomiali di secondo grado. Si riportano di seguito i risultati ottenuti dall'analisi della varianza:

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	9400,42	9	1044,49	62,58	< 0.0001	significant
A-Temperatura	7030,40	1	7030,40	421,25	< 0.0001	
B-Tempo	484,44	1	484,44	29,03	< 0.0001	
C-Trattamento	184,08	1	184,08	11,03	0,0036	
AB	47,58	1	47,58	2,85	0,1077	
AC	13,26	1	13,26	0,7946	0,3839	
BC	43,29	1	43,29	2,59	0,1238	
A ²	1437,35	1	1437,35	86,12	< 0.0001	
B ²	53,94	1	53,94	3,23	0,0881	
C ²	1,08	1	1,08	0,0648	0,8018	
Residual	317,09	19	16,69			
Lack of Fit	188,21	3	62,74	7,79	0,0020	significant
Pure Error	128,89	16	8,06			
Cor Total	9717,52	28				

Figura 3.25: Analisi della varianza

Il modello risulta significativo, con un coefficiente di determinazione R^2 pari a circa 0.97, decisamente superiore rispetto all' R^2 ottenuto per la biomassa ricca in carboidrati. Di conseguenza, il modello mostra un adattamento migliore ai dati osservati. Il grafico dei residui standardizzati mostra una tendenza dei residui dispersi lungo una retta con il 99% dei residui compresi tra ± 2 . Tuttavia, anche in questo caso, il software diagnostica una significativa mancanza di adattamento. Pertanto, il modello dovrà essere successivamente migliorato. Di seguito sono riportate le superfici di risposta ottenute, le quali mostrano un andamento fortemente influenzato dalla temperatura, indipendentemente dall'additivo utilizzato, si può infatti notare che le tre superfici risultano molto simili tra loro.

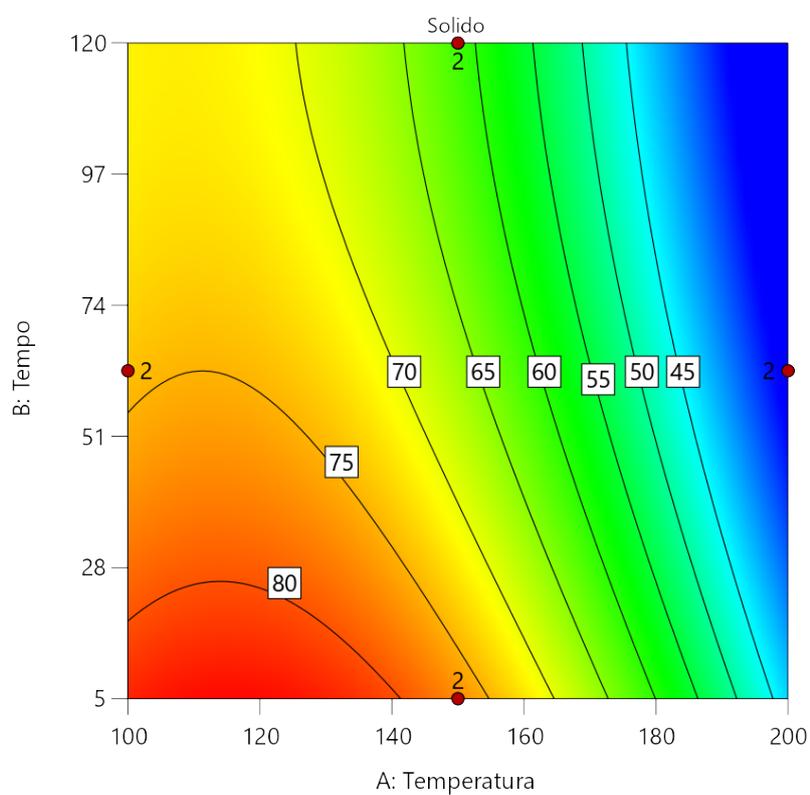


Figura 3.26: Rese di solido con trattamento basico con *KOH*

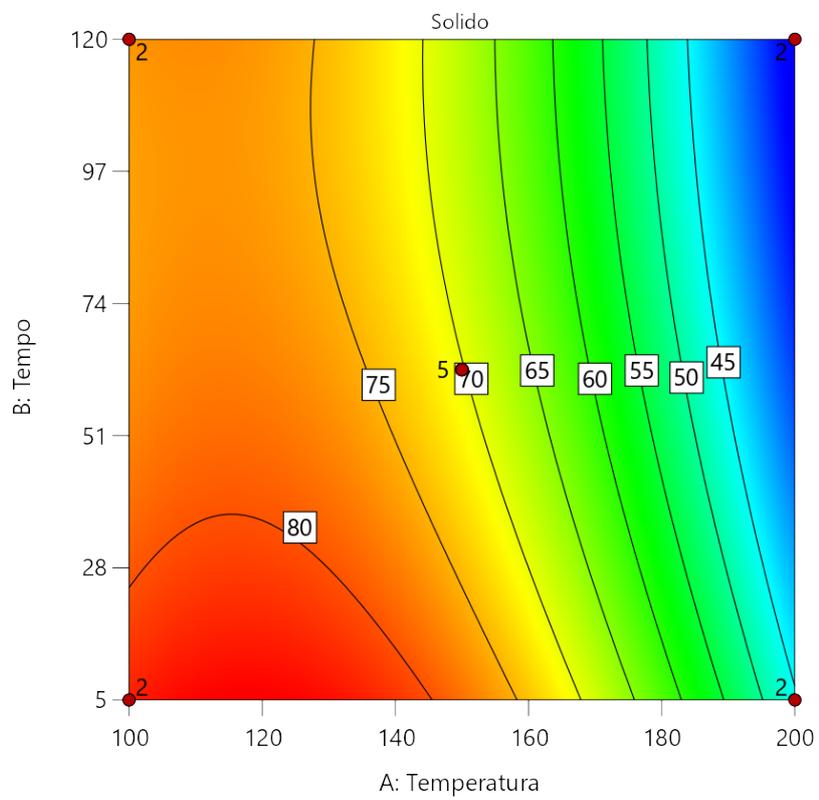


Figura 3.27: Rese di solido senza aggiunta di additivo

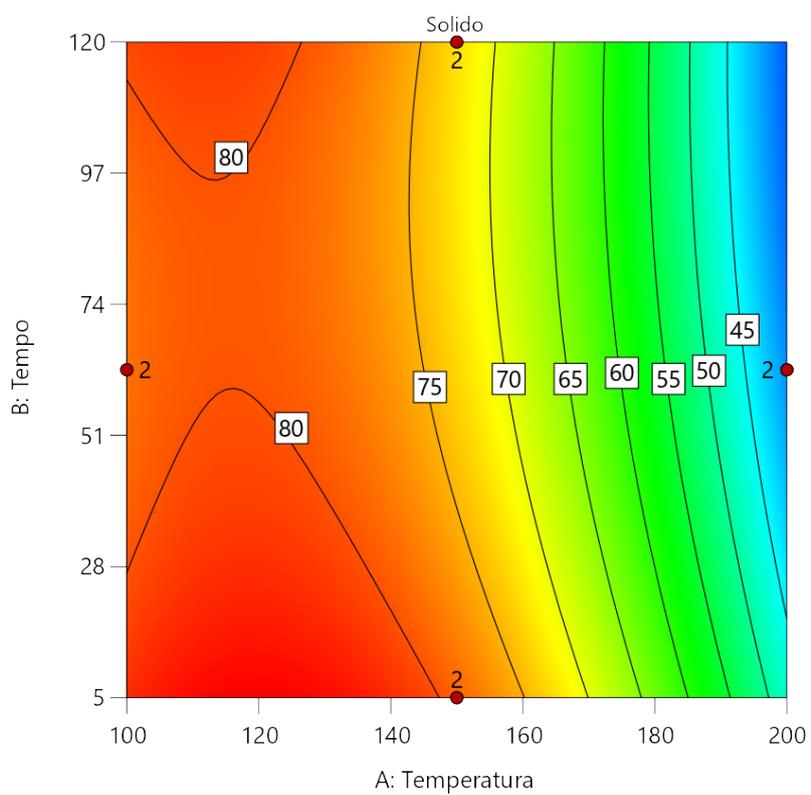


Figura 3.28: Rese di solido con trattamento acido con H_2SO_4

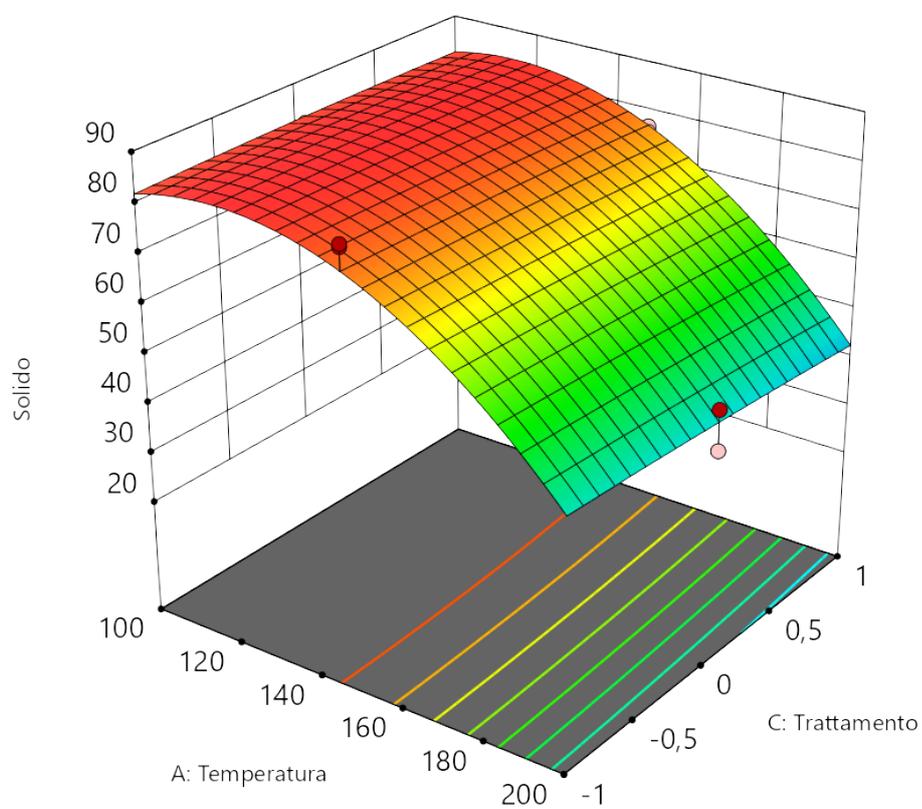


Figura 3.29: Resa di solido con tempo di reazione pari a 5 minuti

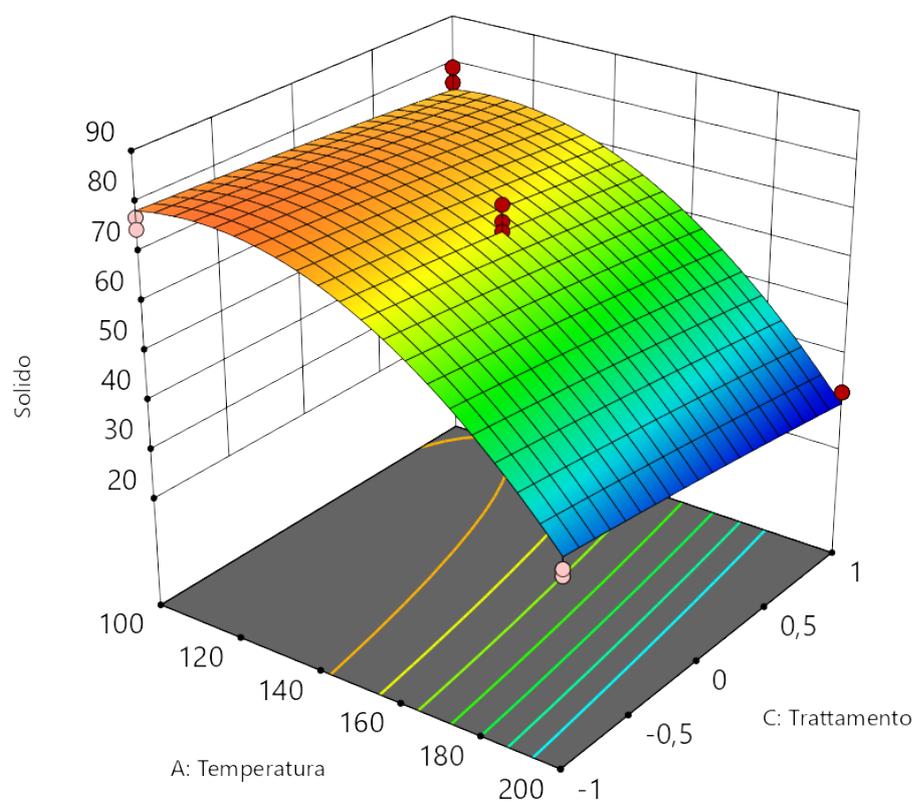


Figura 3.30: Resa di solido con tempo di reazione pari a 62.5 minuti

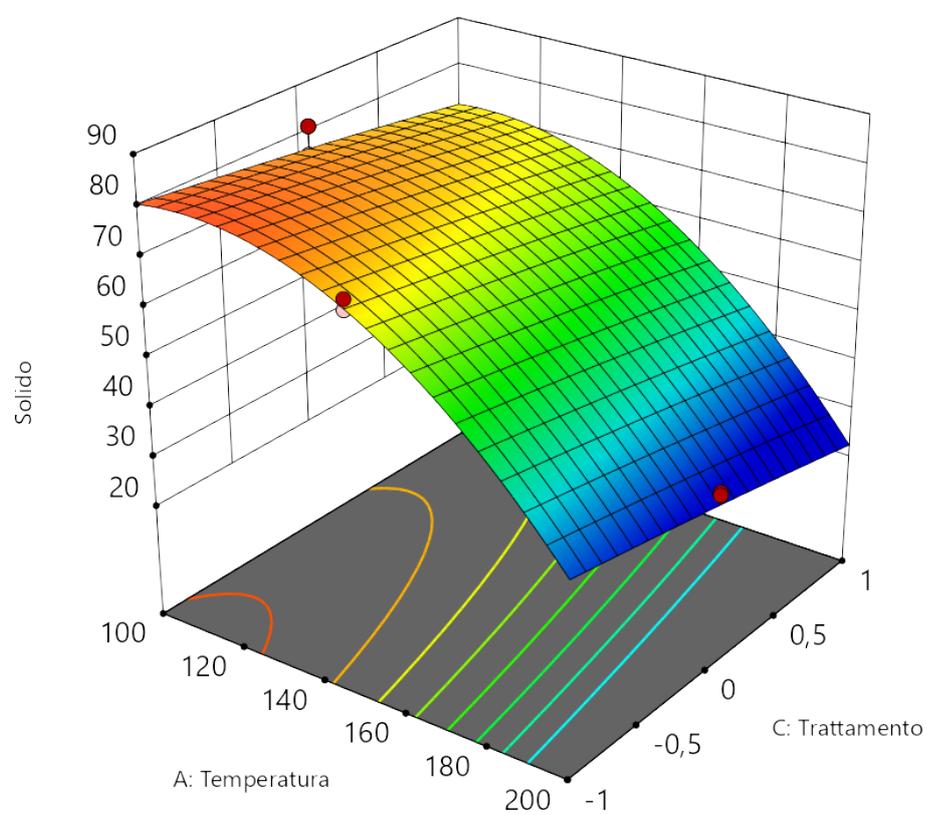


Figura 3.31: Resa di solido con tempo di reazione pari a 120 minuti

Capitolo 4

Conclusioni

Questo lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di indagare gli effetti di un potenziale pretrattamento mediante carbonizzazione idrotermale su due biomasse caratterizzate da composizioni differenti: una ricca in carboidrati e l'altra ricca in proteine. I risultati ottenuti hanno evidenziato differenze significative tra le due biomasse, in particolare:

1. La biomassa ricca in carboidrati mostra una resa massica del solido pressoché costante al variare della temperatura e del tempo di reazione, poiché la cellulosa inizia a degradarsi in modo significativo solo a temperature superiori a 220°C. L'unica eccezione è rappresentata dal campione 200-62.5- H_2SO_4 , che evidenzia un drastico calo sia della resa massica del solido sia dei rapporti H/C e O/C dello stesso. Nel grafico di Van Krevelen questo si traduce in uno spostamento del punto in questione, rispetto a quello rappresentante la composizione iniziale della biomassa, verso la direzione indicativa della disidratazione. Per i restanti campioni, tali rapporti rimangono pressoché costanti e simili a quelli della biomassa di partenza. Rilevante è inoltre l'elevato contenuto di acido levulinico rilevato nella fase acquosa e oleosa del campione

200-62.5- H_2SO_4 . Esso costituisce infatti il 64% del carbonio presente in fase acquosa e resa massica di circa il 34% nel bio-olio.

2. La biomassa ricca in proteine, contrariamente alla precedente, evidenzia una chiara diminuzione sia della resa massica del solido sia della resa in carbonio nel solido con l'aumento della temperatura e del tempo di reazione. Anche in questo contesto, il campione 200-62.5- H_2SO_4 mostra una riduzione significativa dei rapporti H/C e O/C rispetto agli altri campioni, sebbene in misura più contenuta rispetto alla biomassa ricca in carboidrati. Per quanto concerne le rese in azoto, si è notata una diminuzione con l'incremento della temperatura, fatta eccezione per il campione 100-5-Neutro, che presenta una resa significativamente inferiore rispetto agli altri trattamenti condotti alla temperatura di 100°C, oltre a mostrare il minimo rapporto carbonio-azoto rimosso dal solido. La resa in azoto più bassa è stata osservata nel trattamento 200-120-Neutro, mentre la resa più alta è stata registrata nel campione 200-62.5- H_2SO_4 , che ha anche evidenziato il massimo rapporto molare carbonio-azoto rimosso. Di conseguenza, quest'ultimo rappresenta il caso meno favorevole per il pretrattamento.

Bibliografia

- [1] Ramazan Caniaz e Can Erkey. “Process Intensification for Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water”. In: *Chemical Engineering Research and Design* 92 (giu. 2014). DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.007.
- [2] Wei-Hsin Chen et al. “Optimization of food waste hydrothermal liquefaction by a two-step process in association with a double analysis”. In: *Energy* 199 (mag. 2020), p. 117438. DOI: 10.1016/j.energy.2020.117438.
- [3] Abdul-Hamid Emwas et al. “Gas Chromatography–Mass Spectrometry of Biofluids and Extracts”. In: *Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)* 1277 (feb. 2015), pp. 91–112. DOI: 10.1007/978-1-4939-2377-9_8.
- [4] Botian Hao et al. “Chemical reactions in hydrothermal liquefaction of biomass and in catalytic hydrogenation upgrading of biocrude”. In: *Green Chemistry* 23 (gen. 2021). DOI: 10.1039/D0GC02893B.
- [5] Lijian Leng et al. “A review on nitrogen transformation in hydrochar during hydrothermal carbonization of biomass containing nitrogen”. In: *Science of The Total Environment* 765 (feb. 2021), p. 143679. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143679.
- [6] Walter Galotta Liliana Krotz. *Elemental Analysis: CHNS determination of organic liquids and fuels by the FlashSmart Elemental Analyzer*. URL: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an->

- 42346-ea-chns-organic-liquids-fuels-an42346-en.pdf (visitato il 24/05/2024).
- [7] Siyuan Long et al. “Separated two-stage hydrothermal liquefaction of livestock manure for high-quality bio-oil with low-nitrogen content: Insights on nitrogen migration and evolution”. In: *Chemical Engineering Journal* 477 (2023), p. 146999. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146999>.
- [8] “M. Pathak, R. Slade, P.R. Shukla, J. Skea, R. Pichs-Madruga, D. Ürges-Vorsatz, 2022: Technical Summary. In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA”. In: (). DOI: 10.1017/9781009157926.002.
- [9] Ankit Mathanker et al. “A Review of Hydrothermal Liquefaction of Biomass for Biofuels Production with a Special Focus on the Effect of Process Parameters, Co-Solvents and Extraction Solvents”. In: *Energies* 14 (ago. 2021), p. 4916. DOI: 10.3390/en14164916.
- [10] Peter McKendry. “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”. In: *Bioresource Technology* 83.1 (2002). Reviews Issue, pp. 47–54. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5).
- [11] Glaucia H. C. Prado, Yuan Rao e Arno de Klerk. “Nitrogen Removal from Oil: A Review”. In: *Energy & Fuels* 31.1 (2017), pp. 14–36.
- [12] *Properties of Proteins*. URL: https://chem.libretexts.org/Courses/Roosevelt_University/General_Organic_and_Biochemistry_with_

- Problems_Case_Studies_and_Activities/14%3A_Proteins/14.01%3A_Properties_of_Proteins (visitato il 24/05/2024).
- [13] P. Shah S.Ahmed e O. Ahmed. *Biochemistry, Lipids*. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK525952/> (visitato il 24/05/2024).
- [14] Sudhakar Takkellapati, Tao Li e Michael Gonzalez. “An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery”. In: *Clean Technologies and Environmental Policy* 20 (set. 2018). DOI: 10.1007/s10098-018-1568-5.
- [15] Kubilay Tekin, Selhan Karagöz e Sema Bektaş. “A review of hydrothermal biomass processing”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (ago. 2014), pp. 673–687. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [16] Edoardo Tito et al. “Exploring HTL pathways in carbohydrate–protein mixture: a study on glucose–glycine interaction”. eng. In: (2023).
- [17] Antonio Tursi. “A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion”. In: *Biofuel Research Journal* 6 (giu. 2019), pp. 962–979. DOI: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.
- [18] “United Nations Environment Programme (2023). Emissions Gap Report 2023: Broken Record – Temperatures hit new highs, yet world fails to cut emissions (again). Nairobi.” In: (). DOI: <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/43922>.
- [19] Maurizio Volpe et al. “Reactivity of cellulose during hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass”. In: *Fuel Processing Technology* 206 (2020), p. 106456. ISSN: 0378-3820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106456>.

- [20] Gursong Yoo et al. “Lipid content in microalgae determines the quality of biocrude and Energy Return On Investment of hydrothermal liquefaction”. In: *Applied Energy* 156 (2015), pp. 354–361. ISSN: 0306-2619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.020>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915008491>.
- [21] Xujing Zheng et al. “Production of 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid from lignocellulose in aqueous solution and different solvents”. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 10.6 (2016), pp. 917–931. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.1720>.