

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Processo di valorizzazione delle trebbie esauste derivanti dalla produzione della birra**



### **Relatori**

prof.ssa Francesca Bosco  
prof. Federico Carosio

**Candidato**

Ulisse Raverta

Luglio 2022



<b>Introduzione .....</b>	<b>1</b>
<i>1.1 La produzione della birra .....</i>	<i>2</i>
1.1.1 La materia prima: l'orzo .....	2
1.1.2 Maltazione .....	2
1.1.3 Molitura e ammostamento .....	3
<i>1.2 Brewer spent grains .....</i>	<i>4</i>
1.2.1 Composizione .....	4
1.2.2 Applicazioni delle BSG .....	5
<i>1.3 Tecniche estrattive della cellulosa .....</i>	<i>8</i>
1.3.1 Pretrattamenti .....	8
<i>1.4 Metodi di deposizione di rivestimenti antifiama su tessuti .....</i>	<i>9</i>
<i>1.5 Scopo del lavoro .....</i>	<i>11</i>
<b>2 Materiali e metodi.....</b>	<b>13</b>
<i>2.1 Materiali utilizzati e conservazione .....</i>	<i>13</i>
2.1.1 Matrice Leumann .....	13
2.1.2 Matrice Edit .....	13
<i>2.2 Caratterizzazione delle matrici .....</i>	<i>14</i>
2.2.1 Peso secco .....	14
2.2.2 Analisi pH .....	14
<i>2.3 Prima estrazione materiale lignocellulosico da BSG .....</i>	<i>15</i>
2.3.1 Preparazione dei campioni .....	15
2.3.2 Agitazione .....	15
2.3.3 Centrifugazione .....	15
2.3.4 Analisi del contenuto ligneo-cellulosico estratto .....	16
2.3.5 Lettura allo spettrofotometro materiale ligneo-cellulosico .....	16
<i>2.4 Estrazione in temperatura materiale lignocellulosico da BSG .....</i>	<i>17</i>
2.4.1 Preparazione dei campioni .....	17
2.4.2 Agitazione in temperatura .....	17
2.4.3 Centrifugazione .....	18
2.4.4 Analisi del contenuto ligneo-cellulosico estratto .....	19
2.4.5 Variazione condizioni operative .....	19
<i>2.5 Determinazione contenuto di Lignina .....</i>	<i>19</i>
2.5.1 Preparazione dei campioni .....	19

2.6	<i>Pretrattamenti</i> .....	20
2.6.1	Confronto tra matrici .....	20
2.6.2	Variazione condizioni operative .....	20
2.7	<i>Deposizione estratto su tessuto</i> .....	21
2.7.1	Tessuto utilizzato .....	21
2.7.2	Processo di deposizione .....	21
2.7.4	Condizionamento campioni .....	22
2.8	<i>Additivazione con Sodioesametafosfato (SHMP)</i> .....	22
2.9	<i>Additivazione con Acido Fitico (sale)</i> .....	22
2.9.1	Processo di deposizione .....	22
2.9.2	Condizionamento campione .....	23
2.10	Test di durabilità del rivestimento .....	23
2.11	<i>Processo di produzione di schiume per liofilizzazione</i> .....	23
2.11.1	Metodo di preparazione .....	23
2.12	<i>Caratterizzazione tessuto rivestito</i> .....	25
2.12.1	SEM .....	25
2.12.2	ATR .....	25
2.12.3	TGA .....	26
2.12.4	Test di conducibilità termica .....	26
2.13	<i>Test infiammabilità</i> .....	27
2.13.1	Campioni testati .....	28
<b>3</b>	<b>Risultati</b> .....	<b>31</b>
3.1	<i>Risultati caratterizzazione matrici</i> .....	31
3.1.1	Peso secco (confronto tra matrici) .....	31
3.1.2	Analisi pH (confronto tra matrici) .....	31
3.2	<i>Materiale proteico e ligneo-cellulosico estratto dalle trebbie esauste</i> .....	32
3.2.1	Estrazione materiale ligneo-cellulosico da BSG .....	32
3.2.2	Contenuto materiale proteico in BSG .....	32
3.2.3	Estrazione in temperatura materiale ligneo-cellulosico da BSG .....	33
3.2.4	Confronto tra i due metodi .....	33
3.3	<i>Effetto dei pretrattamenti</i> .....	34
3.3.1	Confronto con i metodi estrattivi precedenti .....	34
3.4	<i>Variazione parametri estrattivi</i> .....	35
3.4.1	Variazione velocità di centrifugazione .....	36
3.4.2	Variazione potenza erogata Microonde .....	36

3.4.3 Variazione tempo pretrattamento Microonde.....	38
3.5 Processo di estrazione della Lignina .....	39
3.6 Resa .....	39
3.7 Caratterizzazione tessuto rivestito .....	41
3.7.1 Analisi morfologica.....	41
3.7.2 ATR.....	44
3.7.3 TGA.....	49
3.7.4 Test di Conducibilità termica .....	53
3.8 Test di infiammabilità .....	54
3.9 Test di durabilità del rivestimento .....	56
<b>4 Conclusioni e prospettive future.....</b>	<b>58</b>
<b>5 Bibliografia.....</b>	<b>60</b>



## Introduzione

L'European Bioeconomy Alliance ha fornito la seguente definizione di "bioeconomia":

"The bioeconomy comprises the production of renewable biological resources and their conversion into food, feed, bio-based products, and bioenergy via innovative, efficient technologies. In this regard, it is the biological motor of a future circular economy, which is based on optimal use of resources and the production of primary raw materials from renewably sourced feedstock" (Kardung et Al., 2020)

Questa definizione consente di comprendere la relazione di complementarità tra bioeconomia ed economia circolare, quest'ultima ormai divenuta a pieno titolo uno dei cardini teorici del principio di sostenibilità economica e sociale del ventunesimo secolo; la maggioranza delle grandi organizzazioni mondiali, dei governi, delle grandi aziende e delle corporazioni, alla luce delle impellenti emergenze globali da affrontare e gestire (quali ad esempio il cambiamento climatico, le carenze alimentari, e il continuo incremento della popolazione mondiale), ha iniziato un lungo ma necessario processo di riconversione dei modelli di sviluppo, sostenendo il cambio di paradigma con investimenti, progetti di rinnovamento industriale e azioni di sensibilizzazione culturale. (Stahel et Al., 2016)

Anche l'Unione Europea si è mossa in tal senso, redigendo una "Agenda 2030" che individua 17 macro-obiettivi per il raggiungimento di uno sviluppo sostenibile: garantire modelli sostenibili di produzione e consumo è uno tra questi obiettivi.

Infatti, ad oggi vi sono numerosi problemi legati sia allo spreco di risorse prodotte, che alla gestione dell'intero ciclo di vita del materiale utilizzato, ovvero dal momento dell'estrazione delle materie prime, alla realizzazione del prodotto finito, al suo utilizzo e quando esso viene gettato e buttato come rifiuto: un chiaro esempio viene fornito dall'industria agroalimentare.

Dai dati forniti dall'UE si stima che ogni anno circa il 30% del cibo prodotto venga buttato (circa 1,3 miliardi di tonnellate), con una perdita economica stimata di 1000 miliardi di dollari annui: lo spreco di risorse alimentari è correlato allo spreco di energia e a problemi dovuti alla catena logistica, con costi elevatissimi che pesano sull'intera comunità dei contribuenti europei (Koehler et Al., 2017); allo stesso tempo vi è una problematica sempre più rilevante legata allo stoccaggio e allo smaltimento dei rifiuti, dato il continuo aumento dei volumi prodotti e la (finora) poca propensione degli stati ad implementare una corretta gestione degli stessi.

L'agenda 2030 indica di "ridurre in modo sostanziale la produzione di rifiuti attraverso la prevenzione, la riduzione, il riciclo e il riutilizzo". Il presente lavoro di tesi ha l'ambizione di perseguire questo traguardo, proponendo una nuova modalità di valorizzazione e riutilizzo del principale sottoprodotto del processo di birrificazione: le trebbie (Brewer Spent Grains, BSG).

Si stima infatti che ogni anno vengano prodotti 2 miliardi di Ettolitri di birra e 39 milioni di tonnellate annui di trebbie, ovvero circa l'85% dei sottoprodotti generati. (Mussatto et Al., 2014).

Solo in Italia nel 2020, ultimo anno di riferimento sono state prodotte 219965 tonnellate di trebbie, (Assobirra., 2020), diventa perciò cruciale sviluppare dei processi di riutilizzo e recupero delle stesse, così da diminuire i costi energetici dell'intero processo ed incrementare la sostenibilità ambientale di questo tipo di produzione.

In questo lavoro, dopo un'iniziale panoramica sui principali metodi di riutilizzo delle trebbie e i principali metodi di deposizione di *coating* su tessuti, ci si concentrerà sulla realizzazione di un processo di estrazione di materiale ligeno-cellulosico dalle stesse ed al suo utilizzo come rivestimento antifiamma per tessuti, mentre la componente solida rimanente verrà riutilizzata come riempitivo per la realizzazione di schiume polimeriche composite.

## 1.1 La produzione della birra

### 1.1.1 La materia prima: l'orzo

La principale materia prima utilizzata nel processo di produzione della birra, da cui derivano le trebbie, è l'orzo, il quale è dotato di una struttura rivestita da un pericarpo esterno che lo protegge: l'orzo viene pulito e separato in base alla taglia e posto a riposare per 4-6 settimane, pronto per essere trasformato in malto. (Mussatto et al., 2014).

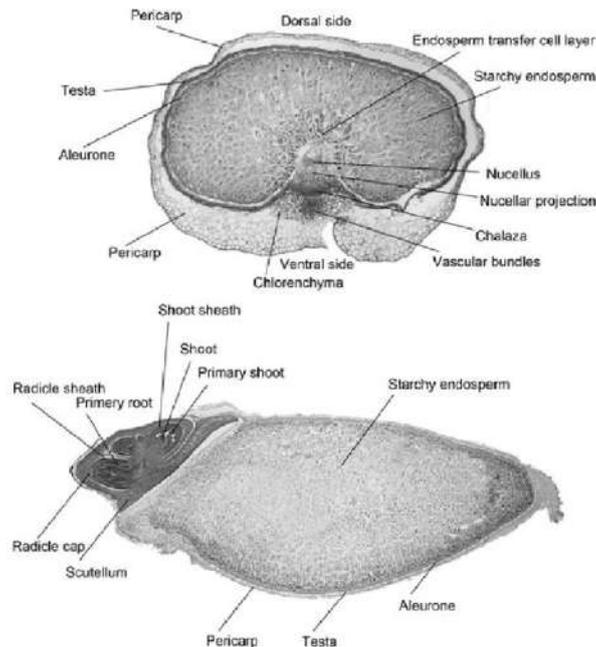


Figura 1.1 Struttura del chicco di orzo, con dettaglio dei differenti strati che lo compongono, immagine tratta da Ming Li et Al, (2013)

### 1.1.2 Maltazione

Dopo questo periodo di riposo, l'orzo viene sottoposto ad un processo di maltazione con germinazione controllata, con lo scopo di incrementare il contenuto enzimatico del chicco di orzo: si stima che per produrre un ettolitro di birra siano necessari circa 12 Kg di malto d'orzo (Assobirra., 2020); il processo di maltazione consiste nell'effettuazione di 3 trattamenti successivi: macerazione, germinazione ed essiccazione. (Mussatto et al., 2014)

#### *Macerazione*

Durante la macerazione i grani di orzo vengono riposti all'interno di serbatoi dedicati, insieme all'acqua, quest'ultima avente una temperatura compresa tra i 5°C ed i 18 °C, per 48 ore: l'acqua si infila all'interno dei micro-pori del chicco di orzo e ne determina un incremento del contenuto di umidità dell'endosperma, fino a raggiungere un range di umidità compreso tra il 42-48 %, questa reidratazione innesca l'inizio del processo germinativo. (Mussatto et al., 2014)

#### *Germinazione*

Successivamente l'orzo viene convogliato in un germinatoio e mantenuto ad una temperatura costante di 15-21°C, per 6-7 giorni circa, grazie all'ausilio di un flusso di aria umida

che agisce in modo continuo sul letto di chicchi di orzo formatosi: si creano così le condizioni necessarie per una germinazione del chicco, il quale comincia a radicare e a generare al suo interno un germoglio. (Mussatto et al., 2014)



Figura 1.2 Fasi di macerazione e germinazione, immagini tratte da “www.bottegadellabirra.it”

### *Essiccazione*

Il letto di chicchi di orzo viene essiccato attraverso l'utilizzo di getti di aria calda a 40-60°C, in questo modo si interrompe il processo di germinazione, infine il malto così ottenuto viene riposto ed immagazzinato per 3-4 settimane, affinché la sua composizione risulti omogenea. (Mussatto et al., 2014)

### 1.1.3 Molitura e ammostamento

Successivamente al processo di maltazione, i malti d'orzo vengono macinati tramite l'utilizzo di mulini a rullo, in un trattamento denominato “Molitura”. Il cereale viene posto in un tino di ammostamento (insieme all'acqua), al cui interno avviene la riattivazione del metabolismo degli enzimi: modificando alcuni parametri, come temperatura del tino e il tempo di processo, è possibile influenzare il carattere del prodotto finale. Dopo la fase di ammostamento, l'impasto ottenuto viene filtrato, avviene così la separazione delle trebbie dal mosto: le trebbie si depositano sul fondo del tino e fungono da letto filtrante, mentre la componente liquida passa all'interno e si chiarifica (per effetto della gravità).

Al termine della filtrazione si ottiene il mosto, chiarificato, che verrà sottoposto successivamente ad ulteriori trattamenti per ottenere il prodotto finale, mentre le trebbie esauste (Brewer Spent Grains – BSG), vengono separate e scartate. (Giaccone et Al., 2017).



Figura 1.3 Fase di Molitura, immagine tratta da [www.fermento birra.com](http://www.fermento birra.com)



Figura 1.4 Fase di ammostamento, immagine tratta da [www.bavsrl.it](http://www.bavsrl.it)

## 1.2 Brewer spent grains

### 1.2.1 Composizione

La BSG è un materiale ligneo-cellulosico, costituito principalmente dal rivestimento protettivo esterno e da parte del pericarpo dei grani di orzo, per questo motivo il contenuto fibroso risulta essere il componente più abbondante.

Si stima infatti che sia composta per il 45% circa da fibre naturali, di cui il 24% emicellulosa (composta principalmente da arabinossilani) ed il 20% cellulosa, per il 18-20% circa da lignina, per il 21% da proteine (gluteine, ordeine, globuline, albumine), per il 10% da lipidi, oltre che da una percentuale non trascurabile di minerali (Calcio, Magnesio, Fosforo, Potassio, Silicio), vitamine (acido folico, biotina, tiamina, piridossina) e amminoacidi (leucina, lisina), che ne incrementano il valore nutrizionale. (Bonifacio Lopez et al., 2020).

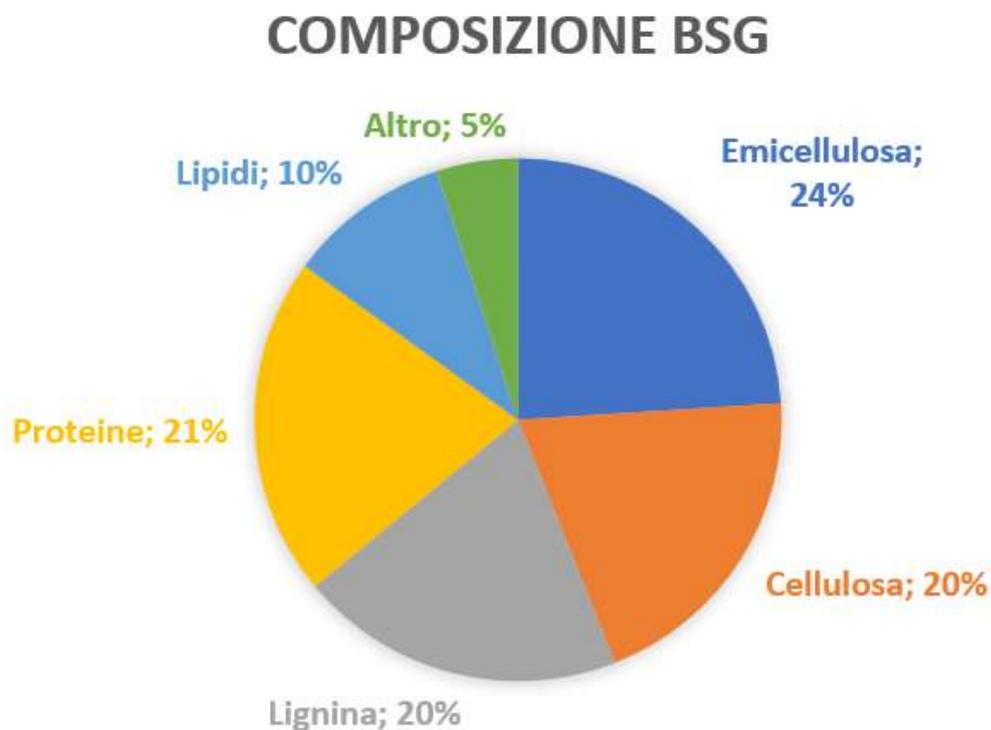


Figura 1.5 Tabella riassuntiva composizione chimica BSG

Nonostante i dati riportati, la composizione chimica della BSG risulta estremamente variabile e viene influenzata da numerosi fattori, tra i quali vi sono la tipologia d'orzo utilizzata, le condizioni di processo di maltazione a cui viene sottoposta, la temperatura, le condizioni, le modalità, il tempo di stoccaggio e conservazione dopo il processo di filtrazione, la tipologia e la quantità di additivi aggiunti alla miscela di cereali iniziale (Mussatto et Al., 2014): questi ed altri parametri concorrono all'ottenimento di un materiale di composizione eterogenea e variabile, rendendone complessa una sua determinazione esatta, aspetto da tenere in considerazione nella fase di progettazione di eventuali nuove applicazioni industriali.

Dato l'elevato contenuto di acqua presente nelle BSG è fondamentale prevedere una adeguata asciugatura e conservazione del prodotto, il metodo più diffuso prevede una prima fase di pressatura (per diminuire il tasso di acqua al di sotto del 65%), seguita successivamente da una essiccazione, raggiungendo un contenuto di acqua inferiore al 10%. (Ikram et Al., 2017)

## 1.2.2 Applicazioni delle BSG

Le trebbie si sono rivelate essere un materiale di scarto molto versatile, con molteplici possibili applicazioni, di seguito sono riportati alcune tra le principali modalità di impiego ad oggi in essere e una breve analisi delle problematiche riscontrate durante il loro utilizzo.

### Utilizzo alimentare animale

Si stima che ad oggi circa il 70% delle BSG sia utilizzato, in combinazione con una fonte di azoto (ad esempio l'urea), come mangime per animali, nello specifico principalmente come additivo nutrizionale nella dieta di bovini da latte (Kavalopoulos et Al., 2021). L'aggiunta di BSG favorisce un aumento della quantità di latte prodotto ed un miglioramento qualitativo dello stesso, dato da una diminuzione dei grassi presenti. (Mussatto et al., 2014)

Allo stesso tempo vi sono alcune problematiche: all'integrazione in grandi quantità di BSG nella dieta bovina corrisponde un aumento della possibilità di sviluppo di epatiti e il rilascio nell'atmosfera di agenti patogeni e micotossine, generate da differenti varietà fungine, quali ad esempio l'*Aspergillus*, il *Penicillium* e il *Fusarium*. (Lao et Al., 2021)

A questo si aggiunge una instabilità della matrice data dall'elevato contenuto di umidità e polisaccaridi, che comporta una grande e veloce attività microbica e una rapida degradazione. (Lao et Al., 2021)

Considerando questi fattori limitanti, la BSG per alimentazione animale può essere utilizzata solo in piccole quantità e per allevamenti che si trovino nelle immediate vicinanze di birrifici, così che il trasporto possa avvenire rapidamente, quando ancora il contenuto nutrizionale delle BSG non risulta alterato.



Figura 1.6 Alimentazione di BSG da parte di bovini, immagine tratta da "www.agdaily.com"

Oltre che all'interno della dieta bovina, le BSG sono state sperimentate positivamente come additivi nutrizionali nella dieta di pesci, pollame e maiali (Mussatto et Al., 2014).

Di seguito è riportata una tabella riassuntiva del massimo contenuto percentuale di BSG consigliato all'interno della dieta giornaliera di differenti tipologie di bestiame.

Animale	% Max BSG in dieta giornaliera	Riferimento
Pesci	10-15%	Hertrampf et al., 2000
Pollame	20-30%	Ademosun., 1973
Maiali	5-10%	Pelevina., 2007
Bovini	15-20%	Geron et al., 2010

## Utilizzo alimentare umano

Data l'abbondanza di fibre, proteine e minerali nella composizione chimica delle BSG, esse si sono rivelate adatte ad essere utilizzate come additivo nutrizionale per l'alimentazione umana, che richiede una dieta ricca di fibre, zuccheri, proteine e minerali: ne consegue un positivo apporto alle funzioni gastrointestinali dell'organismo, riducendo la probabilità di formazione di calcoli biliari e diminuendo i tassi di colesterolo e glucosio presenti. (Mussatto et Al., 2014)

Le BSG usualmente vengono seccate e trattate in modo da ottenere una farina, facilmente trasformabile, e poi utilizzate insieme alle farine tradizionali per produrre prodotti farinacei, quali biscotti, torte, pane, barrette energetiche e snack, con un significativo miglioramento del valore nutrizionale di questi ultimi. (Mussatto et Al., 2014)



Figura 1.7 Prodotti farinacei a base di BSG, tratta da <https://foodindustryexecutive.com/>

Sebbene i prodotti realizzati abbiano dato risultati promettenti per un possibile utilizzo diffuso delle BSG in ambito alimentare, sono stati riscontrati anche alcuni aspetti limitanti, aspetti dei quali è necessario tenere conto. Il primo limite riscontrato è di tipo visivo: infatti le BSG sono caratterizzate da una naturale colorazione marrone (derivano da un cereale), questo diminuisce il grado di accettabilità del consumatore rispetto al prodotto finale e di conseguenza rende consigliabile il loro utilizzo soltanto all'interno di alimenti contraddistinti da una colorazione simile, quali ad esempio i prodotti farinacei sopra citati. Inoltre, non è possibile additivare più del 10-20% di BSG nella composizione finale, a meno di modificare negativamente le proprietà meccaniche, la consistenza e il sapore del prodotto ottenuto. (Naibaho et Al., 2021)

Al fine di superare le problematiche descritte è possibile applicare alcuni processi tecnologici atti a modificare le proprietà delle fibre e rendere il prodotto più accettabile per il consumatore, quali ad esempio processi estrusivi e fermentativi (Naibaho et Al., 2021).

## Produzione di energia

Tra le diverse possibili applicazioni delle BSG vi sono quelle relative al loro utilizzo come fonti energetiche: attraverso processi di trasformazione termochimica quali la combustione e la pirolisi delle trebbie (precedentemente essiccate), è possibile sviluppare energia e utilizzarla successivamente per ammortizzare il dispendio energetico necessario al funzionamento degli impianti di produzione dei birrifici: ai processi di combustione e pirolisi sopracitati sono però correlate delle emissioni di gas tossici e anidride solforosa le quali, sebbene il processo trasformazione sia vantaggioso energeticamente, non lo rendono sostenibile dal punto di vista ambientale. (Bonifacio-Lopez., 2020)

Una differente modalità di valorizzazione energetica delle trebbie molto spesso utilizzata, è la produzione di biogas tramite un processo di fermentazione che si sviluppa in due stadi: inizialmente una prima fase di idrolisi e successivamente avviene la produzione vera e propria di metano, dovuta all'attività di conversione in acidi delle macromolecole rilasciate durante il primo stadio di reazione, da parte di microorganismi acido-genici e infine dalla trasformazione di questi ultimi in CH<sub>4</sub> da parte di microorganismi metano-genici. (Mussatto et Al., 2014).

Ad oggi si stima che circa il 10% delle BSG prodotte venga impiegata per la produzione di biogas questo lo rende attualmente il processo di trasformazione energetica più utilizzato. (Kavalopoulos et Al., 2021)

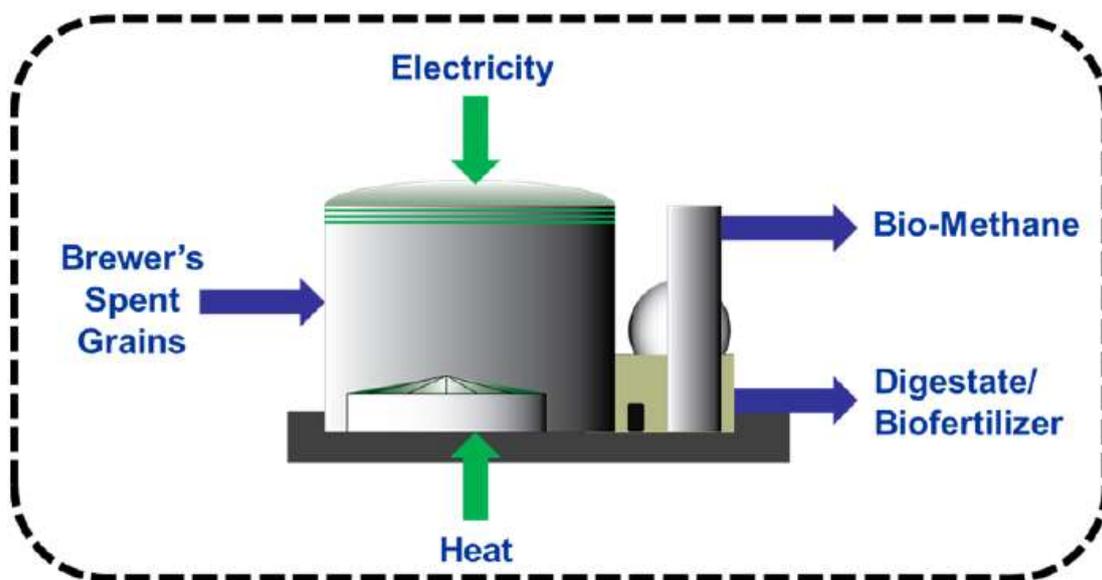


Figura 1.8 Processo di produzione di biogas a partire da BSG, tratta da *Martin et Al., 2012*

Un'altra applicazione possibile è produrre dei mattoni di carbone vegetale: le BSG vengono essiccate, pressate e successivamente carbonizzate in una atmosfera a basso contenuto di ossigeno; il carbone così prodotto è dotato di un ottimo potere calorifico che si avvicina a quello del carbone ottenuto tramite metodi di produzione convenzionali. (Mussatto et Al., 2014)

Infine, una applicazione recentemente in via di maggiore diffusione e sviluppo è la bio conversione delle BSG in bioetanolo. Questo processo richiede la preventiva rimozione, tramite pretrattamento, della lignina all'interno della matrice, così da rilasciare i carboidrati presenti. (Puligundla et Al., 2021)

### 1.3 Tecniche estrattive della cellulosa

Data la composizione chimica della BSG, materiale ricco di elementi ad alto valore quali fibre e proteine, nel corso degli anni sono state sviluppate diverse tecniche di estrazione e separazione dei singoli componenti, così da recuperarli e valorizzarli attraverso dei processi trasformativi successivi.

Di seguito è riportata una tabella riassuntiva di alcune delle principali tecniche di estrazione di materiale ligneo-cellulosico da BSG, oggetto di interesse di questo lavoro di tesi:

Tecnica di estrazione	Concentrazione-Molarità	% mat ligneo-cellulosico recuperato in BSG non trattata	% mat. ligneo-cellulosico recuperato in BSG trattata	Riferimento
<b>Trattamento NaOH,</b> 80 °C, 2 h. <b>Bleaching NaClO<sub>2</sub>,</b> 80 °C, 2h.	NaOH 2 % w/w NaClO <sub>2</sub> 1,7 % w/v	17%	70%	Linn et al., 2019
<b>Trattamento H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,</b> 120 °C, 17 min <b>Trattamento NaOH,</b> 120 °C, 90min.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,25% w/v NaOH 2% w/v	16,8 %	90,4%	Mussatto et al., 2008
<b>Trattamento NaOH,</b> 90 °C, 2 h. <b>Bleaching NaClO<sub>2</sub>,</b> 80°C.	NaOH 2% w/w NaClO <sub>2</sub> 2%w/w	22,4 %	90,1 %	Santos et al., 2015
<b>Trattamento NaOH,</b> 60°C, 60min, 30 rpm. <b>Centrifuga 2000 rpm,</b> 10 min, 4°C.	NaOH 0,1 M	24,5 %	≈ 99,9 %	Mishra et al., 2017

#### 1.3.1 Pretrattamenti

Al fine di incrementare il contenuto di cellulosa ottenuto dai processi di estrazione sopra citati, è possibile effettuare alcuni pretrattamenti sulla matrice di BSG, di seguito è riportata una tabella riassuntiva contenente i principali pretrattamenti presenti in letteratura e la percentuale di cellulosa ottenibile da essi, confrontati con il dato di cellulosa proveniente dalla matrice di BSG pretrattata.

Pretrattamento	% Cellulosa (g/100g)	Riferimento Bibliografico
<b>BSG non trattata</b>	19,21	Ravindran et Al., 2017
<b>Ammonia Fiber Explosion</b>	21,32	
<b>Steam explosion</b>	19,31	
<b>Idrolisi acida di diluito</b>	35,43	
<b>Cloruro Ferrico</b>	17,99	
<b>Organosolv</b>	26,42	
<b>Microonde</b>	43,67	

## 1.4 Metodi di deposizione di rivestimenti antifiamma su tessuti

Negli ultimi anni, nell'ambito dello studio della protezione di superfici soggette a fenomeni degradativi fisici/chimici/meccanici, quali ad esempio corrosione, infiammabilità e invecchiamento, è divenuta sempre più di larga diffusione l'applicazione di uno strato di rivestimento protettivo esterno, depositato sulla superficie al fine di proteggere il materiale sottostante e donargli nuove proprietà superficiali, rispetto a quelle del tessuto di partenza; purtroppo anche i suddetti *coating* protettivi non sono esenti da problematiche.

Con particolare riferimento allo stato dell'arte relativo ai rivestimenti pensati con funzione di ritardanti di fiamma, tra le tipologie tradizionalmente commercializzate, ve ne sono molte che presentano al loro interno dei componenti alogeni, i quali si sono rivelati avere un elevato grado di tossicità. Di conseguenza nasce l'esigenza di pensare e progettare nuovi materiali atti allo scopo (Xiaohui et Al., 20)

Di seguito sono riportate le principali tecniche di deposizione di rivestimenti su tessuti naturali (superfici di riferimento) con funzione di ritardanti di fiamma, oggetto di questo lavoro di tesi.

- Adsorbimento da soluzione/sospensione acquosa

La tecnica consiste nell'immersione del tessuto in una sospensione acquosa formata dalle nanoparticelle da adsorbire, il tempo di immersione è variabile in base alla natura delle nanoparticelle e al tipo di tessuto considerato (sintetico o naturale); riguardo ai tessuti naturali (come, ad esempio, tessuti in cotone) si nota come nanoparticelle silicee siano in grado di adsorbirsi sul tessuto e di formare un buon rivestimento superficiale. (Alongi et Al., 2014)

Recentemente è divenuto oggetto di studio la possibilità di deporre sulla superficie dei tessuti alcune macromolecole biologiche, che consentono di evitare la liberazione di sostanze nocive presenti nei rivestimenti durante la combustione, oltre che ad aprire nuovi possibili scenari di recupero e riutilizzo di macromolecole presenti in materiali di scarto; le macromolecole biologiche maggiormente investigate sono WPI (Weigh Protein Isolate), caseine, idrofobine e acidi nucleici: l'effetto generale è un favorevole sviluppo, durante la combustione, di carbone sulla superficie del rivestimento. (Alongi et Al., 2014)

- Sol-Gel

La tecnica sol-gel consente l'ottenimento di una superficie rivestita con un alto grado di omogeneità, a seguito della reazione a due stadi (idrolisi e condensazione) di alcossidi semi-metallici; il rivestimento così ottenuto si è dimostrato essere efficace nel rallentamento del processo di combustione, riuscendo a creare una barriera all'ossigeno, formando carbone e limitando la formazione di nuovi composti volatili. (Alongi et Al., 2014)

- Plasma

Sebbene questa tecnica di modificazione superficiale sia stata largamente diffusa e adoperata nel corso degli ultimi decenni, solo recentemente è stato possibile applicarla per la realizzazione di rivestimenti superficiali di tessuti. In particolare, la tecnica al plasma può essere generata a partire da componenti organici volatili, organo-metallici e organo-silicati ed essere impiegata per depositare dei film sottili di materiale inorganico o polimerico sulla superficie da proteggere. (Alongi et Al., 2014)

- LBL (Layer by layer deposition)

Questo processo molto versatile porta alla graduale formazione del rivestimento, strato dopo strato, sfruttando l'azione delle interazioni elettrostatiche: il substrato viene immerso alternativamente in soluzioni poli elettrolitiche di carica opposta, così che si formino alternativamente strati caricati positivamente e negativamente, composti da legami elettrostatici, legami idrogeno, covalenti e di van der Waals. (Zhang et Al., 2021)

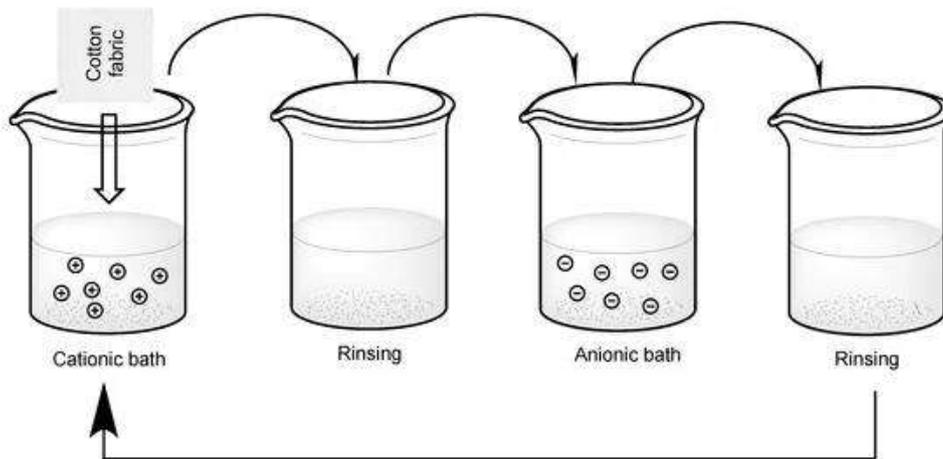


Figura 1.9: schema processo di deposizione LBL su tessuto, tratto da Malucelli (2020)

La tecnica LBL permette la creazione di strati di rivestimento di natura diversa, con scopi specifici, quali ad esempio gas con funzioni barriera, antimicrobici, stoccaggio di farmaci a rilascio controllato. (Qiu et Al., 2018).

## *1.5 Scopo del lavoro*

L'obiettivo del seguente lavoro di tesi è individuare un nuovo processo di valorizzazione delle trebbie esauste derivanti dalla produzione della birra.

A tal fine, dopo aver effettuato la caratterizzazione delle matrici di partenza, sono state testate due differenti tecniche di estrazione del contenuto ligneo-cellulosico dalle matrici, confrontando i risultati ottenuti. È stata successivamente investigata l'efficacia dell'applicazione di un pretrattamento sulle matrici prima dei processi di estrazione e sono stati anche valutati i risultati forniti da alcune modifiche effettuate sui parametri di estrazione.

Dopo aver definito i parametri ottimali e determinato la tecnica estrattiva migliore, si è proceduto con il processo di valorizzazione vero e proprio, ovvero si è utilizzato l'estratto depositandolo come rivestimento con funzione di ritardante di fiamma sopra dei tessuti di cotone, caratterizzando i campioni così ottenuti e valutandone l'efficacia conducendo dei test di infiammabilità. Inoltre, l'estratto è stato additivato con due sali differenti a diverse formulazioni ed è stato valutato il suo comportamento come legante, in un'ottica di miglioramento prestazionale.

Infine, in una logica di valorizzazione completa del materiale si è proceduto all'utilizzo del pellet esausto, scarto dei processi di estrazione, come riempitivo di schiume all'interno di una matrice di Alginato, caratterizzandole e valutandone l'efficacia come ritardanti di fiamma.

I risultati ottenuti sono stati confrontati con dei materiali di riferimento e si è valutata l'effettiva efficacia del processo sviluppato, individuando le criticità e indicando i possibili sviluppi futuri del lavoro.



## 2 Materiali e metodi

### 2.1 Materiali utilizzati e conservazione

Le BSG utilizzate per questo lavoro di tesi sono state fornite da due birrifici differenti: il birrificio artigianale Leumann, sito a Collegno dal 2015, con una produzione di circa 400 hl di birra annui ed il birrificio artigianale Edit, sito a Torino nel quartiere Barriera di Milano dal 2017, ad oggi il più grande birrificio torinese, con una produzione di 3500 hl di birra annui.

Il confronto tra matrici provenienti da due birrifici artigianali con volumi di produzione differenti, ha avuto lo scopo di valutare la possibile efficacia del processo di estrazione di materiale ligneo-cellulosico a partire da BSG prodotte in due contesti produttivi diversi: un microbirrificio e un birrificio artigianale con un impianto di produzione industriale.

Le BSG sono state prelevate nei birrifici subito dopo il processo di filtrazione del mosto; una volta portate in laboratorio sono state conservate in un congelatore alla temperatura costante di  $-20^{\circ}\text{C}$ , così da interrompere la degradazione delle matrici a causa dello sviluppo di batteri e di processi di fermentazione.



Figura 2.1 BSG Edit congelate e conservate a  $-20^{\circ}\text{C}$

#### 2.1.1 Matrice Leumann

Le BSG fornite dal birrificio Leumann derivano dal processo di produzione di una birra chiara Pilsner, la “Smemorata”: birra non filtrata e non pastorizzata, a bassa fermentazione.

#### 2.1.2 Matrice Edit

Le BSG fornite dal birrificio Edit derivano dal processo di produzione di una birra Lager Hell, denominata “Mia”: birra dorata a carattere maltato.

## 2.2 Caratterizzazione delle matrici

Prima dell'effettivo utilizzo delle matrici nei processi di estrazione effettuati, le stesse sono state caratterizzate e confrontate. In particolare, sono state condotte due analisi differenti: una analisi del peso secco e l'analisi del valore di pH delle matrici.

### 2.2.1 Peso secco

Per l'analisi del peso secco è stata utilizzata una bilancia di precisione (modello Gibertini E42S) e una stufa (modello Isco 9000).

La prova è stata condotta su due campioni di matrici Leumann ed Edit, in quintuplicato (così da ottenere un risultato preciso), parte delle matrici è stata scongelata a temperatura ambiente ottenendo campioni di circa 3 grammi di peso: si è proceduto pesando i campioni preparati deposti all'interno di opportuni contenitori (precedentemente condizionati e pesati), tramite l'utilizzo della bilancia di precisione e successivamente posti in stufa a 105°C (temperatura di set point) fino al raggiungimento di un peso costante, ottenuto circa dopo 20 ore, infine i campioni sono stati pesati nuovamente.

Dal calcolo della differenza di peso tra i campioni prima e dopo il trattamento, senza considerare il peso dei contenitori, si è ottenuta la media della percentuale di frazione solida delle matrici.

### 2.2.2 Analisi pH

L'analisi è stata condotta, per entrambe le matrici, su un set di tre campioni di 20 gr di peso, scongelati a temperatura ambiente, essi sono stati posti in soluzione rispettivamente con 50 ml di:

- Acqua distillata
- Cloruro di Calcio 0,01 M
- Cloruro di Potassio 0,1 M

I campioni preparati sono stati mantenuti in agitazione per 2 ore a 500 rpm a temperatura ambiente mediante l'utilizzo di tre agitatori magnetici (modello IKA C-Mag HS). Successivamente si è provveduto a filtrare con garza le sospensioni ottenute, la frazioni liquide sono state analizzate utilizzando un pH-metro modello Inolab® pH 730, i valori così ottenuti sono stati confrontati con il valore di pH del batch di partenza dell'orzo da cui successivamente è stata prodotta la matrice Edit.



Figura 2.2 pH-metro utilizzato, modello Inolab® pH 730

## 2.3 Prima estrazione materiale lignocellulosico da BSG

Dopo aver effettuato ricerche sulle differenti tecniche di estrazione da BSG presenti in letteratura, è stata selezionata come prima tecnica estrattiva da testare sulle trebbie in esame una estrazione con solvente, NaOH allo 0,1 M, a temperatura ambiente. (Du et Al., 2020)

### 2.3.1 Preparazione dei campioni

La BSG è stata scongelata a temperatura ambiente, successivamente sono stati preparati campioni da 15g di peso, i quali poi sono stati essiccati in stufa (modello Isco 9000) a 60°C per 18 h, così da ottenere una matrice di partenza secca più facilmente trattabile.



Figura 2.3 BSG dopo il processo di essiccazione in stufa

Essa è stata poi miscelata con il solvente estraente, NaOH 0,1 M, in rapporto 1:5 [g BSG / mL solvente] e la miscela è stata posta all'interno di una beuta, così che fosse pronta per la successiva fase di agitazione.

### 2.3.2 Agitazione

Per migliorare l'omogenizzazione e la miscelazione delle trebbie con il solvente estraente, le beute contenenti la miscela sono state poste sopra alcuni agitatori magnetici (modello IKA C-Mag HS) e successivamente si è provveduto ad inserire al loro interno un magnete: l'agitazione è stata condotta ad una velocità di 500 rpm, per 2 ore, a temperatura ambiente

### 2.3.3 Centrifugazione

Dopo la fase di agitazione, i campioni sono stati trattati in centrifuga (modello Centrikon T-42 K) per 20 min, con una velocità di 15000 rpm, a una temperatura di 20°C, così da separare l'estratto depositatosi sul fondo della provetta e il surnatante.

### 2.3.4 Analisi del contenuto ligneo-cellulosico estratto

Dopo la fase di centrifugazione si è separato il surnatante ottenuto dal pellet esausto depositato sul fondo delle provette: si è misurato il volume di surnatante ottenuto e successivamente è stato conservato, all'interno di provette Falcon, nel congelatore alla temperatura costante di  $-20^{\circ}\text{C}$ , pronto per la lettura allo spettrofotometro; il pellet esausto depositatosi sul fondo della provetta invece è stato seccato in stufa (modello Isco 9000) alla temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$  per 20 ore e infine conservato, all'interno di provette Falcon, nell'essiccatore, per ulteriori analisi.

### 2.3.5 Lettura allo spettrofotometro materiale ligneo-cellulosico

Per valutare la quantità di cellulosa e lignina presente all'interno del surnatante estratto, si è proceduto con la lettura diretta allo spettrofotometro, alla lunghezza d'onda di 281 nm, picco caratteristico dovuto alla presenza di elettroni donatori sull'anello benzenico ( $-\text{OCH}_3$ ), che aumentano la densità elettronica dei doppi legami  $\text{C}=\text{C}$  (Abdulsahib et Al., 2016)

I campioni di surnatante, contenuti all'interno delle provette Falcon, sono stati inizialmente miscelati tramite l'utilizzo di un agitatore vortex. Successivamente, grazie all'utilizzo di una micro pipetta da laboratorio, è stata prelevata un'aliquota da ogni provetta di estratto e sono state preparate le cuvette con all'interno l'estratto presente a diverse diluizioni con acqua distillata, fino a raggiungere un volume finale di 3 ml per cuvetta, di seguito sono riportate le tipologie dei campioni da analizzare così preparate:

- Estratto tal quale
- Estratto diluito 1:10
- Estratto diluito 1:200

Ogni campione è stato preparato in triplicato e sono state effettuate tre letture (per ogni campione) allo spettrofotometro, così da ottenere un set di nove dati per tipologia di campione, al fine di ridurre l'errore commesso.

I campioni così preparati sono stati analizzati con uno spettrofotometro modello LAMBDA 465 UV/Vis PerkinElmer, effettuando prima una lettura del "bianco", ovvero la lettura di una cuvetta contenente acqua distillata, che ha fornito il valore di assorbanza di riferimento.



Figura 2.4 Spettrofotometro PerkinElmer modello *Lambda 465* utilizzato

## 2.4 Estrazione in temperatura materiale lignocellulosico da BSG

Come seconda tecnica estrattiva è stata utilizzata una estrazione con solvente, NaOH allo 0,1 M in temperatura, al fine di aumentare la resa finale (Mishra et Al.,2017), di seguito sono descritte le diverse fasi seguite.

### 2.4.1 Preparazione dei campioni

La BSG è stata trattata in modo analogo alla prima tecnica di estrazione utilizzata, ovvero è stata scongelata a temperatura ambiente, successivamente sono stati preparati campioni da 15g di peso, i quali poi sono stati essiccati in stufa (modello Isco 9000) a 60°C per 18 h, così da ottenere una matrice di partenza secca più facilmente trattabile.

Essa è stata poi miscelata con il solvente estraente, NaOH 0,1 M (Ikram et al., 2017; 24 Connolly et al., 2013), in rapporto 1:5 [g BSG / mL solvente] e successivamente è stata posta all'interno di una apposita bottiglia di vetro di 400 ml, pronta per il trattamento in temperatura.



Figura 2.5 Bottiglie contenenti la miscela BSG + NaOH 0,1 M

### 2.4.2 Agitazione in temperatura

Le bottiglie contenenti la miscela, sono state poste all'interno di un bagno termostatico, modello BCP-AMPTS II, contenente 15 alloggiamenti capaci di ospitare le apposite bottiglie descritte in precedenza. Per garantire un adeguato grado di omogeneità, le miscele sono state poste in agitazione, grazie ad un braccio metallico collegato ad un piccolo motore che permette di imprimere un moto rotatorio al braccio. Il bagno termostatico è stato mantenuto ad una temperatura di set point di 60°C, con una velocità di agitazione di 30 RPM, per un tempo di 60 min.

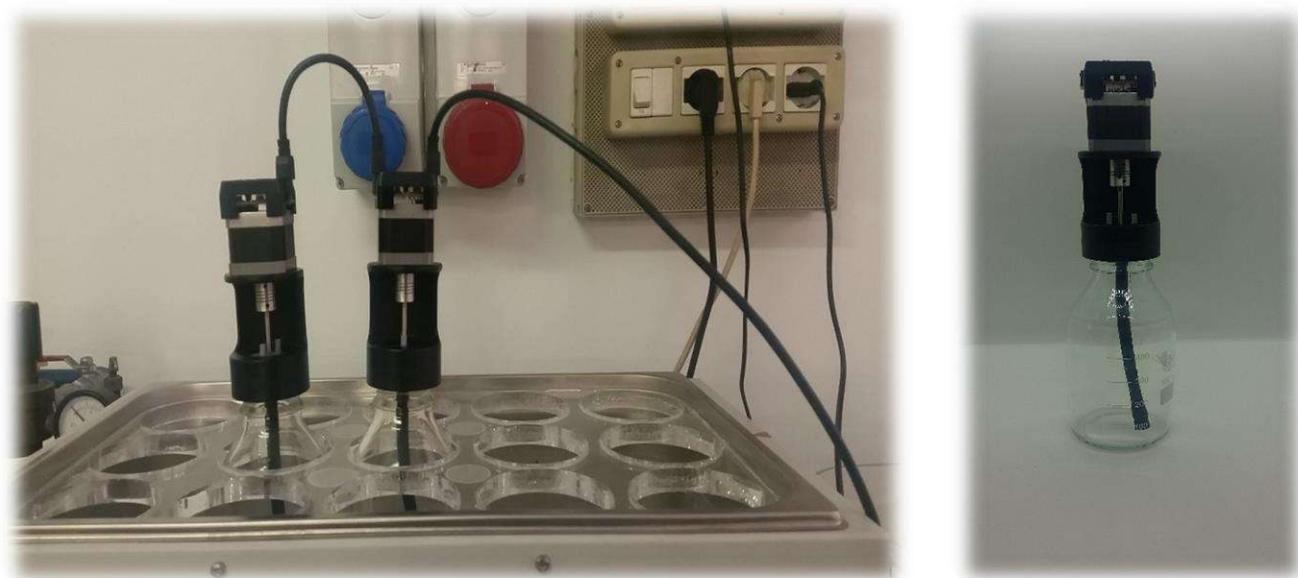


Figura 2.6 Bagno termostatico utilizzato e dettaglio del sistema bottiglia-motore utilizzato.

### 2.4.3 Centrifugazione

Dopo il trattamento in temperatura, al fine di separare il surnatante liquido e il pellet, le miscele sono state poste (con apposite provette) all'interno della centrifuga refrigerata (modello Centrikon T-42 K) ad una temperatura di 4 °C, con una velocità di 2000 rpm, per 10 min.



Figura 2.7 Centrifuga Centrikon T-24 K utilizzata con dettaglio delle provette e del sistema di alloggiamento refrigerato

#### 2.4.4 Analisi del contenuto ligneo-cellulosico estratto

Dopo la fase di centrifugazione si è separato il surnatante ottenuto dal pellet esausto depositato sul fondo delle provette: si è misurato il volume di surnatante ottenuto e successivamente è stato conservato, all'interno di provette Falcon, nel congelatore alla temperatura costante di -20°C, pronto per la lettura allo spettrofotometro, effettuata secondo le modalità descritte in precedenza al paragrafo 2.3.5 ; il pellet esausto depositatosi sul fondo della provetta invece è stato seccato in stufa (modello Isco 9000) e conservato, all'interno di provette Falcon, nell'essiccatore, per ulteriori analisi.

#### 2.4.5 Variazione condizioni operative

Tra i due metodi estrattivi selezionati, vi è una significativa differenza relativa alla velocità di centrifugazione da applicare, riportata in letteratura (Du et Al.,2020 e Mishra et Al., 2017).

Allo scopo di valutare una possibile influenza di questa variazione di parametro si è deciso di modificare la velocità di centrifugazione dell'estrazione condotta in temperatura, aumentandola da 2000 rpm, fino a 15000 rpm (valore di velocità di centrifugazione riportato nel metodo estrattivo descritto da Du et Al., 2020), mantenendo invece la temperatura di esercizio invariata (4°C, come riportato dalla metodica). L'estratto così ottenuto è stato analizzato allo spettrofotometro come descritto al paragrafo 2.3.5

### 2.5 Determinazione contenuto di Lignina

Tra gli aspetti problematici dell'utilizzo della BSG in ambito industriale vi è la sua natura composizionale che risulta estremamente variegata e i processi di estrazione di materiale ligneo-cellulosico finora condotti non permettono di discriminare con esattezza il contenuto proteico e ligninico dell'estratto. Per avere un ulteriore riferimento composizionale si è deciso di attuare un'estrazione con lo scopo di determinare in maniera più precisa la componente di lignina presente nell'estratto.

A tal fine è stata effettuata una estrazione con acido solforico. (Jay et Al., 2008)

#### 2.5.1 Preparazione dei campioni

Anche in questo caso, come per le estrazioni precedenti, le trebbie sono state seccate per 18 h a 60°C in stufa (*modello Isco 9000*); successivamente 0,5 gr di BSG sono state poste all'interno di alcune beute da laboratorio, sono stati aggiunti 7,5 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72% p/p) come indicato dalla metodica e il sistema è stato posto in agitazione per tre ore a 20 °C e infine si sono aggiunti 90 ml H<sub>2</sub>O, e la soluzione è stata posta in incubazione per 2,5 h a 100°C, tramite l'utilizzo di un estrattore Soxhlet. L'estratto ottenuto è stato analizzato tramite lettura allo spettrofotometro, con le modalità descritte in precedenza al paragrafo 2.3.5, inoltre la frazione solida esausta è stata raccolta, lavata con acqua distillata ed essiccata a 50°C in stufa.



Figura 2.8 Fase di agitazione magnetica

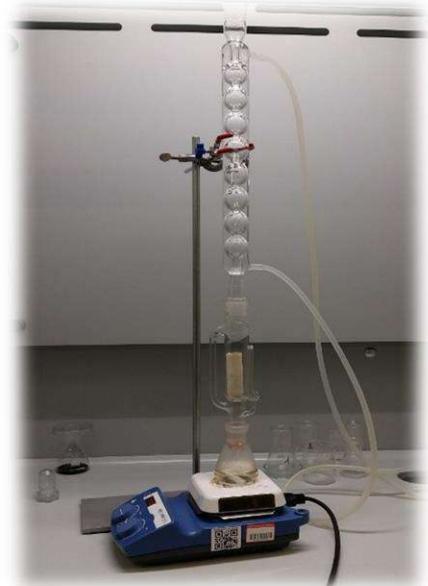


Figura 2.9 Incubazione con Soxhlet

## 2.6 Pretrattamenti

Dopo aver effettuato il primo set completo di estrazioni sui campioni di BSG in esame, si è provveduto a modificare le condizioni di preparazione dei campioni estratti tramite l'utilizzo di pretrattamenti, con l'obiettivo di valutare un possibile miglioramento della resa di estrazione finale.

In particolare, si è scelto di effettuare un pretrattamento della miscela di BSG + NaOH (0,1M) con Microonde (MAA), tipologia di pretrattamento descritta in letteratura (Ravindran et al., 2017).

### 2.6.1 Confronto tra matrici

In prima analisi i campioni di BSG Edit e Leumann sono stati pretrattati con un Microonde Panasonic modello NN-C897W per 60 secondi ad una potenza di 400 Watt, successivamente si è proceduto con l'estrazione in temperatura, seguendo la metodica descritta in precedenza al capitolo 2.4, infine l'estratto così ottenuto è stato analizzato allo spettrofotometro.

### 2.6.2 Variazione condizioni operative

Per valutare l'influenza della variazione dei parametri di processo (tempo e potenza), i campioni di BSG Edit sono stati pretrattati a tempi di esposizione e valori di potenza differenti:

- Pretrattamento Microonde 400 W, 60 s
- Pretrattamento Microonde 400 W, 120 s
- Pretrattamento Microonde 800 W, 60 s

Anche in questo caso si è successivamente proceduto con l'estrazione in temperatura, seguendo la metodica descritta in precedenza al paragrafo 2.4, infine l'estratto così ottenuto è stato analizzato allo spettrofotometro.

## 2.7 Deposizione estratto su tessuto

Dopo aver effettuate le estrazioni seguendo le differenti metodiche e aver valutato l'effetto dell'applicazione di un pretrattamento della matrice, si è provveduto ad applicare i prodotti così ottenuti, ovvero l'estratto e il pellet, in due processi di valorizzazione differenti, di seguito è descritta la modalità di utilizzo dell'estratto come rivestimento antifiama su tessuto di cotone.

### 2.7.1 Tessuto utilizzato

Il tessuto utilizzato è un tessuto di cotone 100 g/m<sup>2</sup>, prodotto da Fratelli Ballesio S.r.l. (Torino) che è stato opportunamente preparato lavandolo con acqua distillata e successivamente asciugato in stufa a 70°C, con l'obiettivo di eliminare possibili impurità depositate sopra la sua superficie.

Dal tessuto intero sono stati ricavati campioni di tessuto 10 cm x 10 cm, pronti per essere rivestiti.

### 2.7.2 Processo di deposizione

Al fine di valutare un possibile effetto della variazione percentuale della miscela depositata sul comportamento antifiama del tessuto rivestito, si è provveduto ad effettuare due deposizioni differenti:

- Deposizione del 20% in peso (rispetto al peso del tessuto) della miscela.
- Deposizione del 40% in peso (rispetto al peso del tessuto) della miscela.

L'estratto è stato depositato goccia a goccia, tramite l'utilizzo di una pipetta da laboratorio sopra il tessuto di cotone 10x10, su entrambi i lati del tessuto, effettuando una asciugatura in stufa a 70°C per ogni lato del tessuto rivestito, le fasi del processo di deposizione sono riassunte sinteticamente di seguito:

Processo di deposizione:

- 1) Deposizione estratto sul primo lato del tessuto
- 2) Asciugatura
- 3) Deposizione estratto sul secondo lato del tessuto
- 4) Asciugatura

Idealmente l'add on target iniziale, ovvero la percentuale di estratto effettivamente depositata sulla superficie del tessuto dopo il processo di deposizione, è stato fissato al 20 %.

Pesando i campioni di tessuto di cotone 100 prima e dopo le deposizioni effettuate, è stato possibile calcolare le percentuali di add on effettivamente ottenute:

$$\% \text{ ADD ON} = \frac{\text{peso finale tessuto rivestito} - \text{peso iniziale tessuto}}{\text{peso iniziale tessuto}} \times 100$$

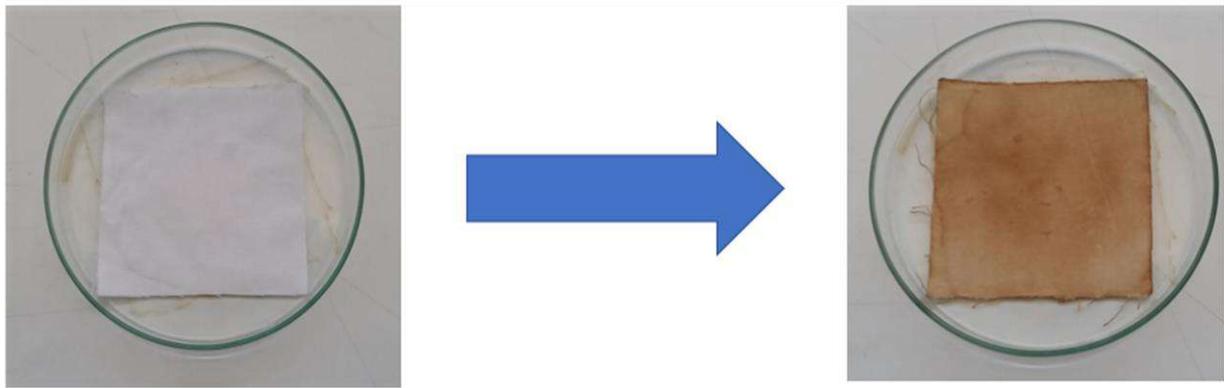


Figura 2.10 Dettaglio dell'effetto del processo di deposizione goccia a goccia sul tessuto di cotone 100

#### 2.7.4 Condizionamento campioni

Dopo l'asciugatura dei campioni di tessuto rivestiti, da ogni campione di tessuto 10x10 cm<sup>2</sup> sono stati ricavati 4 provini di tessuto 5 cm x 3 cm e successivamente sono stati posti all'interno di una camera climatica (modello KBF-240-BINDER) ad una temperatura di 23°C e un tasso di umidità del 50% per 24 h, così da condizionarli prima dei successivi test di caratterizzazione.

### 2.8 Additivazione con Sodioesametafosfato (SHMP)

L'estratto è stato additivato con due concentrazioni di SHMP differenti, per entrambe le tipologie di campioni preparati in precedenza, così da ottenere un set di 4 campioni diversi:

- 20% estratto + 1 % di SHMP
- 20% estratto + 5 % di SHMP
- 40% estratto + 1 % di SHMP
- 40% estratto + 5 % di SHMP

Una volta preparati gli estratti additivati, sono stati depositati sui rispettivi campioni di tessuto di cotone 100 10x10cm<sup>2</sup> e condizionati come descritto in precedenza al capitolo 2.7

### 2.9 Additivazione con Acido Fitico (sale)

#### 2.9.1 Processo di deposizione

L'estratto è stato additivato con due percentuali di acido fitico (in forma salina) differenti, per entrambe le tipologie di campioni preparati in precedenza, così da ottenere un set di 4 campioni diversi:

- 20% estratto + 1 % di acido fitico (sale)
- 20% estratto + 5 % di acido fitico (sale)
- 40% estratto + 1 % di acido fitico (sale)
- 40% estratto + 5 % di acido fitico (sale)

Una volta preparati gli estratti additivati, sono stati depositati sui rispettivi campioni di tessuto di cotone 100 10x10 cm<sup>2</sup>, come descritto in precedenza al capitolo 2.7

## 2.9.2 Condizionamento campione

Dopo l'asciugatura dei campioni di tessuto rivestiti, da ogni campione di tessuto 10x10 cm<sup>2</sup> sono stati ricavati 4 provini di tessuto 5 cm x 3 cm e successivamente sono stati posti all'interno di una camera climatica (modello KBF-240-BINDER) ad una temperatura di 23°C e un tasso di umidità del 50% per 24 h, così da condizionarli prima dei successivi test di caratterizzazione.

## 2.10 Test di durabilità del rivestimento

Allo scopo di valutare un possibile effetto legante dell'estratto di BSG con i sali additivati in esso, si è proceduto ad effettuare un test di durabilità: dei campioni di tessuto rivestito dall'estratto tal quale e additivato sono stati immersi in acqua distillata per 30 minuti e successivamente posti in stufa ad asciugare, alla temperatura di 70°C. Successivamente si è proceduto ad effettuare il test di infiammabilità, con le modalità descritte nel capitolo 2.12.

## 2.11 Processo di produzione di schiume per liofilizzazione

Al fine di completare il processo di riutilizzo e valorizzazione di tutti i componenti delle trebbie, si è ipotizzato un riutilizzo del pellet esausto ottenuto dai processi di estrazione svolti in precedenza, come riempitivo all'interno di una schiuma avente come matrice l'alginato di Sodio, noto per le sue proprietà gelificanti in soluzioni acquose.

L'inserimento come filler del pellet di BSG esausto ha avuto lo scopo di valutare un possibile miglioramento del comportamento antifiamma della schiuma di Alginato.

### 2.11.1 Metodo di preparazione

Sono stati preparati dei campioni di Alginato di sodio al 2%, di volume 37,5 ml, aggiungendo 2,5 gr di pellet per campione, così da ottenere una miscela densa di pellet immerso nella matrice di Alginato, sfruttando le proprietà gelificanti di quest'ultimo.

Al fine di rendere la miscela più omogenea e di valutarne un possibile effetto sulla resistenza alla fiamma del prodotto finale, è stata anche preparata una diversa tipologia di campione addizionando all'alginato del pellet in polvere, precedentemente pestato tramite l'utilizzo di un mortaio da laboratorio.

Di seguito sono riportati in sintesi i set di campioni preparati, innanzitutto si è svolto un test preliminare preparando delle schiume di volume inferiore aventi differenti formulazioni, successivamente, osservando i risultati ottenuti, si è proceduto a preparare due differenti formulazioni da confrontare: ogni campione è stato prodotto in triplicato così da ottenere una ripetibilità del dato misurato.

<b>SET 1 (preliminare)</b>
<b>Alginato tal quale (riferimento)</b>
<b>Alginato + pellet addensato</b>
<b>Alginato + pellet tal quale</b>
<b>Alginato + pellet filtrato</b>

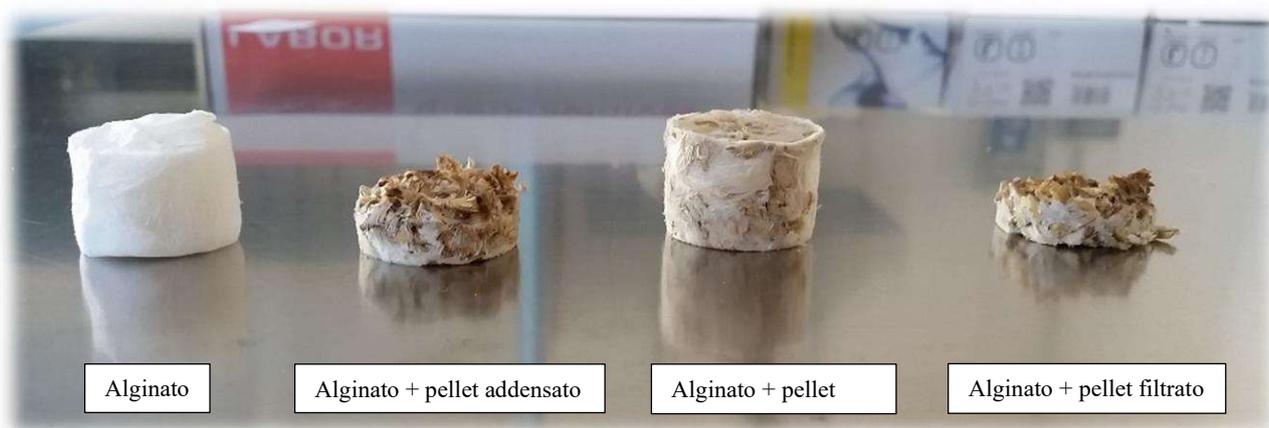


Figura 2.11 Campioni preparati per il test preliminare

SET 2
<b>Alginate tal quale (riferimento)</b>
<b>Alginate + pellet tal quale</b>
<b>Alginate + pellet in polvere</b>

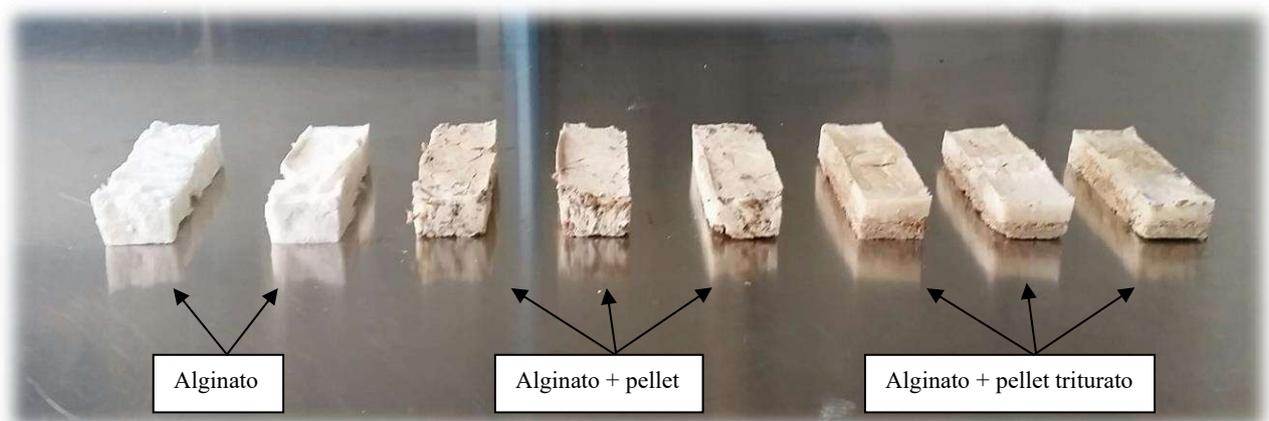


Figura 2.12 Campioni preparati per il test di infiammabilità

Le miscele così preparate sono state poste in congelatore a  $-40^{\circ}\text{C}$ , fino a congelamento completo e successivamente liofilizzate grazie ad un liofilizzatore modello TOPT-10A, successivamente i campioni così ottenuti sono stati posti in una camera climatica (modello KBF-240-BINDER) ad una temperatura di  $23^{\circ}\text{C}$  e un tasso di umidità del 50% per 24 h, così da condizionarli prima dei successivi test di caratterizzazione.

## 2.12 Caratterizzazione tessuto rivestito

Una volta preparati i campioni di tessuto rivestito, sono state effettuate alcune prove di caratterizzazione, in modo da definire meglio l'interazione e l'effetto dell'estratto depositato sul tessuto.

### 2.12.1 SEM

La microscopia SEM è stata effettuata con l'obiettivo di valutare qualitativamente il rivestimento prodotto dalla deposizione e verificare se avvenisse una variazione dello stesso al modificarsi della natura della deposizione effettuata: ovvero se al cambiare della tipologia di estratto depositato, corrispondesse una analoga variazione della superficie rivestita.

Sono stati presi in esame tutti i campioni preparati in precedenza, per ognuno di essi è stata svolta una analisi a diversi ingrandimenti: 100X, 500X, 2500X e 5000X.

Si è utilizzato un microscopio SEM Zeiss, modello EVO 15, i campioni sono stati preparati per l'analisi tramite una metallizzazione con oro (spessore strato depositato  $\approx 10$  nm), così da renderli conduttivi, successivamente è stato applicato un fascio di energia di 5 KV.

### 2.12.2 ATR

Al fine di ottenere una caratterizzazione chimica della superficie dei campioni in esame, si è utilizzata la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier a riflettanza totale (ATR), tecnica non distruttiva che sfrutta l'interazione tra la radiazione infrarossa e la superficie.

Si è utilizzato uno spettroscopio ATR PerkinElmer, modello *Frontier*, con un cristallo di Germanio, più adatto alla caratterizzazione di rivestimenti per via della sua penetrazione limitata, utilizzando un range di scansione tra i  $4000\text{ cm}^{-1}$  e i  $700\text{ cm}^{-1}$ , effettuando 16 scansioni, con risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ . Per ogni provino  $5 \times 3\text{ cm}^2$  in esame sono stati ottenuti due spettri, uno per lato, in posizione centrale.



Figura 2.13 Spettroscopio ATR utilizzato, modello *Frontier* della *PerkinElmer*

### 2.12.3 TGA

Dopo aver svolto le prime analisi di caratterizzazione SEM e ATR, si è proceduto all'analisi termo-gravimetrica dei campioni in esame, allo scopo di valutarne la stabilità termica.

Sono stati preparati dei provini di peso compreso tra gli 8 e i 10 mg, in duplicato, i quali sono stati sottoposti al riscaldamento tramite l'utilizzo di una termobilancia modello Q5500 della TA Instruments, serie discovery, rispettivamente in aria o in azoto, da 100°C a 700°C, seguendo una rampa di temperatura di 10°C/min.



Figura 2.14 TGA Instruments modello Q5500, serie Discovery, utilizzata per le misurazioni

### 2.12.4 Test di conducibilità termica

Infine, i campioni di schiuma preparati sono stati sottoposti ad un test di conducibilità termica condotto tramite l'utilizzo di un Hot Disk (modello TPS 2500 S).

Per l'analisi, per ogni campione in esame sono stati preparati due provini 1 cm × 1 cm, di spessore 3 mm, ogni campione è stato sottoposto a quattro scansioni della durata di 3 secondi, con una potenza dell'impulso di 50 mW, a 23°C (temperatura ambiente), utilizzando un sensore modello 5465.



Figura 2.15 Hot disk modello TPS 2500S utilizzato e dettaglio del contatto tra il sensore, i provini e i supporti metallici

### 2.13 Test infiammabilità

Dopo aver caratterizzato i campioni tramite le analisi SEM, ATR e TGA, si è proceduto ad effettuare il test di infiammabilità, con lo scopo di valutare l'effettivo miglioramento, o meno, dei campioni di tessuto rivestiti con gli estratti preparati (tal quali, additivati con SHMP, con acido fitico e i riferimenti) e le schiume ottenute tramite liofilizzazione.

Il test è stato condotto sotto cappa, utilizzando dei bracci di metallo di supporto e le prove sono state videoregistrate tramite l'utilizzo di una videocamera Lumix.

Il provino di campione di tessuto rivestito è stato inserito all'interno di una morsa metallica rettangolare, la quale poi è stata collegata al braccio metallico di supporto ed inclinata a 45° rispetto allo stesso. Al fine della validazione della prova, si è utilizzata una fiamma (CH<sub>4</sub>) di altezza 20 mm, posta a contatto diretto per sei secondi sul lato corto del provino, come indicato dalla normativa ASTM D1230-17. Sono stati preparati 3 provini (5cmx3cm) per ogni campione, così da incrementare la precisione dei dati ottenuti. Utilizzando un cronometro, si è misurato il tempo necessario allo spegnimento totale del provino, ovvero dal momento della sua accensione al momento in cui il processo di combustione è terminato, comprendendo anche il tempo necessario al termine dell'emissione dei fumi di combustione.

Per le schiume, il test è stato condotto con modalità analoghe a quelle appena descritte, in questo caso però, date le dimensioni dei campioni in esame, si è utilizzato un supporto metallico fisso, sul quale sono stati adagiati i campioni testati.



Figura 2.16 Test di infiammabilità, dettaglio dell'innesco del provino di tessuto rivestito



Figura 2.17 Test di infiammabilità condotto su schiuma di Alginato + BSG

### 2.13.1 Campioni testati

Nelle tabelle seguenti sono riportati i set di campioni esaminati:

#### SET 1

<b>Cotone 100 (riferimento)</b>
<b>20 % estratto</b>
<b>40 % estratto</b>

#### SET 2

<b>Cotone 100 (riferimento)</b>
<b>20 % estratto + 1% SHMP</b>
<b>40 % estratto + 1% SHMP</b>
<b>20% estratto + 5%SHMP</b>
<b>40% estratto + 5%SHMP</b>

#### SET 3

<b>Cotone 100 (riferimento)</b>
<b>20% SHMP (riferimento)</b>
<b>40% SHMP (riferimento)</b>

#### SET 4

<b>Cotone 100 (riferimento)</b>
<b>20 % estratto + 1% acido fitico (sale)</b>
<b>40 % estratto + 1% acido fitico (sale)</b>
<b>20% estratto + 5% acido fitico (sale)</b>
<b>40% estratto + 5% acido fitico (sale)</b>

SET 5

<b>Cotone 100 (riferimento)</b>
<b>20% acido fitico (sale)</b>
<b>40% acido fitico (sale)</b>

SET 6

<b>Alginato tal quale (riferimento)</b>
<b>Alginato + pellet addensato</b>
<b>Alginato + pellet tal quale</b>
<b>Alginato + pellet filtrato</b>

SET 7

<b>Alginato tal quale (riferimento)</b>
<b>Alginato + pellet tal quale</b>
<b>Alginato + pellet in triturato</b>



## 3 Risultati

### 3.1 Risultati caratterizzazione matrici

#### 3.1.1 Peso secco (confronto tra matrici)

Dall'analisi del peso secco è stata ricavata la frazione percentuale totale dei solidi presenti e la percentuale di acqua presente: dai dati ottenuti è possibile osservare come le due matrici, Leumann e Edit, presentino un contenuto di frazione solida comparabile, ne consegue che le due matrici possano essere utilizzate e confrontate nei successivi processi di estrazione.

$$\% \text{ Solidi totali} = \frac{\text{peso secco BSG}}{\text{peso umido BSG}} \times 100$$

$$\% \text{ Acqua} = 1 - \left( \frac{\text{peso secco BSG}}{\text{peso umido BSG}} \right) \times 100$$

	% Solidi	% Acqua
<b>Edit</b>	23,68 ± 0,78	76,32
<b>Leumann</b>	23,8 ± 0,73	76,2

#### 3.1.2 Analisi pH (confronto tra matrici)

Dal confronto tra le due matrici emerge come in tutti i casi il valore di pH registrato sia inferiore rispetto a quello dei solventi puri di riferimento, di conseguenza si ipotizza che le BSG siano caratterizzate da valori di pH moderatamente acidi.

Matrice	pH	pH solventi puri	pH solventi+ BSG
<b>Edit</b>	CaCl <sub>2</sub> 0,01 M	5,86 ± 0,13	5,82 ± 0,09
	KCl 1 M	6,30 ± 0,21	5,36 ± 0,08
	H <sub>2</sub> O	6,45 ± 0,05	5,67 ± 0,08
<b>Leumann</b>	CaCl <sub>2</sub> 0,01 M	5,33 ± 0,20	5,24 ± 0,07
	KCl 1 M	6,45 ± 0,09	6,34 ± 0,10
	H <sub>2</sub> O	6,02 ± 0,12	5,95 ± 0,06

I dati registrati sono stati confrontati con il valore di pH di riferimento indicato nella scheda tecnica a corredo del batch di orzo di partenza delle BSG Edit, fornito dalla azienda di produzione Weyermann: i valori non si discostano di molto, per cui è ipotizzabile che il pH delle trebbie esauste sia comparabile con quello dell'orzo di partenza, nonostante i processi trasformativi a cui esso viene sottoposto.

Matrice	pH
Batch orzo Edit (Weyermann)	5,94
BSG Edit	5,84
BSG Leumann	5,62

### 3.2 Materiale proteico e ligneo-cellulosico estratto dalle trebbie esauste

#### 3.2.1 Estrazione materiale ligneo-cellulosico da BSG

In tabella sono riportati i valori di assorbanza media dei surnatanti e la concentrazione lignocellulosica ottenuta dal primo processo di estrazione con NaOH 0,1 M, per 2 ore a 20°C, con centrifugazione a 15000 rpm, 20°C.

	<b>ASSORBANZA MEDIA 281 (nm)</b>	<b>CONCENTRAZIONE (g/l)</b>	<b>mg di estratto/g BSG secca</b>
<b>BSG LEUMANN ESSICCATA</b>	0,23825 ± 0,017037	31,63 ± 2,11	405,51
<b>BSG EDIT ESSICCATA</b>	0,216910 ± 0,12005	29,01 ± 5,37	342,26

I valori registrati tra le due differenti matrici sono comparabili, si nota un aumento del 18,5% circa del contenuto di materiale ligneo-cellulosico estratto nel caso della matrice Leumann.

#### 3.2.2 Contenuto materiale proteico in BSG

In tabella sono riportati i valori di assorbanza media dei surnatanti e la concentrazione proteica ottenuta dal primo processo di estrazione: per la determinazione del contenuto proteico il processo di estrazione non è stato variato, ma è stato osservato il picco caratteristico della loro interazione con la luce, alla lunghezza d'onda di 280 nm.

	<b>ASSORBANZA MEDIA 280 (nm)</b>	<b>CONCENTRAZIONE (g/l)</b>	<b>mg di estratto/g BSG secca</b>
<b>BSG LEUMANN ESSICCATA</b>	0,55681 ± 0,02462	17,80 ± 1,95	207,67
<b>BSG EDIT ESSICCATA</b>	0,15788 ± 0,00711	21,62 ± 2,69	252,19

A seguito del confronto tra le due matrici si nota un aumento del 21.4% della concentrazione di materiale proteico nel caso della matrice Leumann.

Confrontando i valori di concentrazione di materiale proteico e ligneo-cellulosico ottenuti è possibile riscontrare come questi ultimi risultino quasi doppi rispetto al contenuto proteico, in accordo con la composizione percentuale delle BSG riportata in letteratura (Bonifacio Lopez et al., 2020).

### 3.2.3 Estrazione in temperatura materiale ligneo-cellulosico da BSG

Di seguito sono riportati i valori di assorbanza media dei surnatanti la concentrazione di materiale ligneo-cellulosico ottenuto dal secondo processo di estrazione con NaOH 0,1M condotto per 1 h a 60°C, con successiva centrifugazione a 2000 rpm, 4°C. (Mishra et Al., 2017)

	ASSORBANZA MEDIA 281 (nm)	CONCENTRAZIONE (g/l)	mg di estratto/g BSG secca
BSG LEUMANN ESSICCATA	0,3931 ± 0,04595	50,84 ± 18,96	599,6
BSG EDIT ESSICCATA	0,34373 ± 0,023492	44,78 ± 2,92	528,2

A seguito del confronto tra le due matrici si nota un aumento del 13,5% della concentrazione di materiale ligneo-cellulosico nel caso della matrice Leumann.

### 3.2.4 Confronto tra i due metodi

È stato eseguito un confronto tra i valori di concentrazione ottenuti durante il processo a temperatura ambiente (rispettivamente 405,51 g/kg per la matrice Leumann e 342,26 g/kg per la matrice Edit), con l'estrazione condotta a 60°C (rispettivamente 599,6 g/kg per la matrice Leumann e 528,6 g/kg per la matrice Edit), al fine di valutarne l'efficacia.

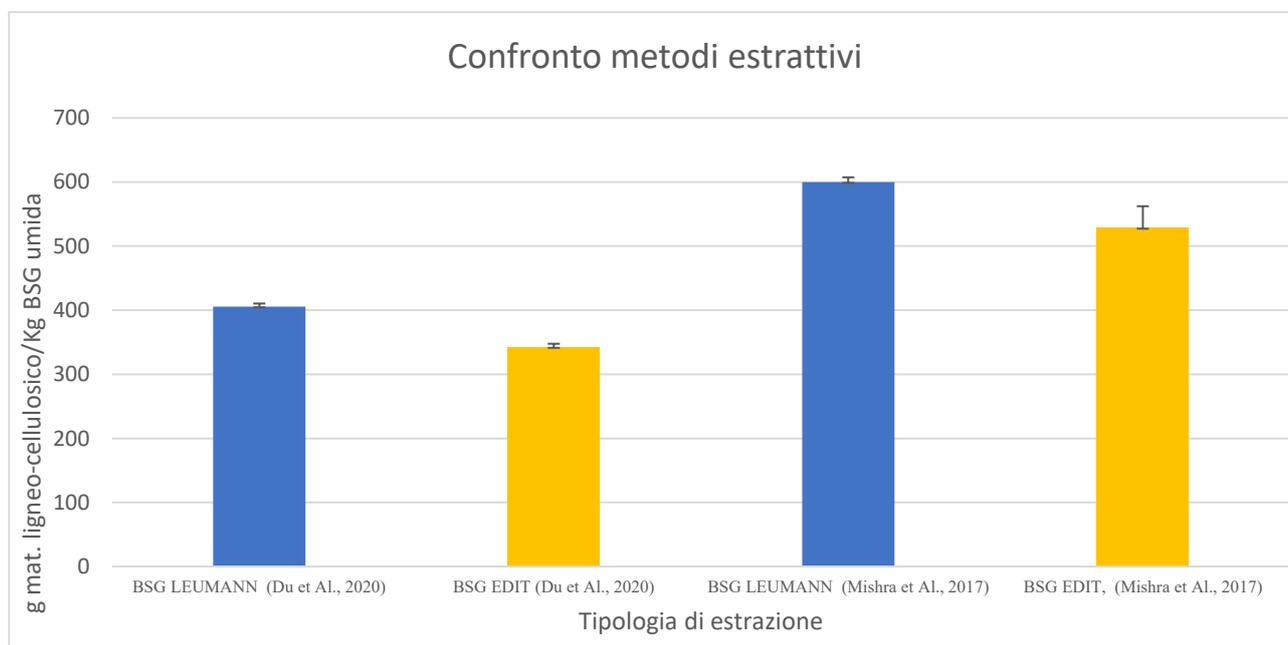


Figura 3.1 Grafico confronto tra i differenti metodi estrattivi testati (contenuto di materiale ligneo-cellulosico)

Per entrambe le matrici, a seguito dell'estrazione condotta alla temperatura di 60°C secondo il metodo di Mishra et Al., 2017 si può notare un incremento della concentrazione ottenuta rispetto al metodo estrattivo a temperatura ambiente secondo il metodo di Du et al., 2020, rispettivamente del 47,8% per la matrice Leumann e del 54,3% per la matrice Edit.

Data la maggior resa ottenuta, il metodo di estrazione Mishra è stato identificato come ottimale.

### 3.3 Effetto dei pretrattamenti

Di seguito sono riportati i dati ottenuti a seguito dell'applicazione del pretrattamento con Microonde a 400 W, per 60 s (condizioni ottimali, come riportato da Ravindran et al., 2017) sulle matrici in esame, sottoposte successivamente al processo di estrazione con NaOH 0,1M condotto per 1 h a 60°C, con successiva centrifugazione a 2000 rpm, 4°C. (Mishra et Al., 2017)

	<b>ASSORBANZA MEDIA 281</b>	<b>CONCENTRAZIONE g/l</b>	<b>mg di estratto/g BSG secca</b>
<b>BSG LEUMANN ESSICCATA, PRETRATTATA, (Mishra et Al., 2017)</b>	0,51866 ± 0,061009	66,44 ± 7,58	783,7
<b>BSG EDIT ESSICCATA, PRETRATTATA, (Mishra et Al., 2017)</b>	0,38420 ± 0,054680	49,74 ± 6,79	586,6

A seguito dell'applicazione dei pretrattamenti si osserva un aumento del 30,7% circa della concentrazione di materiale ligneo-cellulosico nel caso della matrice Leumann e del 11% circa per la matrice Edit, in riferimento ai valori ottenuti durante l'estrazione a 60°C per le matrici non pretrattate, presentati nella tabella al paragrafo 3.2.2.

#### 3.3.1 Confronto con i metodi estrattivi precedenti

Successivamente, i valori ottenuti dalle matrici pretrattate sono stati confrontati con quelli ottenuti in precedenza, per valutare un possibile miglioramento delle concentrazioni ottenute.

Il grafico riassuntivo riportato mostra come in effetti l'applicazione del pretrattamento favorisca un aumento della concentrazione ottenuta, rispettivamente del 93,2% rispetto all'estrazione condotta a temperatura ambiente per la matrice Leumann e del 71,4% rispetto all'estrazione a temperatura ambiente per la matrice Edit i valori raggiunti sono quasi raddoppiati.

A seguito dei risultati ottenuti si è scelto di selezionare come metodo estrattivo preferenziale il metodo di estrazione condotto alla temperatura di 60°C, 1 h, seguita da una centrifugazione a 2000 rpm, alla temperatura di 4°C, 10 min (Mishra et Al., 2017), preceduto dal pretrattamento con Microonde, a 400W per 60 s.

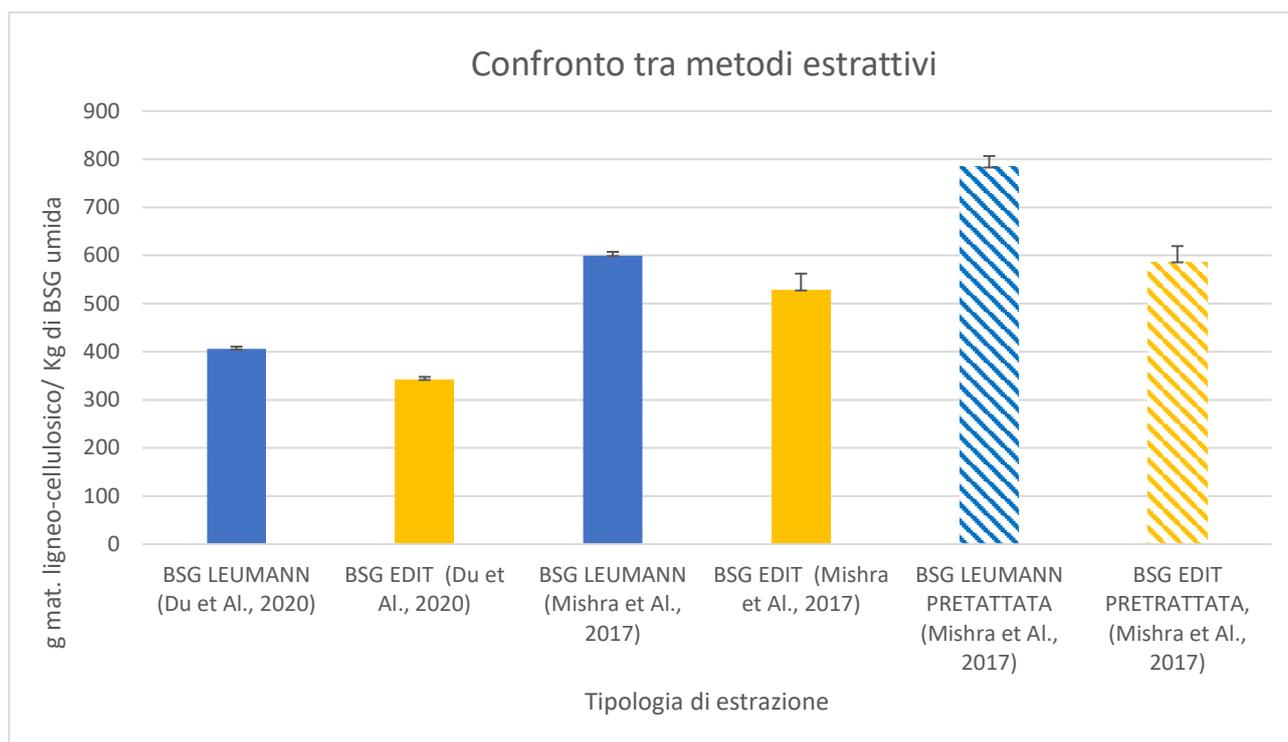


Figura 3.2 Grafico valutazione effetto del pretrattamento con Microonde a 400W, 60s

### 3.4 Variazione parametri estrattivi

A seguito dei risultati ottenuti durante i primi procedimenti effettuati, si è deciso di proseguire l'analisi prendendo in esame solo i campioni di matrice Edit, sebbene i campioni di matrice Leumann abbiano fornito rese maggiori. Tuttavia, considerata la provenienza di tali matrici, ovvero un microbirrificio con scarsi volumi di produzione, si è ritenuto più corretto procedere con le matrici Edit, provenienti da un contesto di produzione industriale, che permettono un maggiore controllo dei parametri delle BSG prodotte e sulla ripetibilità delle analisi svolte.

Al fine di verificare e consolidare i risultati ottenuti, si è attuata una graduale modifica di alcuni parametri estrattivi, legati al processo di estrazione ottimale individuato (Mishra et Al., 2017). La variazione è stata condotta rispetto a tre parametri: la velocità di centrifugazione, la potenza erogata dal Microonde e il tempo di esposizione dei campioni al pretrattamento. Per ogni modifica effettuata sono riportati i valori di assorbanza media dei surnatanti e la concentrazione di materiale ligneo-cellulosico ottenuto dal processo di estrazione in temperatura effettuato.

### 3.4.1 Variazione velocità di centrifugazione

Di seguito sono riportati i valori di assorbanza media dei surnatanti e il valore di concentrazione di materiale ligneo-cellulosico ottenuto a seguito della variazione della velocità di centrifugazione da 2000 rpm a 15000 rpm, dal processo di estrazione a 60°C effettuato su matrice Edit, pretrattata e tal quale.

	<b>ASSORBANZA MEDIA (281 nm)</b>	<b>CONCENTRAZIONE g/l</b>	<b>mg di estratto/g BSG secca</b>
<b>BSG EDIT ESSICCATA</b>	0,34453 ± 0,078999	44,86 ± 9,81	529,1
<b>BSG EDIT ESSICCATA, PRETRATTATA</b>	0,38233 ± 0,015162	49,56 ± 1,88	584,5

Successivamente i risultati ottenuti sono stati confrontati con i valori di concentrazione di materiale ligneo-cellulosico su matrice Edit ottenuti in precedenza (con e senza pretrattamento).

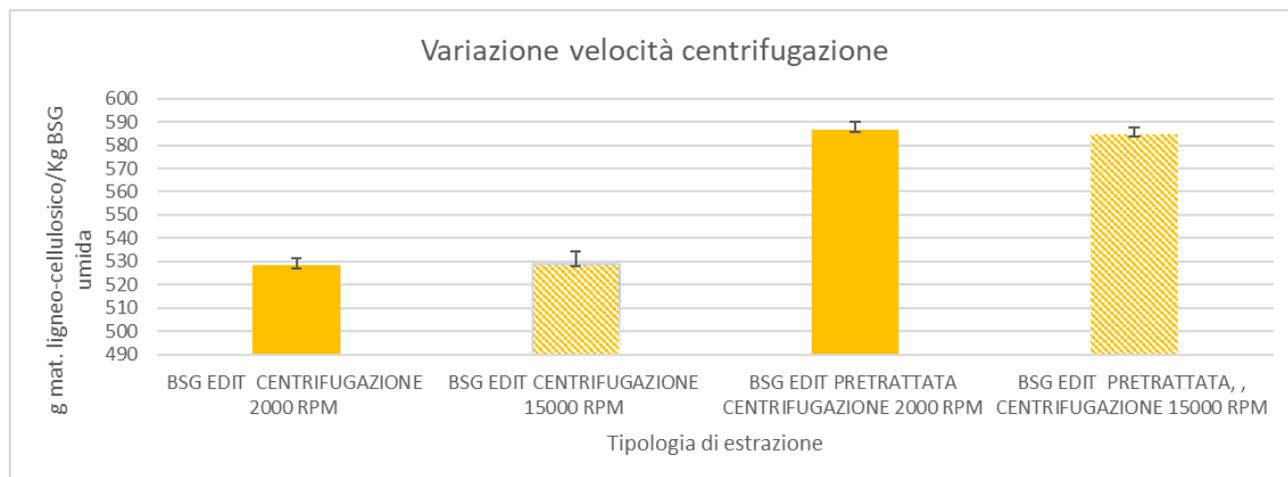


Figura 3.3 Grafico variazione velocità di centrifugazione

Dal grafico riportato non è riscontrabile una sensibile variazione della concentrazione finale ottenuta, per cui è possibile ipotizzare che la variazione della velocità di centrifugazione non influisca sulla resa finale.

### 3.4.2 Variazione potenza erogata Microonde

Successivamente si è proceduto a variare la potenza erogata durante il pretrattamento con Microonde, per valutare un possibile ulteriore incremento della concentrazione finale ottenuta, a questo proposito si è raddoppiata la potenza, raggiungendo gli 800 Watt erogati, mantenendo costante il tempo di esercizio del pretrattamento (60 secondi), come indicato nella metodica riportata da Ravindran et al., 2017.

Di seguito è riportato il valore di concentrazione di materiale ligneo-cellulosico ottenuto.

	ASSORBANZA MEDIA (281 nm)	CONCENTRAZIONE g/l	mg di estratto/g BSG secca
<b>BSG EDIT ESSICCATA, PRETRATTATA 800 W, 60 s ESTRATTA PER 1 ORA A 60°C 30 rpm, CENTRIFUGAZIONE 2000 RPM 4°C</b>	0,34801 ± 0,051738	45,24 ± 6,43	527,8

Il valore di concentrazione ottenuto è stato confrontato con quello derivante dalla Matrice Edit pretrattata nelle condizioni standard (400 W, 60 s) e, per avere un ulteriore riferimento, con quello dato dalla matrice Edit non pretrattata.

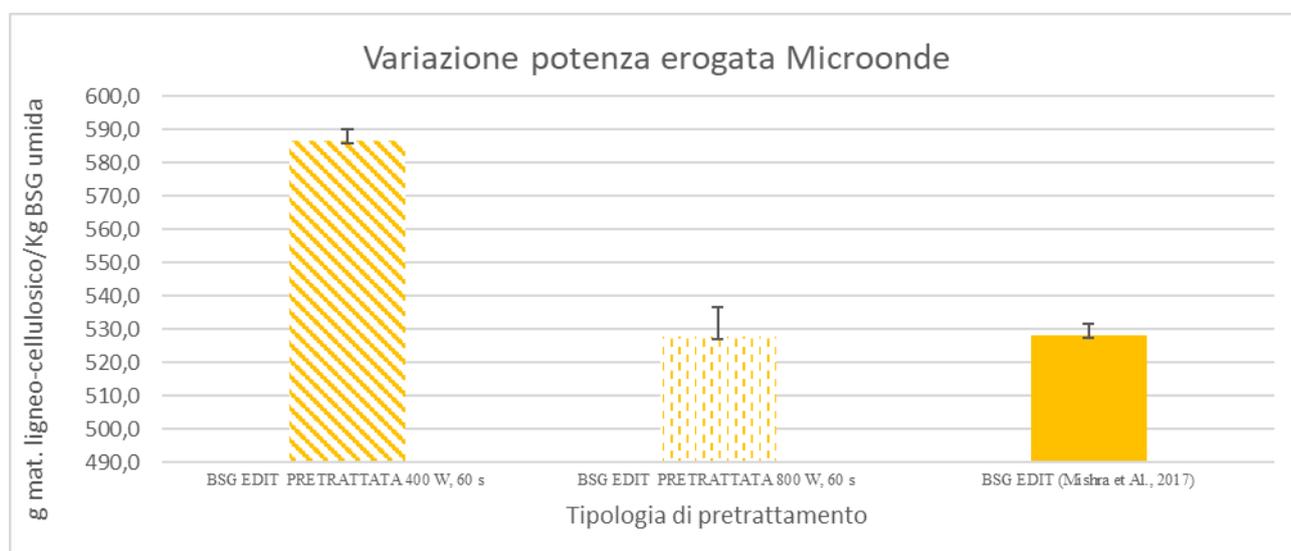


Figura 3.4 Grafico variazione potenza erogata Microonde

Dal confronto emerge come, ad un incremento della potenza erogata durante il pretrattamento con Microonde, non corrisponda un aumento della concentrazione finale ottenuta.

### 3.4.3 Variazione tempo pretrattamento Microonde

Infine, si è proceduto ad effettuare l'ultima variazione di parametro, ovvero si è modificato il tempo del pretrattamento con Microonde (potenza 400W) raddoppiandolo e portandolo a 120 secondi, così da valutare se, ad un aumento dell'esposizione del campione, seguisse un aumento del valore un aumento del relativo valore di concentrazione finale.

Di seguito è riportato il valore di concentrazione di materiale ligneo-cellulosico ottenuto.

	<b>ASSORBANZA MEDIA (281 nm)</b>	<b>CONCENTRAZIONE g/l</b>	<b>mg di estratto/g BSG secca</b>
<b>BSG EDIT ESSICCATA, PRETRATTATA 400 W, 120 s ESTRATTA PER 1 ORA A 60°C 30 rpm, CENTRIFUGAZIONE 2000 RPM 4°C</b>	0,34836 ± 0,051575	45,28 ± 6,41	528,3

Anche in questo caso è stato effettuato il confronto tra il valore ottenuto e i due riferimenti, ovvero la matrice Edit pretrattata a condizioni standard e la matrice Edit non pretrattata.

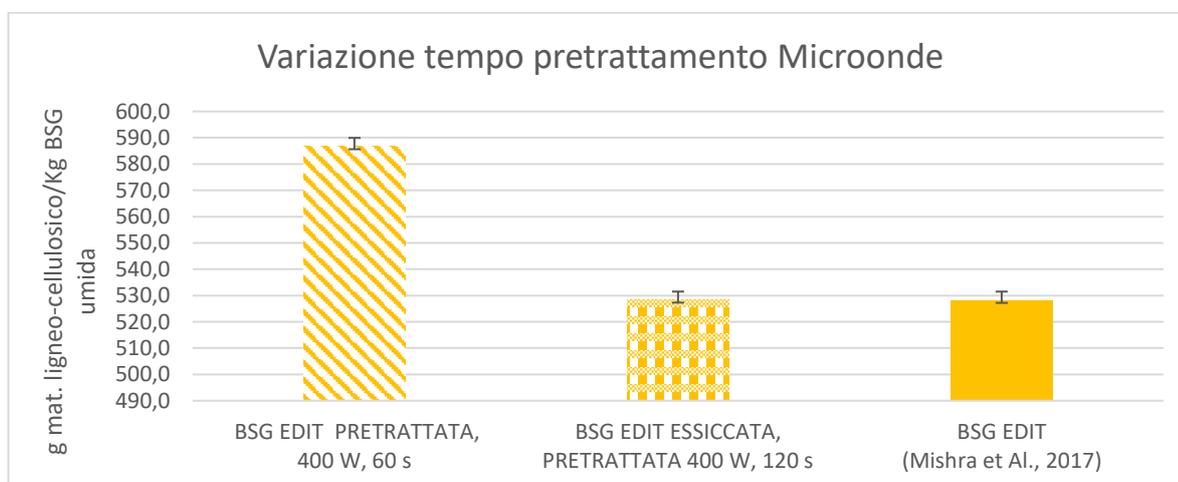


Figura 3.5 Grafico variazione tempo di pretrattamento con Microonde

Dal grafico riportato è possibile osservare come l'aumentare del tempo di esposizione non influisca positivamente sul valore di concentrazione finale ottenuta.

### 3.5 Processo di estrazione della Lignina

L'estrazione è stata condotta con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72% p/p), con successiva agitazione per 3 h a 20°C e incubazione per 2,5 h a 100°C tramite l'utilizzo di un estrattore Soxhlet (Jay et Al., 2008).

Per determinare il contenuto di lignina presente nell'estratto si è effettuato un confronto tra due differenti campioni di BSG: un campione di BSG tal quale e un secondo campione di BSG preso dopo essere stato sottoposto al processo di estrazione.

	ASSORBANZA MEDIA (281 nm)	CONCENTRAZIONE g/l	Δ
BSG EDIT ESTRATTA	0,11633 ± 0,069067	15,67 ± 2,92	171 mg
BSG EDIT NON ESTRATTA	0,07671 ± 0,040835	11,53 ± 1,96	

Dalla differenza tra i valori di concentrazione riscontrati nei due campioni è stato ottenuto il contenuto di lignina presente nell'estratto.

### 3.6 Resa

Al fine di ottenere un'indicazione di massima della resa ottenuta dai processi di estrazione, si è preso come riferimento il valore di contenuto di materiale ligneo-cellulosico presente nelle BSG di circa il 64% del suo peso umido, come riportato in letteratura (Bonifacio Lopez et al., 2020) e lo si è comparato con il contenuto di materiale ligneo-cellulosico sperimentalmente ottenuto nei differenti metodi di estrazione condotti.

$$\text{Resa percentuale} = \left( \frac{\text{concentrazione di mat. ligneocellulosico estratto}}{\text{contenuto mat. ligneocellulosico del BSG umido}} \right) \times 100$$

Tipologia di estrazione	Matrice Leumann	Matrice Edit
2h, 20°C, centrifugazione 15000 rpm a 20°C	49,42 %	45,3%
1h, 60°C, centrifugazione 2000 rpm a 4°C	79,43 %	69,97%
Pretrattamento microonde 400 W, 60 s, estrazione 1h, 60°C, centrifugazione 2000 rpm a 4°C	99,9 %	77,72%

Dal confronto fra le rese ottenute è possibile osservare come il metodo di estrazione condotto alla temperatura di 60°C, preceduto dal pretrattamento, sia il più performante e riesca effettivamente ad estrarre gran parte del materiale ligneo-cellulosico presente nelle matrici di partenza, è anche stato verificato l'effetto benefico dell'applicazione di un pretrattamento con Microonde, che nel caso della matrice Leumann ha portato ad ottenere dei valori sperimentali di resa percentuale analoghi a quelli indicati per la metodica in letteratura (Mishra et Al., 2017).

Tra i diversi estratti ottenuti si è scelto di utilizzare quello che ha fornito la resa maggiore per la matrice Edit, ovvero la miscela BSG Edit + NaOH (0,1 M) pretrattata a 400 W per 60 s, estratta tramite trattamento in temperatura (Mishra et Al., 2017), per effettuare dei rivestimenti antifiamma su tessuti di cotone di riferimento.

### 3.7 Caratterizzazione tessuto rivestito

Terminata la fase di selezione della procedura di estrazione ottimale si è proceduto alla deposizione dell'estratto così ottenuto su un tessuto di cotone 100, seguendo la metodica descritta al paragrafo 2.7.2, nei prossimi paragrafi sono riportati i risultati qualitativi ottenuti derivanti dalle prove di caratterizzazione effettuate

#### 3.7.1 Analisi morfologica

Nelle tabelle sottostanti sono state riportate le immagini ottenute tramite microscopia a scansione elettronica, a differenti ingrandimenti, per tutte le tipologie di campione preparate (tessuti e schiume).

- Tessuti

Figura 3.6 Analisi morfologica tessuto di riferimento, rivestito, estratto additivato con SHMP.

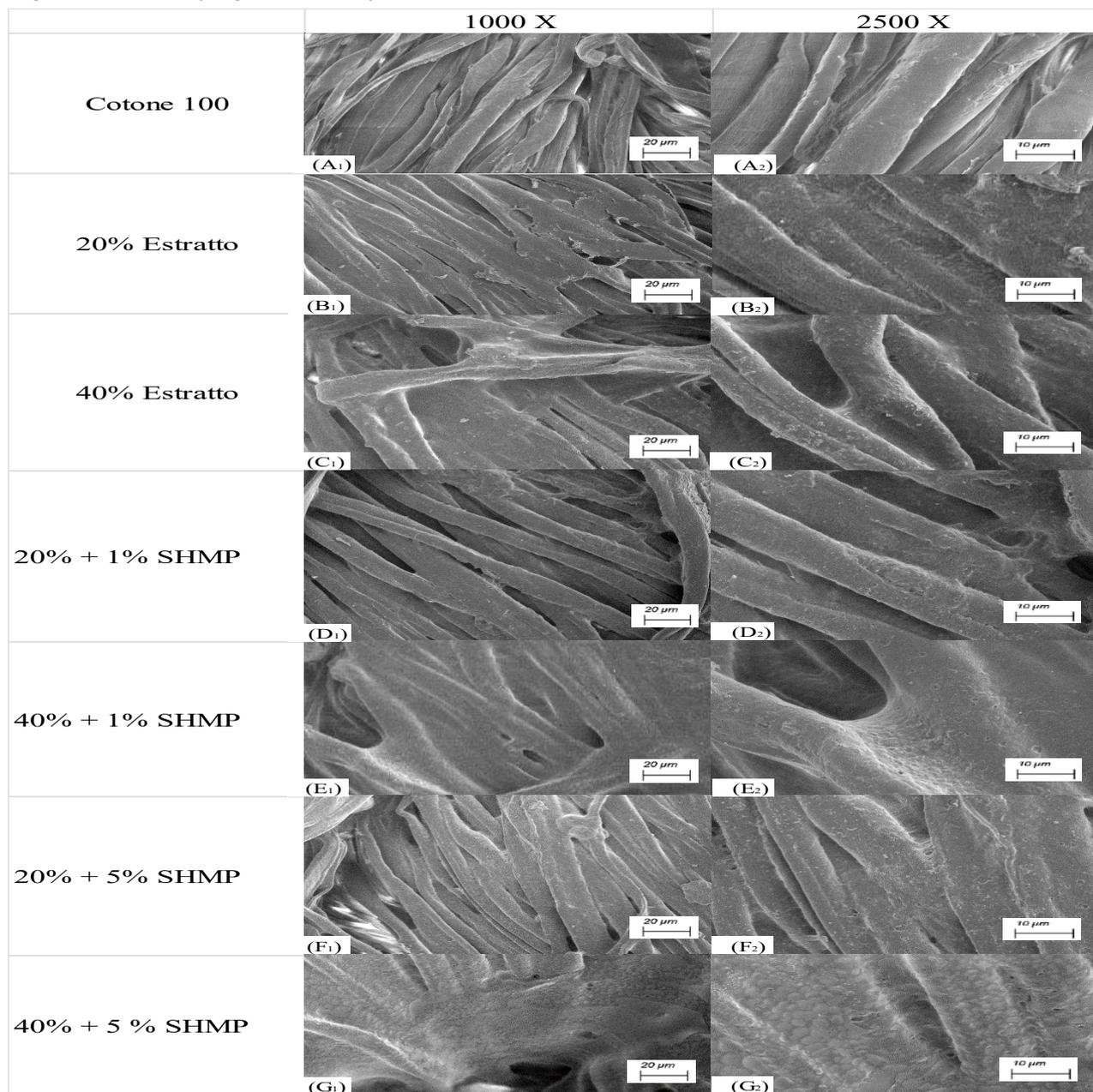
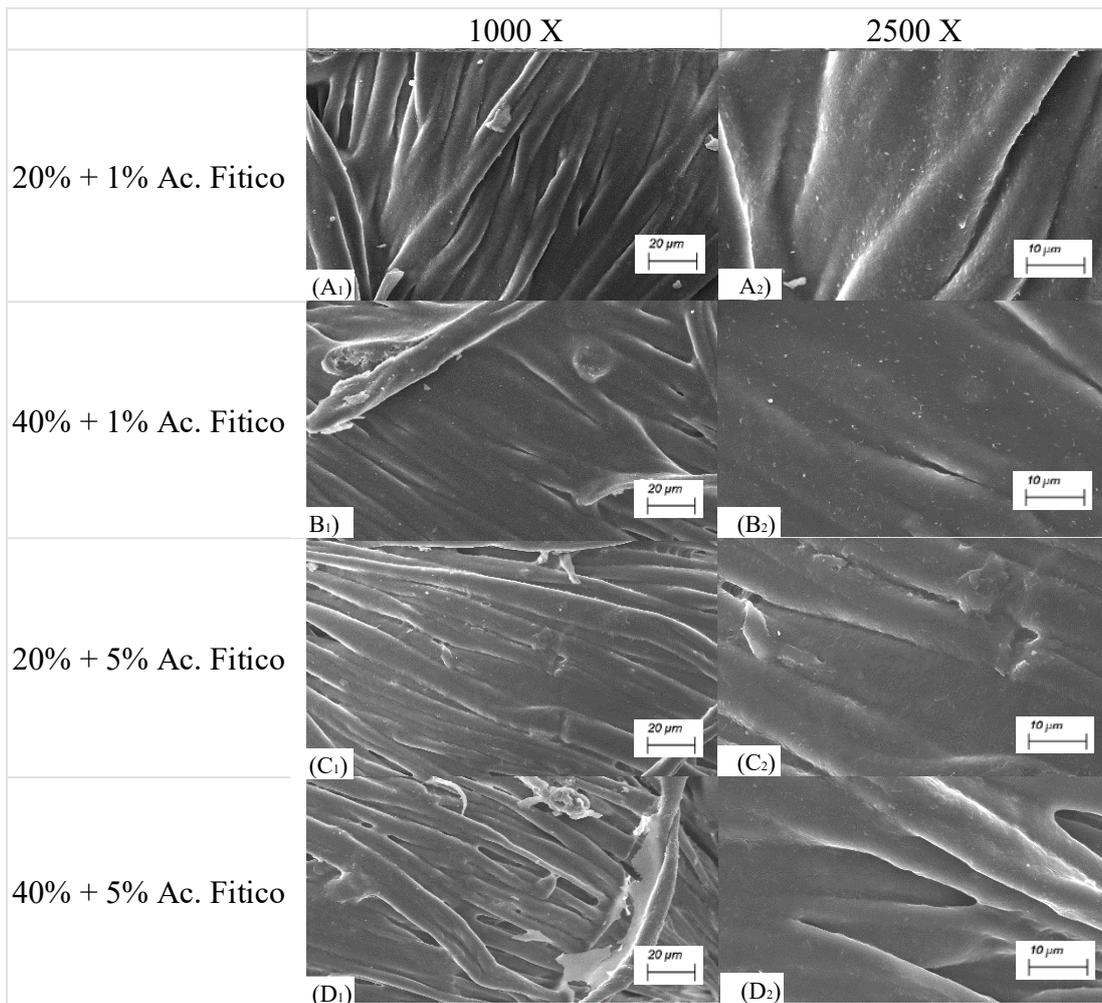


Figura 3.7 Analisi morfologica tessuti rivestiti, estratto additivato con acido Fitico.



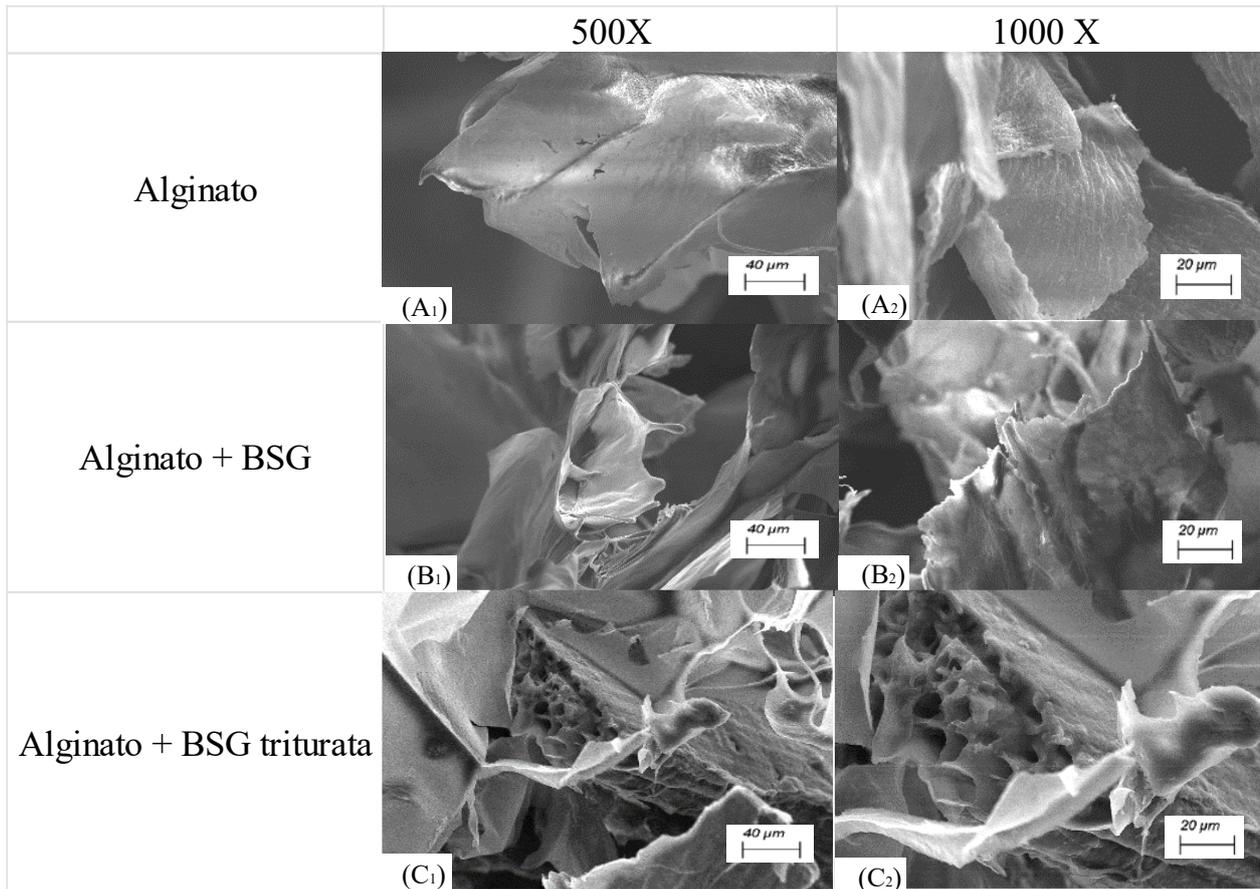
Dalle immagini acquisite relative al cotone di riferimento, figure A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, è possibile osservare come esso sia composto da fibre di dimensioni irregolari, con molti difetti superficiali tipici delle fibre naturali.

Nelle immagini relative al tessuto rivestito dall'estratto tal quale (figure B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) depositato sulla superficie riesce a coprire in maniera omogenea le fibre di cotone.

Per i campioni di tessuto rivestito invece con estratto additivato con Sali (figura 3.6 da D1 a G2 e figura 3.7 da A1 a D2), è possibile osservare visibili miglioramenti relativi allo spessore dell'estratto depositato: in particolare si può notare come a concentrazioni più elevate il rivestimento unisca le fibre.

- Schiume

Figura 3.8 Analisi morfologica schiume preparate, differenti formulazioni.



Dall'osservazione delle immagini acquisite dei differenti campioni di schiuma preparati è possibile notare una morfologia irregolare, tipica del processo di liofilizzazione con crescita di cristalli non controllata. Nei campioni compositi (figura 3.8 B1,B2,B3,B4) la BSG è inglobata bene nella matrice di Alginato.

### 3.7.2 ATR

Di seguito sono riportati gli spettri ottenuti dal confronto tra i differenti campioni preparati

- Confronto tra i riferimenti

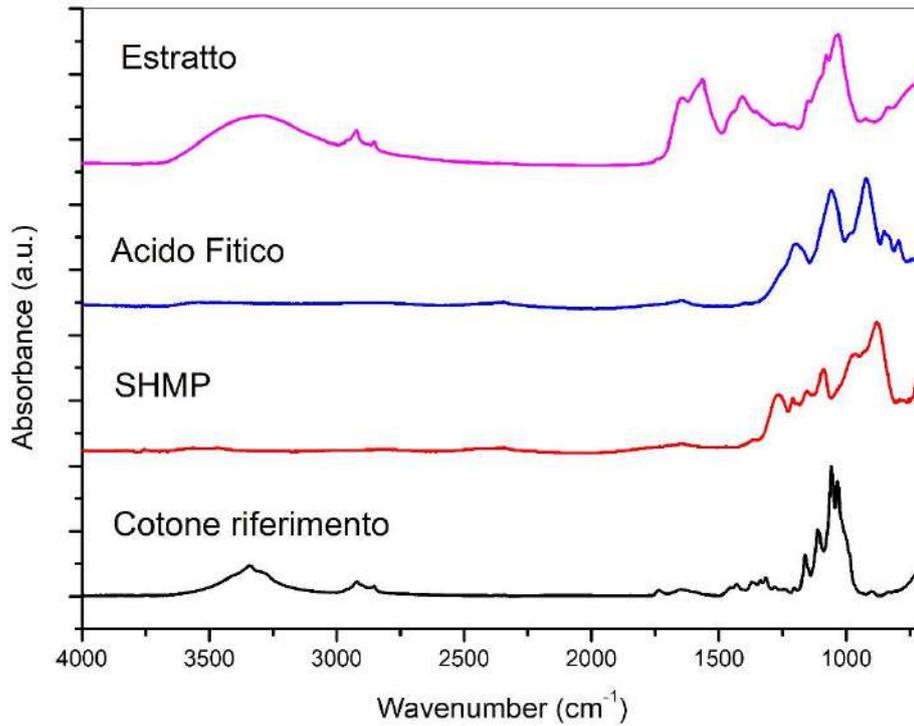


Figura 3.6 Analisi ATR condotta sui riferimenti

- Confronto riferimento-estratti

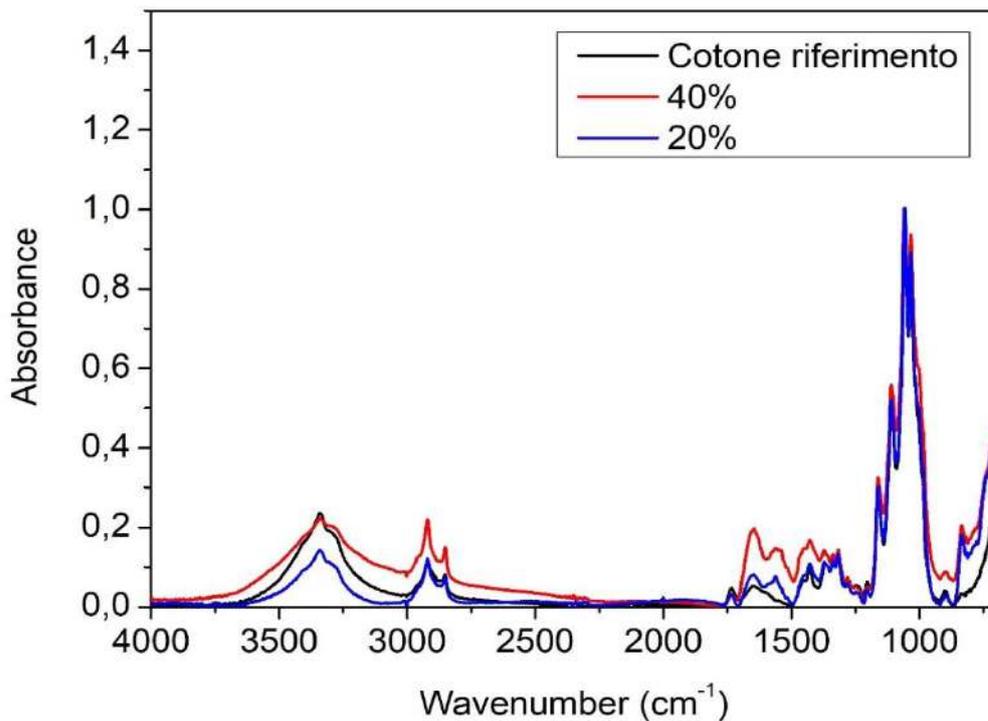


Figura 3.7 Analisi ATR condotta sui campioni di estratto tal quale

Dal confronto tra i riferimenti è possibile identificare alcuni picchi caratteristici, di seguito riportati in sintesi:

- $3300\text{ cm}^{-1}$ : banda caratteristica dei gruppi ossidrilici.
- $2923\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ : picchi caratteristici dovuti alle vibrazioni dei gruppi alifatici.
- $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$ : picchi attribuibili alla presenza di materiale proteico.
- $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ : picchi dovuti alla presenza di lignina.
- $1040\text{ cm}^{-1}$ : picco attribuibile alla cellulosa.

Gli spettri ottenuti sono stati interpretati alla luce della letteratura di riferimento (Åkerholm et Al., 2004).

Dal confronto tra le due formulazioni di estratto non additivato preparate e il cotone di riferimento è possibile notare un aumento dell'intensità registrata per i picchi relativi alla presenza di materiale proteico e di lignina.

- Confronto estratto tal quale-additivato 20% SHMP

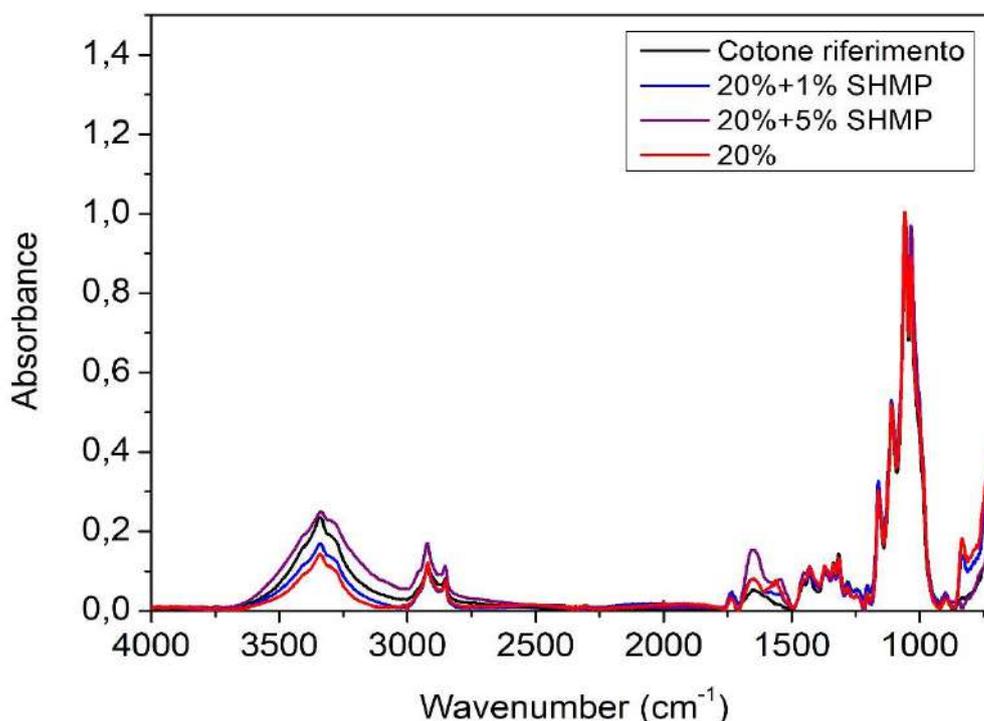


Figura 3.8 Analisi ATR condotta sui campioni additivati con SHMP (add on 20%)

- Confronto estratto tal quale-additivato 40% SHMP

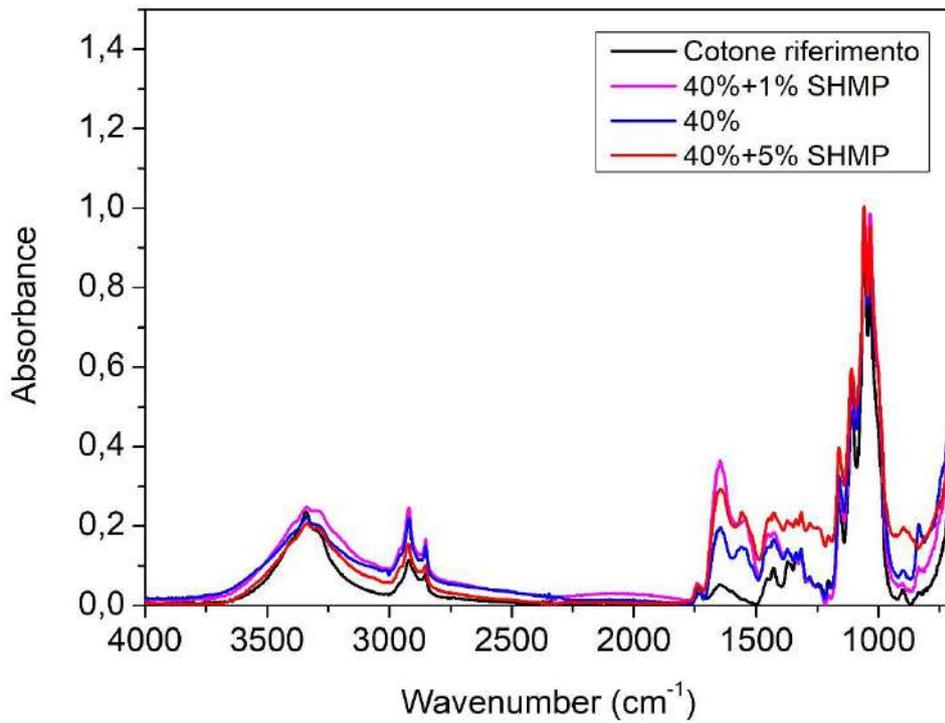


Figura 3.9 Analisi ATR condotta sui campioni additivati con SHMP (add on 40%)

- Confronto estratto tal quale-additivato 20% ac. fitico (sale)

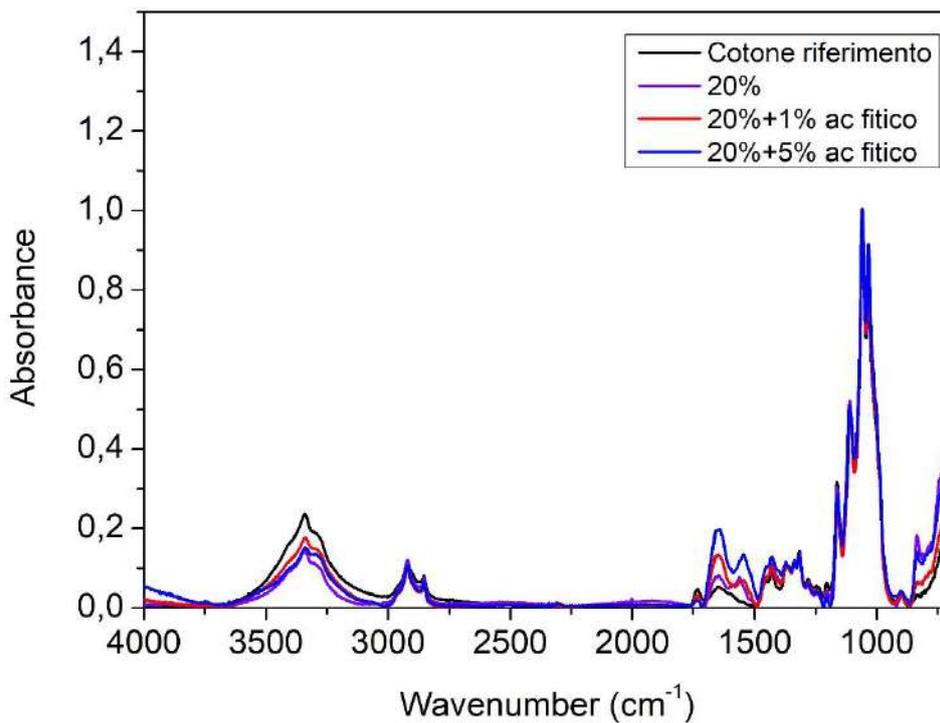


Figura 3.10 Analisi ATR condotta sui campioni additivati con acido fitico (add on 20%)

- Confronto estratto tal quale-additivato 40% ac. fitico (sale)

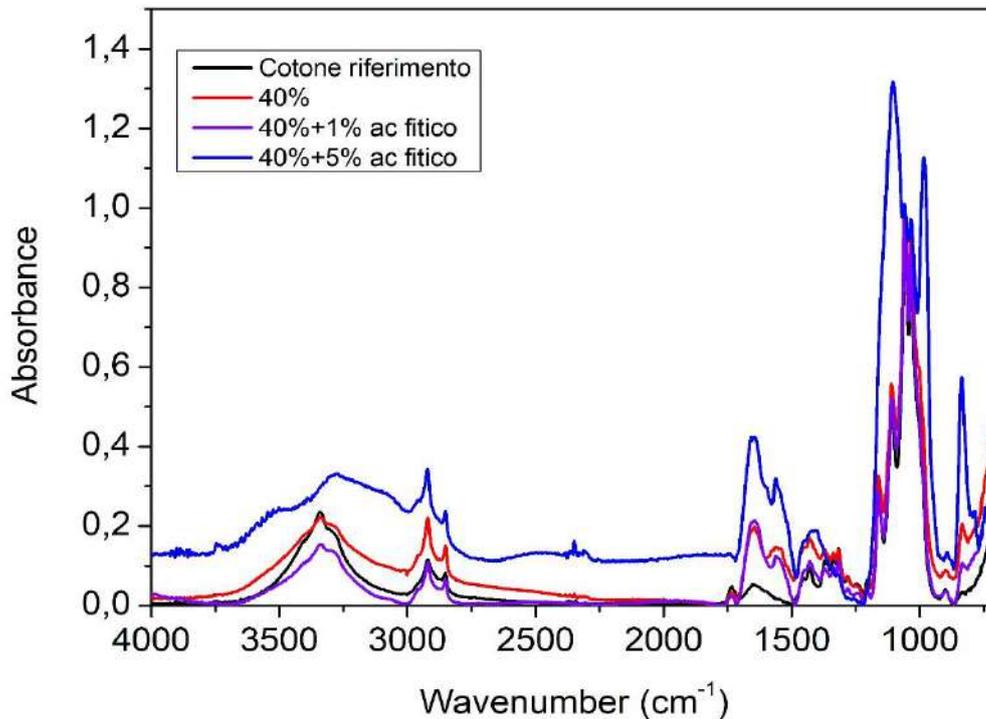


Figura 3.11 Analisi ATR condotta sui campioni additivati con acido fitico (add on 40%)

Dai confronti tra campioni di tessuto di riferimento e additivati è possibile riscontrare la presenza di tutti i picchi caratteristici descritti in precedenza negli spettri dei riferimenti, inoltre è possibile notare come all'aumentare del contenuto di estratto depositato sulla superficie dei tessuti e all'aumentare della concentrazione di additivo aggiunto alla formulazione dell'estratto corrisponda un conseguente aumento dell'intensità registrata per i picchi attribuibili alla presenza di materiale proteico, di lignina e di cellulosa. Di conseguenza è possibile dire che la deposizione dell'estratto sul campione di tessuto apporti effettivamente un contributo di materiale proteico e ligneo-cellulosico sulla superficie dello stesso, con un conseguente miglioramento del comportamento antifiamma del tessuto, dato dalla propensione alla formazione di *char* da parte del rivestimento.

- Confronto tra campioni di schiuma

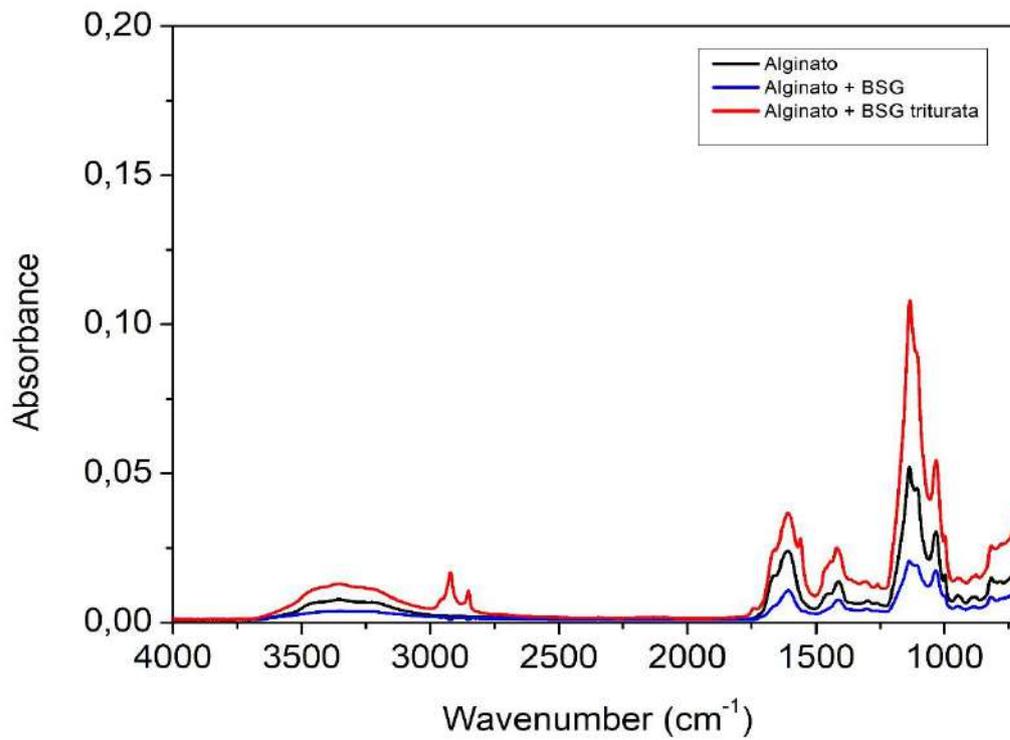


Figura 3.12 Analisi ATR condotta sui campioni di schiuma preparati

Per le schiume sono stati registrati valori di intensità molto minori, nel caso del campione additivato con la BSG triturata è possibile riscontrare un leggero incremento dell'intensità registrata per i picchi attribuibili alla presenza di materiale proteico, di lignina e di cellulosa.

### 3.7.3 TGA

I campioni preparati sono stati caratterizzati dal punto di vista termico attraverso una termogravimetria condotta sia in aria che azoto: nei successivi grafici sono stati riportati i confronti tra i differenti campioni così da poterne valutare il comportamento.

- Confronto riferimento-estratti

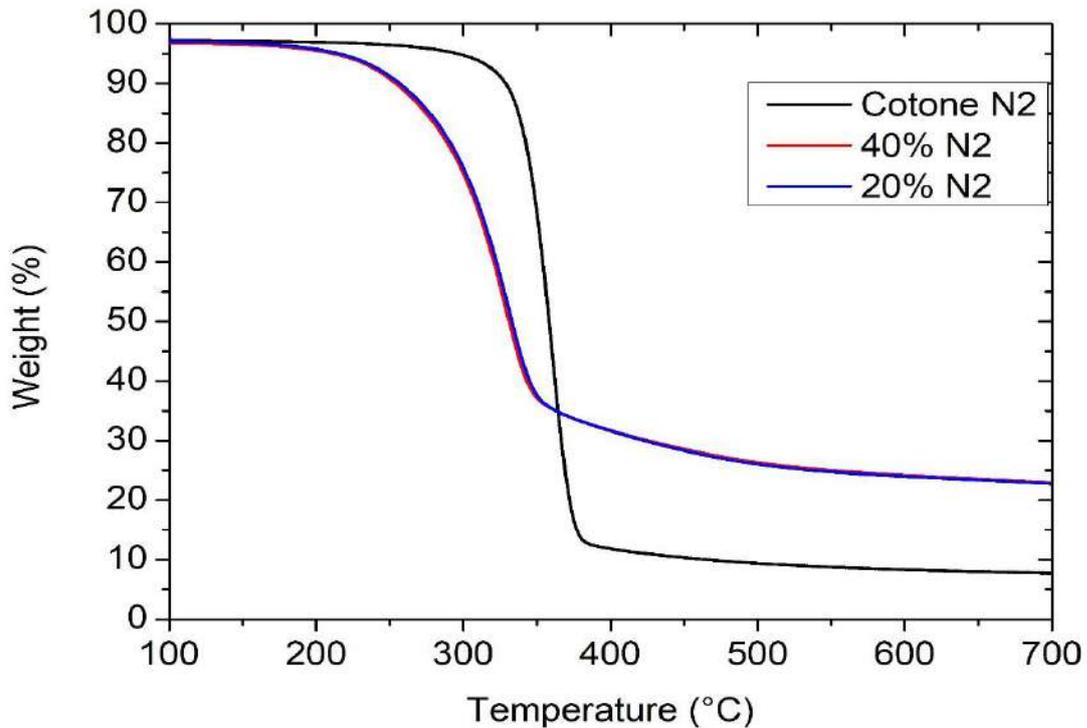


Figura 3.13 Analisi TGA condotta sui campioni di estratto tal quale, in atmosfera di azoto

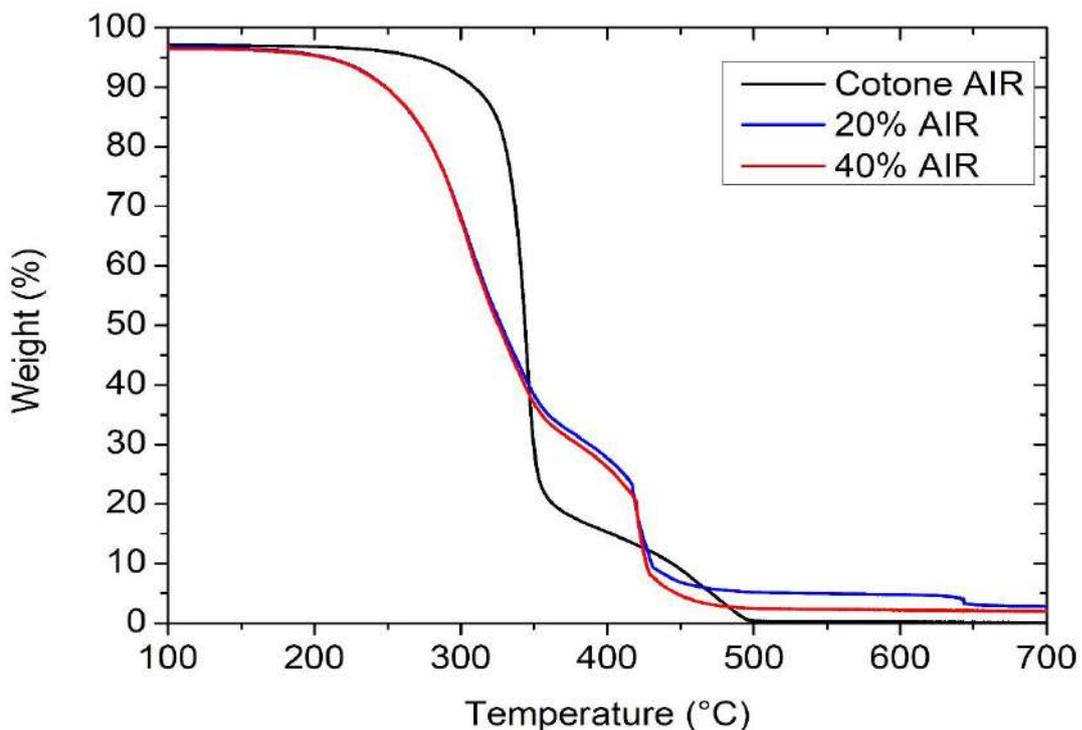


Figura 3.14 Analisi TGA condotta sui campioni di estratto tal quale, in aria

- Confronto estratto tal quale-additivato 20%

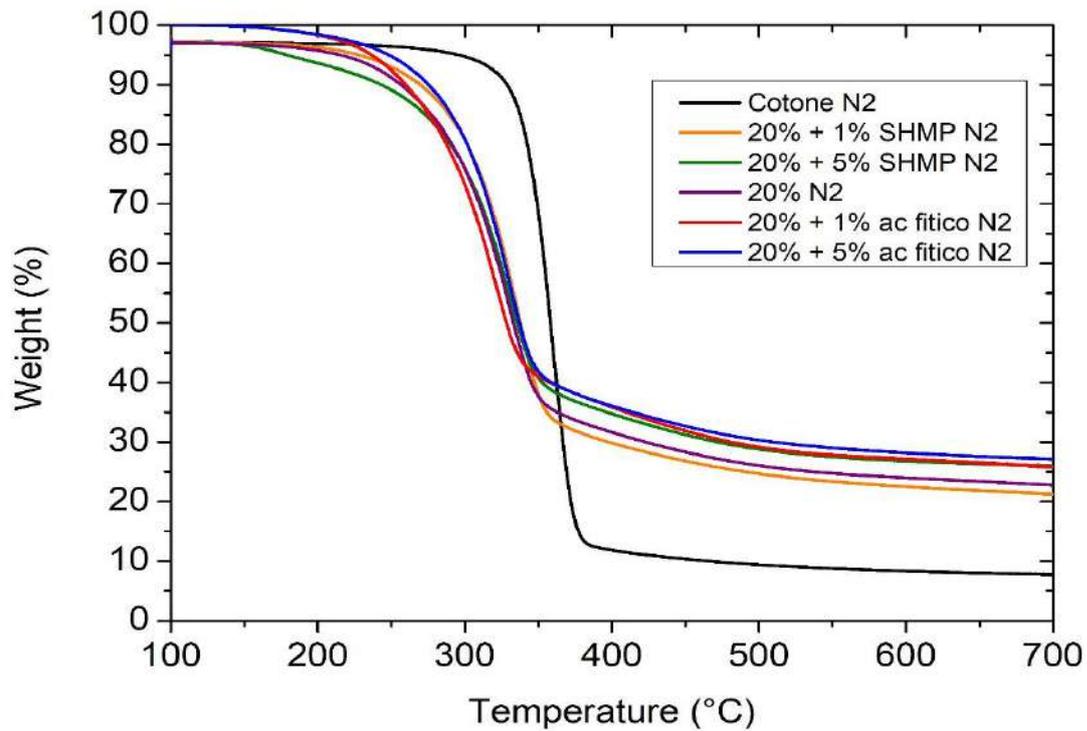


Figura 3.15 Analisi TGA condotta sui campioni additivati (20%), in atmosfera di azoto

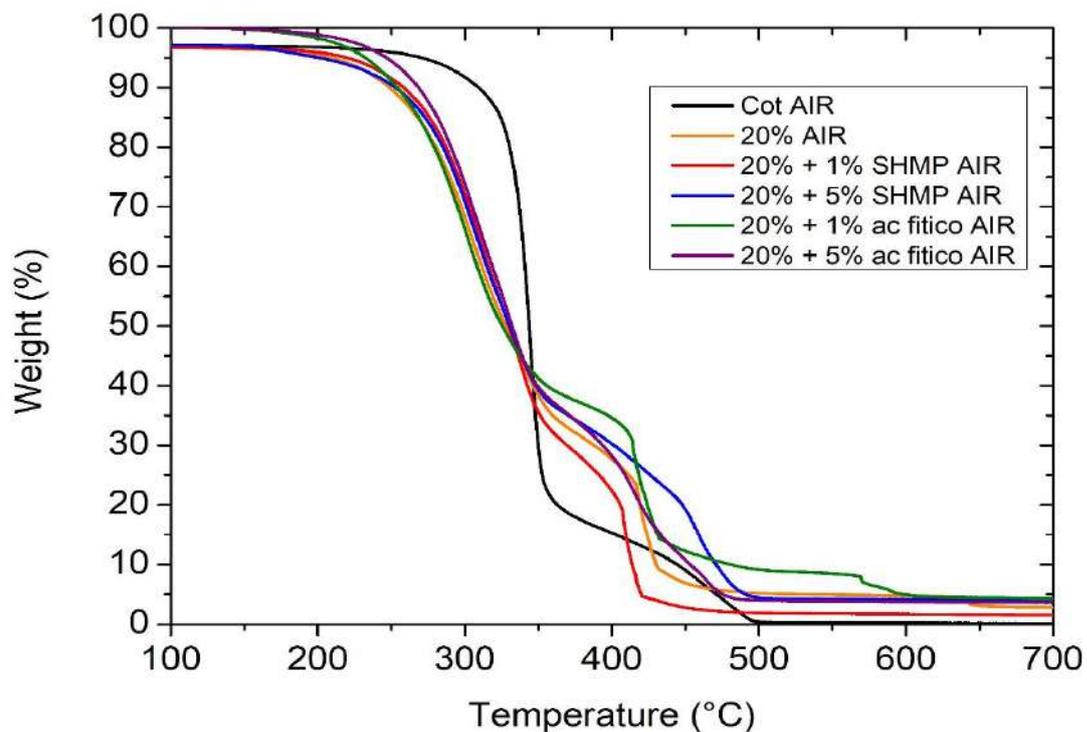


Figura 3.16 Analisi TGA condotta sui campioni additivati (20%), in aria

- Confronto estratto tal quale-additivato 40%

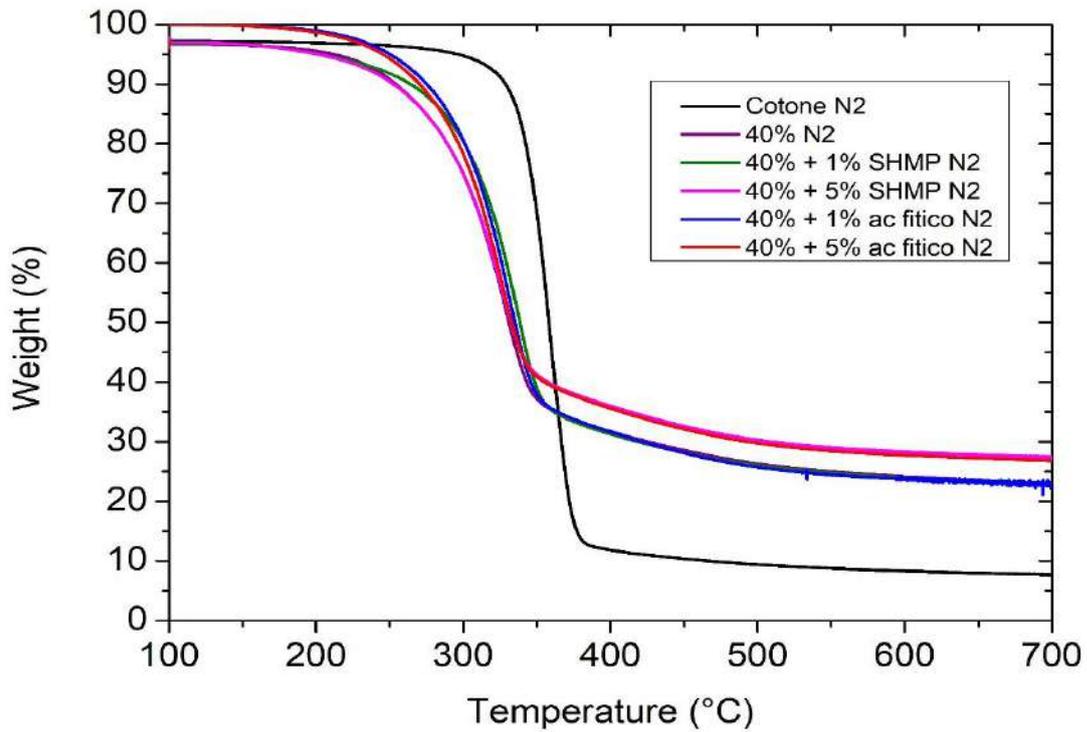


Figura 3.17 Analisi TGA condotta sui campioni additivati (40%), in atmosfera di azoto

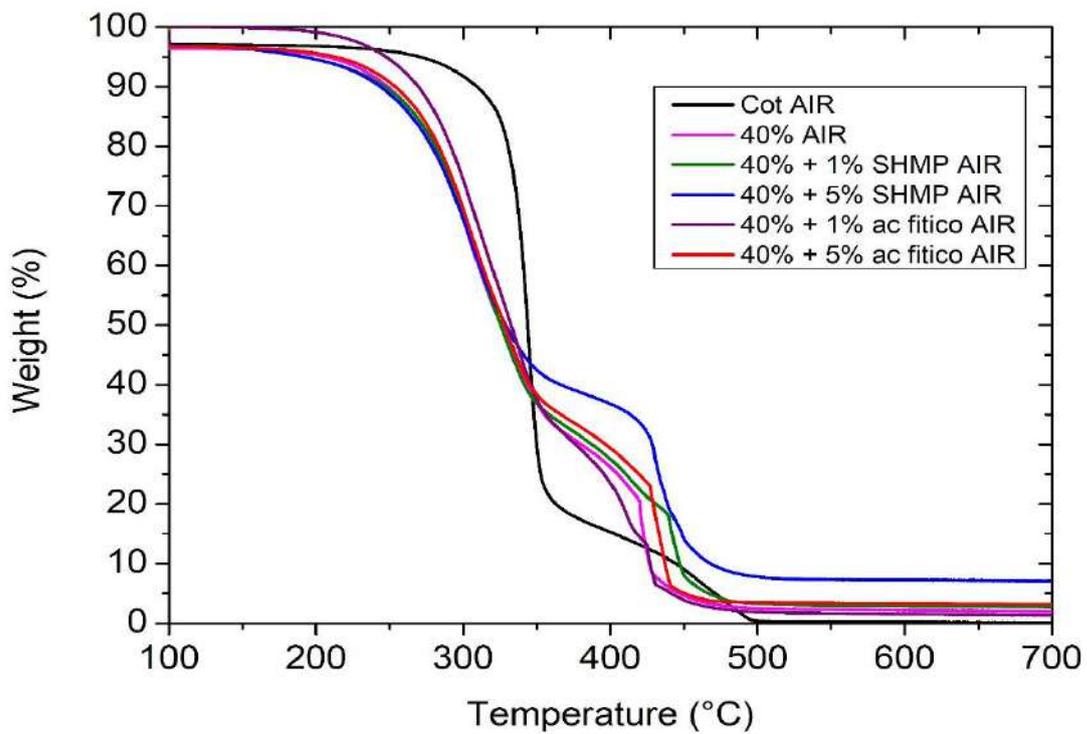


Figura 3.18 Analisi TGA condotta sui campioni additivati (40%), in aria

Dall'analisi del comportamento del cotone di riferimento in atmosfera di azoto (fig. 3.13) è possibile osservare una perdita di peso a singolo stadio, nel range di temperatura compreso tra i 300°C e i 400°C, dovuto a due fenomeni concorrenti riguardanti le unità glicosidiche, ovvero la loro depolimerizzazione e la loro degradazione per la formazione di *char* (Carosio et Al., 2015). Al termine del test si è ottenuto un residuo di circa il 7%.

Dall'analisi dei campioni rivestiti con l'estratto tal quale in atmosfera di azoto, è possibile osservare come le due curve ottenute siano sovrapponibili (fig. 1.1). Per entrambi i campioni il processo di degradazione (sempre a singolo stadio) inizia a temperature inferiori, questo comportamento ha connotazione positiva, ne consegue infatti che la presenza di materiale ligneo-cellulosico nell'estratto porti ad una maggiore formazione di *char* stabile termicamente che ostacola il propagarsi del processo di combustione: infatti i residui ammontano a circa il 23% del peso iniziale.

Inoltre, per i restanti campioni esaminati, additivati con SHMP e acido fitico, il comportamento si conferma (degradazione a singolo stadio), le curve sono sovrapponibili e, all'aumentare della concentrazione di additivo nella formulazione, consegue un aumento percentuale del residuo finale, intorno al 25-35%.

Nel caso dei test condotti in presenza di aria, per il campione di cotone di riferimento il processo di degradazione osservato è a due stadi: la prima perdita di peso osservata intorno ai 300°C è dovuta alla formazione di composti volatili e *char* alifatico, che successivamente viene ossidato (da CO e CO<sub>2</sub> e non lascia residui (Carosio et Al., 2015).

Anche per i restanti campioni (tal quali e additivati) è possibile osservare una degradazione a due stadi, con la formazione di *char* a temperature più elevate rispetto al campione di cotone di riferimento, che ostacola e ritarda la propagazione del calore e il consumo del campione, *char* che viene ossidato e lascia pochi residui, sebbene si possa riscontrare una differente stabilità del residuo carbonioso tra i campioni, alcuni dei quali (in particolare il campione di BSG additivato con il 5% di SHMP) presentano una migliore stabilità del residuo in funzione della temperatura.

- Confronto tra campioni di schiuma

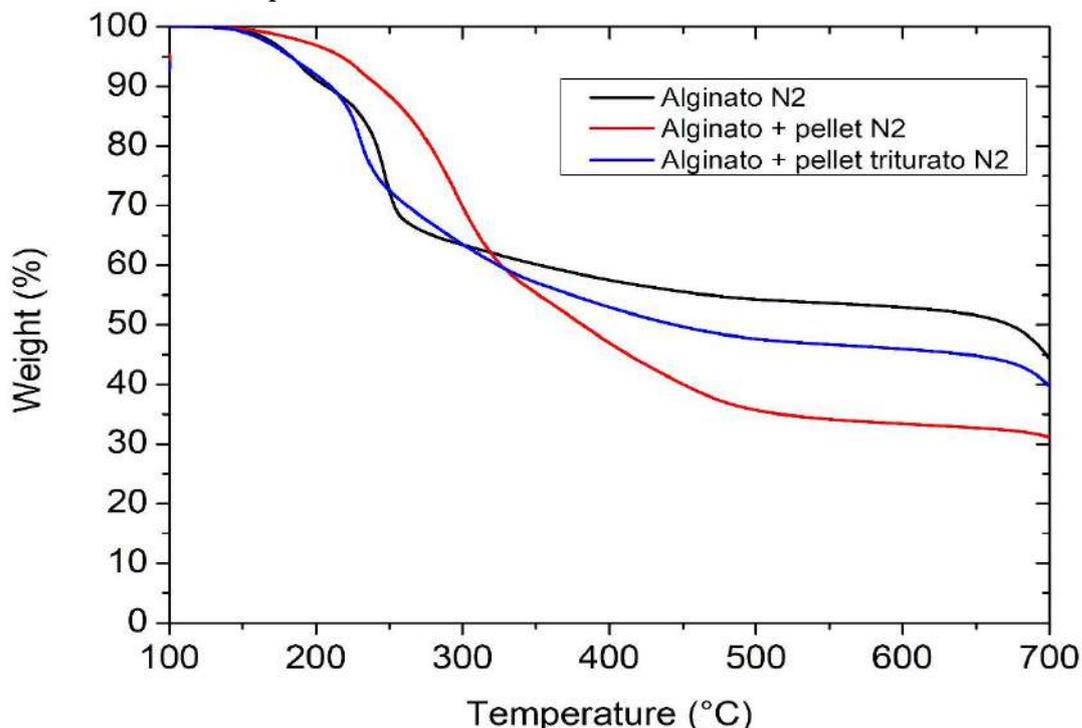


Figura 3.19 Analisi TGA condotta sui campioni di schiuma preparati, in atmosfera di azoto

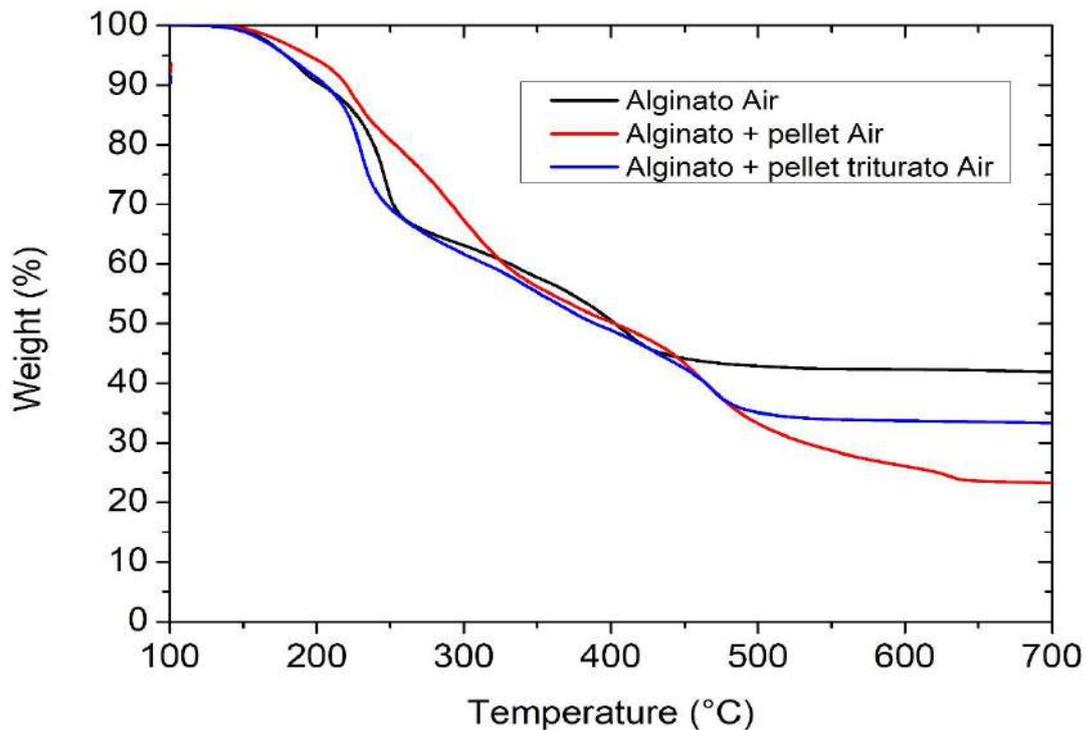


Figura 3.20 Analisi TGA condotta sui campioni di schiuma preparati, in aria

Dal confronto tra le diverse tipologie di schiume preparate si evince, sia per la termogravimetria condotta in presenza di aria che in quella condotta con azoto, che l'inserimento del pellet non porti significativi miglioramenti prestazionali alle schiume ottenute, ma il risultato ottenuto è funzionale allo scopo applicativo prefissato, ovvero l'utilizzo del pellet come riempitivo.

### 3.7.4 Test di Conducibilità termica

In tabella sono riportati i risultati del test di conducibilità termica condotto sui campioni di schiuma preparati.

Schiuma	Conducibilità
Alginato	0,08 ± 0,01
Alginato + pellet triturato	0,05 ± 0,01

Dai dati ottenuti è possibile osservare come l'aggiunta di pellet nella formulazione non migliori la capacità di isolamento termico della schiuma di Alginato, miglioramento dovuto alla porosità del pellet che riduce di conseguenza la propagazione termica.

### 3.8 Test di infiammabilità

Per ogni set di campioni esaminato sono stati riportati i tempi medi di spegnimento, i valori di add on ottenuti, inoltre è segnalato anche se i provini si sono spenti prima del consumo completo e la massa percentuale del residuo rimanente.

SET 1	Add on (%)	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Cotone riferimento</b>		35 ± 1	No	18 ± 1
<b>20% estratto</b>	11	145 ± 64	No	22 ± 3
<b>40% estratto</b>	18,8	199 ± 23	Si 2 provini su 3	33 ± 14

SET 2	Add on (%)	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Cotone riferimento</b>		35 ± 1	No	18 ± 1
<b>20 % estratto + 1% SHMP</b>	9,3	176 ± 41	No	24 ± 3
<b>40 % estratto + 1% SHMP</b>	32,2	158 ± 95	Si 2 provini su 3	42 ± 10
<b>20% estratto + 5%SHMP</b>	20	85 ± 27	Si 3 provini su 3	57 ± 23
<b>40% estratto + 5%SHMP</b>	33,1	125 ± 97	Si 3 provini su 3	75 ± 25

SET 3	Add on (%)	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Cotone riferimento</b>		35 ± 1	No	18 ± 1
<b>20% SHMP 1% (riferimento)</b>	10,1	35 ± 3	No	31 ± 3
<b>40% SHMP 1%(riferimento)</b>	18,4	15 ± 6	Si 3 provini su 3	87 ± 6

SET 4	Add on (%)	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Cotone riferimento</b>		35 ± 1	No	18 ± 1
<b>20 % estratto + 1% acido fitico</b>	12,3	130 ± 58	Si 1 provino su 3	27 ± 12
<b>40 % estratto + 1% acido fitico</b>	24,2	243 ± 115	Si 1 provino su 3	46 ± 26
<b>20% estratto + 5% acido fitico</b>	10	102 ± 16	Si 3 provini su 3	55 ± 14
<b>40% estratto + 5% acido fitico</b>	26,6	151 ± 68	Si 3 provini su 3	69 ± 2

SET 5	Add on (%)	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Cotone riferimento</b>		35 ± 1	No	18 ± 1
<b>20% acido fitico (sale)</b>	9,5	37 ± 3	No	44 ± 15
<b>40% acido fitico (sale)</b>	10,5	27 ± 9	Si 3 provini su 3	64 ± 4

SET 7	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Alginato tal quale</b>	35 ± 9	Si	48 ± 1
<b>Alginato + pellet addensato</b>	17 ± 9	Si	96 ± 1
<b>Alginato + pellet tal quale</b>	20 ± 9	Si	94 ± 1
<b>Alginato + pellet filtrato</b>	17 ± 9	Si	96 ± 1

SET 8	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Alginato riferimento</b>	94 ± 48	Si 3 provini su 3	83 ± 2
<b>Alginato + pellet</b>	18 ± 8	Si 3 provini su 3	99 ± 1
<b>Alginato + pellet triturato</b>	17 ± 7	Si 3 provini su 3	98 ± 1

Dai risultati ottenuti dal campione di cotone tal quale è possibile osservare come i provini analizzati vengano consumati completamente in tempi brevi (mediamente 35 secondi circa).

Nei campioni rivestiti con l'estratto tal quale, si verifica invece un incremento del tempo di combustione del tessuto, con un aumento delle prestazioni proporzionale all'aumento del valore di add on raggiunto: nel caso del campione additivato con il 40% dell'estratto, i provini impiegano un tempo mediamente 5 volte maggiore rispetto ai tempi registrati per i provini di cotone di riferimento e, in due provini su tre, si verifica lo spegnimento prima del consumo totale del provino.

Nel caso dei campioni additivati con SHMP e acido fitico il comportamento migliorativo dell'estratto si conferma, per i campioni contraddistinti da concentrazioni maggiori di additivo utilizzato è stato osservato lo spegnimento del provino prima del suo totale consumo.

Nel caso delle schiume invece, i bassi tempi registrati sono dovuti al veloce spegnimento degli stessi, anche in questo caso con un notevole miglioramento rispetto al campione di alginato, buona prestazione confermata anche dalla poca frazione solida percentuale persa durante il test.

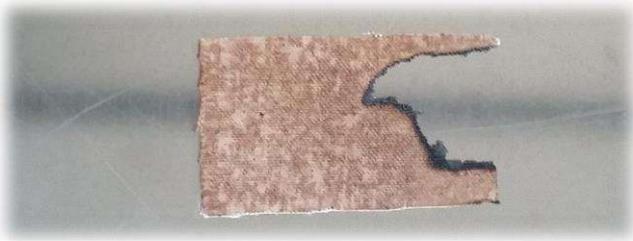


Figura 3.21 Immagine residuo provino estratto (40%)



Figura 3.22 Immagine residui differenti tipologie di schiume preparate

### 3.9 Test di durabilità del rivestimento

Allo scopo di valutare un possibile effetto legante dell'estratto di BSG con i sali additivati in esso, si è proceduto ad effettuare un test di durabilità: dei campioni di tessuto rivestito dall'estratto tal quale e additivato sono stati immersi in acqua distillata per 30 minuti e successivamente posti in stufa ad asciugare, alla temperatura di 70°C; infine i campioni così preparati sono stati sottoposti al test di infiammabilità.

Per ogni set di campioni esaminato sono stati riportati i tempi medi di spegnimento, i valori di add-on ottenuti, inoltre è segnalato anche se i provini si sono spenti prima del consumo completo e la massa percentuale del residuo rimanente.

	Tempo di spegnimento (s)	Spegnimento prima del consumo completo	Massa residuo (%)
<b>Cotone riferimento</b>	41 ± 7	No	1,08
<b>20% + 1% fitico</b>	50 ± 7	No	0,94
<b>20 % + 5 % fitico</b>	52 ± 7	No	1,21
<b>20% fitico</b>	44 ± 7	No	1,01
<b>40% + 1% fitico</b>	60 ± 7	No	1,08
<b>40% + 5% fitico</b>	52 ± 7	No	1,20
<b>40% fitico</b>	56 ± 7	No	1,21

Confrontando i tempi ottenuti durante il test con quelli registrati nei test di infiammabilità precedenti si può notare come i tempi di spegnimento si siano ridotti, ne consegue che il rivestimento non è dotato di proprietà leganti, in quanto risulta essere solubile.



## 4 Conclusioni e prospettive future

Il lavoro di tesi presentato ha avuto l'obiettivo di individuare un nuovo processo di valorizzazione delle trebbie esauste derivanti dalla produzione della birra.

Le trebbie sono state caratterizzate e sottoposte a due differenti processi estrattivi per ottenere materiale ligneo-cellulosico, inoltre sono state effettuate alcune variazioni dei parametri di processo al fine di ottimizzare le osservazioni effettuate.

In sintesi, sono riportati i risultati ottenuti.

### *Processo di estrazione*

- Il processo di estrazione condotto alla temperatura di 60°C (Mishra et Al.,2017), preceduto dal pretrattamento con Microonde a 400W per 60s, presenta la maggiore quantità di materiale ligneo-cellulosico estratto, per questo motivo è stato selezionato come processo di estrazione ottimale ed utilizzato successivamente nella seconda fase sperimentale.
- La variazione di alcuni parametri di processo, quali la velocità di centrifugazione di estrazione, il tempo e la potenza del pretrattamento con Microonde, non apporta significativi miglioramenti alla resa ottenuta.

Il processo estrattivo ottimizzato in questa prima fase sperimentale consiste in:

- Essiccazione delle trebbie a 60°C, 18 h
- Preparazione campioni di BSG + NaOH 0,1 M, in rapporto 1:5
- Pretrattamento con Microonde a 400W, 60 s
- Agitazione dei campioni in bagno termostatico a 60°C, 30 rpm, 60 min
- Centrifugazione a 2000 rpm, 4°C, 10 min
- Lettura spettrofotometrica dei surnatanti a 281 nm

Successivamente è stato impiegato l'estratto ritenuto ottimale come rivestimento su un tessuto di cotone di riferimento e, dopo essere stato opportunamente caratterizzato, si è testata la sua efficacia come ritardante di fiamma; dopodiché sono state caratterizzate e testate alcune formulazioni differenti dell'estratto additivate con dei sali, Sodioesametfosfato (SHMP) e acido Fitico (sale). Inoltre, è stato condotto un test di durabilità sui campioni preparati, per valutare un possibile effetto legante dell'estratto.

Infine, in una logica di valorizzazione e riutilizzo dello scarto, si è utilizzato il pellet esausto dei processi estrattivi come riempitivo e additivo ritardante di fiamma all'interno di schiume di Alginato. In sintesi, sono riportati i risultati ottenuti.

### *Applicazione estratto come rivestimento su tessuti*

- I campioni di tessuto rivestiti con l'estratto tal quale mostrano tempi di spegnimento anche cinque volte superiori rispetto al tessuto di riferimento, con un aumento delle prestazioni proporzionale alla quantità di estratto depositata. Nel caso del campione di estratto depositato sul tessuto con il 40% di add on teorico, in due provini su tre, è stato osservato lo spegnimento prima del totale consumo del provino.
- I campioni di tessuti rivestiti con estratto additivato mostrano tempi di spegnimento notevolmente superiori rispetto al tessuto di riferimento, in alcuni casi i campioni non si sono consumati completamente, dimostrando un ulteriore miglioramento qualitativo antifiamma.
- Il rivestimento non è dotato di caratteristiche di legante, essendo solubile in acqua.

### *Applicazione pellet come riempitivo per schiume*

- Le schiume additivate con BSG mostrano un netto miglioramento nel comportamento antifiamma rispetto alla schiuma Alginato di riferimento, tutti i campioni testati hanno estinto la combustione dopo pochi secondi.
- Le schiume additivate con BSG mantengono la natura isolante propria delle schiume di Alginato.

In conclusione, il processo di estrazione messo a punto e le applicazioni effettuate hanno fornito risultati interessanti, apportando un significativo miglioramento alla resistenza alla fiamma dei tessuti e delle schiume prese in esame.

In ottica di una possibile applicazione della metodologia su scala più ampia bisogna considerare però alcune criticità dovute al dispendio energetico durante il pretrattamento e il trattamento in temperatura delle BSG, potrebbero essere svolte ulteriori analisi variando la metodologia di estrazione e correlandola all'incremento del tempo di spegnimento ottenuto dai campioni durante i test di infiammabilità, così da poter avere un effettivo confronto dell'apporto del processo di estrazione in temperatura.

Inoltre, date le buone prestazioni riscontrate dalle schiume additivate con BSG e la loro natura di isolanti, una ulteriore possibile prospettiva futura potrebbe riguardare la creazione di pannelli isolanti termici/acustici, contenenti le BSG come riempitivo, così da poter riutilizzare su vasta scala il pellet di scarto derivante dall'estrazione e ottenere la circolarità del processo produttivo.

## 5 Bibliografia

- Abdulsahib, Hassan & Taobi, Abdulamir & Hashem, Salah. (2016). A novel Coagulant based on Chitosan and Lignin for the Removal of Bentonite from Raw water. 1-10.
- Ademosun, A. A., 1973. Evaluation of brewers' dried grains in the diets of growing chickens. *Br. Poult. Sci.*, 14 (5): 463-46
- Alongi, Jenny, Federico Carosio, and Giulio Malucelli. "Current Emerging Techniques to Impart Flame Retardancy to Fabrics: An overview." *Polymer Degradation and Stability* 106 (2014): 138-49. Web.
- Andrew J. Jay, Mary L. Parker, Richard Faulks, Fiona Husband, Peter Wilde, Andrew C. Smith, Craig B. Faulds, Keith W. Waldron, "A systematic microdissection of brewers' spent grain" *Journal of Cereal Science*, 47, 357–364, 2008
- Assobirra, annual report (2020)
- Berglund, Linn. From Bio-based Residues to Nanofibers Using Mechanical Fibrillation for Functional Biomaterials (2019). Web
- Biogas: Martin, Michael & Parsapour, A. (2012). Upcycling wastes with biogas production: An exergy and economic analysis.
- Bonifácio-Lopes, T., José A. Teixeira, and Manuela Pintado. "Current Extraction Techniques towards Bioactive Compounds from Brewer's Spent Grain - A Review." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60.16 (2020): 2730-741. Web.
- Carosio, F., G. Fontaine, J. Alongi, and S. Bourbigot. "Starch-Based Layer by Layer Assembly: Efficient and Sustainable Approach to Cotton Fire Protection." *ACS Applied Materials & Interfaces* 7.22 (2015): 12158-2167. Web.
- Danilo Martins dos Santos, Andrea de Lacerda Bukzem, Diego Palmiro Ramirez Ascheri, Roberta Signini, Gilberto Lucio Benedito de Aquino, Microwave-assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spent grain, *Carbohydrate Polymers*, Volume 131, (2015), Pages 125-133, ISSN 0144-8617, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.05.051
- Du L., Arauzo P.J., Meza Zavala M.F.M., Cao Z., Olszewski M.P. and Kruse A., 2020, Towards the Properties of Different Biomass-Derived Proteins via Various Extraction Methods. *Molecules* 25(3), 488. [DOI: 10.3390/molecules 25030488].
- Geron, L. J. V.; Zeoula, L. M.; Erkel, J. A.; Prado, I. N. do; Bublitz, E.; Prado, O. P. P. do, 2010. Nutrient intake and digestibility and milk yield of cows fed with fermented brewer's grain.

- Giaccone, Luca, Signoroni, Eugenio "Il piacere della birra" Manuale Slow Food, Slow Food editore (2017). 42-52. Libro
- Hertrampf, J. W.; Piedad-Pascual, F., 2000. Handbook on ingredients for aquaculture feeds. Kluwer Academic Publishers, 80-85. Web
- Ikram, Sana, LianYan Huang, Huijuan Zhang, Jing Wang, and Meng Yin. "Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain." *Journal of Food Science* 82.10 (2017): 2232-242. Web.
- Kardung, Maximilian, Kutay Cingiz, Ortwin Costenoble, Roel Delahaye, Wim Heijman, Marko Lovrić, Leeuwen, Van, Myrna, Robert M'barek, Meijl, Van, Hans, Stephan Piotrowski, Tévécia Ronzon, Johannes Sauer, David Verhoog, Pieter Johannes Verkerk, Maria
- Kavalopoulos, Michael, Vasileia Stoumpou, Andreas Christofi, Sofia Mai, Elli Maria Barampouti, Konstantinos Moustakas, Dimitris Malamis, and Maria Loizidou. "Sustainable Valorisation Pathways Mitigating Environmental Pollution from Brewers' Spent Grains." *Environmental Pollution* (1987) 270 (2021): 116069. Web.
- Koehler, Gabriele. (2017). *The 2030 Agenda*. UN Association UK.
- Lao, Emanuel Joel. "SCRUTINIZING THE OPPORTUNITIES, CHALLENGES AND SUSTAINABILITY OF BREWERS' SPENT GRAIN AS A FEED SOURCE FOR DAIRY CATTLE." *Big Data in Agriculture 3.2* (2021): 56-64. Web.
- Li, M., Lopato, S., Kovalchuk, N., Langridge, P. (2013). *Functional Genomics of Seed Development in Cereals*. In: Gupta, P., Varshney, R. (eds) *Cereal Genomics II*. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-6401-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6401-9_9)
- Malucelli, G. Sol-Gel and Layer-by-Layer Coatings for Flame-Retardant Cotton Fabrics: Recent Advances. *Coatings* 2020, 10, 333. <https://doi.org/10.3390/coatings10040333>
- Margaretha Åkerholm, Barbara Hinterstoisser, Lennart Salmén, Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, Volume 339, Issue 3,2004, Pages 569-578, ISSN 0008-6215, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.11.012>
- Mishra, Pawan & Wimmer, Rupert & Gregor, Tomas. (2017). Utilising Brewer's Spent Grain as a Source of Cellulose Nanofibres Following Separation of Protein-based Biomass. *Bioresources*. 12. 107-116. Doi: 10.15376/biores.12.1.107-116.
- Mussatto, S. I., M. Fernandes, A. M. F. Milagres, and I. C. Roberto. (2008). Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain.

Enzyme and Microbial Technology 43 (2):124–9. doi: 10.1016/j.enzmictec.2007.11.006.

Mussatto, Solange I. "Brewer's Spent Grain: A Valuable Feedstock for Industrial Applications." *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94.7 (2014): 1264-275. Web.

Naibaho J, Korzeniowska M. Brewers' spent grain in food systems: Processing and final products quality as a function of fiber modification treatment. *J Food Sci.* 2021 May;86(5):1532-1551. doi: 10.1111/1750-3841.15714. Epub 2021 Apr 25. PMID: 33895998.

Pelevina, G., 2007. Brewer's grains in feed rations for pigs. *Svinovodstvo (Moskva)*, 4: 18-20

Puligundla, Pradeep, and Chulkyoon Mok. "Recent Advances in Biotechnological Valorization of Brewers' Spent Grain." *Food Science and Biotechnology* 30.3 (2021): 341-53. Web.

Qiu, X.; Li, Z.; Li, X.; Zhang, Z. Flame Retardant Coatings Prepared using Layer by Layer Assembly: A Review. *Chem. Eng. J.* 2018, 334, 108–122.

Ravindran, Rajeev & Jaiswal, Swarna & Abu-Ghannam, Nissreen & Jaiswal, Amit. [2017]. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of Brewers' spent grain. *Bioresource Technology*. 248. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.039

Stahel, Walter R. "The Circular Economy." *Nature (London)* 531.7595 (2016): 435-38. Web.

Vrachioli, Justus H.H Wesseler, and Benz Xinqi Zhu. "Development of the Circular Bioeconomy: Drivers and Indicators." *Sustainability (Basel, Switzerland)* 13.1 (2021): 1-24. Web

Xiaohui Liu, Qiuyan Zhang, Bo Peng, Yuanlin Ren, Bowen Cheng, Chen Ding, Xiaowei Su, Ju He, Shenggen Lin, Flame retardant cellulosic fabrics via layer-by-layer self-assembly double coating with egg white protein and phytic acid, *Journal of Cleaner Production*, Volume243,2020,118641,ISSN0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118641>.

Zhang, Xiaotao, Chunrong Zhou, and Haifeng Pan. "An Eco-friendly and Effective Method to Fabricate Flame Retardant Cotton Fabrics." *E3S Web of Conferences* 293 (2021): 1022. Web.