

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE AMBIENTALI

Corso di laurea magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente

Sviluppo di nuovi combustibili mediante
pirolisi catalitica di biomassa

Tesi di laurea in Analisi Chimica della Qualità Ambientale

Relatore
Prof. Daniele Fabbri

Presentata da
Chiara Lorenzetti

Correlatore
Dott. Roberto Conti

II sessione

Anno Accademico 2013/2014

Indice

Riassunto	7
1. Introduzione	9
1.1 Biocombustibili	9
1.2 Pirolisi (cracking termico)	13
1.3 Pirolisi catalitica	15
<i>1.3.1 Catalizzatore</i>	<i>15</i>
<i>1.3.2 Coke</i>	<i>18</i>
1.4 Biomasse	19
<i>1.4.1 Microalghe</i>	<i>19</i>
<i>1.4.2 Residui della pesca</i>	<i>22</i>
<i>1.4.3 Macroalghe</i>	<i>23</i>
<i>1.4.4 Segatura di pino</i>	<i>25</i>
2. Scopo della tesi	27
3. Materiali e metodi	28
3.1 Solventi e reagenti	28
<i>3.1.1 Solventi</i>	<i>28</i>
<i>3.1.2 Soluzioni di standard interno</i>	<i>28</i>
<i>3.1.3 Reagenti</i>	<i>28</i>
<i>3.1.4 Determinazione degli acidi grassi totali</i>	<i>29</i>
3.2 Biomasse	30
<i>3.2.1 Essiccamento del campione</i>	<i>30</i>
<i>3.2.2 Microalghe</i>	<i>30</i>
<i>3.2.3 Residui della pesca</i>	<i>31</i>
<i>3.2.4 Macroalghe</i>	<i>31</i>
<i>3.2.5 Segatura di pino</i>	<i>32</i>
3.3 Catalizzatore	33
3.4 Pirolisi (cracking termico)	34
3.5 Pirolisi catalitica	37
3.6 Strumenti e metodi per l'analisi	40
<i>3.6.1 Analisi del contenuto di ceneri</i>	<i>40</i>
<i>3.6.2 Analisi elementari</i>	<i>40</i>

3.6.3	<i>Analisi prossimali</i>	41
3.6.4	<i>High heating value (HHV)</i>	41
3.6.5	<i>Determinazione degli acidi grassi totali</i>	42
3.7	GC-MS	43
3.7.1	<i>Preparazione delle soluzioni per l'analisi GC-MS</i>	43
3.7.2	<i>GC-MS delle frazioni siliate</i>	44
3.8	Analisi quantitativa	45
4.	Risultati e discussione	46
4.1	Biomasse	47
4.2	Pirolisi (cracking termico)	49
4.2.1	<i>Rese delle frazioni</i>	49
4.2.2	<i>Fase organica</i>	51
4.3	Pirolisi catalitica	61
4.3.1	<i>Rese delle frazioni</i>	61
4.3.2	<i>Fase organica</i>	63
4.3.3	<i>Soluzione in n-eptano</i>	68
4.4	Discussione	71
4.4.1	<i>Microalghe</i>	72
4.4.2	<i>Residui della pesca</i>	81
4.4.3	<i>Macroalghe</i>	83
4.4.4	<i>Segatura di pino</i>	85
5.	Conclusioni	89
	Bibliografia	92
	APPENDICE A – Analisi quantitativa del bio-olio da cracking termico	98
	APPENDICE B – Analisi quantitativa del bio-olio da cracking catalitico	99
	Ringraziamenti	100

Ad Andrea e alla mia famiglia

*A chi non è con noi,
ma è sempre con noi.*

Riassunto della tesi

Questa tesi ha riguardato lo studio di potenziali combustibili dalla pirolisi catalitica di varie tipologie di biomasse. Durante l'attività di laboratorio sono stati condotti pirolisi intermedie e con zeolite di campioni di *Arthrospira platensis* (microalghe), residui della pesca, *Ulva lactuca* (macroalghe) e segatura di pino (*Pinus sylvestris*).

Il cracking termico è stato condotto a 460 °C, con un reattore pirolitico da banco, e i vapori sono condensati in trappole fredde al termine del sistema. Nella pirolisi catalitica, i vapori prodotti nelle stesse condizioni sperimentali attraversano uno strato di catalizzatore (H-ZSM-5) dove subiscono il cracking. L'obiettivo principale di questo studio è la valutazione del processo di upgrading dei vapori di pirolisi per ottenere bio-oli arricchiti in idrocarburi.

Dalle prove di pirolisi, catalitica e non, sono state raccolte frazioni solide e liquide, di cui sono state determinate le rese: biochar (solido), frazione liquida organica e acquosa e, nel caso delle pirolisi catalitiche, coke e una frazione volatile solubile in eptano. Delle frazioni organiche ed eptanica è stata caratterizzata la composizione elementare e mediante analisi GC-MS. Per le biomasse di partenza sono state effettuate analisi elementari, prossimali e degli acidi grassi totali.

I risultati mostrano differenze sostanziali tra le frazioni organiche delle pirolisi e pirolisi catalitiche. Microalghe, macroalghe e residui della pesca contengono proteine che producono oli ricchi in composti azotati, mentre la segatura di pino produce oli ricchi in composti ossigenati derivati dalla lignina. In seguito al cracking catalitico si ha una diminuzione dei composti azotati e ossigenati e gli oli sono costituiti per la maggior parte da idrocarburi aromatici.

L'olio da cracking catalitico ha una composizione simile a quella dei combustibili tradizionali, ma una migliore qualità di composizione del bio-olio comporta rese più basse. Il processo può presentare potenzialità solo per la trasformazione di biomasse di scarto.

1. INTRODUZIONE

1.1 BIOCOMBUSTIBILI

La domanda di energia, è in continua crescita per il mantenimento e funzionamento della società umana. Il consumo, ad oggi, è principalmente investito in tre settori: industria, trasporto e attività domestiche, diretta conseguenza dello sviluppo tecnologico del 20^{mo} secolo.

La forte industrializzazione del Secondo Dopoguerra ha portato ad un arricchimento progressivo per tutti i Paesi occidentali ed è sfociata in massicci investimenti nel settore secondario e nei trasporti, per movimentazione di persone (espansione del parco autoveicoli pubblici e privati) e merci.

Recentemente, la domanda di energia è in rapida crescita nei Paesi emergenti (Cina, India e Brasile – Dati da International Energy Agency). Il problema maggiore, in questo caso, è costituito dal quasi totale utilizzo di fonti di energia fossili per la produzione industriale (principalmente carbone). Il Protocollo di Kyoto ha posto le basi per ridurre l'emissione di gas serra e l'uso di risorse rinnovabili. La Fig. 1.1 esemplifica la differenza tra fonti fossili e fonti rinnovabili in relazione alle emissioni di CO₂ in atmosfera.

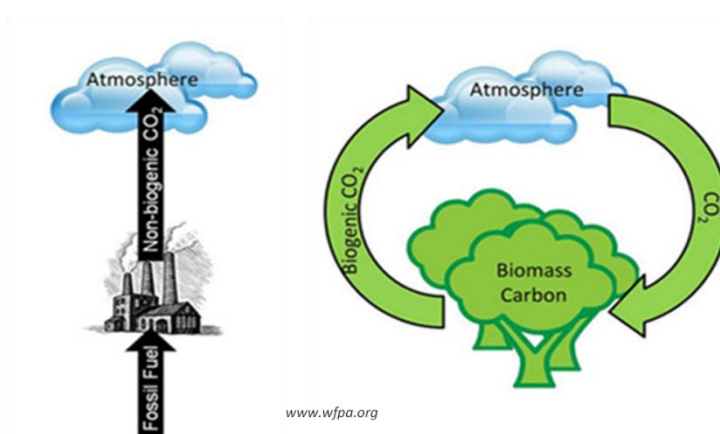


Fig. 1.1 – Riassunto esemplificativo delle differenze tra fonti fossili e rinnovabili. (Fonte: www.wfpa.org)

L'utilizzo su larga scala di energie pulite, però, dipende soprattutto dall'impegno messo, in primo luogo, dai Paesi stessi, che devono fare sforzi e investire denaro per raggiungere l'obiettivo. Il primo vero passo in questo senso è stato mosso dai maggiori produttori mondiali, la Cina, che ha recentemente (12 Novembre 2014) firmato un accordo bilaterale con gli Stati Uniti d'America, in una collaborazione d'importanza storica che ha

l'obiettivo di spingere entrambi i Paesi a ridurre le emissioni di gas serra, ma soprattutto mirata ad abbattere i costi derivanti dall'uso di fonti energetiche fossili.

Storicamente, già a partire dall'inizio del 19^{mo} secolo, si sviluppa una “coscienza ambientale”, che spinge le associazioni governative ad agire, inizialmente, mirando alla riduzione delle emissioni tossiche prodotte dalle industrie chimiche, per salvaguardare prima di tutto la salute umana e, solo in un secondo momento, l'ambiente. Il passo successivo, a partire dagli anni '50, porta in primo piano la tutela dell'ecosistema e l'applicazione di comportamenti adeguati (come i principi fondamentali su cui si basano le leggi europee) per prevenire conseguenze negative alle generazioni future.

A questo proposito, è stato proposto il concetto di *sviluppo sostenibile*, cioè un progetto di interventi a livello globale che permettano di soddisfare i bisogni del presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future (Nazioni Unite, Rapporto Brundtland – Our Common Future, 1987). In Fig. 1.2 vengono riassunte le sfere coinvolte dallo sviluppo sostenibile e le loro interazioni.

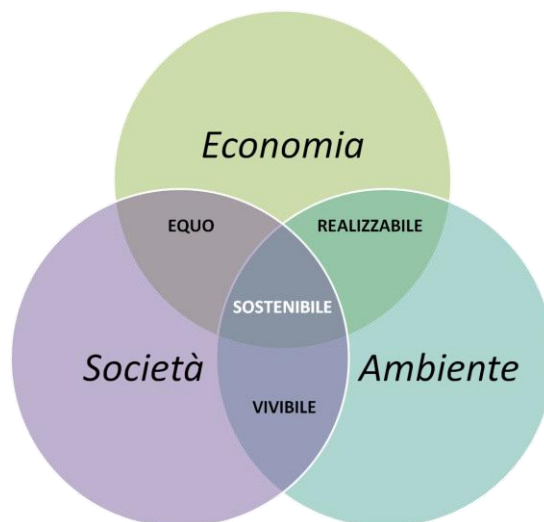


Fig. 1.2 – Diagramma di Venn applicato allo sviluppo sostenibile.

I principali sforzi delle Organizzazioni Internazionali si basano, quindi, sullo sviluppo di risorse rinnovabili, a partire da quelle maggiormente conosciute e studiate (produzione di energia termica ed elettrica sfruttando le forze di vento, sole e moti ondosi), con l'obiettivo di espandere le ricerche a nuove fonti.

Per quanto riguarda le azioni comunitarie dell'Unione Europea, l'obiettivo, ad oggi, è rappresentato dal raggiungimento dei requisiti posti dalla strategia “Europa 2020”. Questo

progetto, della durata programmata di 10 anni, ha come scopo il continuo e costante miglioramento delle condizioni economiche, sociali e ambientali interne agli Stati membri. Rientra a pieno titolo, in questo progetto, la valutazione dell'utilizzo delle fonti rinnovabili e sostenibili emergenti come, ad esempio, le biomasse.

Per *biomassa* s'intende la frazione biodegradabile di prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani (Direttiva 2009/28/CE "Sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili").

L'abbondante varietà di materiali che la caratterizza, rende la biomassa adatta per una vasta gamma di diversi scopi energetici, dall'utilizzo a scopo industriale (combustione residui), al trasporto (biodiesel, bioetanolo, biometano), domestico (pellet per stufe).

Il maggiore impedimento che può interferire con l'applicazione delle biomasse è rappresentato dai costi di produzione e manodopera che le imprese si trovano a dover sostenere, dalla stagionalità e sostenibilità di queste risorse che rende necessario lo svolgimento di studi per passare dall'applicazione di prototipi fino a quella su larga scala.

La produzione di carburanti liquidi da biomasse non è un'idea nuova: il primo motore diesel della storia, verso la fine del 1800, è stato azionato utilizzando olio di arachidi, mentre l'etanolo veniva usato nei motori delle automobili già agli inizi del 1900.

Negli ultimi decenni, si sono affermati i biocarburanti di prima generazione da coltivazioni di piante oleaginose e amidacee, che sono lavorate per la produzione di biodiesel e bioetanolo.

A causa della funzione alimentare di queste piante, l'attenzione si è rivolta verso fonti alternative per i combustibili di seconda e terza generazione che non interferiscano con la produzione di cibo, come ad esempio le alghe (terza generazione).

In Fig. 1.3 si osserva una rappresentazione esemplificativa delle biomasse che possono essere utilizzate per la produzione di biocombustibili.

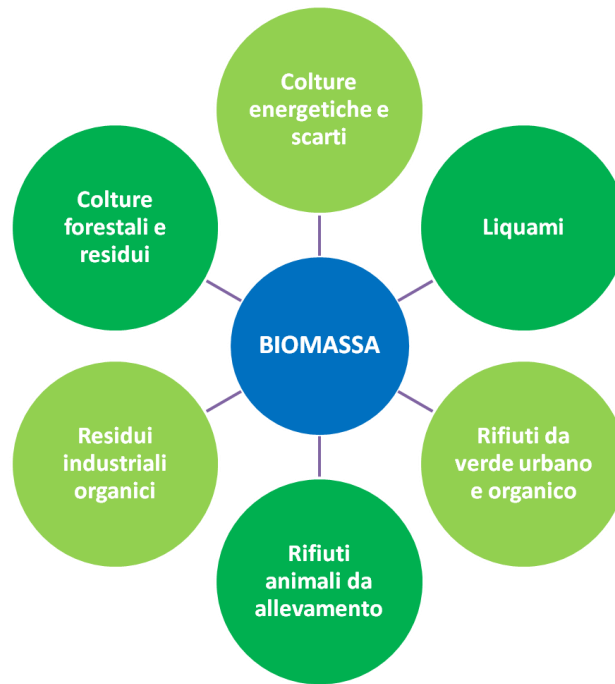


Fig. 1.3 – Esempi di biomasse utilizzabili per le trasformazioni a scopo energetico.

In questo studio l'attenzione è posta su una delle metodologie di conversione termochimica di biomassa basate sulla pirolisi (o cracking termico), che permette di ottenere oli grezzi che rappresentano un materiale per la produzione di combustibili a partire da qualsiasi tipologia di biomassa.

1.2 PIROLISI (CRACKING TERMICO)

La pirolisi è il processo termico di decomposizione che avviene in assenza di ossigeno. Quando è applicato alla biomassa, questo processo produce diversi prodotti, tra cui si trovano:

- Un residuo solido (*biochar*), simile al carbone, ricco di carbonio e contenente una parte minerale inorganica (ceneri). Il char, grazie alle sue caratteristiche chimiche e fisiche, può essere usato come ammendante per i suoli in determinate applicazioni: può essere usato per aumentarne la produttività, la capacità di fissazione del carbonio o come filtro per il percolamento delle acque di superficie. La sua produzione mediante pirolisi può essere unita alla gestione dei rifiuti di origine vegetale (verde urbano, residui di patate o di agricoltura). Sempre nell'ambito dello smaltimento dei rifiuti, ci sono studi riguardo alla gestione e trasformazione dei liquami, per i quali la pirolisi può ridurre le emissioni di metano in atmosfera che, in caso di utilizzo tal quale derivano dallo spandimento, e produrre energia, abbattendo costi allo stesso tempo (Lehmann & Joseph, 2009).
- Un prodotto liquido (*tar* o *bio-olio*), è una miscela eterogenea di composti organici (idrocarburi, composti ossigenati, composti azotati e altri) e acqua. Il bio-olio prodotto tramite pirolisi rispetto ai combustibili liquidi di origine fossile, contiene una quantità maggiore di composti ossigenati e azotati, maggiore viscosità e acidità e un minor potere calorifico (HHV – High Heating Value), che causano un abbassamento della qualità come combustibile. Il bio-olio sarebbe, per definizione, il liquido ottenuto dalla flash-pirolisi di biomassa (Fonte: US. Energy International Agency). Il termine è usato anche per definire il liquido ottenuto dalla pirolisi intermedia o per specificare la frazione organica e differenziarla dalla frazione acquosa che spesso si separa dal liquido ottenuto.
- Una frazione gassosa (*syn-gas*), contenente composti volatili idrocarburi, metano (CH_4), monossido e biossido di carbonio (CO e CO_2), idrogeno (H_2) e altri componenti non trattenuti nella frazione liquida (aerosol). Il termine rappresenta l'abbreviazione di *synthesis gas* che rappresenta un insieme di composti volatili non condensabili, costituito principalmente da monossido di carbonio (CO), biossido di carbonio (CO_2) e idrogeno (H_2), che può essere usato per sintetizzare (da qui il nome) altri composti chimici utili. Il processo mediante il quale viene prodotto prende il nome di gassificazione. Per quanto riguarda il syn-gas industriale, deriva principalmente da materiali di scarto, carbone o derivati del petrolio.

I parametri fondamentali su cui si basa il processo di pirolisi sono temperatura e tempo di residenza della biomassa all'interno del reattore. In base a questi, si distinguono 3 modi di operare (Bridgwater, 2012):

- “Fast Pyrolysis”, si svolge a tempi di riscaldamento molto alti, tempi di residenza dei vapori brevissimi (inferiori ai 2 secondi), temperature relativamente elevate (500 °C), con veloce rimozione del char e rapido raffreddamento dei vapori per la raccolta dei prodotti. È usata per ottenere rese maggiori di bio-olio, che può arrivare al 75% in peso della biomassa di partenza (12% biochar e 13% syn-gas).
- “Intermediate Pyrolysis”, si svolge in tempi veloci (tempo di residenza dei vapori di pirolisi tra 10 e 30 secondi) e a temperature sopra i 400 °C. I prodotti presentano rese intorno al 50% per la frazione liquida (divisa in due fasi), 25% di char e 25% per la frazione gassosa.
- “Slow Pyrolysis”, si svolge in tempi lenti (da ore a giorni) e a temperature medie (400 °C). Modificando i parametri principali (temperatura e tempo di residenza) è possibile ottenere un processo di carbonizzazione (30% di liquido, 35% di char e 35% di gas) o di torrefazione (a basse temperature, 80% di char, 20% di gas).

Un altro tipo di trasformazione termochimica è rappresentato dalla gassificazione, che si svolge a temperature molto alte (750-900 °C) e produce principalmente gas (85%).

1.3 PIROLISI CATALITICA

La pirolisi di biomassa produce frazioni liquide con rese anche alte, ma di qualità bassa per poter essere impiegate come biocombustibili. Per migliorare la composizione chimica, i vapori prodotti possono essere trasformati facendoli reagire sulla superficie di un catalizzatore (cracking catalitico).

La presenza del catalizzatore permette la formazione degli idrocarburi per eliminazione dell'ossigeno (deossigenazione) e dell'azoto (denitrificazione) nei prodotti di pirolisi. Il risultato finale è un liquido poco viscoso e ricco in idrocarburi, di composizione assimilabile alle benzine.

1.3.1 Catalizzatore

I catalizzatori sono solidi attivi sviluppati dall'industria petrolchimica, di cui le zeoliti sono la famiglia principale. Le zeoliti sono presenti in natura, ma quelle usate industrialmente sono sintetizzate artificialmente, arrivando nel tempo (dagli anni '60) a superare per numero quelle di origine naturale.

Le caratteristiche che rendono le zeoliti dei catalizzatori versatili sono:

- La presenza di cationi scambiabili, che possono essere sostituiti per ottenere diversi effetti catalitici;
- La possibilità di aumentare il numero di siti fortemente acidi, semplicemente effettuando lo scambio tra cationi e ioni H^+ ;
- Il diametro dei pori inferiore a 10 Å.

Per quanto riguarda l'applicazione nel settore dell'industria petrolifera, la scoperta che l'incorporamento di materiali silicati e allumino-silicati nelle zeoliti migliora le qualità di cracking catalitico ha portato al miglioramento dei processi ("Zeolite Catalysis: Principles and Applications, Bhatia, 1989).

Generalmente, la catalisi acida che conduce alla formazione di idrocarburi comincia con la donazione di un protone al substrato entrante nel sito acido del catalizzatore. La protonazione porta alla formazione di un carbocatione interno all'idrocarburo, che reagisce per l'eliminazione di un β -idrogeno per formare olefine, che sono trasformate in composti aromatici tramite oligomerizzazione, ciclizzazione e reazioni di trasferimento di idrogeno.

Numerose sono le ricerche di applicazioni della pirolisi catalitica con zeolite sulla biomassa, ma la realizzazione industriale non è affermata a parte forse l'impresa promossa dal gruppo di Huber (University of Massachusetts-Amherst).

La cellulosa, studiata da Huber et al. (2006), sottoposta a cracking di zeolite porta a un'iniziale reazione di deidratazione per formare anidrozuccheri, che interagiscono con i siti acidi per formare prodotti deidratati, poi olefine e aromatici.

Più in generale, l'attività di cracking catalitico dei composti ossigenati viene effettuata attraverso una serie di reazioni chimiche simultanee, come illustrato in Fig. 1.4:

- Deidratazione, reazione di rimozione di una molecola d'acqua che, tipicamente, avviene nel processo di formazione di alcheni da alcoli.
- Decarbossilazione, reazione di rimozione di una molecola di biossido di carbonio che, tipicamente, è mediata dal calore e dall'acidità del sito in cui la reazione ha luogo.
- Decarbonilazione, reazione di rimozione di una molecola di monossido di carbonio che, tipicamente, avviene nella conversione di aldeidi in alcani.

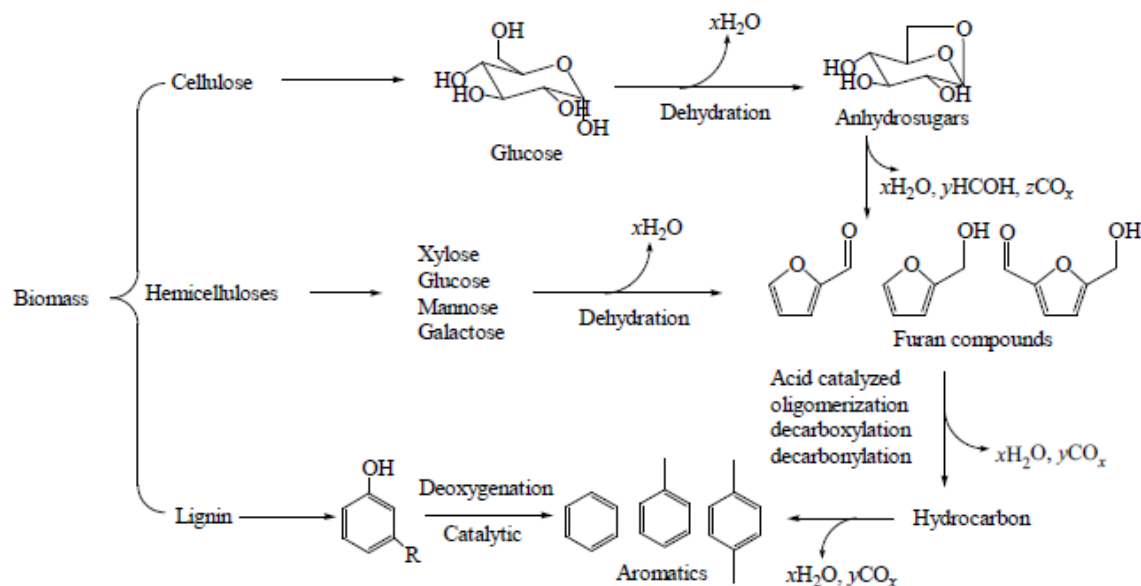


Fig. 1.4 – Esempio delle reazioni che intervengono sulle biomasse lignocellulosiche, a carico del catalizzatore. (Fonte: Tan et al., 2013)

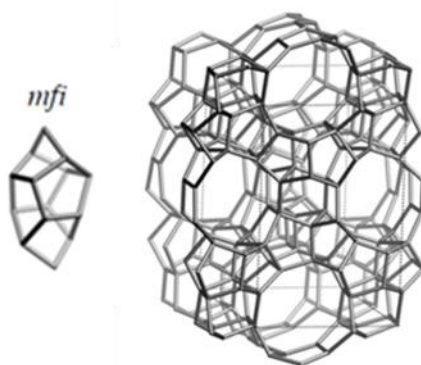
L'insieme di queste reazioni riduce la quantità di composti ossigenati e azotati, favorendo la produzione di idrocarburi e composti aromatici, aumentando, in questo modo, la qualità del bio-olio prodotto.

Esistono molti tipi di zeoliti, che hanno diverse proprietà e applicazioni:

- H-Beta, zeolite relativamente acida, sembra che esibisca la minor azione deossigenante nel confronto con altri catalizzatori (Mihalchik et al, 2011).
- Y-zeolite, mostra grande potenziale nella deossigenazione, ma, a causa dell'alta acidità, il cracking è molto intenso e abbassa la resa dell'olio (Mante et al., 2014).
- H-ZSM-5, è la più studiata tra le zeoliti per la buona capacità di deossigenazione; è quella selezionata per essere utilizzata nelle prove trattate in questa tesi, per cui verrà descritta con maggiore dettaglio.

La zeolite H-ZSM-5 consiste di una struttura cristallina MFI ortorombica caratterizzata dall'aver una rete tridimensionale di pori interconnessi, ognuno formato da un sistema di 10 anelli pentasil (Fig. 1.5).

Diametro e forma dei pori sono caratteristiche importanti che determinano quali e quanti composti sono in grado di attraversarli e subire l'azione catalitica nei siti acidi. La zeolite H-ZSM-5 ha un'alta selettività per forma e dimensione delle molecole e questo permette, rispetto ad altri tipi di catalizzatore, di effettuare trasformazioni chimiche dei composti ossigenati per rese molto alte.



*Fig. 1.5 – Unità pentasil e struttura MFI ortorombica della zeolite H-ZSM-5.
(Fonte Atlas of zeolite framework types)*

La struttura della zeolite consiste di una rete tridimensionale, in cui sono connessi cationi metallici silicio e alluminio, ognuno legato ad atomi di ossigeno. Il silicio può essere sostituito da un atomo metallico di valenza minore, cioè l'alluminio, che assume carica negativa ed è bilanciato da quella positiva di un catione. Se questo è un protone, si forma un sito acido di Brønsted. L'acidità aumenta quando cresce la concentrazione di alluminio:

una minore quantità di silicio, che viene sostituito, crea variazioni nella carica dei gruppi della struttura, attirando protoni e, di conseguenza, aumentando l'acidità dei siti (van Santen, 1994; Shah & Payne, 1997).

È stato dimostrato che l'acidità della zeolite (per quella scelta, in rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$) agisce con efficacia sulla quantità e qualità del bio-olio prodotto, ma non mostra effetti riguardanti la formazione del coke o la percentuale di gas non condensabili che vengono rilasciati al termine della pirolisi. È importante, però, ricordare che un basso rapporto, cioè un'alta acidità, porta i legami Al-O ad essere suscettibili a reazioni di idrolisi, che portano alla rottura dei legami Si-O-Al e alla rimozione degli atomi di alluminio dal tetraedro costituente la struttura della zeolite, che può collassare su stessa. Questa possibile destabilizzazione può essere causa di perdite nella produzione di idrocarburi, nonostante sia riconosciuto che maggiore acidità porta a maggiori rese (Mihalcik et al., 2011).

Per queste ragioni la scelta del catalizzatore utilizzato per questo studio è stata posta su una zeolite a media acidità (45), che consente di filtrare efficacemente i vapori di pirolisi ed eliminare composti ossigenati e azotati, senza rischio di incorrere nella destabilizzazione e conseguente deattivazione definitiva delle aliquote utilizzate.

1.3.2 Coke

È considerato come il residuo del catalizzatore, che dopo il ciclo di pirolisi rimane all'interno della camera, depositato al di sopra del setto poroso. Più precisamente, il coke derivante da pirolisi catalitica si forma all'interno dei pori della zeolite, dovuto alla trasformazione dei composti ossigenati sui siti acidi per le reazioni sopra descritte.

La formazione di questo prodotto causa la deattivazione dei siti acidi del catalizzatore e ne riduce l'efficacia nel tempo. La quantità di coke è direttamente dipendente dalle caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore utilizzato, in particolare, dalla dimensione dei pori, che effettuano una selezione sulle particelle che li attraversano: maggiore è il diametro dei canali, maggiore sarà il diametro dei composti che riescono a transitare.

1.4 BIOMASSE

La richiesta di upgrading e l'attività della zeolite dipendono dal substrato. In questa tesi sono state selezionate quattro tipologie diverse di biomasse. La tradizionale biomassa lignocellulosica (segatura di pino), biomasse di interesse per combustibili di terza generazione (micro e macroalghe) e un residuo di recente produzione (scarti della pesca).

1.4.1 Microalghe

Le alghe sono organismi acquatici che possono crescere naturalmente in condizioni fototrofiche, assorbendo la luce solare e assimilando biossido di carbonio (CO₂) e nutrienti dall'ambiente circostante. Si suddividono in due grandi gruppi: micro e macroalghe.

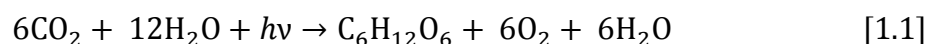
Per quanto riguarda le microalghe, il loro commercio e lo sviluppo di nuove tecniche che ne permettano l'utilizzo per l'ottenimento di combustibili da fonte rinnovabile hanno causato l'aumento della domanda e la ricerca di tecniche efficaci ed efficienti per la massimizzazione della produzione. Le opzioni sono:

- La coltivazione in vasche all'aperto, che comporta rese non eccessivamente elevate, spesso contaminazioni del ceppo algale coltivato, ma è conveniente dal punto di vista economico e della sostenibilità, perché gli organismi traggono dall'ambiente i nutrienti necessari. Viceversa, però, la coltivazione all'aperto richiede ampi spazi che vengono sottratti all'agricoltura o all'allevamento, quindi creando problemi nell'ambito dell'uso del suolo.
- La produzione a livello industriale, in fotobioreattori, che permette una crescita in condizioni controllate (per ceppo coltivato e per nutrienti somministrati, ad esempio). La produzione, quindi, risulta costante e indipendente dalle oscillazioni giornaliere e stagionali, grazie all'utilizzo di illuminazione artificiale. La conseguenza diretta di questo, però, è l'obbligo di sostenere alti costi per l'energia, spesso derivante da fonti fossili, minando il presupposto di sostenibilità sulla base del quale sono studiate le applicazioni delle alghe.

La selezione di appropriati ceppi di alghe è un importante fattore su cui si basa il processo di produzione di biocombustibili. Per essere adatta a coltivazioni energetiche, una micro-alga dovrebbe possedere:

- Alta produttività lipidica (importante per il biodiesel);
- Resistenza e abilità di sopravvivenza agli stress comuni nei fotobioreattori;
- Abilità nel dominare i ceppi selvatici nelle produzioni all'aperto;
- Grande capacità di assorbire CO₂;
- Limitata richiesta di nutrienti;
- Tolleranza a una vasta gamma di temperature (risultanti dai cicli diurni e stagionali);
- Produzione di validi co-prodotti;
- Velocità nel ciclo di crescita;
- Caratteristiche dimostrate di autoflocculazione;
- Alta efficienza fotosintetica (PE).

Per efficienza fotosintetica (PE) s'intende la frazione di energia luminosa che è fissata come energia chimica durante la crescita fotoautotrofa. Solo la radiazione fotosintetica attiva (PAR) delle lunghezze d'onda comprese tra 400 e 700 nm, che rappresenta circa il 42.3% dell'energia solare totale catturata. Quest'ultima, indicata come fotoni (rappresentata in formula 1.1 dal simbolo $h\nu$ viene utilizzata nel ciclo di Calvin per produrre carboidrati da molecole di CO₂ e H₂O, come indicato di seguito.



Al termine del processo di coltivazione sono necessarie raccolta e filtrazione, dopodiché il trattamento per la disidratazione e la purificazione. In tutti questi passaggi è d'obbligo tenere in conto lo scopo che l'utilizzo dell'alga deve assolvere, per effettuare le regolazioni necessarie alla massimizzazione delle rese.

La biomassa algale può essere sottoposta a diversi trattamenti termochimici (gassificazione, liquefazione idrotermale, pirolisi, combustione diretta) e biochimici (digestione anaerobica, fermentazione alcolica, produzione di idrogeno fitobiologico) con produzione e rese diversificate a seconda della specie d'interesse.

Arthrospira platensis, (Fig. 1.6) è una micro-alga verde-azzurra multicellulare e filamentosa, che può creare simbiosi con batteri azoto-fissatori. Cresce nelle acque salmastre dei laghi sub-tropicali messicani e dell’Africa centro-orientale, preferibilmente a pH alcalino (8.5 - 11).



Fig. 1.6 – *Arthrospira platensis*. (Fonte: Chiara Samori)

La sua composizione biochimica comprende un’alta percentuale di proteine (55-70% del peso secco) e lipidi (~6% dei quali ~2% di acidi grassi polinsaturi). Abbondano anche le vitamine B, C, D ed E, nonché minerali come potassio, zinco, calcio, cromo, ferro, sodio, ecc. Per questi motivi, e per la facilità con cui può essere coltivata, raccolta e trattata, è utilizzata come complemento alimentare per la dieta animale (pollame, crostacei e pesce) e umana, soprattutto nei paesi dell’Africa e dell’Asia orientale, di cui la Cina è la principale produttrice (FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2008). Può essere coltivata in stagni all’aperto grazie alle sue capacità di crescita fotoautotrofica (alla luce), eterotrofica (in presenza di glucosio) e mesotrofica (simultaneamente alla luce e in presenza di glucosio). La crescita mesotrofica offre la possibilità di un grande aumento nella concentrazione cellulare micro-algale, che si rispecchia in un’enorme produttività (Chojnacka e Noworyta, 2003).

Principalmente utilizzata nel settore alimentare (supplemento nutrizionale e colorante) e dell’allevamento, è impiegata anche in agricoltura come fertilizzante (FAO, 1981). Re-

centemente *Arthrospira platensis* è stata studiata per le sue proprietà di assorbimento degli ioni rame dalle soluzioni acquose, con buoni risultati che potrebbero portare verso lo sviluppo di processi ecologicamente sostenibili (Çelekli et al., 2010).

Più generalmente, è stata studiata la capacità di bio-assorbimento di ioni metallici (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) in soluzione acquosa da parte della biomassa secca. L'alga mostra affinità per l'assorbimento degli ioni studiati, riconfermando le ampie possibilità che questa offre a livello di rimozione di inquinanti dalle acque di scarico, tramite bio-assorbimento e bio-accumulo (Santos Rodrigues et al. 2012).

1.4.2 Residui della pesca

Per questo studio è stato scelto di sperimentare l'applicazione del processo di pirolisi a biomassa di origine animale derivante dagli scarti della pesca (Fig. 1.7).

A partire da quest'anno, infatti, tutti gli Stati Membri dell'Unione Europea dovranno regolamentare lo smaltimento del rifiuto organico proveniente dal pescato non vendibile, che i pescherecci sono obbligati a riportare a terra, a causa della nuova CFP europea.

La Politica Comune di Pesca (CFP) è un insieme di regole per la gestione della pesca europea e per la conservazione delle risorse ittiche. È stata originariamente introdotta negli anni '70 e, da allora, subisce modifiche e rinnovamenti periodici, l'ultimo dei quali è definito dal Regolamento 1380/2013 (EU) entrato in vigore il 1 gennaio 2014.

Ad oggi, l'impatto che la pesca provoca sull'ecosistema marino, che diventa sempre più fragile e instabile, risulta essere pressante e non del tutto chiaro nel suo sviluppo. Per questo motivo e per conciliarlo con le esigenze delle attività ittiche è necessario stabilire limiti che permettano il prelievo, ma limitandone gli effetti negativi.

La nuova politica europea, infatti, prevede che, tra il 2015 e il 2020 siano applicate norme restrittive a scopo precauzionale, che rendano la pesca maggiormente selettiva e che eliminino gradualmente la pratica dello scarto in mare del pescato non voluto.

Al riguardo, il Regolamento sancisce, all'articolo 14, che “per facilitare l'introduzione dell'obbligatorietà di riportare a terra tutto il pescato (quindi anche la parte non vendibile), gli Stati Membri possono condurre progetti pilota [...] per esplorare tutti i metodi praticabili per evitare, minimizzare ed eliminare il pescato indesiderato”.



Fig. 1.7 – Residui della pesca.

Per fronteggiare il problema dello smaltimento secondo metodi ecosostenibili, quindi, è opportuno valutare l'impiego di questo insieme eterogeneo di organismi ad alto contenuto lipidico e proteico per la conversione termochimica mediante pirolisi, un percorso di ricerca che ancora non è stato adeguatamente sviluppato.

1.4.3 Macroalghe

Ulva lactuca è una specie di macroalghe marine verdi, largamente diffuse in tutti i mari temperati (Fig. 1.8). Appartiene alla famiglia delle *Ulvaceae* e si trova spesso in acque basse, soprattutto in zone intertidali che sono esposte all'aria nei momenti di bassa marea. Sono abbondanti tutto l'anno, con un picco di crescita tra Novembre e Aprile e sono considerate ottimi indicatori dell'inquinamento delle acque, poiché molto resistenti e, per questo, proliferanti in casi di eutrofizzazione delle acque (Fonte: Environmental Data Center dell'Università di Rhode Island - *The Uncommon Guide to Common Life on Narragansett Bay*, Save The Bay, 1998).

Come attestato dal FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2003), questa specie rientra nell'alimentazione di paesi dell'Estremo Oriente (Cina, Giappone e Corea) da secoli ma, con l'avvento della globalizzazione, la domanda è aumentata ed è stata inserita nella dieta in molti altri stati (soprattutto USA e Sud America). Di conseguenza, si è reso necessario lo studio approfondito del ciclo di vita di queste macroalghe verdi, in modo da sviluppare metodi di coltivazione efficaci ed economici che possano arrivare a produrre fino al 90% del prodotto consumato.



Fig. 1.8 – *Ulva lactuca*. (disegno tratto da: *Sowerby's English botany*, James Sowerby, 1873)

Il resto del mercato delle macroalghe verdi è basato sulla produzione di fertilizzanti, cosmetici e, negli ultimi decenni, anche sullo studio per la loro trasformazione in combustibile da fonte rinnovabile e per le loro proprietà di bio-assorbimento e bio-accumulo.

A causa di queste caratteristiche fisiche, le alghe che crescono allo stato naturale in estuari e coste contengono importanti quantità di metalli pesanti che prelevano dalle acque e non possono quindi essere raccolte e commercializzate; a questo punto si pone il problema opposto, cioè che queste macroalghe risultano essere infestanti, trasformandosi da risorsa in problema.

Per questi motivi si stanno cercando soluzioni per lo smaltimento in modo economico e sostenibile: gruppi di ricerca, come quello formato da Suzuki et al. (2005) hanno studiato le proprietà di bio-assorbimento e bio-accumulo di metalli pesanti dalle acque della biomassa non vivente di *Ulva*, dimostrandone l'applicabilità come filtro naturale.

In altri paesi è stata studiata, invece, la possibilità di introdurre specie di *Ulva* vivente lungo gli effluenti degli allevamenti ittici. Uno studio ha dimostrato come la loro applicazione in canali ristretti e a lento scorrimento possa ridurre sensibilmente la quantità di azoto (sotto forma di nitrati e ammonio) prima che gli scarichi raggiungano il mare, limitando il rischio di eutrofizzazione marina lungo le coste (Msuya et al. 2006).

Lungo le coste olandesi sono state sperimentate possibilità per estrarre gli zuccheri di cui *Ulva lactuca* è ricca (~54.0%, Yaich et al., 2011) per la produzione di acetone, butanolo ed etanolo, mediata dall'azione di 2 diverse specie di *Clostridium*. Lo studio ha dimostrato ottimi risultati soprattutto nella produzione di 1,2-propanediolo (o glicole propilenico), vastamente utilizzato nell'industria chimica (van der Wal et al., 2013).

Ulva spp. interessa anche gli studi sulla produzione di bio-gas. A tale proposito, Marquez et al. (2014) hanno valutato la resa di metano in digestione anaerobica di diverse specie di alghe (condizioni di crescita marine e in acqua dolce), dimostrando la grande versatilità e potenzialità di *Ulva*. Il vantaggio maggiore che deriva da questo studio è sicuramente l'apertura alla possibilità di utilizzo nel campo delle energie rinnovabili, soprattutto per i paesi in cui questa macroalga abbonda, per la maggior parte in via di sviluppo, per i quali rappresenterebbe una risorsa molto importante in termini energetici ed economici.

1.4.4 Segatura di pino

La biomassa lignocellulosica è un vasto insieme che comprende tutti i derivati di organismi vegetali, arborei e arbustivi, che contengano principalmente la parte fibrosa non amilacea della pianta, formata da:

- Cellulosa, è un polisaccaride a catena lineare di migliaia di monomeri di D-glucosio ($C_6H_{10}O_5$) connessi tra loro con legame glicosidico $\beta(1-4)$, costituente principale della parete cellulare vegetale, praticamente una struttura cristallina molto resistente agli attacchi perché insolubile in acqua e in molti solventi organici.
- Emicellulosa, è un eteropolisaccaride, formato da un insieme di monomeri diversi (ad esempio xilosio, mannosio, galattosio), costituente della parete cellulare vegetale dalla struttura amorfa e debole, che può essere facilmente idrolizzato.
- Lignina, è un polimero complesso, a composizione variabile (specie specifica), formato da unità fenil propaniche, parte integrante della parete cellulare vegetale perché unisce le molecole di cellulosa ed emicellulosa, molto resistente alla biodegradazione, della quale sono capaci solo alcune specie di funghi e batteri che secernono enzimi specifici. In Fig. 1.9 è evidenziata la potenziale scomposizione della lignina a seguito di processi termochimici.

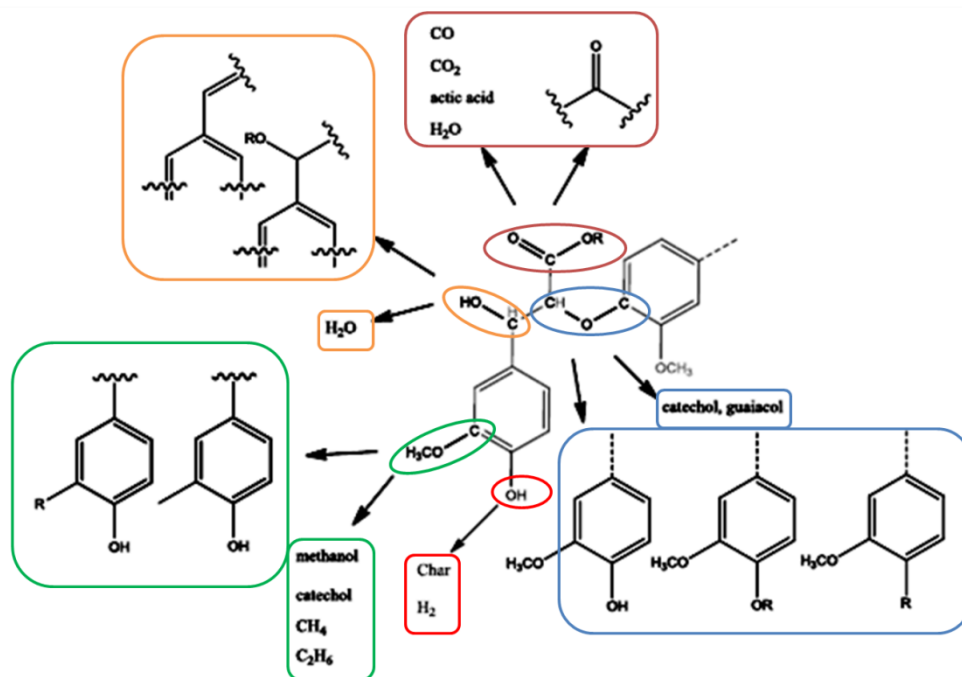


Fig. 1.9 – Schema riassuntivo dei prodotti delle trasformazioni termochimiche a partire dalla lignina.

(Fonte: Mu et al., 2013)

In questo studio è stata scelta la segatura di pino come biomassa lignocellulosica, ampiamente investigata dalla ricerca sulle energie rinnovabili. Tipicamente, campioni di biomassa di origine arborea contengono fino al 25% di lignina, 30% di emicellulosa e 50% di cellulosa (Anwar et al., 2014).

Una biomassa lignocellulosica come quella scelta è una potenziale fonte di materiali per la produzione di reagenti chimici che entrano a far parte dei processi industriali. Al di là della combustione per generare calore ed energia, è possibile ottenere prodotti come idrogeno, alcoli, olefine, metano, bioetanolo, biobutanolo e biodiesel mediante trasformazione biochimica o termochimica (come la pirolisi).

I principali vantaggi sono rappresentati da bassi costi di lavorazione e impatti ambientali ridotti. La raccolta e preparazione di aliquote di segatura di pino: non creano competizione per l'uso del suolo, le emissioni di biossido di carbonio sono da considerarsi di origine naturale, in quanto la quantità liberata in atmosfera con la combustione non è maggiore di quella prelevata nel suo processo di crescita e, soprattutto, può essere impiegata in una molteplicità di settori produttivi (Lucia, 2008).

2. SCOPO DELLA TESI

L'obiettivo che si pone questo studio è di valutare le caratteristiche del cracking catalitico con zeolite e gli effetti che questo può avere sulla trasformazione dei prodotti di pirolisi di quattro biomasse, per la produzione di potenziali biocombustibili.

Le biomasse selezionate per questo studio sono state: *Arthrospira platensis* come rappresentante per le microalghe, *Ulva lactuca* per le macroalghe, residui della pesca come esempio di rifiuto organico di origine animale (recentemente identificati in tal modo dalla normativa europea) e *Pinus sylvestris* per la biomassa. Le biomasse sono state caratterizzate in termini di analisi elementari e prossimali.

Il sistema di pirolisi da banco è stato costruito con lo scopo di ottenere un reattore in cui potessero essere effettuate prove di cracking termico e catalitico nelle le stesse condizioni. Le biomasse sono state pirolizzate a 460 °C e le frazioni liquide ottenute sono state raccolte e caratterizzate in termini di analisi elementare, composizione qualitativa e quantitativa, tramite GC-MS.

In una serie successiva di esperimenti, i vapori di pirolisi a 460 °C sono stati fatti passare attraverso uno strato costituito da zeolite H-ZSM-5, per il cracking catalitico. Le frazioni liquide prodotte sono state raccolte e sottoposte ad analisi chimica (analisi elementari e tramite GC-MS).

Le rese e caratteristiche chimiche degli oli ottenuti da cracking catalitico sono stati confrontati con quelli ottenuti dalla pirolisi (cracking termico) per valutare l'efficacia della zeolite di rimuovere i composti ossigenati e azotati e produrre un bio-olio ricco in idrocarburi. È stato studiato l'effetto dell'incidenza delle caratteristiche delle biomasse sulla composizione dei bio-oli ottenuti.

Le potenzialità di questo processo nella produzione di biocombustibili sono state discusse con i dati di letteratura, per valutarne l'applicabilità.

3. MATERIALI E METODI.

3.1 SOLVENTI E REAGENTI.

3.1.1 Solventi.

Trattasi dei solventi utilizzati per il trattamento della vetreria, della resina XAD-2 e per il trattamento dei campioni per l'analisi.

- n-Eptano, Sigma-Aldrich ($\geq 99.9\%$ di purezza);
- Acetone, Sigma-Aldrich ($\geq 99.5\%$ di purezza);
- Cicloesano, Sigma-Aldrich ($\geq 99.5\%$ di purezza);
- Metanolo, Sigma-Aldrich ($\geq 99.8\%$ di purezza);
- Acetonitrile, Sigma-Aldrich ($\geq 99.9\%$ di purezza);
- Etilacetato, Sigma-Aldrich ($\geq 99.5\%$ di purezza);

3.1.2 Soluzioni di standard interno.

- 1,3,5-Tri-tert-butyl-benzene (TTB), soluzione 100 mg/kg (ppm), diluito in cicloesano. La soluzione stock, a 1000 mg/kg (ppm; 780 mg/L), è stata ottenuta pesando 15.6 mg di TTB in polvere e aggiungendo 15.600 g (~ 20 mL, densità ($20\text{ }^\circ\text{C}$) = 0.780 g mL^{-1}) di cicloesano.
- Sorbitolo (d-glucitolo), in soluzione 10 ppm, diluito in acetonitrile. La soluzione stock, a 10 ppm, è ottenuta pesando 0.157 mg di composto in polvere e aggiungendo 15.720 g (~ 20 mL, densità = 0.786 g mL^{-1}) di acetonitrile.
- Acido 2-Etilbutanoico, soluzione 5000 ppm, diluito in acetonitrile. La soluzione stock, a 5000 ppm, è ottenuta diluendo 0.01 mL (densità = 0.900 g mL^{-1}) in 2.288 mL (densità = 0.786 g mL^{-1});
- BBOT (2,5-bis(5-tert-butylbenzoxazolyl)-2-thiophene), a composizione certificate per C, H, N, S, O (ThermoFisher Scientific, Santis Analytical).

3.1.3 Reagenti.

- BSTFA, N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (Supelco, Sigma-Aldrich Co.).
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, purezza $\geq 99.0\%$ (Sigma-Aldrich Co.).

3.1.4 Determinazione degli acidi grassi totali

- Soluzione satura di NaCl;
- Soluzione di idrossido di potassio in metanolo (1 M), soluzione preparata sciogliendo 0.56 g di KOH in 10 mL di metanolo;
- Acido tridecanoico;
- 2,2-Dimetossipropano;
- Metanolo-BF₃ (1.3 M);
- Metilnonadecanoato;
- Dimetilcarbonato;
- n-Esano.

I solventi e reagenti sono forniti da Supelco, Sigma-Aldrich Co., con purezza superiore al 99%.

3.2 BIOMASSE.

La fase sperimentale di questo studio è stata effettuata su diverse tipologie di biomasse:

- Microalghe;
- Residui della pesca;
- Macroalghe;
- Segatura di pino.

Di seguito saranno illustrate provenienza e principali caratteristiche, nonché i trattamenti per la preparazione dei campioni per l'esecuzione delle pirolisi.

3.2.1 Essiccamento della biomassa

Il pretrattamento dei campioni di biomassa consiste nell'essiccazione di aliquote del peso compreso tra 20 e 30.00 g in stufa, a 80 °C, sotto vuoto, per 16 ore. Al termine del processo, i campioni essiccati sono posti in contenitori ermetici e conservati in refrigeratore (-25 °C) fino al momento della preparazione.

3.2.2 Microalghe.

Spirulina (*Arthrospira platensis*) è una specie ad alto contenuto di proteine (~50%) e lipidi (~8%, di cui 1.5 ÷ 2% acidi grassi).

La biomassa, gentilmente fornita dal laboratorio di Algologia CIRSA, è stata conservata in refrigeratore (-25 °C) all'interno di una busta sigillata, fino al momento della sua preparazione.



Fig. 3.1 – Spirulina, *Arthrospira platensis* essiccata e liofilizzata.

3.2.3 *Biomassa da residui della pesca.*

La biomassa è costituita da un insieme eterogeneo di organismi animali (pesci, molluschi, crostacei) è pervenuta già tritata ed essiccata, gentilmente fornita dalla Prof.ssa Jale Yanık (Ege University, Smirne, Turchia).



Fig. 3.2 – Campione eterogeneo di biomassa da residui della pesca.

3.2.4 *Macroalghe.*

Ulva lactuca è una macroalga verde. Le sue caratteristiche chimiche sono state ampiamente studiate, data l'espansione dell'uso di macro-alghe in cucina nel mondo. Come riportato in letteratura (Yaich et al., 2011), *Ulva lactuca* è una specie ad alto contenuto proteico (~8.5% del peso secco) e lipidico (~7.9% del peso secco).

Il campione utilizzato per lo studio è stato gentilmente fornito dalla Prof.ssa Jale Yanık (Ege University, Izmir, Turchia).



Fig. 3.3 – *Ulva lactuca* essiccata e liofilizzata.

3.2.5 Segatura di pino.

È ottenuta dallo sminuzzamento di *Pinus sylvestris* è stata introdotta come esempio di biomassa lignocellulosica da utilizzare come termine di paragone con le biomasse emergenti, data la grande vastità di studi presenti in letteratura (Mohan et al., 2006; Luque et al., 2011; Wu et al., 2013; Anwar et al., 2014). Per lo stesso motivo, è possibile utilizzarla come controllo del corretto svolgimento dell'intera esperienza.

La biomassa in questione è stata gentilmente fornita dal Dott. Andrea Monti (Università di Bologna) nell'ambito di un progetto strategico d'Ateneo.



Fig. 3.4 – Segatura di pino (Pinus sylvestris) sminuzzata.

3.3 CATALIZZATORE.

Il catalizzatore scelto per le prove è una zeolite H-ZSM-5 (MFI $\text{Si}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$, Zeolite Soconomy Mobil – five, Clariant), con specifiche tecniche fornite dalla compagnia produttrice (diametro medio dei pori = 6 Å, superficie $> 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Per permettere il corretto svolgimento delle reazioni di cracking catalitico a carico del catalizzatore, è necessario calcinare la zeolite H-ZSM-5 (Sigma Aldrich Co.) prima di ogni prova.

La calcinazione è stata condotta in una muffola a 550 °C per 3 ore. Questo permette la liberazione dei pori della struttura MFI, assicurando il mantenimento delle funzioni catalitiche.



Fig. 3.5 – Catalizzatore H-ZSM-5 prima (a) e dopo (b) un ciclo di utilizzo nel processo di pirolisi. Nella Fig. b si osserva la carbonizzazione dei vapori sulla superficie della zeolite (coke).

Si è resa necessaria la preparazione di due aliquote di 30.00 g di zeolite, per lo svolgimento delle prove di pirolisi catalitica. Entrambe sono state calcinate e conservate all'interno di essiccatori con grani di silice per prevenire l'assorbimento dell'umidità atmosferica. Di questi 30.00 g, a seconda del peso del campione, è stata utilizzata, all'interno della camera di pirolisi, solo la quantità corrispondente a 10 volte il peso della biomassa.

3.4 PIROLISI (CRACKING TERMICO)

Gli esperimenti sono condotti tramite pirolizzatore da banco verticale a letto fisso (Fixed Bed – Fig. 3.6).

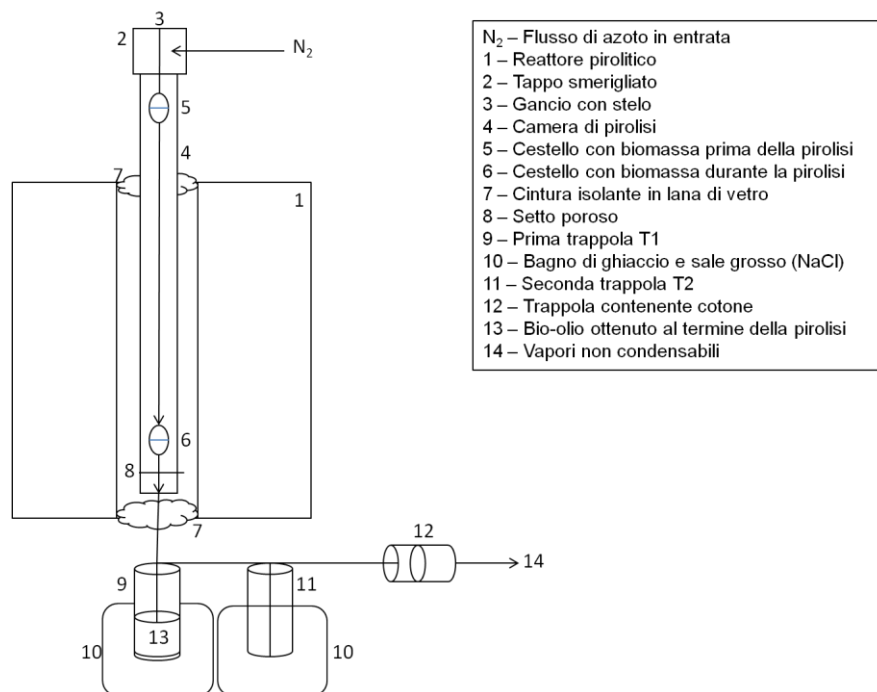


Fig. 3.6 – Schema del pirolizzatore verticale fixed bed utilizzato per il cracking termico.

Il reattore è composto da una fornace posta verticalmente, che si scalda tramite resistenze elettriche, e da una camera di pirolisi in quarzo. All'estremità terminale del pirolizzatore vengono poste delle trappole di condensazione immerse in bagni di ghiaccio/sale.

Componenti:

- Una camera di pirolisi verticale (60 cm di lunghezza, 4,5 cm di diametro), con setto poroso terminale (spessore 0,5 cm), dopo il quale si restringe a formare un imbuto;
- Un gancio con stelo (60 cm di lunghezza, 0,5 cm di diametro) scorrevole all'interno della camera di pirolisi;
- Un tappo smerigliato con due ingressi. A uno è collegata l'immissione del gas (N₂), mentre all'altro il gancio sopra descritto;
- Un cestello (5 cm di lunghezza, 2,5 cm di diametro), per la biomassa, che viene appeso al gancio sopra descritto.

La parte appena descritta costituisce il cosiddetto sistema a letto fisso, in cui la biomassa è sospesa all'interno della camera di pirolisi, al di sopra di un setto poroso. Lo scorrimento dei vapori pirolitici attraverso il sistema è assicurato dal costante flusso di azoto (100 mL min^{-1}) immesso.

Al fine di favorire la condensazione di acqua e idrocarburi dai vapori, sono utilizzate due trappole verticali con pescante, entrambe vuote e immerse in una soluzione di ghiaccio/sale ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$ circa), e di verificarne l'efficacia aggiungendo un'ulteriore cartuccia, orizzontale, contenente cotone.

Tutte le prove di pirolisi sono effettuate nelle stesse condizioni sperimentali, esposte in Tab. 3.1.

Tab. 3.1 – Specifiche tecniche delle pirolisi.

Temperatura	460 °C
Flusso di N₂	100 ÷ 150 mL min ⁻¹
Campione	2.75 ± 0.05 g
Durata	30 min

Prima di tutto è necessario preparare il campione, che deve essere inserito all'interno della camera di pirolisi, al di sopra della parte riscaldata dalla resistenza. In questo modo la biomassa viene condizionata dall'azoto, non assorbe acqua atmosferica, né si scalda. Solo una volta raggiunta la temperatura di 460 °C (misurata con una termocoppia), il cestello viene calato (al tempo t_0) ed inizia la pirolisi.

Non appena si inserisce la biomassa nella zona riscaldata si osserva la formazione di vapori, che cessa dopo circa 15 minuti. Al fine di minimizzare le perdite, massimizzare le rese e carbonizzare sufficientemente il residuo solido, si è deciso di prolungare il tempo di pirolisi fino ad un totale di 30 minuti.

Al termine della prova (tempo t_1) si prelevano le trappole contenenti le frazioni liquide condensate nelle trappole, i vapori intrappolati nella XAD-2 ed il residuo solido (char) e si procede alle pesate per il calcolo della resa percentuale in peso (Formula 3.1). P_{t_0} e P_{t_1} rappresentano rispettivamente il peso dei recipienti (reattore, trappole, cartuccia) all'inizio e alla fine della pirolisi.

$$Y\%w_x = \frac{(Pt_1 - Pt_0)_x * 100}{b_0} \quad [3.1]$$

Per ogni prodotto x , infatti, si considera la differenza in peso tra prima (Pt_0) e dopo (Pt_1) il processo di pirolisi non catalitica e si divide per il peso della biomassa iniziale (b_0). Secondo questa equazione è possibile calcolare le rese ($Y\%w_x$) dei gas singoli prodotti, dopodiché, per differenza dal totale (100%) è possibile calcolare anche le rese della frazione gassosa in uscita dal sistema, non quantificabile in peso.

3.5 PIROLISI CATALITICA

Gli esperimenti sono stati condotti tramite pirolizzatore da banco verticale a letto fisso (Fixed Bed – Fig. 3.7).

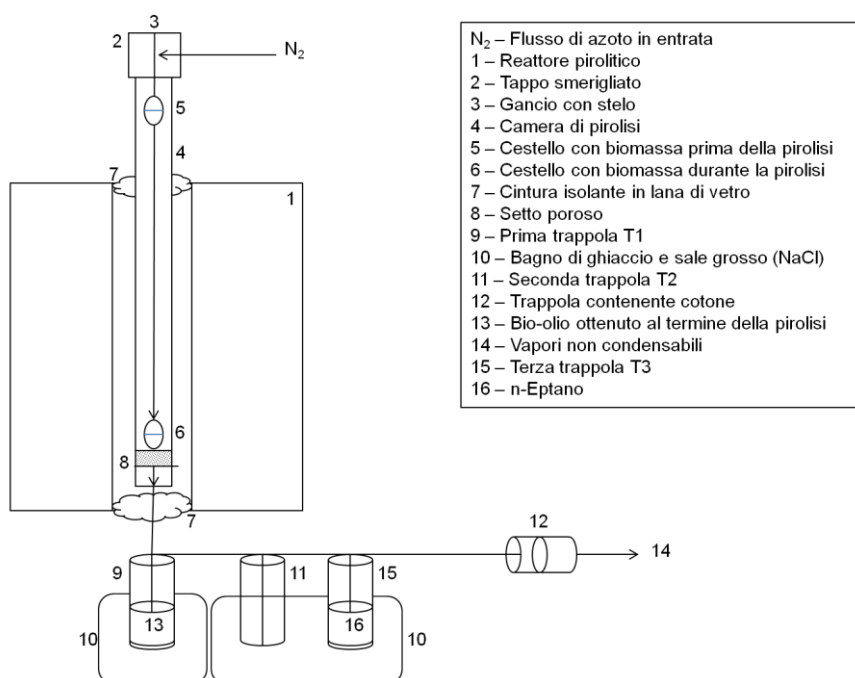


Fig. 3.7 – Schema del pirolizzatore verticale fixed bed utilizzato per il cracking catalitico.

Il reattore è composto da una fornace posta verticalmente che si scalda tramite resistenze elettriche e da una camera di pirolisi in quarzo. All'estremità terminale del pirolizzatore vengono poste delle trappole di condensazione immerse in bagni di ghiaccio/sale.

Componenti:

- Una camera di pirolisi verticale (60 cm di lunghezza, 4.5 cm di diametro), con setto poroso terminale (spessore 0.5 cm), dopo il quale si restringe a formare un imbuto;
- Un gancio con stelo (60 cm di lunghezza, 0.5 cm di diametro) scorrevole all'interno della camera di pirolisi;
- Un tappo smerigliato con due ingressi. A uno è collegata l'immissione del gas (N₂), mentre all'altro il gancio sopra descritto;
- Un cestello (5 cm di lunghezza, 2.5 cm di diametro), per la biomassa, che viene appeso al gancio sopra descritto.

La parte appena descritta costituisce il cosiddetto sistema Fixed Bed, in cui la biomassa è sospesa all'interno della camera di pirolisi, al di sopra di un setto poroso, su cui è adagiato uno strato di catalizzatore. Lo scorrimento dei vapori pirolitici attraverso il sistema è assicurato dal costante flusso di azoto (100 mL min^{-1}) immesso.

Al fine di favorire la condensazione di acqua e idrocarburi dai vapori, sono utilizzate due trappole verticali con pescante, entrambe vuote e immerse in una soluzione di ghiaccio/sale, una trappola, anch'essa verticale con pescante, contenente 4.00 mL di n-eptano. Questa viene posta in coda al processo, in modo da intrappolare idrocarburi ed altri composti volatili che non condensano all'interno delle precedenti trappole.

Al termine del sistema è posta un'ulteriore cartuccia, orizzontale, contenente resina XAD-2, allo scopo di verificare l'efficacia del processo. Questa è riempita con circa 2.00 g di una resina assorbente, chiamata XAD-2 (Amberlite XAD-2 Resin, Supelco, Sigma-Aldrich Co.). La resina viene fornita sotto forma di perle insolubili e idrofobiche, a loro volta composte da microsfeere che costituiscono una struttura reticolata in copolimero di polistirene-divinilbenzene (Fig. 3.8, "Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent – Product Specification", Supelco, Sigma-Aldrich Co.).

La resina all'interno della cartuccia di vetro in coda al sistema di pirolisi, ha la funzione di filtrare i vapori prodotti, intrappolando i composti non condensati nelle precedenti trappole ed evitando il rilascio in aria di idrocarburi volatili.

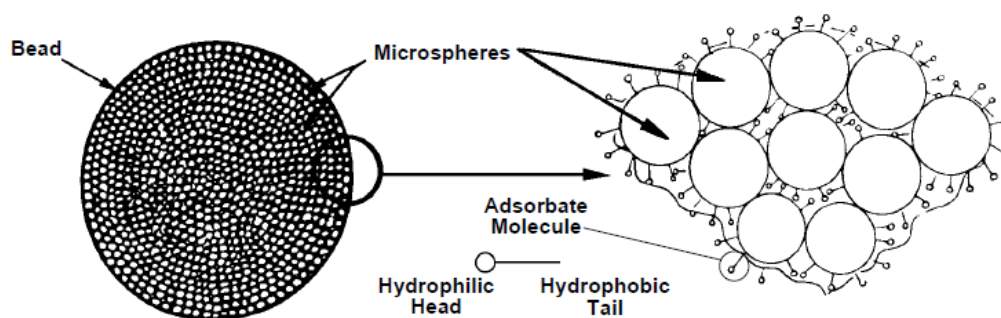


Fig. 3.8 – Struttura interna dei granuli di resina XAD-2

(Fonte: "Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent – Product Specification", Sigma-Aldrich).

Tutte le prove di pirolisi catalitica sono effettuate nelle stesse condizioni sperimentali, e sposte in Tab. 3.2.

Tab. 3.2 – Specifiche tecniche delle pirolisi catalitiche.

Temperatura	460 °C
Flusso di N₂	100 ÷ 150 mL min ⁻¹
Campione	2.75 ± 0.05 g
Catalizzatore	27.50 ± 0.50 g
Durata	30 min

Prima di tutto è necessario preparare il campione, che deve essere inserito all'interno della camera di pirolisi, al di sopra della parte riscaldata dalla resistenza. In questo modo la biomassa viene condizionata dall'azoto, non assorbe acqua atmosferica, né si scalda. Solo una volta raggiunta la temperatura di 460 °C (misurata con una termocoppia), il cestello viene calato (tempo t_0) ed inizia la pirolisi.

Allo stesso tempo occorre preparare il catalizzatore, precedentemente attivato in muffola (550 °C per 2 h), dopodiché inserito all'interno della camera di pirolisi, sopra al setto poroso, nella zona riscaldata dalle resistenze. In questo modo si previene l'assorbimento di umidità atmosferica e si condiziona la zeolite con il flusso costante di azoto (100 ÷ 150 mL min⁻¹).

Il tempo necessario per il completamento della pirolisi all'interno della camera riscaldata verticale è di 15 minuti. Al fine di minimizzare le perdite e massimizzare le rese e carbonizzare sufficientemente il residuo solido, è stato rispettato un tempo più lungo, esattamente di 30 minuti.

Al termine della prova (tempo t_1) si prelevano le trappole, la biomassa (ora char) e il catalizzatore (ora coke) e si procede al calcolo della resa percentuale in peso, per differenza con il peso al tempo t_0 (Formula 3.1).

3.6 STRUMENTI E METODI PER L'ANALISI.

3.6.1 Analisi del contenuto di ceneri.

Per la valutazione della percentuale di ceneri contenuta in aliquote (0.50 ÷ 1.00 g) di campione, si procede alla loro calcinazione in muffola a 550 °C per 3 ore.

Al termine si calcola la differenza in peso, dalla quale è possibile risalire all'abbondanza percentuale di materiale perso dopo il riscaldamento. Il totale (100%) meno il valore trovato, restituisce la percentuale di ceneri presenti nel campione analizzato.

I test sono stati eseguiti sulle biomasse tal quali e sui char (termici e catalitici); i risultati sono consultabili al paragrafo 4.3.

3.6.2 Analisi elementari.

Le analisi elementari sono state svolte con un analizzatore Flash 2000 – Organic Elemental Analyzer (CHNS-O Analyzer, Thermo Scientific), che ha rilevato valori percentuali di N, C, H e S.

Lo strumento procede all'analisi alla temperatura di 950 °C sotto flusso di elio. È necessario, prima di ogni serie di analisi, effettuare la calibrazione dello strumento. Per campioni solidi si procede alla preparazione di 3 campioni di standard di calibrazione BBOT (2,5-Bis(5-tert-butylbenzoxazolyl)-2-thiophene), di peso compreso tra 2.00 e 4.00 mg. Per campioni liquidi, la calibrazione è effettuata con tre iniezioni di una soluzione di acetonitrile (standard) di, rispettivamente, 3.00, 4.00 e 5.00 µL

I campioni di biomassa e di biochar sono posti in un crogiuolo di stagno (Santis Analytical, 5 x 9 mm) e pesati in una quantità che deve essere compresa tra 2.00 e 4.00 mg. Per l'analisi dei campioni della frazione organica da cracking termico è necessario aggiungere all'interno del crogiuolo di stagno un frammento di filtro in microfibra di vetro (sul quale è effettuata un'analisi in bianco – Whatman, 25 mm Ø), che serve ad assorbire una goccia (di peso compreso tra 2.00 ÷ 4.00 mg) di campione. Per l'analisi dei campioni liquidi, come la frazione organica da pirolisi catalitica, si esegue l'iniezione manuale di 3 µL di campione, prelevati con una micro siringa da 10 µL, all'interno del liner dello strumento, che procede all'analisi diretta.

Per quanto riguarda la determinazione della percentuale di O, invece, viene calcolata per differenza a partire dagli altri elementi e dalle ceneri:

$$O\% = 100\% - (C\% + N\% + H\% + S\% + ASH\%) \quad [3.2]$$

Dove i valori di C, N, H ed S derivano dai valori percentuali in peso , mentre le ceneri sono state misurate a parte, come descritto nel paragrafo dedicato.

3.6.3 *Analisi prossimali*

Le analisi prossimali sono state svolte presso i laboratori dell'Università di Ege (Izmir, Turchia) dalla Prof.ssa Jale Yanik, che ha successivamente fornito i risultati. Il contenuto di proteine è stato determinato usando un analizzatore InKjel M.

3.6.4 *Higher Heating Value – HHV.*

Il valore di HHV è inteso come l'ammontare massimo di calore che può essere prodotto dalla completa combustione di un materiale (biomassa o combustibile). È calcolato adottando l'equazione unificata (3.3) studiata da Channiwala & Parik (2002).

La formula unificata proposta è stata derivata sulla base di un largo numero di dati, comprendenti tutte le categorie di combustibili solidi, liquidi e gassosi. Al termine dello studio, sono forniti i limiti elementari e l'errore (Tab. 3.4) entro i quali la formula ottenuta può essere accettata per la stima del valore di HHV a partire dalle analisi elementari (da considerare come percentuale su peso secco).

Tab. 3.3 – Riassunto dei limiti posti per il calcolo del valore di HHV secondo la formula proposta da Channiwala & Parik, 2002.

	C	H	O	N	S	Ash	Errore
Limiti	0.00 ÷	0.43 ÷	0.00 ÷	0.00 ÷	0.00 ÷	0.00 ÷	≤ 1.45
(%)	92.25	25.15	50.00	5.60	94.08	71.40	

La formula definitivamente approvata è la seguente:

$$\text{HHV (MJ Kg}^{-1}\text{)} = (0.3491 \text{ C}) + (1.1783 \text{ H}) + (0.1005 \text{ S}) - (0.1034 \text{ O}) - (0.0151 \text{ N}) - (0.0211 \text{ A}) \quad [3.3]$$

Dove C, H, S, O, N e A rappresentano, rispettivamente, i valori percentuali in peso ottenuti dall'analisi elementare di carbonio, idrogeno, zolfo, ossigeno (calcolato per differenza, formula 3.2), azoto e dalla determinazione delle ceneri.

3.6.5 Determinazione degli acidi grassi totali.

Il processo, sperimentato e studiato da Samorì et al. (2010), per individuare, identificare e quantificare gli acidi grassi comprende i seguenti passaggi:

- Preparazione di un'aliquota di campione (2 ÷ 5 mg);
- Solubilizzazione in dimetilcarbonato (0.40 mL), che contiene acido tridecanoico (0.02 mg);
- Aggiunta di 2,2-dimetossipropano (0.07 mL) e di una soluzione 1 M di idrossido di potassio sciolto in metanolo (0.20 mL);
- Riscaldamento del campione trattato a 90 °C per 30 minuti;
- Dopo il raffreddamento, aggiunta di una soluzione 1.3 M di metanolo-BF₃ (0.40 mL);
- Riscaldamento del campione trattato a 90 °C per 30 minuti;
- Aggiunta di una soluzione satura di NaCl (2.00 mL), n-esano (1 mL) e metilnonadecanoato (0.02 mg) come Standard Interno;
- Centrifuga del campione trattato.

A questo punto la soluzione satura di NaCl deposita sul fondo del vial, mentre la soluzione in n-esano rimane in sospensione al di sopra. È questa la parte che può essere prelevata per l'analisi diretta in GC-MS.

3.7 GC-MS

Le analisi sono effettuate con un gascromatografo Agilent HP 6850, collegato a uno spettrometro di massa quadropolo Agilent HP 5975, equipaggiato con una colonna capillare HP-5MS non polare (fase stazionaria poly[5% difenil/95% dimetil]siloxano, 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm spessore del film), usando elio come gas carrier (pressione costante pari a 33 cm s^{-1} , velocità lineare a 200 $^{\circ}\text{C}$).

La programmata termica è la seguente: 50 $^{\circ}\text{C}$ per 5 minuti, poi 325 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantenuta per 7.5 minuti.

I campioni (1 μL) sono iniettati in condizioni splitless (1 min, poi split 1:50 fino alla fine dell'analisi) alla temperatura dell'iniettore di 280 $^{\circ}\text{C}$.

Lo spettrometro di massa opera in ionizzazione elettronica (70 eV) e con acquisizione in full scan nell'intervallo m/z 29-1000 nel tempo di eluizione tra 3.6 e 44.0 minuti.

3.7.1 Preparazione delle soluzioni per l'analisi GC-MS

La frazione liquida ottenuta dalle pirolisi non-catalitiche raccolta nella prima trappola viene centrifugata a 3500 rpm per 15 minuti per separare la fase acquosa e la fase organica (il bio-olio). Il bio-olio termico appare come un fluido scuro, viscoso, visibilmente disomogeneo.

Per l'analisi GC-MS tal quale si prepara una soluzione al 10% di bio-olio in una miscela di cicloesano e acetone in rapporto 1:1 a cui si aggiungono 100 μL (100 ppm) di TTB come standard interno.

Dalle pirolisi catalitiche condensa nella prima trappola una lente di frazione organica (bio-olio) limpida e facilmente separabile dalla fase acquosa sulla quale si trova in sospensione. Si diluisce il bio-olio in cicloesano/acetone e si aggiunge lo standard interno come descritto sopra.

La soluzione eptanica delle pirolisi catalitiche viene portata al 10% in cicloesano prelevando 50 μL . Si aggiunge quindi lo standard interno TTB come descritti sopra. Per queste analisi, il tempo di eluizione della colonna cromatografica è compreso tra 6.2 e 44.0 minuti, accorgimento necessario per evitare l'acquisizione MS durante l'eluizione del n-eptano.

3.7.2 GC-MS delle frazione sililate

Per la derivatizzazione mediante sililazione è stato usato un reagente adatto all'analisi di composti fenolici, steroli e zuccheri, che produce derivati trimetilsililati (TMS) eteri o esteri (Schummer & Delhomme, 2009), chiamato con il nome abbreviato BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, Supelco, Sigma-Aldrich Co.).

La reazione di derivatizzazione è stata condotta come segue:

- Prelievo di 50 μ L della soluzione acetone/cicloesano, aggiunta di 20 μ L di piridina, 50 μ L di BSTFA, 100 μ L di sorbitolo (standard interno);
- Riscaldamento della soluzione a 60 °C per 2 ore.

3.8 ANALISI QUANTITATIVA

L'analisi quantitativa viene eseguita per confronto dell'area del picco cromatografico dell'analita in Corrente Ionica Totale (TIC) con l'area del picco dello standard interno di cui era nota la quantità, utilizzando la seguente equazione:

$$Q_C = \frac{A_C * Q_{IS} * F_R}{A_{IS}} \quad [3.7]$$

Dove:

- A_C – Area del picco dell'analita.
- A_{IS} – Area del picco dello standard interno.
- Q_C – Quantità dell'analita.
- Q_{IS} – Quantità dello standard interno.
- F_R – Fattore di risposta.

Il fattore di risposta relativo (F) rispetto al TTB è stato determinato solo per il toluene ($F_R = 1.00 \pm 0.2$) ed è stato considerato unitario anche per tutti gli altri composti.

Dal valore della quantità di analita identificato nella soluzione, si calcola la sua concentrazione nella frazione organica (mg g^{-1}) secondo la seguente equazione:

$$C_{(\text{bio-olio})} = \frac{Q_C * F_d}{W_b} \quad [3.8]$$

Dove:

- Q_C è la quantità di analita nella soluzione;
- F_d è il fattore di diluizione;
- W_b è la quantità di bio-olio utilizzata per la preparazione della soluzione campione.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

All'interno di questo studio di tesi sono state effettuate prove in duplicato di pirolisi e pirolisi catalitica, con pirolizzatore da banco verticale, su quattro biomasse: microalghe (*Spirulina platensis*); residui della pesca; macroalghe (Seaweed, *Ulva lactuca*); segatura di pino (*Pinus sylvestris*).

Le condizioni sperimentali di ogni prova sono state condotte a 460 °C (misurata con una termocoppia all'interno della camera di pirolisi in quarzo), per un tempo di 30 minuti, sotto flusso costante di azoto (150 mL min^{-1}) alle quali sono sottoposte quantità di campione pari a $2.75 \pm 0.05 \text{ g}$.

Per le pirolisi catalitiche valgono le stesse condizioni sperimentali. I vapori di pirolisi sono stati fatti passare attraverso uno strato di zeolite (H-ZSM-5) pari a 10 volte il peso del campione (rapporto 1:10 w:w), per effettuare il cracking catalitico.

Nel paragrafo 4.1 sono riportati i risultati relativi alle analisi elementari e prossimali svolte sulle biomasse. Nei paragrafi 4.2 e 4.3 sono riportati, rispettivamente, i risultati in termini di rese percentuali in peso, analisi elementari e analisi GC-MS, ottenuti dalle prove di pirolisi e pirolisi catalitica per le quattro biomasse. Il paragrafo 4.3 contiene i risultati delle analisi elementari relative al biochar ottenuto dalle prove termiche e catalitiche. Al paragrafo 4.4, invece, si trova la discussione dei risultati.

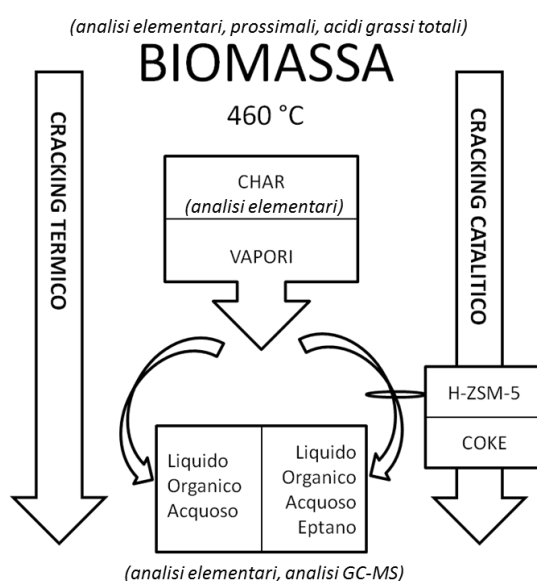


Fig. 4.1 – Riassunto delle modalità di svolgimento delle prove di pirolisi svolte, delle frazioni ottenute e delle analisi effettuate nel caso di cracking termico e catalitico.

4.1 BIOMASSE

Sui campioni essiccati di microalghe, residui della pesca, macroalghe e segatura di pino sono state effettuate le analisi prossimali, composizione elementare, tenore di umidità e calcolo del valore di HHV.

I risultati ottenuti dalle analisi elementari sono esposti in Tab. 4.1. L'azoto presenta valori relativamente elevati, circa al 10%, osservato per i residui della pesca e microalghe, mentre sono bassi per macroalghe e non rilevabili per segatura di pino. I valori per l'ossigeno, invece, non superano il 47% mostrato dalla segatura di pino (componente della lignina). Interessante il valore elevato di zolfo presente per le macroalghe (1.7%) più che doppio rispetto a microalghe (0.4%) e residui della pesca (0.6%).

Tab. 4.1 – Composizione elementare delle biomasse iniziali, rapporto molare H/C e HHV calcolato.

Biomassa	N mg g⁻¹	C mg g⁻¹	H mg g⁻¹	S mg g⁻¹	O mg g⁻¹	H/C	HHV MJ kg⁻¹
Microalghe	91	433	70	4.2	302	1.95	19.99
Residui della pesca	110	404	63	6.3	287	1.87	18.20
Macroalghe	19	299	51	17	412	2.03	11.83
Segatura di pino	0	472	62	0	465	1.57	18.95

Le analisi prossimali sono state svolte dalla Prof.ssa Jale Yanik nell'ambito della collaborazione con l'Università di Bologna, i cui risultati sono esposti in Tab. 4.2.

Come si può osservare, i residui della pesca mostrano la più alta percentuale di proteine tra le quattro biomasse, fenomeno spiegabile dalle caratteristiche del campione, composto interamente da organismi animali.

Anche le microalghe, a causa della propria composizione, in quanto appartenenti al phyla dei cianobatteri, mostrano alti livelli di proteine. La percentuale di proteine nelle macroalghe è minore (16%) ed è trascurabile nella segatura di pino (inferiore ai limiti di rilevanza).

Le ceneri rappresentano la frazione inorganica del campione sottoposto a pirolisi, che rimane, all'interno del biochar, al termine delle trasformazioni termochimiche.

L'umidità è un parametro importante perché l'acqua presente nel campione condensa nelle trappole utilizzate in coda alla camera di pirolisi, andando a costituire parte della fase acquosa.

L'insieme dei composti volatili costituisce la frazione che viene liberata tramite pirolisi della biomassa e può fornire una stima della frazione gassosa e dei vapori prodotti.

Il "fixed carbon" rappresenta il residuo solido combustibile di un campione di biomassa, calcolato dalla differenza, a partire dal totale (100%), dei parametri precedentemente elencati (umidità, volatili e ceneri).

Tab. 4.2 – Analisi prossimali delle biomasse iniziali.

Biomassa	Proteine	Umidità	Ceneri	Volatili	Fixed Carbon
	%	%	%	%	%
Microalghe	50	7.3	10	52	30
Residui della pesca	55	1.5	13	69	16
Macroalghe	16	8.0	20	54	16
Segatura di pino	N.D.	7.7	0.16	73	20

4.2 PIROLISI (CRACKING TERMICO)

4.2.1 Rese delle frazioni

I prodotti del cracking termico si dividono nelle trappole di condensazione nel modo seguente:

- Nella prima trappola viene raccolto un liquido bifasico formato da una frazione disomogenea organica (di colore bruno, più o meno densa a seconda della biomassa e viscosa) e da una frazione acquosa (di colore più chiaro, ma abbastanza limpida).
- Nella seconda trappola avviene una leggera condensazione di materiale organico sulle pareti che può essere misurata in peso, ma che non può essere raccolta senza l'utilizzo di solventi.
- Nella cartuccia contenente cotone si raccolgono composti non condensati nelle trappole fredde, che possono essere quantificati in peso (a cui ci si riferisce con il termine "fase volatile").
- All'interno del cestello porta campione si raccoglie il char, il residuo di biomassa che rimane all'interno del sistema al termine del processo di pirolisi.

La scelta di usare una cartuccia contenente cotone, al posto della resina XAD-2 (pirolisi catalitica) è dovuto alla diversa composizione e polarità della frazione volatile. Questa decisione è stata presa in seguito allo svolgimento di uno studio preliminare, utilizzato per la determinazione delle corrette condizioni sperimentali, ma i cui risultati non saranno illustrati in questa trattazione.

Le rese percentuali delle frazioni liquida (acquosa e organica), volatile (gas non condensabili nelle trappole) e char (biomassa pirolizzata) sono riportate in Tab. 4.3. Per differenza dal valore totale (100%) è calcolata la resa percentuale della frazione gassosa.

Il totale delle frazioni quantificabili è in media, per le quattro biomasse, pari a $81.1\% \pm 3.8$: le percentuali maggiori si ottengono da pirolisi di residui della pesca ($86.1\% \pm 1.4$) e segatura di pino ($81.9\% \pm 1.0$), mentre macroalghe e microalghe mostrano i valori minori (rispettivamente $78.2\% \pm 1.5$ e $78.1\% \pm 2.2$).

La frazione volatile è trascurabile ($<1\%$).

La frazione liquida raccolta, valutata come comprensiva di fase organica e fase acquosa, ha una media del $49.0\% \pm 9.8$ e la deviazione standard mostra grande variabilità dei risultati. Segatura di pino ($57.8\% \pm 0.8$), residui della pesca ($52.5\% \pm 1.0$) e microalghe ($50.8\% \pm 0.9$) mostrano le rese maggiori, mentre per le macroalghe ($34.9\% \pm 0.9$) sono di molto inferiori.

Per quanto riguarda la produzione di char, le rese maggiori si riscontrano per le prove su macroalghe ($42.3\% \pm 0.4$) e residui della pesca ($33.0\% \pm 0.4$); il valore dato dalle microalghe ($26.7\% \pm 0.5$) è leggermente inferiore, mentre è sensibilmente più basso per la segatura di pino ($23.6\% \pm 0.5$).

Tab. 4.3 – Rese percentuali in peso (w/w %), ottenute per le prove di cracking termico delle quattro biomasse studiate.

Fase	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
Liquida	51.5	50.2	51.8	53.2	34.3	35.6	58.3	57.2
Char	27.0	26.4	33.3	32.7	42.1	42.6	23.2	24
Volatile	0.7	0.4	0.1	1.1	0.8	1.1	1.1	0.1
Somma	79.3	76.9	85.1	87.1	77.1	79.3	82.7	81.2
Gas	22.2	25.3	14.9	12.9	22.9	20.7	17.3	18.8
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100

In Tab. 4.4 sono indicate le distribuzioni percentuali delle frazioni organica e acquosa della frazione liquida, calcolate dopo separazione delle fasi, e la resa della sola frazione organica.

Tab. 4.4 – Distribuzioni percentuali delle frazioni organica e acquosa della frazione liquida e resa della fase organica da cracking termico.

Fase liquida	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
% Fase Acquosa	25.3	33	22.2	20.6	66.8	70.3	70.4	68.7
% Fase Organica	74.7	67	77.8	79.4	33.2	29.7	29.6	31.3
Resa Fase Organica	37.4	32.2	38.9	40.9	11	10	16.7	17.4

4.2.2 Fase organica

La frazione organica si presenta come un liquido bruno, viscoso e disomogeneo, che solidifica a temperature vicine a 0°C.

Le rese in peso di tale frazione sono più alte per microalghe (35%) e residui della pesca (40%), mentre macroalghe (10.5%) e segatura di pino (17.1%) producono percentuali più basse.

I risultati delle analisi della composizione elementare della frazione organica sono mostrati in Tab. 4.5 (mg g^{-1}) con i valori calcolati di rapporto idrogeno/carbonio e HHV. I dati mostrerebbero una maggiore potenzialità della frazione proveniente dalle macroalghe e residui della pesca (HHV maggiore per percentuale di carbonio), ma possiedono un maggiore contenuto di azoto, negativo per l'uso come biocombustibile.

Tab. 4.5– Composizione elementare del bio-olio da cracking termico, rapporto molare H/C e valore HHV calcolato.

Biomassa	N mg g^{-1}	C mg g^{-1}	H mg g^{-1}	S mg g^{-1}	O mg g^{-1}	H/C	HHV MJ kg^{-1}
Microalghe	92	598	77	1.0	232	1.54	27.38
Residui della pesca	109	568	75	3.6	245	1.59	26.02
Macroalghe	25	464	52	3.4	457	1.33	17.54
Segatura di pino	0	560	60	0	380	1.29	22.70

I cromatogrammi dell'analisi della frazione organica tal quale sono mostrati in Fig. 4.2: i composti identificati sono richiamati nel testo con il nome esteso e ordinati per tempo di ritenzione in Tab. 4.6, dove sono esposti i risultati delle analisi quantitative. Per le tabelle complete si rimanda all'appendice).

L'analisi GC-MS della frazione organica ha rilevato composti che costituiscono una minima parte del peso dei campioni analizzati (microalghe 2.4%, residui della pesca 2.5%, macroalghe 2.4%, segatura di pino 3.3%). Di questa porzione è stata identificata la maggior parte dei composti, ma rimangono ignoti il 14.8%, 43.6%, 7.7% e 32.0% dei composti rilevati dall'analisi per microalghe, residui della pesca, macroalghe e segatura di pino.

Il cromatogramma ottenuto dall'analisi GC-MS della frazione organica da cracking termico risulta avere pochi picchi definiti che identificano, principalmente, alcani a catena lineare e alcheni, che raggiungono una percentuale del 20% (4.8 mg g^{-1}) sul totale dei composti rilevati dal cromatogramma: tetradecano, pentadecano, esadecano, eptadecano, eicosano ed eicosene.

Tra i composti ossigenati si trovano, in abbondanza, il fenolo, con i suoi metilati (13%, 3 mg g^{-1}) e l'acido palmitico (3.5%, 0.8 mg g^{-1}). Tra i composti azotati il più abbondante è la palmitamide (22.2%, 5.4 mg g^{-1}), che contenendo anche atomi di ossigeno può essere considerato come sostanza intermedia tra questi due gruppi. A concentrazioni inferiori si trovano, invece palmitonitrile (3.4%, 0.8 mg g^{-1}) esano nitrile (1.6%, 0.4 mg g^{-1}), pentano nitrile (2.6%, 0.6 mg g^{-1}) e forme cicliche come indolo (1.9%, 0.5 mg g^{-1}), indolizina (11.3%, 2.7 mg g^{-1}) e benzene propanonitrile (5.2%, 1.3 mg g^{-1}).

Questa frazione organica mostra alti livelli di composti azotati, che raggiungono una percentuale sul totale del 35% divisi tra: esadecano ed esadecene nitrile (2.8%, 0.7 mg g^{-1}), eicosano nitrile (0.9%, 0.2 mg g^{-1}), benzene propanonitrile (2.4%, 0.6 mg g^{-1}), metil benzonitrile (1%, 0.3 mg g^{-1}), (butilamino) acetone nitrile (0.5%, 0.1 mg g^{-1}), indolo (5.7%, 1.5 mg g^{-1}), derivati del pirazolo (9.8%, 2.5 mg g^{-1}), derivati della piridina (1.3%, 0.2 mg g^{-1}) e due composti, diacetone ammina (7.9%, 2 mg g^{-1}), triacetone ammina (1.6%, 0.4 mg g^{-1}) e 4-(etilammino) fenolo (1.2%, 0.3 mg g^{-1}), che contengono al loro interno anche atomi di ossigeno.

I composti ossigenati sono presenti in quantità molto minore, con solo il 8.3% sul totale, e sono metilfenolo (4.9%, 1.2 mg g^{-1}) e diacetone (3.4%, 0.9 mg g^{-1}).

La presenza di steroli (12%) è caratteristica della biomassa derivante da residui della pesca. I principali costituenti sono: colesterolo (0.7%, 0.2 mg g^{-1}), colest-3-ene (0.8%, 0.2 mg g^{-1}), colesteril oleato (1.7%, 0.4 mg g^{-1}) e colest-3,5-diene (8.8%, 2.2 mg g^{-1}). In ultimo, sono stati identificati anche una piccola percentuale di stirene (0.6%, 0.2 mg g^{-1}) e di dodecene (0.4%, 0.1 mg g^{-1}).

Per le macroalghe, la maggioranza dei composti identificati è rappresentata dagli ossigenati, che raggiungono una percentuale del 74%. I più abbondanti sono furaldeide (14.6%, 3.5 mg g^{-1}) e metilfuraldeide (44%, 11 mg g^{-1}), ma sono presenti anche dimetilfurano (2.5%, 0.6 mg g^{-1}), metil fenolo (3.5%, 0.9 mg g^{-1}), acido palmitico (2.6%, 0.6 mg g^{-1}),

monopalmitina (0.38%, 0.1 mg g⁻¹), palmitamide (1%, 0.2 mg g⁻¹ contenente anche atomi di azoto) e stigmasterolo acetato (5.3%, 1.3 mg g⁻¹).

Una parte consistente del totale dei composti rilevati dall'analisi cromatografica (17.4%, 4.2 mg g⁻¹) è rappresentata da alcani a catena lineare e alcheni, principalmente: tetradecano e tetradecene, pentadecano e pentadecene, eptadecene, nonadecene, eicosene ed enicosano.

In ultimo, è stato identificato un altro derivato dello sterolo, il colest-3,5-diene (0.8%, 0.2 mg g⁻¹), che si aggiunge ai composti sopra citati.

L'analisi quantitativa della frazione organica ottenuta da pirolisi non catalitica di segatura di pino mostra una forte prevalenza di composti ossigenati (65%, 21 mg g⁻¹) rappresentati per la maggior parte dai derivati metilati del fenolo (3%, 1 mg g⁻¹) e del guaiacolo (metossifenolo, 58%, 19 mg g⁻¹), con un ulteriore apporto fornito da furaldeide e metilfuraldeide (4%, 1.4 mg g⁻¹).

Una percentuale molto meno consistente è costituita dal pentano, alcano a catena lineare, e dagli alcheni esene e octene, per un totale percentuale del 3%.

In Fig. 4.2 sono riassunte le abbondanze percentuali dei principali gruppi costituenti la frazione organica da pirolisi.

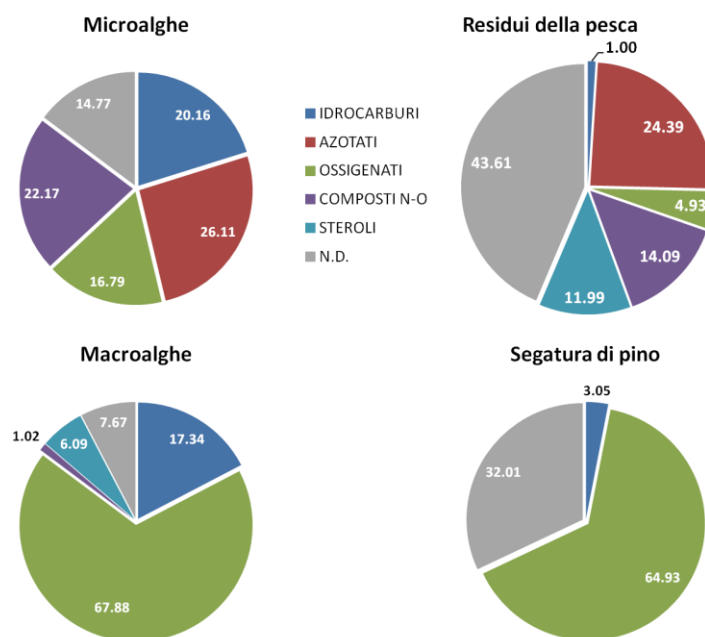


Fig. 4.2- Distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle prove di cracking termico.

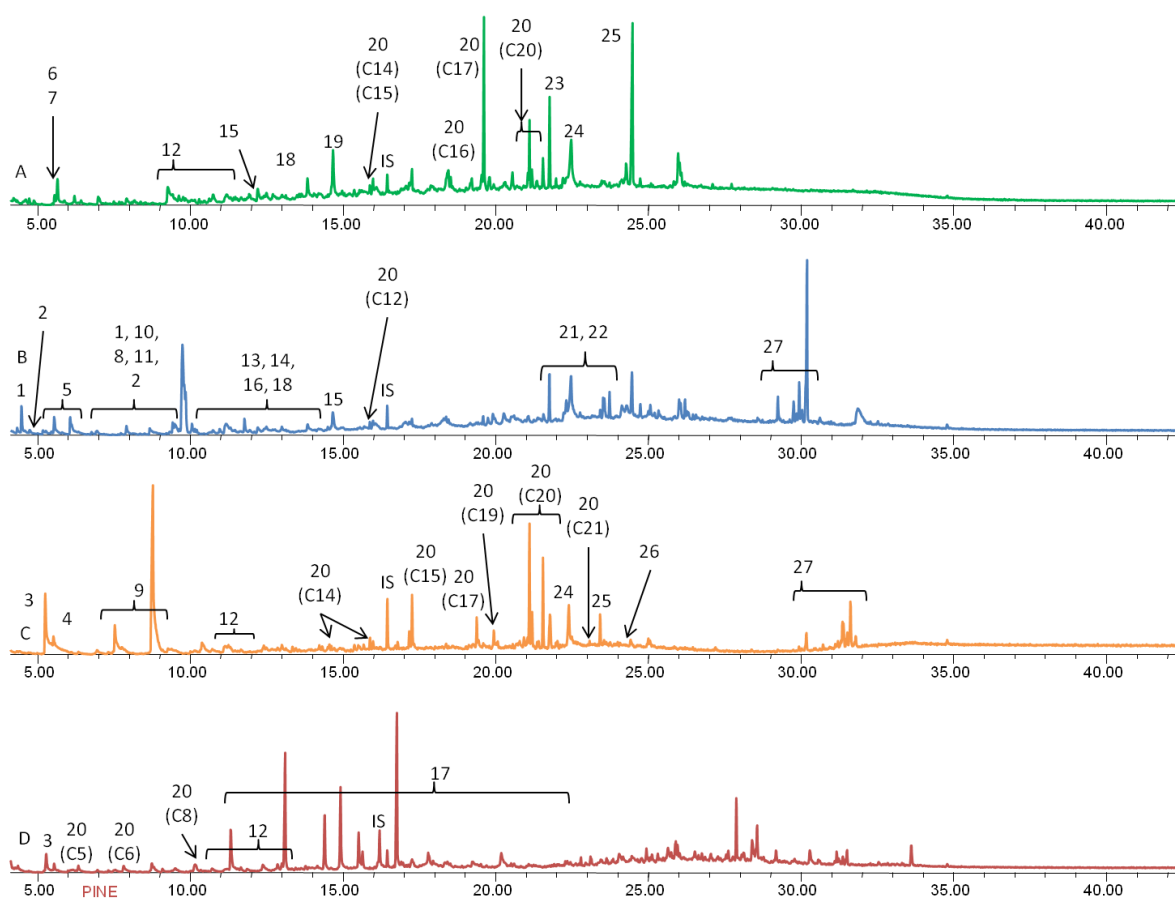


Fig. 4.3– Cromatogrammi GC-MS da analisi delle fasi organiche tal quali, da pirolisi di microalghe (A), residui di pesce (B), macroalghe (C) e segatura di pino (D). I numeri sui picchi riportati nel cromatogramma si riferiscono alle attribuzioni riportate in Tab. 4.6. La dicitura “IS” si riferisce allo standard interno utilizzato per questa analisi, che corrisponde al TTB (100 μ L, 100 ppm).

Tab. 4.6 – Risultati quantitativi delle analisi tal quale della composizione del bio-olio da cracking termico in GC-MS (mg g^{-1} e %).

#	Composti	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
		mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%
1	Pirazolo derivati	-	-	2.5	9.8	-	-	-	-
2	Piridina derivati	-	-	0.3	1.3	-	-	-	-
3	Furaldeide	-	-	-	-	3.5	14.6	1.1	3.4
4	Furano, dimetil	-	-	-	-	0.6	2.5	-	-
5	Diacetonamina	-	-	2.9	11.3	-	-	-	-
6	Esanonitrile	0.4	1.6	-	-	-	-	-	-
7	Pentanonitrile	0.6	2.6	-	-	-	-	-	-
8	Stirene	-	-	0.1	0.6	-	-	-	-
9	Furaldeide, metil	-	-	-	-	10.7	44.3	0.3	1.0
10	(Butilamino)acetoneitrile	-	-	0.1	0.5	-	-	-	-
11	4-(etilammino)-fenolo	-	-	0.3	1.2	-	-	-	-
12	Fenoli	2.3	9.6	-	-	-	-	0.7	2.0
13	Metilfenolo	0.9	3.7	1.2	4.9	0.8	3.5	0.3	1.0
14	Triacetone amina	-	-	0.4	1.6	-	-	-	-
15	Indolo	0.5	1.9	1.4	5.7	-	-	-	-
16	Benzonitrile, metil	-	-	0.3	1.0	-	-	-	-
17	Guaiacoli	-	-	-	-	-	-	18.8	57.6
18	Benzene propanonitrile	1.3	5.3	0.6	2.4	-	-	-	-
19	Indolizina	2.7	11.3	-	-	-	-	-	-
20	Alcani e alcheni	4.9	20.2	0.1	0.4	4.2	17.3	1.0	3.1
21	Esadecanenitrile	-	-	0.7	2.8	-	-	-	-
22	Eiscosanonitrile	-	-	0.2	0.9	-	-	-	-
23	Palmitonitrile	0.8	3.4	-	-	-	-	-	-
24	Acido palmitico	0.8	3.5	-	-	0.6	2.6	-	-
25	Palmitamide	5.4	22.2	-	-	0.2	1.0	-	-
26	Monopalmitina	-	-	-	-	0.1	0.4	-	-
27	Steroli	-	-	3	12	1.5	6.1	-	-
-	Non identificati	3.6	14.8	11.0	43.6	1.9	7.7	10.4	32.0
Totale		24.2	100	25.3	100	24.2	100	32.5	100

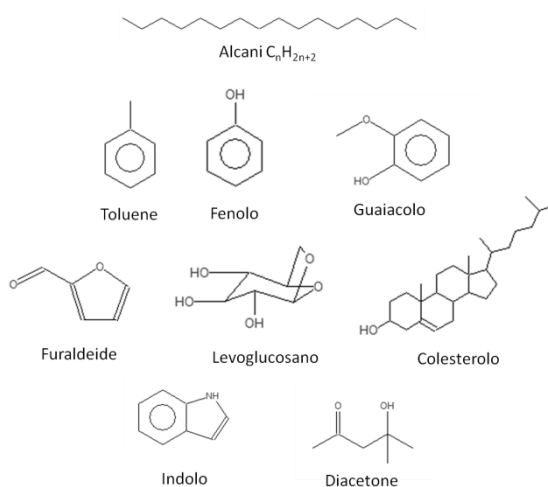


Fig. 4.4 – Riassunto dei principali composti della frazione organica da cracking termico. (Fonte: NIST Library)

Per la frazione organica proveniente dalle pirolisi termiche è stato effettuato un secondo set di analisi GC-MS con derivatizzazione tramite sililazione. Come spiegato nel capitolo precedente, la sililazione permette di rilevare e identificare composti polari per la presenza di gruppi OH e NH, come fenoli, steroli e anidrozuccheri. I cromatogrammi sono mostrati in Fig. 4.5 e l'attribuzione dei picchi riportata in Tab. 4.7. L'integrazione è stata fatta per tutti i picchi e dall'area, nota la quantità di standard interno aggiunto, è stata stimata la concentrazione (per le tabelle complete consultare l'appendice).

Dalla somma delle concentrazioni dei composti, identificati e non, risulta che è stato rilevato, rispettivamente, il 6.5%, 6.9%, 3.0% e 16% dei composti nelle frazioni organiche di microalghe, residui della pesca, macroalghe e segatura di pino. Di questi, rispettivamente il 39%, 50%, 68% e 73% sono stati tentativamente identificati, mentre della quota rimanente non è stato possibile effettuare l'attribuzione della struttura.

Mediante questa analisi è possibile osservare la presenza di monodigliceridi, che indica che la degradazione termica dei lipidi non è completa. I composti di seguito nominati si intendono nella loro forma di trimetilsilil-derivati (TMS).

In microalghe, residui della pesca, macroalghe e segatura di pino, anche se a diversa concentrazione, sono presenti 1-monopalmitina (rispettivamente 8.6%, 8.7%, 17% e 3.2%) e del glicerolo monostearato (rispettivamente 6.5%, 8.5%, 10.9% e 3.3%).

Relativamente a derivati degli acidi carbossilici è possibile verificare la presenza di acido malico (1.7%, 2.8 mg g⁻¹), pimarico (0.5%, 0.8 mg g⁻¹) e diidroabietico (7.5%, 12 mg g⁻¹) nella frazione organica di segatura di pino. L'acido palmitico è presente in microalghe (8.7%, 5.6 mg g⁻¹) e residui della pesca (9%, 6.2 mg g⁻¹), mentre l'acido stearico è presente solo nelle microalghe (1.1%, 0.7 mg g⁻¹).

L'analisi ha rilevato la presenza di colest-3,5-diene e di colesterolo nei residui della pesca, anche se in minima quantità (2.2% e 1.1%).

Il levogluocosano prodotto della trasformazione termochimica della cellulosa è presente nella frazione organica di segatura di pino (10.8%, 17 mg g⁻¹) e, in misura limitata, anche in quella di macroalghe (3.7%, 1.1 mg g⁻¹).

Tra gli altri composti trimetilsilil-derivati identificati si rilevano: fenolo e metilfenolo, in microalghe (20.6% e 4.3%) e residui della pesca (11.2% e 9%), mentre glicerolo (4.2%, 2.7 mg g⁻¹) e indolo (4.3%, 2.8 mg g⁻¹) sono presenti solo nella frazione prodotta da mi-

croalghe. A questi si aggiunge il trimetil dodecano, alcano a catena ramificata non sililato, che si ritrova in bassa concentrazione sempre nelle microalghe (2.4%, 1.6 mg g⁻¹).

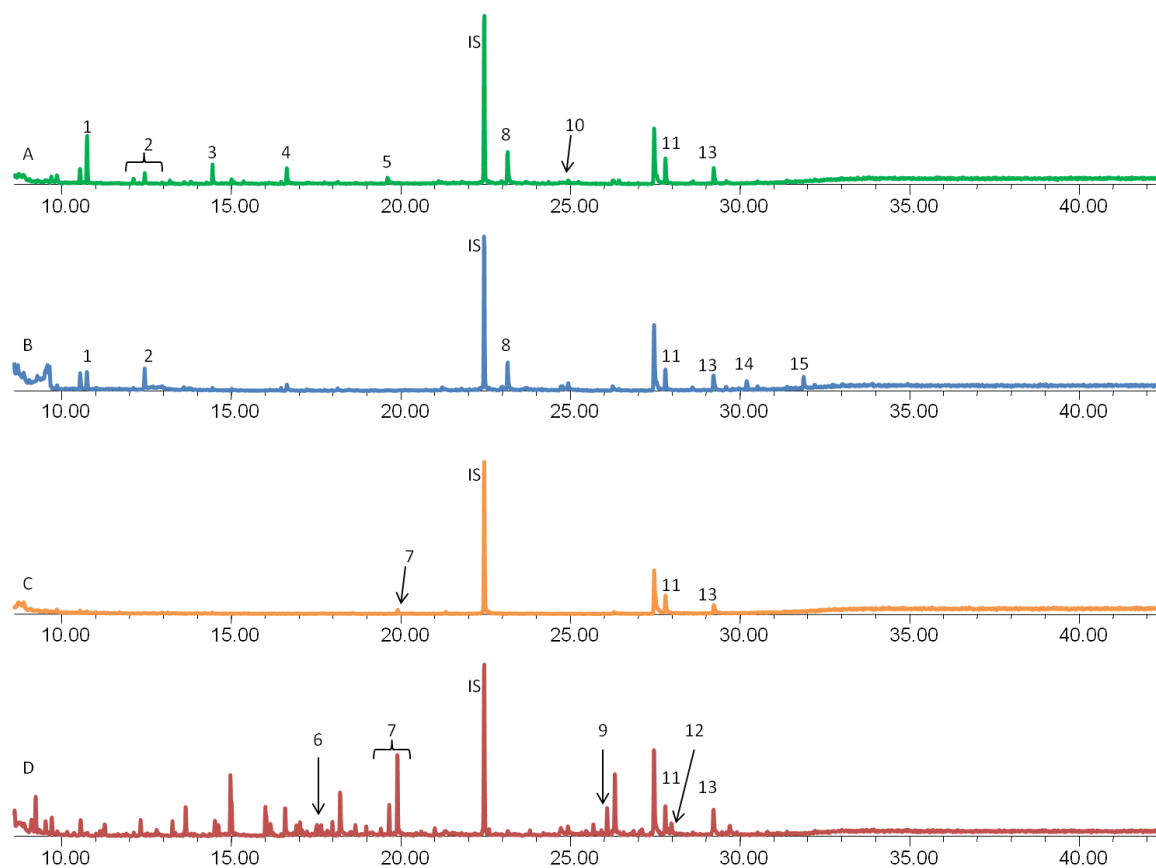


Fig. 4.5 – Cromatogrammi GC-MS da analisi delle fasi organiche sililate, da cracking termico di microalghe (A), residui di pesce (B), macroalghe (C) e segatura di pino (D).

I numeri sui picchi riportati nel cromatogramma si riferiscono alle attribuzioni riportate in Tab. 4.7. La dicitura “IS” si riferisce allo standard interno utilizzato per questa analisi, che corrisponde al sorbitolo (100 μ L, 1000 ppm).

Tab. 4.7 – Risultati quantitativi delle analisi dopo derivatizzazione con sililazione della composizione del bio-olio non catalitico in GC-MS (mg g^{-1} e %).
I composti si intendono nella forma di trimetilsilil (TMS) derivati.

#	Composti	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
		mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%
1	Fenolo	13.4	20.6	7.7	11.2	-	-	-	-
2	Metil fenolo	2.8	4.2	6.1	8.9	-	-	-	-
3	Glicerolo	2.7	4.1	-	-	-	-	-	-
4	Indolo	2.8	4.3	-	-	-	-	-	-
5	Trimetil dodecano	1.6	2.4	-	-	-	-	-	-
6	Acido malico	-	-	-	-	-	-	2.8	1.7
7	Levoglicosano	-	-	-	-	1.1	3.7	17.2	10.8
8	Acido palmitico	5.6	8.7	6.2	9.1	-	-	-	-
9	Acido pimarico	-	-	-	-	-	-	0.8	0.5
10	Acido stearico	0.7	1.1	-	-	-	-	-	-
11	1-Monopalmitina	5.6	8.6	6.0	8.7	5.1	17.0	5.1	3.2
12	Acido diidroabietico	-	-	-	-	-	-	12.0	7.5
13	Glicerolo monostearato	4.2	6.5	5.8	8.5	3.3	10.9	5.3	3.3
14	Colesta-3,5-diene	-	-	1.5	2.2	-	-	-	-
15	Colesterolo	-	-	0.8	1.1	-	-	-	-
-	Altri composti sililati ND	25.6	39.4	34.5	50.3	20.5	68.4	116.8	73.1
	Totale	65.0	100	68.6	100	30.0	100	159.9	100

A sostegno delle analisi con sililazione può essere di chiarimento lo studio degli acidi grassi totali. La preparazione dei campioni è effettuata come spiegato nel paragrafo dedicato, al capitolo 3. Materiali e metodi.

In Fig. 4.6 si osserva la distribuzione degli acidi grassi totali nelle quattro biomasse a confronto.

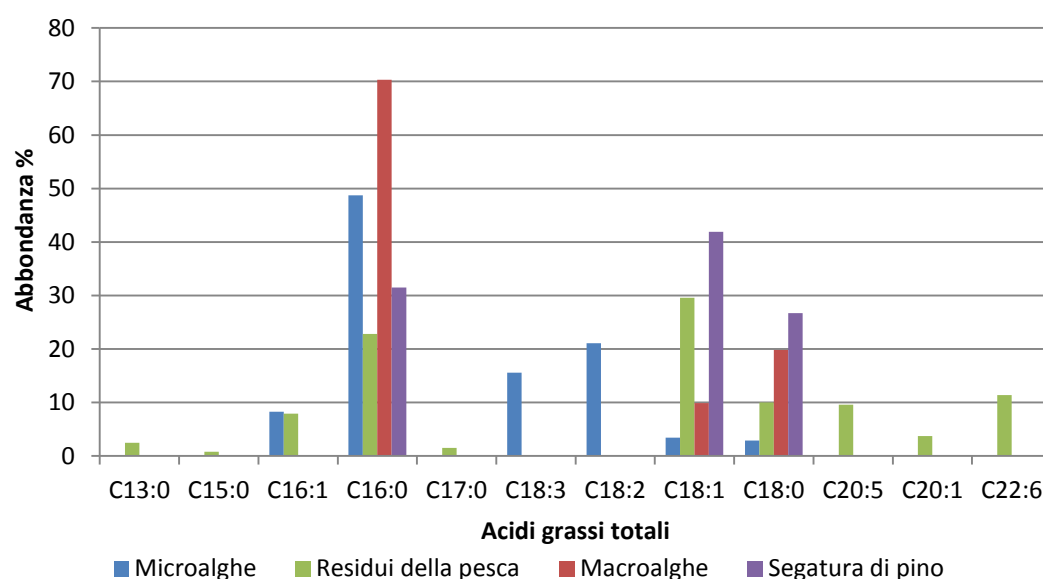


Fig. 4.6 – Grafico di distribuzione percentuale degli acidi grassi totali nelle quattro biomasse.

In Fig. 4.7 vengono mostrati i cromatogrammi restituiti dallo strumento, dove sono evidenziati gli acidi grassi rilevati. Si noti che le analisi A, B e C, D sono state effettuate con due strumenti diversi, ma nelle stesse condizioni, pertanto presentano tempi di eluzione diversa per gli stessi composti, a causa del grado di utilizzo della colonna non polare utilizzata. I numeri dei composti corrispondono all'elenco in Tab. 4.8, che li riassume in ordine di tempo di ritenzione.

Nelle quattro biomasse analizzate sono rilevati composti per, rispettivamente, il 2.5% in microalghe, 4.5% in residui della pesca, 1.2% in macroalghe e 0.53% in segatura di pino.

Per le microalghe, gli acidi grassi presenti sono: palmitico (49%, 13 mg g⁻¹), linolenico (21%, 5 mg g⁻¹), linoleico (16%, 4 mg g⁻¹) e palmitoleico (8%, 2 mg g⁻¹) in maggioranza, mentre in tracce si trovano anche oleico (3%, 0.9 mg g⁻¹) e stearico (3%, 0.8 mg g⁻¹).

Le analisi sui residui della pesca mostrano valori molto maggiori per l'abbondanza degli acidi grassi totali. In particolare, la biomassa mostra una preponderanza di acido oleico (30%, 13 mg g⁻¹), palmitico (23%, 10 mg g⁻¹), stearico (10%, 5 mg g⁻¹), eicosapentenoico (10%, 4.4 mg g⁻¹), docosaesanoico (11%, 5 mg g⁻¹) e palmitoleico (8%, 3.6 mg g⁻¹). In percentuale minore sono presenti l'acido palmitico (4%, 1.7 mg g⁻¹), margarico (1%, 0.7 mg g⁻¹), tridecanoico (3%, 1.2 mg g⁻¹) e pentadecilico (0.8%, 0.4 mg g⁻¹).

Macroalghe e segatura di pino mostrano gli stessi, pochi picchi che identificano tre acidi grassi. Per le macroalghe, il 70% del totale è rappresentato dall'acido palmitico (8.7 mg g⁻¹), il 20% dallo stearico (2.5 mg g⁻¹) e il 10% dall'oleico (1.2 mg g⁻¹). Per la segatura di pino, invece, l'abbondanza maggiore è presentata dall'acido oleico (42%, 2.2 mg g⁻¹), seguito dal palmitico (31%, 1.7 mg g⁻¹) e dallo stearico (27%, 1.4 mg g⁻¹).

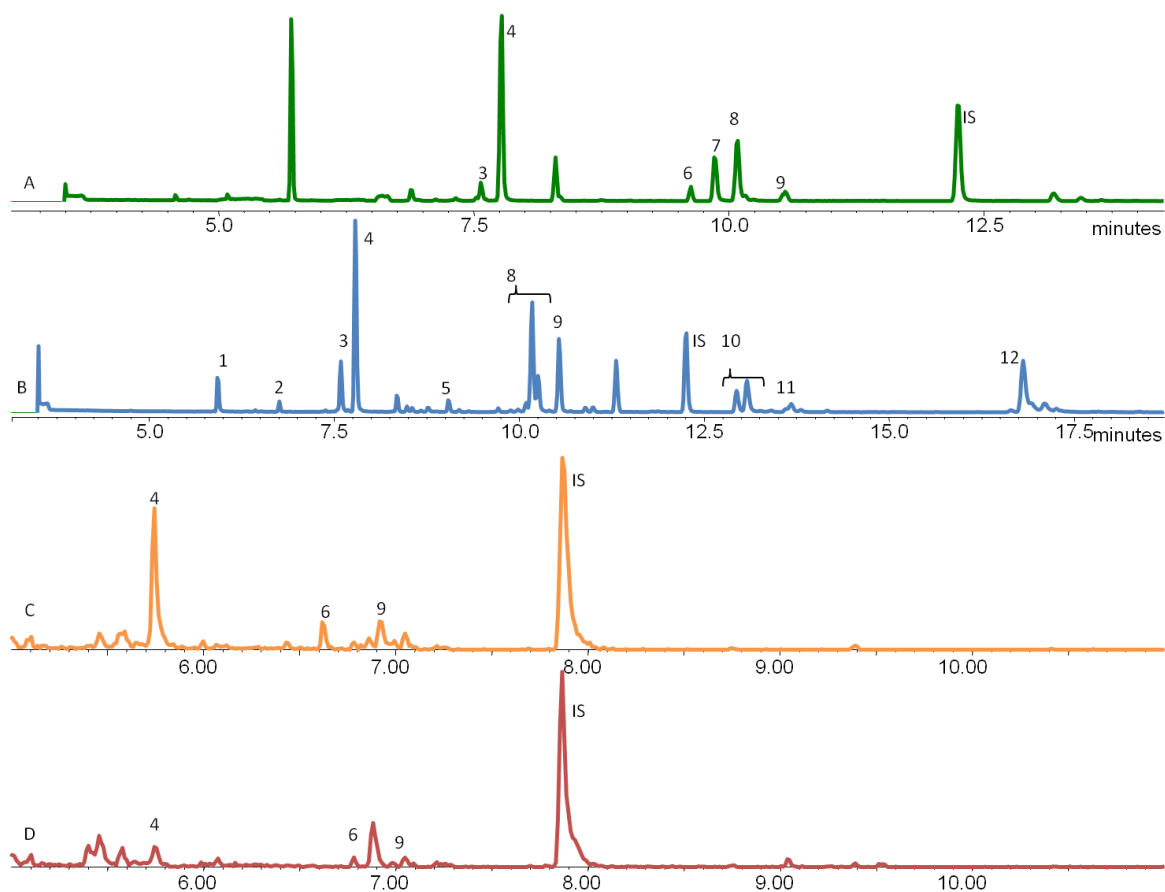


Fig. 4.7 – Cromatogrammi dell’analisi per la determinazione degli acidi grassi di microalghe (A), residui della pesca (B), macroalghe (C), segatura di pino (D). I numeri sui picchi del cromatogramma si riferiscono alle attribuzioni riportate in Tab. 4.6. La dicitura “IS” si riferisce allo standard interno utilizzato per questa analisi, che corrisponde al metilnonadecanoato (100 μ L, 100 ppm).

Tab. 4.8 – Risultati quantitativi della determinazione degli acidi grassi totali delle (mg g^{-1} e %).

#	Acidi grassi	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
		mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%
1	C13:0 Tridecanoico	-	-	1.2	2.5	-	-	-	-
2	C15:0 Pentadecanoico	-	-	0.4	0.8	-	-	-	-
3	C16:1 Palmitoleico	2.1	8.3	3.6	7.9	-	-	-	-
4	C16:0 Palmitico	12.5	48.7	10.3	22.8	8.7	70.3	1.7	31.5
5	C17:0 Margarico	-	-	0.7	1.5	-	-	-	-
6	C18:3 Linoleico	4.0	15.6	-	-	-	-	-	-
7	C18:2 Linolenico	5.4	21.1	-	-	-	-	-	-
8	C18:1 Oleico	0.9	3.4	13.4	29.6	1.2	9.9	2.2	41.9
9	C18:0 Stearico	0.8	2.9	4.6	10.0	2.5	19.8	1.4	26.7
10	C20:5 Eicosapentenoico	-	-	4.4	9.6	-	-	-	-
11	C20:1 Paulinico	-	-	1.7	3.7	-	-	-	-
12	C22:6 Docosaesanoico	-	-	5.2	11.4	-	-	-	-
Totale		25.7	100	45.3	100	12.4	100	5.3	100

4.3 PIROLISI CATALITICA

4.3.1 Rese delle frazioni

I prodotti della pirolisi catalitica, condotta a 460 °C, si dividono nelle trappole di condensazione nel modo seguente:

- Nella prima trappola, una frazione acquosa sulla quale si trova una piccola quantità di olio catalitico puro (fase organica).
- Nella seconda trappola, una leggera condensazione sulle pareti che può essere pesata, ma non raccolta senza l'utilizzo di solventi.
- Nella terza trappola, contenente 4.00 mL di n-eptano, al cui interno avviene, per gorgogliamento, la solubilizzazione di composti idrocarburici aromatici (fase in eptano).
- Nella cartuccia contenente resina XAD-2 si raccolgono i vapori non condensabili che possono essere, così, quantificati in peso (fase volatile).
- All'interno del cestello porta campione si raccoglie il char, che è il residuo di biomassa che rimane all'interno del sistema al termine del cracking catalitico.
- Al di sopra del setto poroso della camera di pirolisi in quarzo si ritrova il catalizzatore usato che, al termine del processo di pirolisi catalitica, contiene il coke.

Il prelievo della frazione liquida viene effettuato con pipette Pasteur e i campioni così raccolti sono quantificati in peso per il calcolo delle rese percentuali. La resina XAD-2 viene eluita per la raccolta dei composti intrappolati, ma per questo studio non è stata effettuata un'analisi quantitativa dell'eluato. Per quanto riguarda char e coke, il calcolo delle rese avviene per differenza di peso.

Per le pirolisi catalitiche (Tab. 4.9) viene calcolata la somma delle rese percentuali in peso di frazione liquida (acquosa e organica), frazione volatile (gas non condensabili nelle trappole), char (biomassa carbonizzata) e coke (vapori carbonizzati sul catalizzatore). La resa della frazione gassosa si calcola per differenza dal valore totale (100%).

Il totale delle frazioni quantificate è in media del $79.5\% \pm 3.7$: il valore minimo è mostrato da segatura di pino (76%), mentre il più alto dai residui della pesca (84%). Per differenza, la media delle rese percentuali di gas è pari al $20.5\% \pm 3.7$.

Frazione liquida è il termine utilizzato in questo studio per riassumere l'insieme delle fasi acquosa e organica che si raccolgono all'interno delle prime due trappole di condensazione del sistema di pirolisi. Non è stato possibile quantificare per pesata la frazione disciolta in n-eptano a causa della volatilità del solvente. La resa media delle quattro biomasse per la fase liquida, è del $30\% \pm 3$; la resa maggiore è ottenuta da pirolisi catalitica di segatura di pino ($34\% \pm 2$) e la minore per le macroalghe ($26.2\% \pm 0.7$).

Il coke è un prodotto carbonizzato del processo di cracking catalitico. Le rese variano dal valore più basso $6\% \pm 1$ di macroalghe, al più alto $14.7\% \pm 0.7$ dei residui della pesca.

Con il nome frazione volatile, in questo studio, si intende l'insieme dei vapori prodotti durante la pirolisi che attraversa il catalizzatore e non riesce a condensare nelle trappole in vetro o solubilizza in n-eptano, che vengono raccolti dalla cartuccia contenente la resina XAD-2. I risultati in Tab. 4.9 mostrano che almeno il 6-10% dei prodotti di cracking catalitico non viene intercettato nelle tre trappole.

Tab. 4.9 – Rese percentuali in peso (w/w %), ottenute per le prove di cracking catalitico per le quattro biomasse.

Fase	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
Liquida	29.8	30.4	30.3	29.3	26.7	25.7	35.4	32.2
Char	26.5	26.3	32.8	32.6	42.2	42.6	23.2	24.4
Coke	14.3	13.3	14.2	15.2	5.6	7	7.4	9.3
Volatile	6.6	7	7.3	6.7	4.4	7	9.6	10.4
Somma	77.2	77	84.7	83.7	78.9	82.4	75.6	76.3
Gas	22.8	23	15.3	16.3	21.1	17.6	24.4	23.7
Totale	100	100	100	100	100	100	100	100

La fase liquida consiste di due frazioni, acquosa e organica, che vengono separate e pesate e le cui rese sono riportate in Tab. 4.10.

Tab. 4.10– Distribuzioni percentuali delle frazioni organica e acquosa della frazione liquida e resa della fase organica da cracking catalitico.

Fase Liquida	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
% Fase Acquosa	75.2	79.5	66	58.8	72.5	87.5	80.2	76.5
% Fase Organica	24.8	20.5	34	41.2	27.5	12.5	19.8	23.5
Resa % Fase Organica	7.4	6.1	9.7	11.8	7.2	3.2	6.9	7.6

4.3.2 Fase organica

La frazione organica è quella di interesse come potenziale biocombustibile e si presenta come una lente di olio galleggiante sulla soluzione acquosa condensata.

È la frazione meno consistente in termini di rese, con valori pari a: $6.8\% \pm 0.9$ per microalghe, $11\% \pm 1$ per residui della pesca, $5\% \pm 3$ per macroalghe e $7.3\% \pm 0.5$ per segatura di pino. È possibile osservare che microalghe e segatura di pino presentano maggiore omogeneità di risultati, rispetto a residui della pesca e macroalghe, i cui valori hanno una deviazione standard che evidenzia grande variabilità.

La lente di frazione organica che si forma nel caso di Macroalghe è in piccola quantità e, al momento della raccolta della fase acquosa, rimane sulle pareti della trappola. La resa è calcolata per differenza in peso, ma non è possibile effettuare analisi sulla frazione organica.

In Tab. 4.11 sono mostrati i risultati (mg g^{-1}) dell'analisi elementare (l'ossigeno è calcolato per differenza), del rapporto idrogeno/carbonio e del valore di HHV calcolato.

Come precedentemente spiegato, non ci sono analisi riguardanti la frazione organica delle prove di pirolisi catalitica di Macroalghe.

Tab. 4.11 – Composizione elementare del bio-olio catalitico, rapporto molare H/C e valore HHV calcolato.

Biomassa	N mg g^{-1}	C mg g^{-1}	H mg g^{-1}	S mg g^{-1}	O mg g^{-1}	H/C	HHV MJ kg^{-1}
Microalghe	29	714	80	0	177	1.34	32.44
Residui della pesca	44	726	82	0	148	1.36	33.45
Segatura di pino	1.8	769	79	0	151	1.23	34.54

Le frazioni organiche sono analizzate con tecnica GC-MS in soluzione di cicloesano all'1% w/w e 100 μL di standard interno. I cromatogrammi ottenuti sono mostrati in Fig. 4.8.

L'analisi GC-MS evidenzia la presenza di molte categorie di composti, che sono indicate in Tab. 4.10. I risultati dell'analisi quantitativa completa sono consultabili in appendice.

Sono stati identificati tutti i composti rilevati mediante analisi GC-MS, che corrispondono, però, solo al 28% (microalghe), 27% (residui della pesca) e 36% (segatura di pino) del peso del campione analizzato. È possibile che questo sia dovuto alla presenza di composti ad alto peso molecolare che non sono analizzabili tramite questa tecnica. La composizione molecolare di questa frazione consiste principalmente di idrocarburi aromatici. I com-

posti evidenziati sono il toluene, i principali gruppi di idrocarburi aromatici come i C2-benzeni (etilbenzene e xilene), C3-benzeni, C4-benzeni, gli idrocarburi policiclici aromatici (e i loro derivati metilati) naftalene, fenantrene, antracene, pirene e benzo[*a*]antracene. I composti più volatili, come il benzene, non sono rivelabili con il metodo di analisi, ma le analisi in micropirolisi (non riportate in questa tesi) mostrano che possono formarsi dal cracking.

Nelle tre biomasse sono presenti, anche se in bassa quantità, diversi alcani a catena lineare e ramificata. L'abbondanza maggiore è osservabile per la frazione organica catalitica di microalghe (3.3 mg g⁻¹), di cui gli alcani costituiscono l'1.2; appena minore il risultato per i residui della pesca, con lo 0.9% (2.3 mg g⁻¹), mentre nel campione di segatura di pino sono appena rilevabili, con una percentuale dello 0.01% (0.03 mg g⁻¹).

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), che comprendono naftalene, fenantrene (e antracene), pirene, fluorene e benzo[*a*]antracene, sono presenti in Tab. 4.12 con il nome del composto non metilato e dalla dicitura "C" seguito da un numero, che identifica i gruppi carboniosi legati alla molecola di partenza. Sono presenti in tutti e tre gli oli analizzati, per un totale di IPA pari al 21% del totale dei composti identificati per microalghe (56 mg g⁻¹), 24% per residui della pesca (62 mg g⁻¹) e 35% per segatura di pino (128 mg g⁻¹), quest'ultimo sensibilmente maggiore dei precedenti.

Considerando quanto detto finora, benzeni e IPA costituiscono circa il 90% del totale dei composti identificati nel campione d'olio analizzato per ogni biomassa.

Come si vede in Tab. 4.12, microalghe e residui della pesca producono un bio-olio con una composizione simile per composti azotati presenti, anche se diversa nelle quantità. Per esempio, i carbazoli si trovano per 2.5 mg g⁻¹ nell'olio di microalghe e sono circa dieci volte di più in quello da residui della pesca (27.6 mg g⁻¹).

Anche se presente in concentrazioni più basse degli idrocarburi, i composti con eteroatomi (O, N, S) sono di particolare importanza per la qualità del combustibile. I composti azotati sono implicati nella formazione di NO_x chimico.

Toluene, etilbenzene e xilene sono riscontrati nelle tre biomasse per, rispettivamente, 109 mg g⁻¹ (41% del totale dei composti riconosciuti), 98 mg g⁻¹ (38%) e 149 mg g⁻¹ (42%). Se si considerano anche C3 e C4-benzeni, le somme salgono a 191 mg g⁻¹ (72%), 166 mg g⁻¹ (64%) e 217 mg g⁻¹ (60%).

Per le tre biomasse, i restanti composti identificati nel bio-olio sono elencati di seguito; tra parentesi sono indicate le percentuali di abbondanza rispettivamente per microalghe, residui della pesca e segatura di pino: indolo (0.8%, presente solo in microalghe), fenoli (0.1%, presenti solo in segatura di pino), carbazoli (0.9% e 9.2%, presenti solo in microalghe e residui della pesca), indano (1.5%, 1.1%, 2.5%), metilbenzofurano (0.2%, 0.1%, 1.3%), indene (0.02%, 0.2%, 0.2%) e altri composti azotati (metilpentano nitrile, anilina, benzonitrile – 2%, 1.4%, 0.003%).

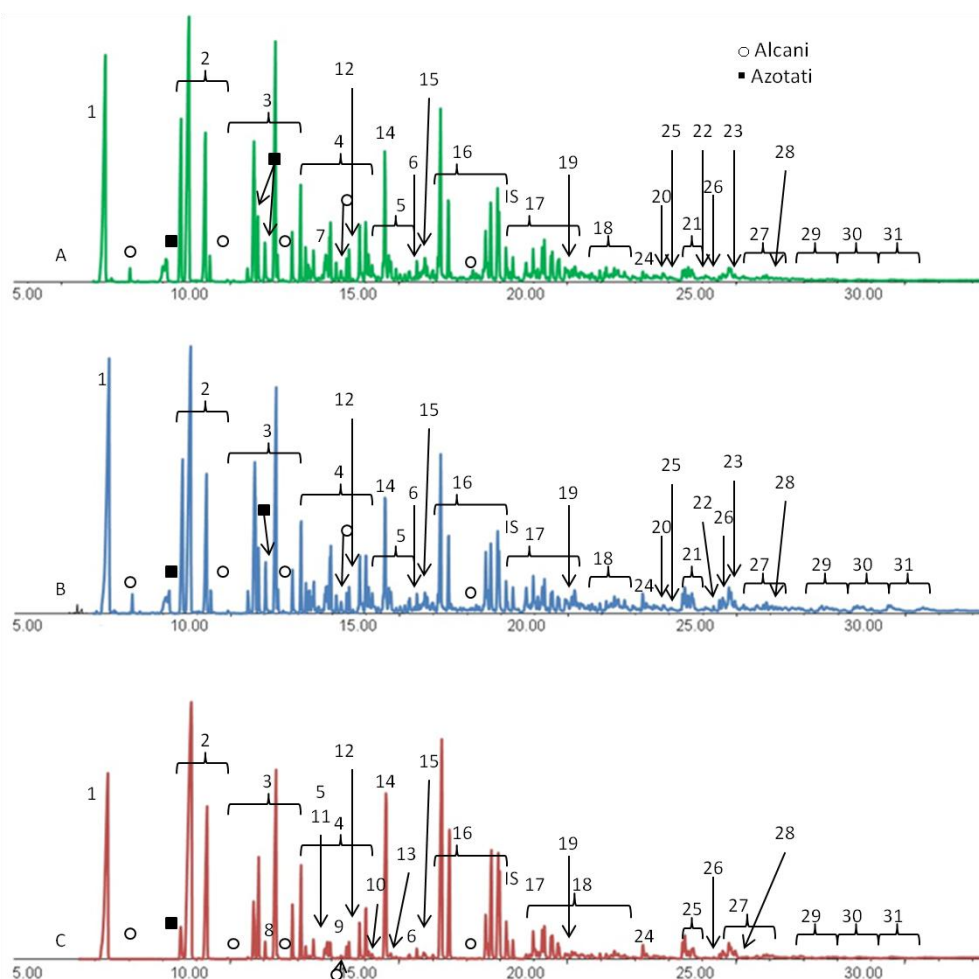


Fig. 4.8 – Cromatogrammi delle fasi organiche da pirolisi catalitica di microalghe (A), residui della pesca (B) e macroalghe (C). I numeri sui picchi riportati nel cromatogramma si riferiscono alle attribuzioni riportate in Tab. 4.12. La dicitura “IS” si riferisce allo standard interno utilizzato per questa analisi, che corrisponde al TTB (100 µL, 100 ppm).

La Fig. 4.9, riportata sotto, illustra la distribuzione percentuale dei gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle prove di pirolisi catalitica per microalghe, residui della pesca e segatura di pino.

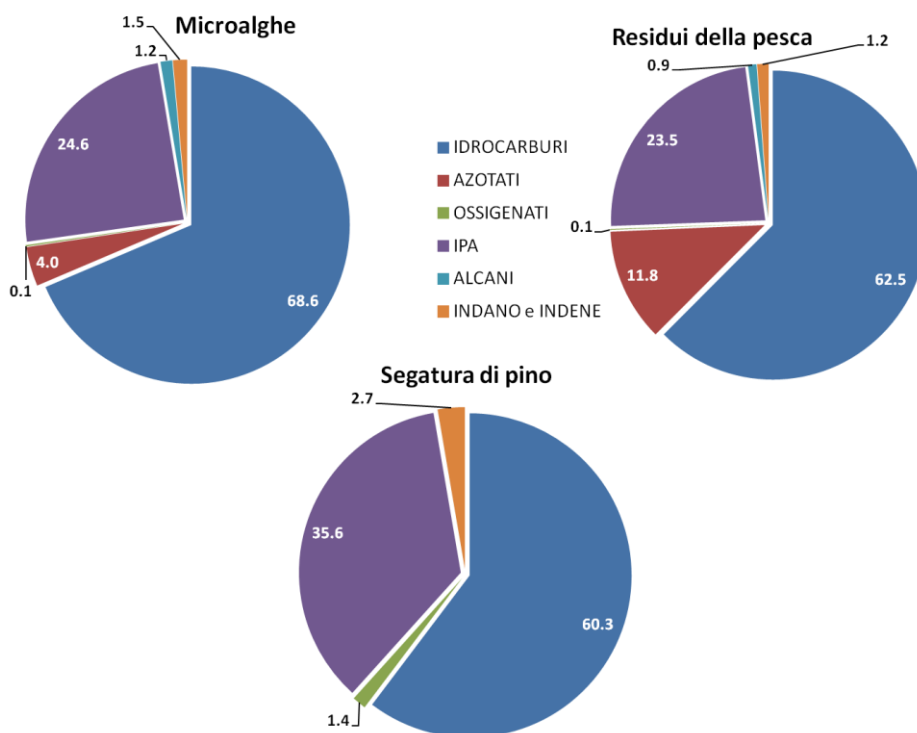


Fig. 4.9– Distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle prove di pirolisi catalitica.

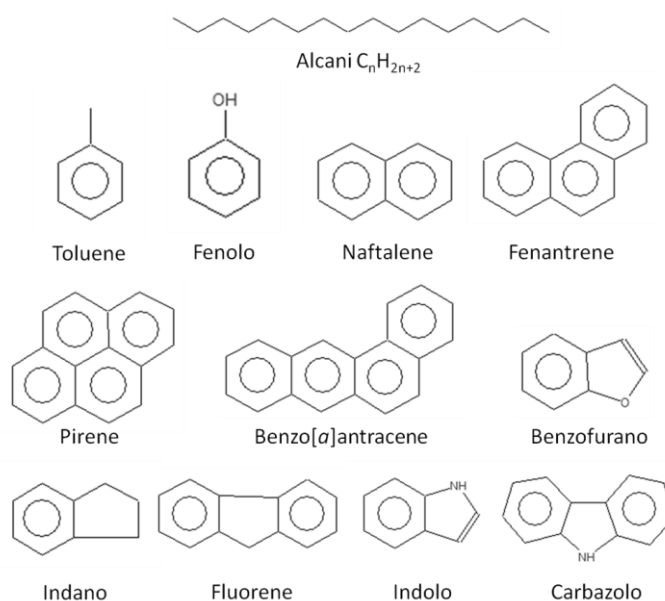


Fig. 4.10 – Struttura chimica dei principali composti individuati nella frazione organica da pirolisi catalitica. (Fonte: NIST Library)

Tab. 4.12– Risultati quantitativi delle analisi del bio-olio catalitico in GC-MS (mg g⁻¹ e %).

#	Composti	Microalghe		Residui pesca		Segatura pino	
		mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%
1	Toluene	35.3	12.7	38.4	14.5	45.4	12.6
2	C2-Benzeni	73.3	26.3	59.2	22.3	104	28.9
3	C3-Benzeni	53.2	19.1	44.7	16.9	51.2	14.3
4	C4-Benzeni	29.6	10.6	23.5	8.9	16	4.5
5	Indano	4	1.4	2.8	1	9	2.5
6	Indene	0.06	0.02	0.4	0.2	0.7	0.2
7	Indolo	2.3	0.8	-	-	-	-
8	Fenolo	-	-	-	-	0.06	0.02
9	C1-Fenoli	-	-	-	-	0.3	0.08
10	C2-Fenoli	-	-	-	-	0.05	0.01
11	Benzofurano	-	-	-	-	4.3	1.2
12	C1-Benzofurani	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1	0.04
13	C2-Benzofurani	-	-	-	-	0.09	0.02
14	Naftalene	12.2	4.4	9.1	3.4	30.8	8.6
15	C1-Naftaleni	19.8	7.1	12.8	4.8	42.9	11.9
16	C2-Naftaleni	13.8	4.9	12.5	4.7	26.7	7.4
17	C3-Naftaleni	11.9	4.3	11	4.2	12.8	3.6
18	C4-Naftaleni	1.7	0.6	1.4	0.5	1.4	0.4
19	Fluorene	0.6	0.2	0.6	0.2	0.4	0.1
20	Carbazolo	0.8	0.3	6.95	2.6	-	-
21	C1-Carbazoli	1.4	0.5	13.9	5.2	-	-
22	C2-Carbazoli	0.1	0.04	2	0.8	-	-
23	C3-Carbazoli	0.2	0.06	4.7	1.8	-	-
24	Fenantrene	1.9	0.7	2.3	0.9	3.2	0.9
25	C1-Fenantreni	2.6	0.9	3.8	1.4	4.6	1.3
26	C2-Fenantreni	1.1	0.4	2.9	1.1	1.7	0.5
27	C3-Fenantreni	1.2	0.4	1	0.4	0.9	0.3
28	Pirene	0.2	0.07	0.3	0.1	0.5	0.1
29	C1-Pireni	0.6	0.2	1.2	0.4	0.8	0.2
30	C2-Pireni	0.4	0.1	1.3	0.5	0.5	0.2
31	Benzo[a]Antracene	0.5	0.2	2.1	0.8	0.6	0.2
32	Alcani	3.3	1.2	2.3	0.9	0.03	0.01
33	Altri Composti-N	6.4	2.3	3.8	1.4	0.01	0.002
Totale		278.9	100	265.4	100	359.2	100

4.3.3 Soluzione in *n*-eptano

L'eptano è un solvente non polare in grado di solubilizzare gli idrocarburi volatili di interesse. È stato scelto perché è insolubile in acqua, ha temperatura di fusione molto bassa (-90 °C) e permette l'uso delle trappole fredde (ghiaccio secco), è sufficientemente volatile da consentire l'analisi GC-MS di idrocarburi a catena maggiore o uguale.

Per quanto riguarda i campioni di *n*-eptano prelevati dalla terza trappola delle prove di pirólisi catalitica, non è stato possibile studiarne la composizione elementare, a causa della presenza del solvente. I tracciati GC-MS di questa frazione sono mostrati in Fig. 4.12.

L'identificazione dei composti con tecnica GC-MS è riassunta in Tab. 4.13, dov'è possibile osservare i confronti tra le diverse biomasse dei gruppi identificati, esposti sotto forma di mg g^{-1} .

L'insieme dei derivati del benzene rappresenta la parte preponderante dei composti identificati. Considerando solo toluene, etilbenzene e xilene (C2-benzeni), essi coprono più del 70% per tutte le biomasse: 73% microalghe (1.9 mg g^{-1}), 73% residui della pesca (2.2 mg g^{-1}), 77% macroalghe (3.1 mg g^{-1}), 85% segatura di pino (8 mg g^{-1}). Aggiungendo al conto gli altri composti derivati del benzene, elencati in Tab. 4.13 come C3 (trimetilbenzeni), C4 (tetrametilbenzeni) e C5-benzeni (etilpropenilbenzene) le percentuali superano il 90%, con valori rispettivamente pari a 94% (2.4 mg g^{-1}), 91% (2.8 mg g^{-1}), 92% (3.7 mg g^{-1}) e 94% (8.8 mg g^{-1}).

Al secondo posto come abbondanza si trovano gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), cioè l'insieme di naftalene e fenantrene (e loro derivati metilati), le cui percentuali coprono, in ordine crescente: 4% per microalghe (0.1 mg g^{-1}), 5% per residui della pesca (0.2 mg g^{-1}), 5% per segatura di pino (0.5 mg g^{-1}) e 7% per macroalghe (0.3 mg g^{-1}).

Sono rilevati anche indano e indene e nei campioni da residui della pesca sono stati identificati anche alcani C8, C9, C10 (1.4%) ed esano nitrile (1.2%).

L'identificazione dei composti con tecnica GC-MS è riassunta in Tab. 4.13, dov'è possibile osservare i confronti tra le diverse biomasse dei gruppi identificati, esposti sotto forma di mg g^{-1} .

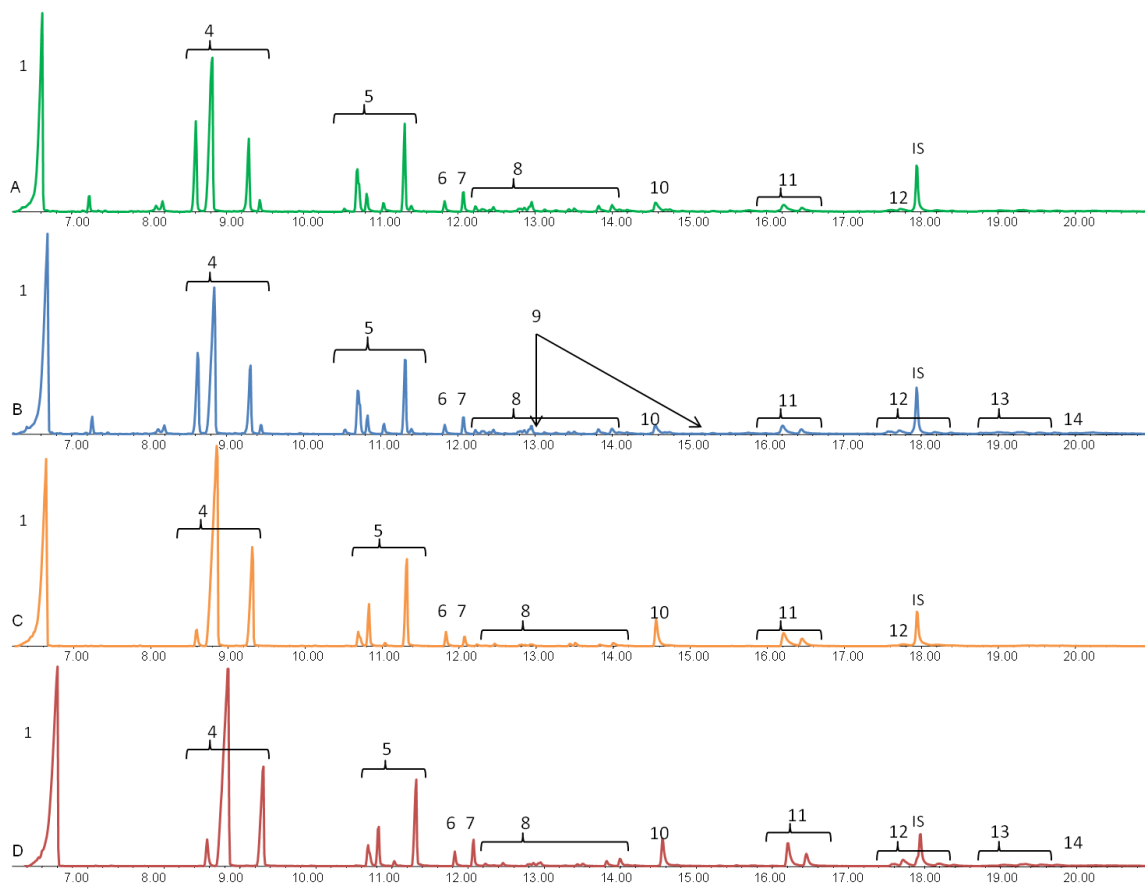


Fig. 4.11 – Cromatogrammi delle fasi eptaniche da pirolisi catalitica di microalghe (A), residui della pesca (B), macroalghe (C) e segatura di pino (D). I numeri sui picchi riportati nel cromatogramma sotto illustrato si riferiscono alle attribuzioni riportate in Tab. 4.13. La dicitura “IS” si riferisce allo standard interno utilizzato per questa analisi, che corrisponde al TTB (100 μ L, 100 ppm).

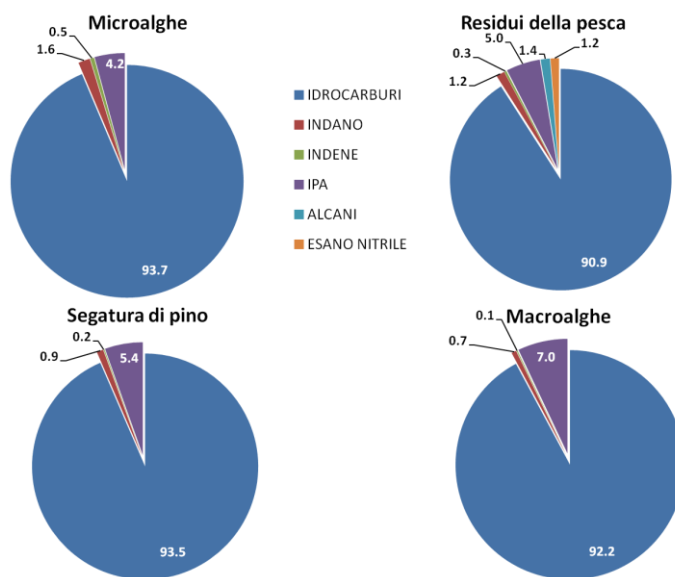


Fig. 4.12 - Distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione in n-eptano delle prove di pirolisi catalitica.

Tab. 4.13 –Composizione della soluzione in eptano, in GC-MS (mg g^{-1} e %).

#	Composti	Microalghe mg g^{-1}	Residui pesca mg g^{-1}	Macroalghe mg g^{-1}	Segatura pino mg g^{-1}
1	Toluene	0.84	1.1	1.2	2.0
2	Alcani	-	0.04	-	-
3	Esano nitrile	-	0.04	-	-
4	C2-Benzeni	1.0	1.1	1.8	6.0
5	C3-Benzeni	0.44	0.46	0.56	0.65
6	Indano	0.04	0.04	0.03	0.09
7	Indene	0.01	0.01	0.005	0.01
8	C4-Benzeni	0.08	0.09	0.06	0.12
9	C5-Benzeni	-	0.005	-	-
10	Naftalene	0.04	0.04	0.16	0.18
11	C1-Naftaleni	0.05	0.06	0.12	0.2
12	C2-Naftaleni	0.01	0.03	0.01	0.06
13	C3-Naftaleni	-	0.02	-	0.04
14	C1-Fenantrene	-	0.01	-	0.03
Totale		2.5	3.0	4.0	9.4

I risultati riportati si riferiscono all'analisi della composizione calcolata tramite GC-MS. Il risultato ottenuto è mostrato in Tab. 4.14. Per microalghe, macroalghe e segatura di pino la composizione delle soluzioni (che non contengono composti ossigenati, azotati o solforati) si divide tra i soli carbonio e idrogeno, mentre i residui della pesca presentano minime quantità di azoto.

Tab. 4.14 –Composizione elementare calcolata delle fasi organiche in eptano, rapporto molare H/C e valore HHV calcolato.

Biomassa	N mg g^{-1}	C mg g^{-1}	H mg g^{-1}	S mg g^{-1}	O mg g^{-1}	H/C	HHV MJ kg^{-1}
Microalghe	0	908	92	0	0	1.22	42.57
Residui pesca	0.003	905	95	0	0	1.23	42.52
Macroalghe	0	909	91	0	0	1.21	42.50
Segatura pino	0	908	92	0	0	1.22	42.57

4.4 DISCUSSIONE

Le prove di pirolisi catalitica producono frazioni organiche con rese e composizione molto diverse dal cracking termico, come si può vedere in Fig. 4.13, dove sono riportate le prove di pirolisi per ogni biomassa. I dati relativi al grafico sono mostrati in Tab. 4.15; nella stessa, alle voci “Acquosa” e “Organica” si osservano le quantità percentuali della rispettiva frazione sul totale della fase liquida.

Dalle pirolisi si ottiene, per tutte le biomasse, una maggiore quantità di fase liquida (fino al 20% in più rispetto alla pirolisi catalitica). La produzione di frazione organica risente dell'intervento del catalizzatore: il cracking catalitico, svolgendo reazioni di deossigenazione e deidrogenazione produce alte quantità di acqua, che non rientrano più nel calcolo della frazione organica, ma condensano nella fase acquosa.

Per quanto riguarda le rese del char, tutte le biomasse presentano valori simili nelle pirolisi con e senza catalizzatore, in accordo con il fatto che la biomassa viene pirolizzata nelle stesse condizioni nei due processi.

Nonostante l'azione di cracking catalitico, la resa della frazione gassosa (calcolata per differenza a partire dal totale – 100%) non aumenta dalla pirolisi con zeolite, a parte per la segatura di pino.

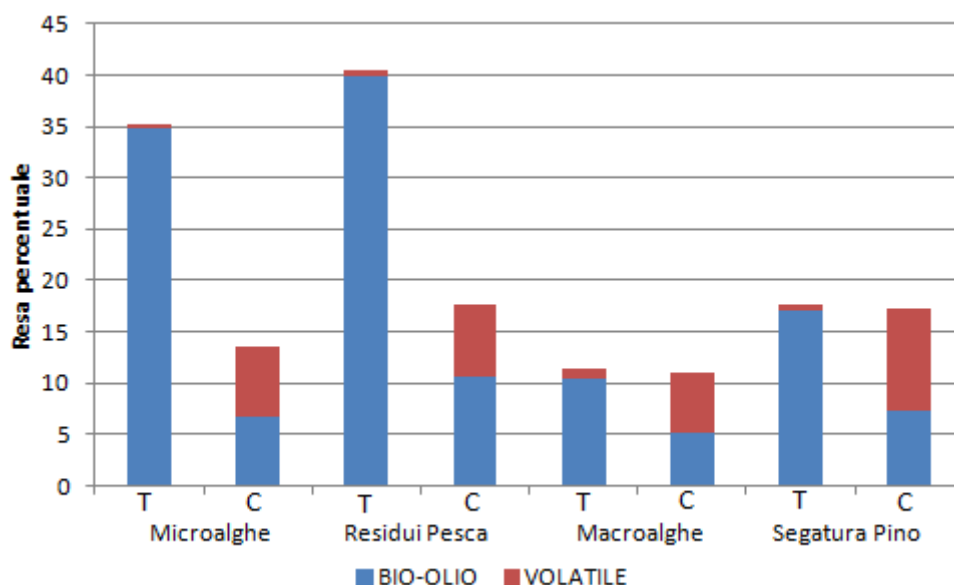


Fig. 4.13 – Confronto delle rese delle frazioni organiche (BIO-OLIO) e volatile (intrappolata in *n*-eptano e cartucce di cotone o resina XAD-2) da prove di pirolisi (T) e pirolisi catalitica (C).

Tab. 4.15 – Risultati medi delle rese, divise per frazione, delle prove di cracking catalitico (CAT) e termico (TER) sulle quattro biomasse.

Biomassa Fase	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
	CAT	TER	CAT	TER	CAT	TER	CAT	TER
Liquida	30.1	50.8	29.8	52	26.2	34.9	33.8	57.8
<i>Acquosa</i>	23.1	14.2	17.8	10.8	20.8	22.9	26.4	39
<i>Organica</i>	6.8	34.8	10.7	39.9	5.2	10.5	7.3	17.1
Char	26.4	26.7	32.7	33	42.4	42.3	23.9	23.6
Coke	13.8	-	14.7	-	6.3	-	8.3	-
Volatile	6.8	0.55	6.98	0.54	5.7	0.92	10	0.55
Gas	22.9	21.9	15.8	13.9	19.4	21.8	24	18.1
Totale	100	100	100	100	100	100	100	100

L'upgrading catalitico dei vapori, come si può vedere in Tab. 4.16, comporta un aumento considerevole nella presenza di idrocarburi, a scapito di composti ossigenati e azotati, che subiscono una netta diminuzione nel bio-olio. Da ricordare che tale composizione si riferisce solo all'aliquota analizzabile in GC-MS.

I risultati migliori sono mostrati dalla pirolisi catalitica di segatura di pino, che riduce la percentuale di composti ossigenati dal 65% al 1.4% e aumenta gli idrocarburi dal 3% al 63%. Un lato negativo della frazione organica da segatura di pino può essere la percentuale degli IPA rilevati dall'analisi GC-MS, che, come visto in Tab. 4.12, contenendo anche composti pesanti (4 anelli benzenici) possono costituire un limite all'utilizzo come combustibile.

Un buon upgrading avviene per la pirolisi di residui della pesca, anche se mantengono percentuali di composti azotati che superano il 10%, ma gli ossigenati sono quasi del tutto abbattuti e gli idrocarburi passano da un 1% a un 65%.

Le microalghe mostrano la più alta percentuale di idrocarburi tra le frazioni organiche da pirolisi e, di conseguenza, anche per la pirolisi catalitica, passando da un 20% a un 71%. Un altro pregio dell'upgrading applicato a questa biomassa è l'abbattimento dei composti azotati, che passano dal 26% al 4%, e ossigenati, che dal 17% sono praticamente ridotti a zero.

Per tutte le biomasse, l'utilizzo di n-eptano (come solvente per la dissoluzione dei composti volatili) unito alla pirolisi catalitica, mostra una massimizzazione dei composti interessanti in termini di produzione di bio-olio combustibile. Gli idrocarburi, infatti, hanno una resa uguale o superiore al 93%, mentre gli IPA, che sono in percentuale di molto inferiore a quella trattenuta dalla frazione organica da pirolisi catalitica, non superano il 7%.

L'unica biomassa che mostra una percentuale di azoto nella soluzione in n-eptano è quella derivante da residui della pesca, che comunque è attorno al 1%, dieci volte minore di quella rilevata nella frazione organica catalitica.

Tab. 4.16 – Composizione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nelle quattro biomasse per pirolisi (Ter), pirolisi catalitica (Cat) e soluzione in n-eptano (n-E).

Composti mg g ⁻¹	Microalghe			Residui della pesca			Macroalghe			Segatura di pino		
	Ter	Cat	n-E	Ter	Cat	n-E	Ter	Cat	n-E	Ter	Cat	n-E
Idrocarburi	20.1	71.3	95.8	1	64.6	93.7	17.3	-	93	3	63	94.5
IPA	-	24.6	4.2	-	23.1	5	-	-	7	-	35.6	5.5
Azotati	26.1	4.0	-	24.4	11.2	1.2	-	-	-	-	-	-
Ossigenati	16.8	0.1	-	4.9	0.1	-	67.9	-	-	65	1.4	-
Comp. N-O	22.2	-	-	14.1	-	-	1	-	-	-	-	-
Steroli	-	-	-	12	-	-	6.1	-	-	-	-	-
N.D.	14.8	-	-	43.6	-	-	7.7	-	-	32	-	-
Totale	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Riassumendo, quindi, l'applicazione del cracking catalitico ai vapori di pirolisi diminuisce la quantità di fase liquida, ma ne influenza la composizione in termini di composti utili ai fini della produzione di bio-olio combustibile (idrocarburi).

Una volta che la biomassa è sottoposta al processo di cracking (termico e catalitico), subisce una trasformazione termochimica che ripartisce, tra le frazioni prodotte, gli elementi che la compongono. Il calcolo viene effettuato secondo l'equazione 4.1 (Torri et al., 2013), illustrata di seguito:

$$\%C_x = \frac{\%C_f * Y_f}{\%C_b} \quad [4.1]$$

Dove:

- %C_x rappresenta la percentuale di carbonio della biomassa iniziale che raggiunge una certa frazione;
- %C_f rappresenta la percentuale di carbonio contenuta nella frazione;
- Y_f rappresenta la resa percentuale della frazione considerata;
- %C_b rappresenta la percentuale di carbonio nella biomassa iniziale.

Lo studio del destino del carbonio elementare permette di individuare quali sono le frazioni che raggiunge. Il calcolo è stato fatto per le frazioni organiche, il char, il coke (la cui analisi elementare proviene da studi pregressi, non riportati in questa tesi) e la frazione in eptano considerata insieme a quella volatile. In Tab. 4.17 sono mostrati i risultati del calcolo effettuato sulle frazioni citate. Per chiudere il bilancio del carbonio non sono considerati i gas, che possono essere calcolati per differenza

Tab. 4.17 – Distribuzione percentuale del Carbonio elementare nelle frazioni prodotte da pirolisi (T) e pirolisi catalitica (C) per le quattro biomasse

% Carbonio divisa per Frazione	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
	C	T	C	T	C	T	C	T
Bio-olio	11.1	48.0	19.2	56.0	0.0	16.3	11.9	20.3
Char	27.5	27.5	31.5	31.5	49.8	49.8	40.6	40.6
Eptano e volatili	14.3	-	15.7	-	17.4	-	19.3	-
Coke	0.8	-	1.0	-	0.6	-	0.5	-
Totale	53.8	75.5	67.4	87.6	67.7	66.1	72.3	60.9
Gas e fase acquosa (differenza da 100%)	46.2	24.5	32.6	12.4	32.3	33.9	27.7	39.1

Per effettuare un ulteriore confronto tra le caratteristiche delle frazioni organiche da pirolisi e pirolisi catalitica, comprendendo anche la frazione in eptano, possono essere presi in considerazione il rapporto idrogeno/carbonio (Tab. 4.18) e il valore di HHV calcolato (Tab. 4.19).

Per quanto riguarda il rapporto H/C, secondo studi effettuati sulle zeoliti (Mortensen et al. 2011), è utile confrontarlo con il valore di H/C_{eff}, calcolabile dall'equazione (4.2) di Chen et al. (1986), dove si considerano le percentuali molari degli elementi nella biomassa di partenza. A valori maggiori è stata osservata una maggiore produzione di idrocarburi.

$$\frac{H}{C_{\text{eff}}} = \frac{H - 2O - 3N - 2S}{C} \quad [4.2]$$

Il risultato di questo calcolo, effettuato sulle biomasse, mostra valori bassi per residui della pesca e segatura di pino, per macroalghe addirittura negativi, mentre per microalghe si vede il rapporto maggiore, che si traduce in una maggiore percentuale di idrocarburi che condensano nel bio-olio. Questo calcolo è coerente con le rese degli idrocarburi misurate ed elencate in Tab. 4.16 e può essere effettuato sulla base delle analisi elementari degli oli per ottenere una stima qualitativa sui bio-oli prodotti.

Tab. 4.18 – Confronto dei valori di H/C calcolati per le frazioni organiche da pirolisi termiche (Org. T), catalitiche (Org. C), per la frazione in n-eptano e H/C_{eff} calcolato sulle biomasse.

Biomassa ↓ \ Rapporto H/C →	Org. T	Org. C	n-Eptano	H/C _{eff}
Microalghe	1.54	1.34	1.22	0.38
Residui della pesca	1.59	1.36	1.23	0.09
Macroalghe	1.33	-	1.21	-
Segatura di pino	1.29	1.23	1.22	0.1

Per quanto riguarda l'Higher Heating Value (HHV) calcolato dalla formula di Channiwala & Parik (2002), che rappresenta la quantità di calore generato dalla completa combustione di un'unità di combustibile, si può vedere (Tab. 4.19) come aumenti a partire dalle biomasse, alle frazioni organiche da pirolisi, a quelle da pirolisi catalitica, per finire alla soluzione in n-eptano, che mostra i valori maggiori.

Questo è un altro risultato ottenuto dall'aggiunta del catalizzatore, che aumenta il potere calorifico della biomassa iniziale, fino ad ottenere un combustibile.

Tab. 4.19 – Confronto dei valori di HHV calcolati per le quattro biomasse, per le frazioni organiche da cracking termico (Org. T), catalitico (Org. C) e per la frazione in n-eptano.

Biomassa ↓ \ HHV MJ kg ⁻¹ →	Biomassa	Org. T	Org. C	n-Eptano
Microalghe	20.0	27.4	32.4	42.6
Residui della pesca	18.2	26.0	33.5	42.5
Macroalghe	11.8	17.5	-	42.5
Segatura di pino	18.9	22.7	34.5	42.6

Per quanto riguarda le benzine in commercio, la composizione è costituita in prevalenza da BTX (benzene, toluene, xileni), più leggeri, mentre le frazioni organiche da pirolisi catalitica sono presenti anche IPA, più pesanti e inadatti alla combustione.

I risultati ottenuti nelle prove di pirolisi catalitica dimostrano che la produzione di bio-combustibili da biomasse è una possibilità da tenere in considerazione. A tale proposito può essere interessante valutare come le frazioni ottenute si confrontano con i limiti stabiliti per legge per i combustibili diesel e le benzine in commercio in Italia. I valori ottenuti dalle analisi di queste prove sono confrontati, in Tab. 4.19 con i limiti massimi riassunti da Ispra (“Relazione annuale sulla qualità dei combustibili per autotrazione prodotti, importati e commercializzati nell’anno 2012”).

Come si può osservare in Tab., le frazioni organiche sono, per quasi tutti i valori, al di sotto dei limiti. Molto importante il controllo del tenore di zolfo, per le normative europee di protezione ambientale, che la pirolisi catalitica riesce ad eliminare completamente. Un altro parametro che necessita di uno stretto controllo è il tenore di ossigeno, per la corretta combustione delle benzine all’interno del motore, che le condizioni di pirolisi catalitica, però, non riescono ad abbassare sufficientemente sotto i limiti. Anche l’abbondanza di IPA nei combustibili deve essere limitata; per le biomasse, l’unica ad oltrepassare, di poco, il limite dell’8% è la segatura di pino. Purtroppo, il sistema di pirolisi catalitica aiuta la produzione di idrocarburi, ma con scarsa efficacia sulle olefine, che sono sostituite dalle paraffine.

Tab. 4.20 – Limiti di legge per la produzione e distribuzione di combustibile diesel e benzina in Italia, a confronto con i dati ottenuti dalle analisi della frazione organica catalitica.

(Fonte: Ispra, Relazione annuale sulla qualità dei combustibili per autotrazione prodotti, importati e commercializzati nell’anno 2012)

Caratteristica	U.d.m.	Limite	Microalghe	Residui della pesca	Segatura di pino
IPA	% (w/w)	8	7	6	13
Olefine	% (v/v)	18	-	-	-
Aromatici	% (v/v)	35	20	17	23
Benzene	% (v/v)	1	-	-	-
Ossigenati	% (v/v)	15	<0.1	<0.1	5
O	% (w/w)	3.7	18	15	15
S	mg kg ⁻¹	10	0	0	0

Un problema del processo di cracking catalitico è costituito dalla formazione di coke, di cui microalghe e residui della pesca mostrano le rese maggiori, pertanto è determinante la necessità di riattivare la zeolite al termine delle prove.

La ripetizione delle prove di pirolisi catalitica è stata effettuata utilizzando aliquote di zeolite calcinate e riattivate non più di due volte ciascuna. La motivazione principale è da attribuire alla riduzione dei rifiuti che vengono prodotti in fase di trattamento delle biomasse, nell'ottica di mantenere un approccio improntato alla produzione sostenibile di biocombustibili.

La scelta è stata supportata da accurati studi di letteratura, che hanno ottenuto risultati affini alle prove preliminari svolte sulle quattro biomasse. Secondo quanto riportato, infatti:

- La deattivazione si manifesta dopo il quinto ciclo di calcinazione ed è causata dalla riduzione numerica dei siti acidi dovuta ai cicli termici subiti e, in misura minore all'azione dei vapori di pirolisi (Vitolo et al., 2001);
- La resistenza della zeolite è misurata in un massimo di due cicli calcinazione-rigenerazione, dopo i quali si osserva una diminuzione dell'efficacia (Yildiz et al., 2014).

Per questi motivi, seguendo un approccio precauzionale, la stessa aliquota di catalizzatore è stata utilizzata per non più di due cicli consecutivi di rigenerazione e utilizzo. Questo non ha portato all'osservazione di decrementi in termini di resa o qualità delle frazioni organiche ed eptaniche raccolte.

4.4.1 Microalghe

In letteratura esistono diversi studi sul cracking con zeolite H-ZSM-5 di microalghe, con sistemi analitici di micro pirolisi (Py-GC/MS) e con reattori da banco (Pan et al., 2010; Dong et al., 2013; Du et al., 2013).

La configurazione utilizzata in questo studio, di separare la biomassa dal sistema catalitico, è stata fatta sulla base dei risultati ottenuti da diversi autori che mostrano come la pirolisi di miscela biomassa-zeolite presenti diversi problemi.

Ad esempio, Pan et al. (2010) hanno studiato come agiscono temperatura e quantità di catalizzatore sulla pirolisi di biomassa algale (*Nannochloropsis*), per prove in reattore verticale, in cui il campione (come miscela biomassa-catalizzatore) è sospeso all'interno di un cestello nella camera riscaldata e le trappole sono immerse in un bagno di ghiaccio. Dai risultati delle pirolisi termiche e catalitiche, la temperatura migliore osservata è 400 °C, mentre il rapporto catalizzatore-biomassa è di 1:1 (il maggiore provato). Il catalizzatore è una zeolite H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$), con diametro interno dei pori pari alla dimensione del naftalene, in grado, quindi, di bloccare le molecole più grandi, con l'effetto di produrre un bio-olio libero da IPA a 3-4 anelli. Le rese erano basse perché il contatto diretto con la biomassa, la cui carbonizzazione provoca l'ostruzione dei pori della zeolite, diminuiva l'attività catalitica. In conclusione, aumentando il rapporto zeolite-biomassa si producono più composti aromatici a scapito di olefine e paraffine, aumentano le percentuali di idrogeno e carbonio nel bio-olio e diminuendone l'ossigeno; non si hanno dati riguardo all'azoto.

Dong et al. (2013) hanno studiato due tipi di approccio alla pirolisi catalitica e l'applicabilità di una zeolite modificata (H-ZSM-5, con rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$, addizionata con argilla in rapporto 35%-65%), che presenti un'acidità ridotta, ma uguale potere catalitico. I sistemi utilizzati per questo studio sono un reattore "one-step" (che riscalda una miscela di catalizzatore e biomassa, in rapporto in peso 1:20), e uno "two-steps" (che vede le due frazioni spazialmente separate, rapporto in peso 1:20), uguali per struttura, diversi per posizionamento del campione rispetto al catalizzatore. I risultati mostrano che le rese delle frazioni prodotte sono maggiori quando la biomassa è separata dalla zeolite, perché si evita l'ostruzione dei pori derivanti dal contatto durante la pirolisi. Un'ulteriore conclusione del gruppo di ricerca riguarda l'acidità della zeolite: utilizzata tal quale come

catalizzatore permette la produzione di un bio-olio molto ricco in aromatici; se, invece, subisce un abbassamento per aggiunta di materiale argilloso, si rilevano, in maggioranza, paraffine ed olefine, quindi idrocarburi più leggeri, d'interesse per la produzione di bio-combustibili.

Du et al. (2013) hanno effettuato uno studio su microalghe (*Chlorella vulgaris*) e altre specie di biomassa (cellulosa, olio di canola e cellulosa), per analizzare le differenze tra cracking termico e catalitico, per studiare come temperatura, tipo di biomassa e quantità di catalizzatore influiscano sulle rese e come massimizzarle. Le prove catalitiche sono state svolte utilizzando H-ZSM-5 (rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) e due rapporti catalizzatore biomassa (1:1 e 5:1) in pirolisi analitica (Py-GC/MS). Lo studio rivela che la presenza della zeolite agisce sui carboidrati, deossigenandoli ad alcheni a catena corta, che poi subiscono un'aromatizzazione che li trasforma in idrocarburi aromatici e IPA. Lo studio mostra anche che, a basse quantità di catalizzatore (in rapporto 1:1 con la biomassa), la resa della frazione organica aumenta, perché è aumentata l'efficacia della degradazione termochimica della biomassa, ma la composizione non subisce variazioni che, invece, si raggiungono aumentando la quantità di zeolite (in rapporto 5:1 con la biomassa). I risultati sono visibili in Fig. 4.14, che unisce i risultati di pirolisi, pirolisi catalitica 1:1 e pirolisi catalitica 5:1, mostrando le variazioni nell'abbondanza dei principali composti individuali.

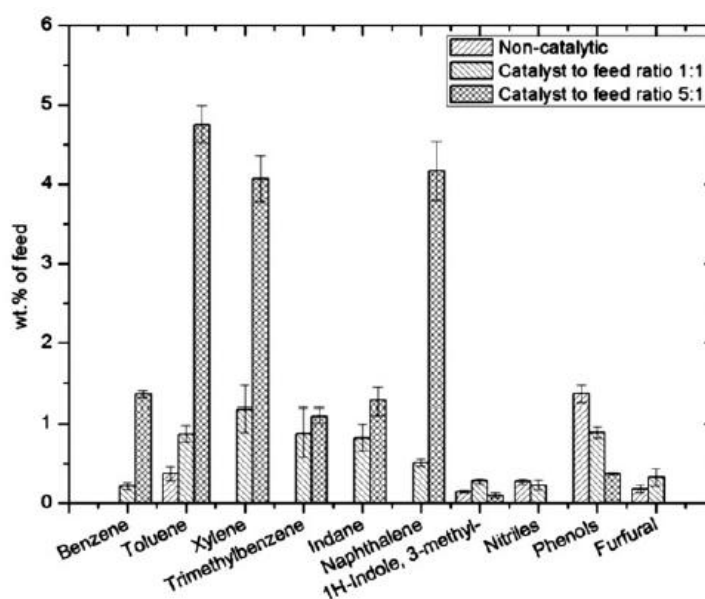


Fig. 4.14 – Andamento dei principali composti delle frazioni organiche di *Chlorella*, rispettivamente per pirolisi, pirolisi catalitica 1:1 e pirolisi catalitica 5:1. (Fonte: Du et al., 2013)

In conclusione, le prove catalitiche svolte sulle microalghe hanno mostrato un miglioramento marcato in quanto a composizione dell'olio, grazie all'acidità non troppo elevata della zeolite utilizzata ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$). Il sistema pirolitico scelto ha dato buoni risultati, permettendo la separazione spaziale di biomassa e catalizzatore, evitando la deattivazione di quest'ultimo per ostruzione dei pori da parte del char. Il rapporto 1:10 biomassa-catalizzatore, inoltre, ha fatto sì che si creasse una sufficiente superficie di contatto per i vapori pirolitici, massimizzando l'azione catalitica della zeolite, che ha prodotto in maggioranza composti aromatici, a scapito della formazione di alcani e alcheni. Per ovviare a questo problema si potrebbe scegliere un catalizzatore con rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ più alto, oppure ottenere una miscela con un materiale poroso che ne abbassi l'acidità senza comprometterne l'attività catalitica.

4.4.2 Residui della pesca

Nell'ambito della produzione alimentare a livello industriale, si producono ogni anno molti rifiuti organici, che potrebbero essere smaltiti in modo economico, ecosostenibile e con un potenziale ritorno in termini di recupero energetico. Rientrano in questo ambito i residui della pesca, cioè tutto l'insieme del pescato che non può più essere rigettato in mare, secondo il recente aggiornamento della Politica Comune di Pesca dell'Unione Europea. L'applicazione di processi termochimici a questo tipo di materiale è ancora inesplorata, per cui il confronto con la letteratura ha riguardato il trattamento di scarti dell'industria alimentare ricchi in proteine e lipidi.

Per la pirolisi di residui della pesca gli obiettivi principali sono: lo studio di applicabilità del processo al materiale, la valutazione delle rese e l'efficacia del catalizzatore per la produzione di biocombustibili.

Varuvel et al. (2012) hanno studiato l'applicazione di processi di trasformazione termochimica catalitica degli scarti grassi del pesce (WFF – Waste Fish Fat) derivanti dall'industria ittica. Attraverso una pirolisi catalitica di questo rifiuto (a basso HHV) è stato prodotto un olio, una parte del quale è stato distillato (ottenendo un potenziale combustibile ricco in alcani e alcheni). Entrambe le frazioni sono state testate su un motore di prova, tal quali e diluite in gasolio, dimostrando ottimi risultati in termini di emissioni (minor impatto ambientale) senza incidere sulle performance di combustione.

Ito et al. (2012) hanno effettuato dei test sulla pirolisi di olio di cucina esausto e scarti di grasso animale, dimostrando che i trigliceridi e gli acidi grassi (mono- e polinsaturi) che lo compongono sono in grado di essere separati in idrocarburi a catena corta (360 °C) o lunga (420 °C) a seconda del processo termico a cui sono sottoposti.

La pirolisi di residui della pesca produce una frazione organica termica che presenta rese in linea con le altre biomasse, dimostrando che il processo potrebbe essere applicato con buoni risultati. Lo svantaggio è rappresentato dall'alta quantità di azoto e zolfo presenti nella composizione elementare della biomassa. A questo proposito, l'upgrading catalitico effettuato dalla zeolite dimostra una buona efficienza di abbattimento dei livelli di ossigeno, azoto e zolfo. È interessante notare che la frazione organica catalitica da residui della pesca mostra composizione simile alle microalghe, ma più ricca in composti aromatici

pesanti (IPA a più di 2 anelli) e carbazoli, cioè prodotti che abbassano la qualità dei bio-combustibili. Questo potrebbe anche causare l'ostruzione dei canali dei pori del catalizzatore durante l'upgrading, portando alla maggiore produzione di coke, rispetto alle altre biomasse.

Una scelta diversa riguardo al catalizzatore, ad esempio una zeolite con diametro dei pori più stretto, potrebbe portare a un miglioramento della qualità del bio-olio prodotto, ma in questo modo il rischio è quello di abbassare notevolmente la resa in peso della frazione organica.

4.4.3 Macroalghe

Come visto precedentemente, le macroalghe sono un gruppo esteso che comprende molte specie diverse. In molti Paesi del mondo rappresentano una risorsa, alimentare e non, ma la loro capacità di crescere anche in condizioni sfavorevoli può trasformarle in un vero e proprio problema. Per questo, la possibilità di utilizzarle per la produzione di biocombustibili potrebbe essere una soluzione economica, vantaggiosa ed ecosostenibile per il loro smaltimento. A questo proposito, la letteratura ha esplorato in diversi modi l'applicabilità di trasformazioni termochimiche alle macroalghe, senza però ottenere risultati soddisfacenti.

L'obiettivo di questo studio per la pirolisi di biomassa da macroalghe è, principalmente, verificare che le macroalghe siano effettivamente un buon materiale per la pirolisi. In secondo luogo è importante valutare se l'aggiunta di catalizzatore può modificare il bio-olio prodotto termicamente, in modo da renderlo adatto alla combustione.

Ross et al. (2008) e successivamente Yanik et al. (2013) hanno studiato il confronto tra pirolisi di macroalghe, biomasse lignocellulosiche e colture energetiche. I risultati mostrano che la composizione elementare ricca in azoto (che deriva dalle proteine) e ceneri produce un bio-olio con basso potere calorifico. La quantità di frazione organica in grado di essere raccolta, inoltre, è di molto inferiore alle biomasse di confronto. Il dato positivo riguarda l'analisi GC-MS, che rivela una bassa percentuale di composti ossigenati, dovuto alla mancanza di lignina, nella struttura cellulare delle macroalghe.

Bae et al. (2011) hanno studiato tre diverse specie di macroalghe, due alghe brune e una rossa (diverse da *Ulva lactuca*, che è un'alga verde). Anche in questo caso è stato confermato quanto prima esposto: il contenuto di azoto è molto elevato per produrre un biocombustibile di qualità, anche se la resa in peso può essere considerata buona, da pirolisi a 500 °C, la frazione organica raccolta deve essere lavorata per la rimozione dei composti azotati in eccesso e non può essere utilizzata tal quale.

Won Lee et al. (2014) hanno investigato la pirolisi catalitica di macroalghe (*Laminaria japonica*), effettuando prove con un reattore a letto fisso in cui sono caricati catalizzatore e biomassa in rapporto 1:10 alla temperatura di 500 °C. Il catalizzatore usato è una zeolite H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ e 80), che mostra i migliori risultati, alla maggiore acidità,

contro altri catalizzatori utilizzati per confronto. Le rese delle frazioni organiche diminuiscono all'aggiunta del catalizzatore, mentre fase gassosa e acquosa subiscono un incremento e il char rimane invariato, segno che zeolite e biomassa non entrano mai in contatto. È dimostrato, tramite una pirolisi Py-GC/MS di controllo, che le rese di idrocarburi aromatici aumentano all'aggiunta del catalizzatore, grazie alla selettività conferita dall'alta acidità e dalla struttura dei pori.

I risultati ottenuti dalle analisi sulla biomassa macroalgale non confermano in pieno quanto sostenuto in letteratura: *Ulva lactuca* contiene una percentuale di azoto al di sotto del 2%, non eccessivamente elevata, ma presenta un basso valore di carbonio (30%), di quasi 10 punti percentuali più basso delle altre biomasse, e un alto tenore di ossigeno, appena inferiore a quello mostrato dalla segatura di pino. Questi dati, uniti all'alto valore di H/C e basso HHV, suggeriscono che la biomassa di partenza sia svantaggiata, per caratteristiche chimico-fisiche, nella produzione di bio-oli di qualità, rispetto alle altre utilizzate per le prove. Il confronto tra pirolisi e pirolisi catalitica, in termini di composizione delle frazioni prodotte, non può essere effettuato in quanto la frazione organica catalitica non era quantitativamente soddisfacente, né sufficientemente separabile dalla fase acquosa. A tale proposito, si riconfermano le ipotesi sostenute in letteratura, cioè che la pirolisi catalitica deve essere ancora adeguatamente investigata, ma presenta molti limiti che devono essere risolti, prima di poter diventare uno strumento applicabile per la produzione di biocombustibili a partire da macroalghe.

4.4.4 Segatura di pino

A differenza delle biomasse da fonti acquatiche (micro, macroalghe e residui della pesca), la biomassa lignocellulosica è studiata da decenni come substrato per la conversione termochimica in biocombustibili.

Mohan et al. (2006) hanno effettuato una revisione generale di molti studi applicati alla biomassa di origine lignocellulosica, esplorando quelle che sono le caratteristiche dei bio-oli prodotti termicamente e cataliticamente. Nella trattazione sono stati messi a confronto i valori ottenuti dall'analisi di bio-olio da pirolisi di legno e benzine pesanti (come quelle usate nel trasporto navale). Un esempio viene riproposto in Tab. 4.21, a fini comparativi, modificata aggiungendo i risultati delle analisi effettuate sulla frazione organica da pirolisi catalitica di segatura di pino di questa tesi. Come si può osservare, il bio-olio ottenuto con H-ZSM-5 in questo studio presenta valori intermedi tra il bio-olio da legno e la benzina navale, avvicinandosi di più a quest'ultima.

Tab. 4.21 – Confronto tra 3 combustibili, di cui due bio-oli (da legno, Mohan et al. 2006; da segatura di pino, ottenuta dalle prove di questo studio) e una benzina commerciale (Mohan et al, 2006).

Combustibile	C %	H %	O %	N %	Ceneri %	HHV MJ kg ⁻¹
Bio-olio da legno	58	7	40	0.2	0.2	19
Bio-olio catalitico segatura di pino	77	8	15	0.2	0	35
Benzina navale	85	11	1	0.3	0.1	40

Park et al. (2010) hanno effettuato esperimenti di pirolisi catalitica su segatura di pino, con diversi catalizzatori e caratteristiche, nell'ottica di individuare l'assetto che producesse la resa migliore. La prova di diversi tipi di catalizzatori commerciali e autoprodotti, ha dimostrato che le H-ZSM-5 commerciali presentano le rese maggiori, ma possono essere efficientemente sostituite dalle meso-MFI (normalmente hanno pori molto ampi, per questo devono essere sintetizzate in modo controllato, per evitare la formazione di IPA pesanti durante l'upgrading dei vapori), che presentano rese leggermente inferiori, ma aumentano la produzione di idrocarburi. La dimensione del pellet del catalizzatore e la dimensione della segatura di pino non sono fattori influenti sulle rese e la qualità del bio-olio prodotto. La temperatura a cui viene effettuata la pirolisi è importante per la produzione di bio-olio: in un range di temperature tra 300 e 500 °C, la diminuzione assume valori molto piccoli, ma decrescenti. Il parametro di maggiore influenza sulla resa delle fra-

zioni da pirolisi è, sicuramente, la durata delle prove: i risultati dello studio mostrano che ci sono grandi differenze tra 5, 10 e 20 minuti, mentre tra 20 e 60 non si osservano variazioni significative, quindi la pirolisi si conclude entro 20 minuti, ma terminare la prova oltre questo momento non comporta una riduzione delle rese.

Bosong et al. (2014) hanno studiato la messa a punto di un pirolizzatore a coclea, che tiene la biomassa in continuo movimento, collegato a uno a letto fisso dove alloggia il catalizzatore. Il sistema è studiato per la valutazione di future applicazioni su larga scala e permette di separare fisicamente e termicamente biomassa (legno di pino), char e catalizzatore (zeolite H-ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$). Sono state testate diverse temperature sul reattore a letto fisso (450, 550, 650 °C), che hanno dimostrato che il cracking è più efficace se accompagnato da alte temperature, che producono, quindi, un bio-olio migliore in termini di composizione. I risultati indicano che la quantità di composti ossigenati prodotti in pirolisi catalitica a 650 °C è ridotta di circa il 30%, mentre gli aromatici aumentano per la stessa percentuale, rispetto alle prove termiche, attestandosi, rispettivamente, al 48% e 41%.

Yildiz et al. (2014) hanno studiato l'upgrading catalitico dei vapori di pirolisi, di biomassa lignocellulosica tritata (pino), con l'obiettivo di valutarne l'efficacia e di determinarne la resistenza a più cicli di rigenerazione e utilizzo. Il catalizzatore (H-ZSM-5) è preparato in una miscela con sabbia, in rapporto 1:14, per mantenere basso il tempo di residenza dei vapori. All'interno del pirolizzatore, la biomassa è mischiata al catalizzatore in rapporto 1:15 ed è mantenuta in costante movimento da un mixer meccanico, che limita l'ostruzione dei pori della zeolite da parte del char in formazione. La resa del coke così formato è stata misurata intorno al 6-10%. Gli effetti dell'upgrading sono evidenti per quanto riguarda le rese, che subiscono un decremento in termini di frazione organica prodotta e un aumento per la fase acquosa, e di composizione del bio-olio, che evidenzia un abbattimento dei composti ossigenati a favore della formazione di aromatici. I cicli di rigenerazione-utilizzo della zeolite mostrano un mantenimento delle funzioni catalitiche per le prime 2 prove, dopodiché si osserva una progressiva deattivazione del catalizzatore. La conclusione a cui giunge l'autore è che la rigenerazione della zeolite libera fisicamente la superficie interna dei pori dalle molecole, ma provoca la perdita di alcuni siti acidi di Brønsted, che diminuisce l'efficacia dell'azione di cracking.

Paasikallio et al. (2014) hanno testato la validità di un sistema di pirolisi a letto fluido circolante con apporto di biomassa e catalizzatore (H-ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, in rapporto 1:7) in continuo per quattro giorni. Il sistema prevede la reimmissione in circolo dei gas non condensabili (CO_2 , H_2 , CO , CH_4 , ma anche idrocarburi volatili), che consente minori perdite e massimizza la resa degli aromatici. L'uso della zeolite permette un abbassamento della polarità del bio-olio prodotto e l'eliminazione di gran parte dei composti ossigenati. Il tenore di ossigeno percentuale nella frazione organica da pirolisi catalitica, infatti, risulta comunque piuttosto importante (20%) anche se dimezzato rispetto all'olio termico. In Fig. 4.15 è mostrato un diagramma di Van Krevelen tratto dallo studio e modificato inserendovi i valori ottenuti dalla frazione organica (termica e catalitica) della segatura di pino. Al contrario del generale metodo di utilizzo di questo strumento, qui lo scopo è mettere in evidenza l'andamento decrescente del tenore di ossigeno nei bio-oli, per valutare in che misura si avvicinano alle caratteristiche elementari delle benzine navali (Tan et al., 2013), citate come esempio.

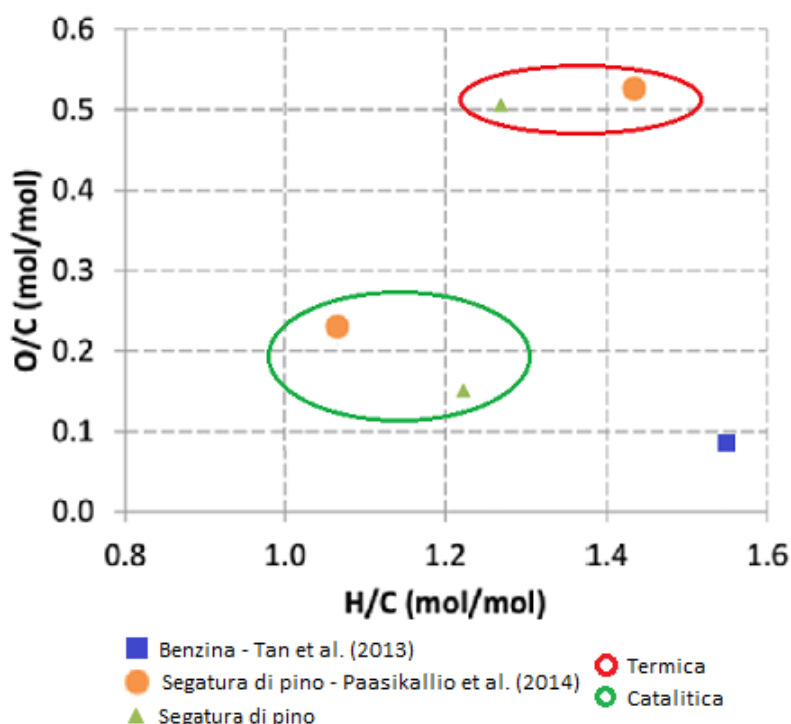


Fig. 4.15 – Diagramma di Van Krevelen per il confronto tra le frazioni organiche prodotte da pirolisi e pirolisi catalitica da segatura di pino (da questa tesi) e dagli studi di Paasikallio et al. (2014).

In conclusione si osserva che le prove catalitiche svolte sulla segatura di pino hanno mostrato ottimi risultati per quanto riguarda la produzione di composti ossigenati (<20%) che condensano nella frazione organica rispetto alla pirolisi, con un processo di upgrading efficace, favorito dal tipo di catalizzatore utilizzato.

La zeolite, infatti, dimostra di soddisfare le premesse fornite dalla letteratura, anche se la selettività per dimensione della ZSM-5 scelta non permette di fermare gli idrocarburi policiclici aromatici più grandi del naftalene, producendo un bio-olio a composizione non ancora ottimale per la combustione nei motori. La presenza limitata di composti fenolici e benzofurani (rispettivamente 0.40 mg e 4.6 mg per g di bio-olio), diretta conseguenza della pirolisi della lignina, è inevitabile con i sistemi ad oggi utilizzati ed è riscontrata in tutti gli studi visti finora. Il limite più importante, che con le prove effettuate non è stato possibile superare, riguarda la produzione di alcani e alcheni, che risulta essere la minore tra le quattro biomasse testate.

A differenza delle altre biomasse, la pirolisi di segatura di pino produce scarse quantità di frazione organica e alte di fase acquosa (contenente soprattutto composti polari derivanti dalla degradazione dei carboidrati). Con l'aggiunta del catalizzatore si ottiene un abbassamento nelle rese del bio-olio a favore di una maggiore condensazione di fase acquosa, che non costituisce un prodotto di interesse ai fini della produzione di biocombustibili; futuri studi potrebbero trovare accorgimenti per limitarla o studiarne l'utilizzo.

5. CONCLUSIONI

Questa tesi ha avuto lo scopo di valutare l'efficacia del cracking catalitico con zeolite, applicato a vapori di pirolisi, per la produzione di biocombustibili da biomassa.

Sono state scelte quattro biomasse: una lignocellulosica (segatura di pino da *Pinus sylvestris*), uno scarto dell'industria ittica (residui della pesca) e due specie algali (microalghe da *Arthrospira platensis* e macroalghe da *Ulva lactuca*).

Le prove di pirolisi sono state svolte nelle stesse condizioni sperimentali (460 °C, 30 minuti, 150 mL min⁻¹ di flusso di azoto costante, circa 2.7 g di biomassa) e al termine sono state ottenute frazioni solide (char) e liquide (separabili in fase organica e fase acquosa).

Le frazioni liquide derivano dalla condensazione dei vapori nelle trappole poste in coda alla camera di pirolisi e, separandole in organiche e acquose, si nota che le rese variano a seconda delle caratteristiche della biomassa (ad esempio, la segatura di pino e le macroalghe producono una fase liquida prevalentemente acquosa dovuta alla degradazione dei composti costituenti, ad alto contenuto di ossigeno).

L'analisi delle frazioni organiche fornisce indicazioni sulla composizione dei vapori prodotti durante il riscaldamento della biomassa a 460 °C. Queste sono utili alla valutazione dell'efficacia dell'aggiunta della zeolite per effettuare l'upgrading catalitico dei vapori.

La pirolisi catalitica è un processo che si svolge nelle stesse condizioni sperimentali della pirolisi, ma i vapori prodotti termicamente sono fatti passare nella zeolite (H-ZSM-5) mantenuta a 460 °C. I vapori ottenuti dalla reazione con la zeolite sono condensati in trappole fredde, mentre la frazione di idrocarburi più volatile viene solubilizzata in eptano e adsorbita in una resina.

La struttura porosa del catalizzatore e la sua acidità causano, tramite reazioni di deossigenazione, deidrogenazione e denitrificazione, un cambiamento nella composizione chimica dei vapori che lo attraversano.

La fase liquida ottenuta dal cracking catalitico dei vapori è costituita da una frazione organica in sospensione sopra una frazione acquosa, che deriva dall'azione deossigenante del catalizzatore e pertanto presenta una resa maggiore rispetto alla semplice pirolisi.

L'analisi è stata focalizzata sulla frazione organica che è quella con le caratteristiche più adatte nello sviluppo di biocombustibili liquidi.

Le frazioni organiche da pirolisi sono state analizzate con tecnica GC-MS, che rileva composti per il 2-3% del totale del campione analizzato. Dunque, parte consistente dell'olio è presente come composti ad alto peso molecolare, che non sono rilevati dalla programmata termica usata. La frazione organica è formata prevalentemente da composti contenenti eteroatomi (N, O, S), fenoli (da segatura di pino), composti azotati (da microalghe) e una bassa concentrazione di idrocarburi.

Nel caso della frazione organica da pirolisi catalitica, l'analisi GC-MS rileva composti per il 20-30% del campione analizzato, quindi la frazione ad alto peso molecolare è meno abbondante che nel caso del cracking termico, ad indicare che la zeolite è stata efficiente nella frammentazione. Inoltre, la dimensione dei pori blocca il passaggio di molecole grandi e ad alto peso molecolare, che rimangono nel coke (vapori carbonizzati che si fermano sulla superficie del catalizzatore).

La composizione degli oli, come risulta dall'analisi GC-MS, è ricca di idrocarburi aromatici, soprattutto alchilbenzeni e naftalene, con una frazione minore di IPA. La distribuzione degli idrocarburi è molto simile negli oli prodotti dalle diverse biomasse, ad indicare che l'azione del catalizzatore non è specifica sui diversi prodotti di pirolisi della biomassa di partenza.

Esistono importanti differenze, soprattutto per quanto riguarda la presenza e abbondanza di composti aromatici ossigenati e azotati, che costituiscono solo una minima parte del bio-olio. In particolare si rileva la presenza di fenoli e benzofurani nel bio-olio da segatura di pino (derivanti dalla degradazione della lignina), mentre carbazoli e indolo sono osservati nei bio-oli di microalghe e residui della pesca (derivanti dalla degradazione delle proteine).

Le rese delle frazioni organiche della pirolisi sono variabili (dal 35-40% di microalghe e residui della pesca al 10-17% di macroalghe e segatura di pino) a seconda della biomassa di partenza, ma sono maggiori di quelle da pirolisi catalitica, che si aggirano intorno al 5-11%. Quindi, il bio-olio prodotto da pirolisi catalitica presenta rese basse, ma mostra una

composizione che è simile a quella delle benzine. Gli IPA costituiscono, però, una frazione importante, in particolare per l'olio ottenuto dalla segatura di pino.

A tale proposito, una soluzione può essere la scelta di una zeolite a diametro dei pori minori, in modo da abbassare l'abbondanza di IPA ad alto peso molecolare (con dimensione maggiore del naftalene) e migliorare ulteriormente la qualità del bio-olio. Inoltre, l'utilizzo della soluzione di eptano permette la condensazione di composti volatili leggeri, anch'essi importanti al fine della produzione di biocombustibili.

In conclusione, il confronto tra i bio-oli prodotti dalle quattro biomasse in pirolisi catalitica, conferma i dati studiati dalla letteratura per quanto riguarda microalghe e segatura di pino, che presentano basse rese, ma di composizione potenzialmente adatta alla produzione di biocombustibili.

Il bio-olio da residui della pesca, non è ancora stato dovutamente investigato dagli studi di letteratura. La percentuale di azoto, molto abbondante nel campione di partenza, viene ridotta dal trattamento con zeoliti, producendo un bio-olio qualitativamente e quantitativamente confrontabile con quello prodotto dalle microalghe.

La pirolisi catalitica con zeolite mostra la produzione di oli con caratteristiche simili a quelli di combustibili derivati dal petrolio, ma le rese sembrano inadeguate per sviluppi di scala. La pirolisi può avere senso nel trattamento di biomassa di scarto (residui della pesca e segatura di pino), piuttosto che di coltivazioni energetiche industriali (microalghe). Gli studi futuri di laboratorio richiedono un miglioramento del sistema pirolitico per determinare con accuratezza i bilanci di massa, lo sviluppo di metodi analitici per investigare le frazioni pesanti degli oli e orientare l'ottimizzazione del processo (come, ad esempio, la scelta di una zeolite a diversa dimensione dei pori, per una maggiore selettività di cracking catalitico).

BIBLIOGRAFIA

- Anwar Z., Gulfraz M., Irshad M. *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences 7 (2014) 163-173.
- Babich I. V., van der Hulst M., Lefferts L., Moulijn J. A., O'Connor P., Seshan K. *Upgrading of oils derived from hydrothermal treatment of microalgae to high-quality liquid bio-fuels*. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 3199-3207.
- Bae J. Y., Ryu C., Jeon J. K., Park J., Suh D. J., Suh Y. W., Chang D., Park Y. K. *The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae*. Bioresource Technology 102 (2011) 3512-3520.
- Baeloche Ch., McCusker L. B., Olson D. H. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier (2007).
- Bhatia S. *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*. CRC Press (1989).
- Bosong L., Wei L., Qi Z., Tiejun W., Longlong M. *Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood in a combination of auger reactor and fixed bed*. Fuel 129 (2014) 61-67.
- Bridgwater A. V. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy 38 (2012) 68-94.
- Campanella A., Harold M. P. *Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: effects of process variables and zeolite catalysts*. Biomass and Bioenergy 46 (2012) 218-232.
- Çelekli A., Yavuzatmaca M., Bozkurt H. *An eco-friendly process: Predictive modeling of copper adsorption from aqueous solution on Spirulina platensis*. Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 123-129.
- Channiwala S. A., Parikh P. P. *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*. Fuel 81 (2002) 1051-1063.
- Chojanka K., Noworyta A. *Evaluation of Spirulina sp. growth in photoautotrophic and mixotrophic cultures*. Enzyme and Microbial Technology 34 (2004) 461-465.

- Dong X., Chen Z., Xue S., Zhang J., Zhou J., Liu Y., Xu Y., Liu Z. *Catalytic pyrolysis of microalga Chlorella pyrenoidosa for production of ethylene, propylene and butane*. RSC Advances 3 (2013) 25780.
- Du Z., Bing H., Ma X., Cheng Y., Liu Y., Lin X., Wan Y., Lei H., Chen P., Ruan R. *Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: carbohydrates, proteins and lipids*. Bioresource Technology 130 (2013) 777-782.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. *A guide to the seaweed industry*. FAO Fisheries Technical Paper 441 (2003).
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. *A review on culture, production and use of Spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish*. FAO Fisheries and Aquaculture Circular No. 1034 (2008).
- French R., S. Czernik. *Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production*. Fuel Processing Technology 91 (2010) 25-32.
- Hassen-Trabelsi B., Kraiem T., Naoui S., Belayouni H. *Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char*. Waste Management 34 (2014) 210–218.
- Huber G. W., Iborra S., Corma A. *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering*. Chem. Rev. 106 (2006) 4044-4098.
- Ito T., Sakurai Y., Kakuta Y., Sugano M., Hirano K. *Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method*. Fuel Processing Technology 94 (2012) 47–52.
- Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. *Relazione annuale sulla qualità dei combustibili per autotrazione prodotti, importati e commercializzati nell'anno 2012*. ISPRA, documenti tecnici, 2013.
- Kebelmann K., Hornung A., Karsten U., Griffiths G. *Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components*. Biomass and Bioenergy 49 (2013) 38-48.
- Lehmann J., Joseph S. *Biochar for Environmental Management, Science and Technology*. Earthscan, 2009.

- Lucia L. A. *Lignocellulosic biomass: a potential feedstock to replace petroleum*. BioResources 3 (2008) 981-982.
- Luque R., Campelo J., Clark J. *Handbook of biofuels production. Processes and technologies*. Woodhead Publishing Series in Energy: Number 15 (2011).
- Mante O. D., Agblevor F. A., Oyama S. T., McClung R. *Catalytic pyrolysis with ZSM-5 based additive as co-catalyst to Y-zeolite in two reactor configurations*. Fuel 117 (2014) 649-659.
- Marquez G. P. B., Montaña M. N. E., Santiañez W. J. E., Araki H., Trono G. C. Jr., Takeuchi H., Hasegawa T. *Seaweed biomass of the Philippines: Sustainable feedstock for biogas production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 38 (2014) 1056–1068.
- Mihalcik D. J., Mullen C. A., Boateng A. A. *Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011) 224-232.
- Mohan D., Pittman C. U. Jr., Steele P. H. *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. Energy & Fuels 20 (2006) 848-889.
- Mortensen P. M., Grunwaldt J.-D., Jensen P. A., Knudsen K.G., Jensen A. D. *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A: General 407 (2011) 1-19.
- Msuya F. E., Kyewalyanga M. S., Salum D. *The performance of the seaweed *Ulva reticulata* as a biofilter in a low-tech, low-cost, gravity generated water flow regime in Zanzibar, Tanzania*. Aquaculture 254 (2006) 284–292.
- Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. *Lignin pyrolysis components and upgrading – Technology Review*. Bioenergy Resource 6 (2013) 1183-1204.
- Nazioni Unite, Rapporto Brundtland – *Our Common Future*, 1987.
- Paasikallio V., Lindfors C., Kuoppala E., Solantausta Y., Oasmaa A., Lehto J., Lehtonen J. *Product quality and catalyst deactivation in a four day catalytic fast pyrolysis production run*. Green Chemistry (2014) DOI: 10.1039/c4gc00571f.

- Pan P., Hu C., Yang W., Li Y., Dong L., Zhu L., Tong D., Qing R., Fan Y. *The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of Nannochloropsis sp. residue for renewable bio-oils*. *Bioresource Technology* 101, 12 (2010) 4593-4599.
- Park H. J., Heo H. S., Jeon J. K., Kim J., Ryoo R., Jeong K. E., Park Y. K. *Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites*. *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 365-373.
- Parparita E., Brebu M., Azhar Uddin Md., Yanik J., Vasile C. *Pyrolysis behaviors of various biomasses*. *Polymer Degradation and Stability* 100 (2014) 1-9.
- Commission of the European Communities. *Reform of the Common Fisheries Policy*. Brussels, 22.4.2009 COM (2009) 163 final.
- Rezaei P. S., Shafaghat H., Daud W. M. A. W. *Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review*. *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 490-511.
- Ross A. B., Jones J. M., Kubacki M. L., Bridgeman T. *Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behavior*. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6494-6504.
- Samorì C., Torri C., Samorì G., Fabbri D., Galletti P., Guerrini F., Pistocchi R., Tagliavini E. *Extraction of hydrocarbons from microalga Botryococcus braunii with switchable solvents*. *Bioresource Technology* 101, 9 (2010) 3274-3279.
- Santos Rodrigues M., Ferreira L. S., de Carvalho J. C. M., Lodi A., Finocchio E., Converti A. *Metal biosorption onto dry biomass of Arthrospira (Spirulina) platensis and Chlorella vulgaris: Multi-metal systems*. *Journal of Hazardous Materials* 217-218 (2012) 246-255.
- Shah R., Payne M. C. *Acid-base catalysis in zeolites from first principles*. *International Journal of Quantum Chemistry* 61 (1997) 393-398.
- Suzuki Y., Kametani T., Maruyama T. *Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving Ulva seaweed as biosorbent*. *Water Research* 39 (2005) 1803-1808.
- Tan S., Zhang Z., Sun J., Wang Q. *Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5*. *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 641-650.

- Torri C., Fabbri D., Garcia-Alba L., Brilman D. W. F. *Upgrading of oils derived from hydrothermal treatment of microalgae by catalytic cracking over H-ZSM-5: a comparative Py-GC-MS study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 101 (2013) 28-34.
- Reg. (EU) 11 December 2013, no 1380/2013 of the European Parliament. L. 354/61 in material di Politica Comune della Pesca (CFP).
- Università di Rhode Island. *The Uncommon Guide to Common Life on Narragansett Bay*. Save The Bay, 1998.
- Valdés F., Català L., Hernández M. R., García-Quesada J. C., Marcilla A. *Thermogravimetry and Py-GC/MS techniques as fast qualitative methods for comparing the biochemical composition of Nannochloropsis oculata samples obtained under different culture conditions*. Bioresource Technology 131 (2013) 86-93.
- van der Wal H., Brandenburg W., Sperber B. L. H. M., López-Contreras A. M., Houweling-Tan B., Bakker R. R. C. *Production of acetone, butanol, and ethanol from biomass of the green seaweed Ulva lactuca*. Bioresource Technology 128 (2013) 431-437.
- van Santen R. A. *Theory of Brønsted acidity in zeolites*. Advanced Zeolite Science and Applications 85 (1994) 273-293.
- Varuvel E. G., Mrad N., Tazerout M., Aloui F. *Assessment of liquid fuel (bio-oil) production from waste fish fat and utilization in diesel engine*. Applied Energy 100 (2012) 249-257.
- Vitolo S., Bresci B., Seggiani M., Gallo M. G. *Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behavior of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles*. Fuel 80 (2001) 17-26.
- Wang S., Wang Q., Jiang X., Han X., Ji H. *Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed*. Energy Conversion and Management 68 (2013) 273-280.
- Won Lee H., Choi S. J., Park S. H., Jeon J. K., Jung S. C., Joo S. H., Park Y. K. *Catalytic conversion of Laminaria japonica over microporous zeolites*. Energy 66 (2014) 2-6.

- Williams P. J. B. & Laurens L. M. L. *Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: review & analysis of the biochemistry, energetics & economics*. Energy Environ. Sci. 3 (2010) 554-590.
- Wu C., Wang Z., Huang J., Williams P. T. *Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts*. Fuel 106 (2013) 697-706.
- Yaich H., Garna H., Besbes S., Paquot M., Blecker C., Attia H. *Chemical composition and functional properties of Ulva lactuca seaweed collected in Tunisia*. Food Chemistry 128 (2011) 895–901.
- Yanik J., Stahl R., Troeger N., Sinag A. *Pyrolysis of algal biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103 (2013) 134-141.
- Yildiz G., Lathouwers T., Toraman H. E., van Geem K. M., Marin G. B., Ronsse F., van Duren R., Kersten S. R. A., Prins W. *Catalytic fast pyrolysis of pine wood: effect of successive catalyst regeneration*. Energy & Fuels 28 (2014) 4560-4572.
- Zhang L., Liu R., Yin R., Mei Y. *Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 24 (2012) 66-72.

APPENDICE A – Analisi quantitativa del bio-olio da cracking termico.

#	Composti	Microalghe		Residui pesca		Macroalghe		Segatura pino	
		mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%
1	Esanonitrile	0.4	1.6	-	-	-	-	-	-
2	Pentanonitrile	0.6	2.6	-	-	-	-	-	-
3	Esadecanenitrile	-	-	0.5	2.0	-	-	-	-
4	Esadecenonitrile	-	-	0.2	0.8	-	-	-	-
5	Eiscosanonitrile	-	-	0.2	0.9	-	-	-	-
6	Benzene propano nitrile	1.3	5.3	0.6	2.4	-	-	-	-
7	Benzonitrile, metil	-	-	0.3	1.0	-	-	-	-
8	(Butilamino)acetoneitrile	-	-	0.1	0.5	-	-	-	-
9	Furaldeide	-	-	-	-	3.5	14.6	1.1	3.4
10	Furaldeide, metil	-	-	-	-	10.7	44.3	0.3	1.0
11	Furano, dimetil	-	-	-	-	0.6	2.5	-	-
12	Stirene	-	-	0.1	0.6	-	-	-	-
13	Fenolo	2.3	9.6	-	-	-	-	-	-
14	Fenolo, metil	0.9	3.7	1.2	4.9	0.8	3.5	0.3	1.0
15	Fenolo, metossi	-	-	-	-	-	-	2.0	6.2
16	Fenolo, metil etil	-	-	-	-	-	-	0.1	0.3
17	Fenolo, dimetil	-	-	-	-	-	-	0.4	1.3
18	Fenolo, metossi metil	-	-	-	-	-	-	3.5	10.7
19	Fenolo, etil metil	-	-	-	-	-	-	0.1	0.4
20	Fenolo, etil metossi	-	-	-	-	-	-	2.9	8.9
21	Fenolo, etenil metossi	-	-	-	-	-	-	2.7	8.2
22	Fenolo, metossi propenil	-	-	-	-	-	-	6.2	19.0
23	Fenolo, metossi propil	-	-	-	-	-	-	1.0	3.2
24	Fenolo, metossi metil propenil	-	-	-	-	-	-	0.5	1.6
25	Fenolo, 4-(etilamino)-	-	-	0.3	1.2	-	-	-	-
26	Indolo	0.5	1.9	1.4	5.7	-	-	-	-
27	Indolizina	2.7	11.3	-	-	-	-	-	-
28	Diacetone	-	-	0.8	3.3	-	-	-	-
29	Diacetonamina	-	-	2.0	7.9	-	-	-	-
30	Triacetone amina	-	-	0.4	1.6	-	-	-	-
31	C5	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9
32	C6 Alchene	-	-	-	-	-	-	0.1	0.4
33	C8 Alchene	-	-	-	-	-	-	0.6	1.7
34	C12 Alchene	-	-	0.1	0.4	-	-	-	-
35	C14 Alchene	-	-	-	-	0.1	0.4	-	-
36	C14	0.7	3.0	-	-	0.1	0.5	-	-
37	C15 Alchene	-	-	-	-	0.2	0.8	-	-
38	C15	0.3	1.2	-	-	0.8	3.3	-	-
39	C16	0.3	1.1	-	-	-	-	-	-
40	C17 Alchene	-	-	-	-	0.2	1.0	-	-
41	C17	2.5	10.4	-	-	-	-	-	-
42	C19 Alchene	-	-	-	-	0.2	0.7	-	-
43	C20 Alchene	0.6	2.4	-	-	2.3	9.6	-	-
44	C20	0.5	2.1	-	-	-	-	-	-
45	C21	-	-	-	-	0.2	1.0	-	-
46	2-Pirazolina, dimetil	-	-	1.6	6.4	-	-	-	-
47	2-Pirazolina, etil metil	-	-	0.2	0.9	-	-	-	-
48	2-Pirazolina, metil propil	-	-	0.6	2.5	-	-	-	-
49	Piridina, metil	-	-	0.1	0.6	-	-	-	-
50	Piridina, trimetil	-	-	0.2	0.8	-	-	-	-
51	Palmitonitrile	0.8	3.4	-	-	-	-	-	-
52	Acido palmitico	0.8	3.5	-	-	0.6	2.6	-	-
53	Palmitamide	5.4	22.2	-	-	0.2	1.0	-	-
54	Monopalmitina	-	-	-	-	0.1	0.4	-	-
55	Stigmasterolo acetato	-	-	-	-	1.3	5.3	-	-
56	Colesterolo	-	-	0.2	0.7	-	-	-	-
57	Colest-3-ene	-	-	0.2	0.8	-	-	-	-
58	Colesterolo, oleato	-	-	0.4	1.7	-	-	-	-
59	Colesta-3,5-diene	-	-	2.2	8.8	0.2	0.8	-	-
60	Non identificati	3.6	14.8	11.0	43.6	1.9	7.7	10.4	32.0
	Totale	24.2	100	25.3	100	24.2	100	32.5	100

APPENDICE B – Analisi quantitativa del bio-olio da cracking catalitico.

#	Composti	Microalghe		Residui della pesca		Segatura di pino	
		mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	%
1	Toluene	35.3	12.7	38.4	14.5	45.4	12.6
2	Octano	0.5	0.2	0.6	0.2	0.004	0.001
3	Pentanonitrile, metil-	5.2	1.9	3.6	1.3	0.005	0.002
4	Etilbenzene	19.1	6.8	15.8	6	5.4	1.5
5	p-Xilene	54.2	19.4	43.4	16.4	98.6	27.5
6	Nonano	0.8	0.3	0.7	0.3	0.002	0.001
7	Benzene, propil-	1.4	0.5	1.7	0.7	0.3	0.1
8	Benzene, etil-metil-	20.1	7.2	18.7	7.1	9.6	2.7
9	Benzene, trimetil-	31.6	11.3	24.3	9.1	41.3	11.5
10	Anilina	0.9	0.3	-	-	-	-
11	Benzonitrile	0.3	0.1	0.2	0.08	-	-
12	Fenolo	-	-	-	-	0.06	0.02
13	Decano	0.8	0.3	0.5	0.2	0.02	0.01
14	Indano	-	-	-	-	7.4	2.1
15	Benzofurano	-	-	-	-	4.3	1.2
16	Benzene, propenil-	8.1	2.9	6	2.3	1.1	0.3
17	Benzene, dietil-	1.5	0.5	1.7	0.6	0.4	0.1
18	Fenolo, metil	-	-	-	-	0.3	0.1
19	Benzene, etil-dimetil-	4.8	1.7	4	1.5	3.2	0.9
20	Indolo	2.3	0.8	-	-	-	-
21	Benzene, butenil-	5.5	2	4.6	1.7	2.5	0.7
22	Undecano	0.7	0.2	0.5	0.2	0.002	0.001
23	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.5	0.2	0.4	0.2	0.08	0.02
24	Benzofurano, metil-	0.4	0.1	0.2	0.09	0.1	0.04
25	Benzene, tetrametil-	3.4	1.2	2.2	0.8	2.4	0.7
26	Stirene, dimetil-	5.7	2.1	4.6	1.7	6.5	1.8
27	Indano, metil-	1.2	0.4	0.7	0.3	0.5	0.1
28	Naftalene, tetraidro-	0.7	0.3	0.7	0.3	0.3	0.1
29	Naftalene	11.5	4.1	8.4	3.2	30.5	8.5
30	Indano, etil-metil-	1.5	0.5	1.1	0.4	0.3	0.08
31	Undecano, dimetil-	0.3	0.1	0.03	0.01	-	-
32	Benzofurano, dimetil-	-	-	-	-	0.09	0.02
33	Indano, dimetil-	1.3	0.5	1.3	0.5	0.8	0.2
34	Indene, dimetil-	0.06	0.02	-	-	0.7	0.2
35	Naftalene, metil-	16.8	6.0	12.8	4.8	42.9	11.9
36	Dodecano, trimetil-	0.2	0.07	0.01	0.003	-	-
37	Naftalene, etil-	2.9	1	3.1	1.2	4.0	1.1
38	Naftalene, dimetil-	12.6	4.5	9.4	3.5	22.7	6.3
39	Naftalene, propil-	1.1	0.4	1.6	0.6	0.4	0.10
40	Naftalene, trimetil-	11.6	4.2	9.0	3.4	12.2	3.4
41	Fluorene	0.6	0.2	0.6	0.2	0.4	0.1
42	Naftalene, (metiletetil)-	0.3	0.1	0.4	0.1	0.3	0.08
43	Naftalene, tetrametil-	1.7	0.6	1.4	0.5	1.4	0.4
44	Fenantrene	1.9	0.7	2.3	0.9	3.2	0.9
45	Carbazolo	0.8	0.3	6.9	2.6	-	-
46	Fenantrene, metil-	1.7	0.6	2.7	1	3.8	1.1
47	Antracene, metil-	0.9	0.3	1.0	0.4	0.7	0.2
48	Carbazolo, metil-	1.4	0.5	13.9	5.2	-	-
49	Carbazolo, dimetil-	0.1	0.04	2.0	0.8	-	-
50	Antracene, dimetil-	1.1	0.4	2.9	1.1	1.7	0.5
51	Carbazolo, trimetil-	0.2	0.06	4.7	1.8	-	-
52	Pirene	0.2	0.07	0.3	0.1	0.5	0.13
53	Fenantrene, trimetil-	1.2	0.4	1.0	0.4	0.9	0.3
54	Pirene, metil-	0.6	0.2	1.2	0.4	0.8	0.2
55	Pirene, dimetil-	0.4	0.1	1.3	0.5	0.5	0.2
56	Benzo[a]antracene	0.2	0.09	0.8	0.3	0.3	0.07
57	Benzo[a]antracene, metil-	0.2	0.06	0.8	0.3	0.2	0.06
58	Benzo[a]antracene, dimetil-	0.06	0.02	0.6	0.2	0.2	0.05
Totale		278.9	100	265.4	100	359.2	100

RINGRAZIAMENTI

La realizzazione di questa tesi non sarebbe stata possibile senza l'aiuto e il supporto di molte persone, primo tra tutti il Prof. Daniele Fabbri, mio relatore, che ha saputo indirizzarmi lungo il percorso di sperimentazione e stesura. A lui mi sento di rivolgere un ringraziamento speciale per avermi assecondato, ascoltato e seguito nella folle corsa degli ultimi momenti, impegnandosi in prima persona per permettermi di produrre un lavoro accurato, di cui essere orgogliosa e soddisfatta.

In secondo luogo, un sentito ringraziamento alla Prof.ssa Jale Yanik dell'Università di Ege (Smirne, Turchia), in visita presso i laboratori di scienze ambientali del Campus di Ravenna per una collaborazione scientifica nell'ambito di un progetto del Turkey Council of Higher Education (YOK) per averci gentilmente fornito i campioni di macroalghe e residui della pesca e i risultati delle analisi prossimali sulle quattro biomasse, ma soprattutto per il profondo impegno messo nelle prove in laboratorio, in cui abbiamo lavorato spalla a spalla. La sua collaborazione è stata di fondamentale importanza per l'ottenimento dei risultati e non la ringrazierò mai abbastanza per tutto quello che mi ha trasmesso e insegnato.

Parte delle sperimentazioni sono state condotte nell'ambito dell'accordo di programma MiSE-CNR "Ricerca di Sistema Elettrico", quindi è mio dovere, ma soprattutto piacere, ringraziare coloro che mi hanno permesso di essere una piccola parte del tutto.

È con altrettanto piacere che ringrazio la Dott.ssa Chiara Samorì, che mi ha mostrato e spiegato con pazienza e perizia come effettuare la determinazione degli acidi grassi totali. Ultimo, ma non ultimo, tutta la mia riconoscenza va al Dott. Roberto Conti, mio correlatore, che ha speso tempo e impegno per formarmi e permettermi di acquisire le conoscenze necessarie per muovermi autonomamente in laboratorio, spesso sacrificando i suoi lavori per rispondere alle mie domande e seguirmi lungo il percorso d'apprendimento.

Infine, vorrei ringraziare, in ordine alfabetico, Federica Abbondanzi, Stella Beglaryan, Roberto Conti, Michele Ghidotti, Danilo Malferrari, Stefano Modelli, Alessandro Rombolà, Chiara Samorì, Cristian Torri per le risposte alle mie domande e per avermi aiutato quando ne ho avuto bisogno.

Grazie a tutti, davvero.