

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di laurea Magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente

Pirolisi catalitica di microalghe con zeoliti

Tesi di Laurea in Biocarburanti e Bioraffinerie

Relatore:
Prof. Daniele Fabbri

Presentata:
Emma Bianchini

Correlatori:
Dr. Cristian Torri

II sessione
Anno Accademico 2014-2015

Indice

1	INTRODUZIONE	1
1.1	BIOCOMBUSTIBILI	1
1.2	MICROALGHE	9
1.2.1	<i>Arthrospira platensis</i>	16
1.2.2	<i>Botryococcus braunii</i>	17
1.2.3	<i>Desmodesmus communis</i>	19
1.3	PIROLISI CATALITICA	20
1.3.1	<i>Pirolisi catalitica con zeoliti</i>	23
1.4	PIROLISI CATALITICA DI ALGHE.....	28
2	SCOPO	32
3	MATERIALI E METODI	34
3.1	SOLVENTI E REAGENTI.....	34
3.1.1	<i>Solventi</i>	34
3.1.2	<i>Soluzioni standard</i>	34
3.2	BIOMASSE.....	35
3.3	CATALIZZATORI	37
3.3.1	<i>H-ZSM5</i>	37
3.3.2	<i>Monoliti</i>	38
3.4	PIROLISI CATALITICA	39
3.5	STRUMENTI E METODI PER L'ANALISI.....	43
3.5.1	<i>Analisi del contenuto di ceneri</i>	43
3.5.2	<i>Analisi elementari</i>	43
3.5.3	<i>Determinazione lipidi</i>	44
3.5.4	<i>Determinazione dei carboidrati</i>	44
3.5.5	<i>Determinazione delle proteine</i>	44
3.5.6	<i>Determinazione acqua residua</i>	44
3.5.7	<i>Potere calorifico superiore (Higher heating value – HHV)</i>	45
3.5.8	<i>GC-TCD (gas cromatografia con rivelazione a conducibilità termica)</i>	45
3.5.9	<i>Carbonio inorganico</i>	46
3.6	<i>GC-MS (Gas cromatografia-Spettrometria di massa)</i>	47
3.6.1	<i>Preparazione delle soluzioni per l'analisi GC-MS</i>	47
3.6.2	<i>Analisi quantitativa</i>	48

4	RISULTATI E DISCUSSIONE	49
4.1	BIOMASSE.....	50
4.2	PIROLISI CATALITICA CON HZSM-5	52
4.2.1	<i>Rese delle frazioni di pirolisi</i>	52
4.2.2	<i>Fase organica</i>	55
4.2.3	<i>Fase acquosa</i>	62
4.2.4	<i>Gas</i>	64
4.2.5	<i>Char e coke</i>	65
4.3	PIROLISI CATALITICA CON MOOLITE	67
4.3.1	<i>Rese delle frazioni</i>	67
4.3.2	<i>Fase organica</i>	68
4.3.3	<i>Fase acquosa</i>	73
4.3.4	<i>Gas</i>	73
4.3.5	<i>Char e coke</i>	74
4.4	DISCUSSIONE.....	75
4.4.1	<i>Rese delle frazioni pirolitiche</i>	75
4.4.2	<i>Fase organica</i>	78
4.4.3	<i>Fase gassosa</i>	84
4.4.4	<i>Fase acquosa</i>	86
4.4.5	<i>Biochar e coke</i>	89
4.4.6	<i>Bilanci</i>	91
5	CONCLUSIONI.....	95
	Bibliografia	100
	APPENDICE A.....	106
	APPENDICE B	108
	APPENDICE C.....	110
	APPENDICE D	112
	APPENDICE E	114
	APPENDICE F	116
	APPENDICE G.....	118
	APPENDICE H	120

1 INTRODUZIONE

1.1 BIOCOMBUSTIBILI

La rivoluzione industriale e l'industrializzazione del Secondo Dopoguerra hanno portato un incremento nel processo tecnologico e un arricchimento progressivo in molti Paesi. La popolazione globale è andata aumentando, una frazione crescente di essa può accedere a migliori livelli di benessere, con una maggiore richiesta di energia che viene soddisfatta ampliando l'utilizzo di combustibili fossili.

Tuttavia, il consumo di massa dei combustibili fossili ha causato gravi problemi ambientali come l'inquinamento dell'aria, mitigato in alcuni Paesi, ma aggravato in altri; a livello globale l'aumento di concentrazione del diossido di carbonio in atmosfera dovuto alla combustione dei combustibili fossili è uno degli aspetti di maggiore preoccupazione a causa del suo impatto sul clima (il riscaldamento globale).

Poiché la domanda globale di energia è in continua crescita, si prevede che le emissioni di diossido di carbonio raggiungeranno nuovi record, passando da 31 Gt nel 2011 a circa 37 Gt nel 2035 (IPCC, 2013).

La consapevolezza della limitazione delle risorse naturali, la salvaguardia dell'ambiente, le necessità di adattamento ai cambiamenti climatici, e le preoccupazioni sulla sicurezza energetica sono tra i principali fattori che guidano le recenti politiche di molti paesi verso uno sviluppo sostenibile.

Per "sviluppo sostenibile" s'intende "uno sviluppo che risponda alle necessità del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie esigenze". (Rapporto "*Our common Future*" 1987 Brundtland; Figura 1.1).

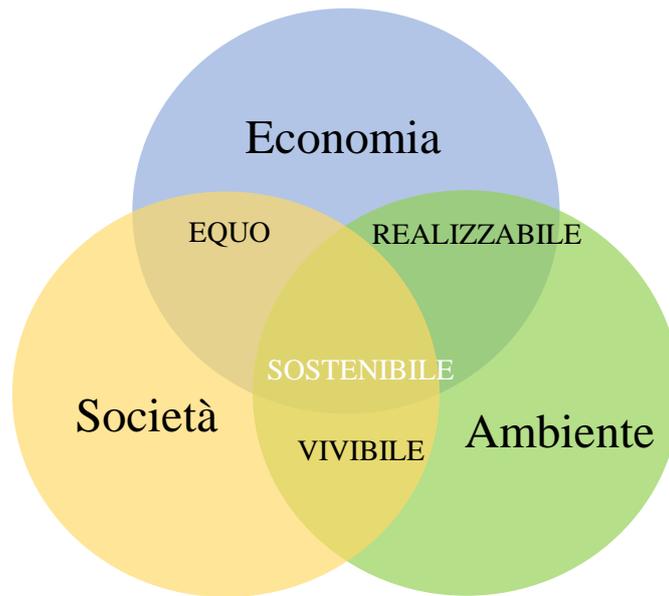


Figura 1.1 Diagramma dello sviluppo sostenibile

Per realizzarlo è necessario, tra altri interventi, sostituire le risorse non rinnovabili con le risorse rinnovabili; nel settore dell'energia tale sostituzione permetterebbe di ridurre le emissioni di CO₂ se si utilizzasse energia rinnovabile di tipo non-combustivo (energia solare, eolica). Nel caso di utilizzo della biomassa come fonte rinnovabile di energia chimica, l'emissione di CO₂ dalla combustione sarebbe neutrale se questo venisse fissato dai vegetali in tempi relativamente brevi (cicli ecologici).

Ad oggi circa il 10% dell'energia primaria mondiale (Figura 1.2) deriva da biomassa. La gran parte riguarda un utilizzo diretto da parte dei Paesi non industrializzati, mentre una frazione minore è relativa ad un uso tecnologicamente avanzato di biocombustibili propriamente detti e biocarburanti. Questi includono biocarburanti per i trasporti (ad esempio, bioetanolo e biodiesel), materiali per la produzione di energia elettrica e calore (ad esempio legno, trucioli e pellet), così come il biogas, biometano e bioidrogeno (IEA, 2013).

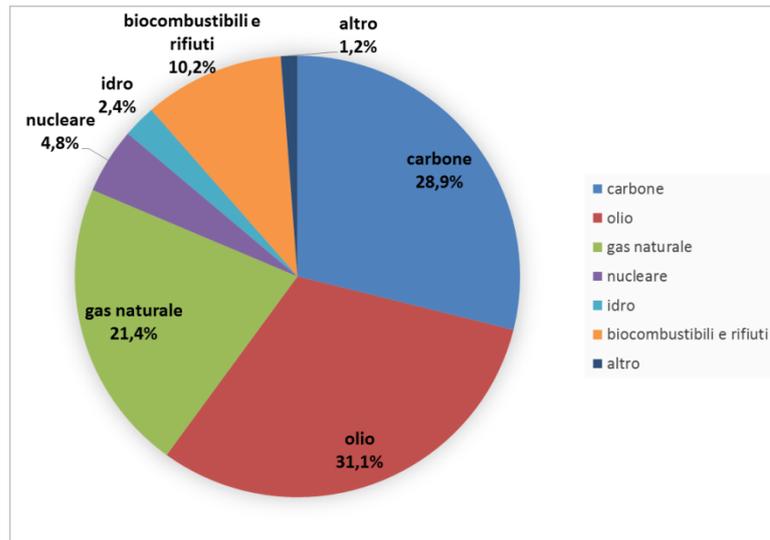


Figura 1.2 Fornitura energetica mondiale totale primaria da combustibili (IEA, Key World Energy statistics, 2015)

Se sfruttate in modo opportuno, le risorse rinnovabili hanno un minore impatto ambientale e, tra le energie rinnovabili, la biomassa è l'unica a poter essere convertita in combustibili solidi (legna, pellet, cippato, carbone da legna) in combustibili liquidi (bioetanolo, biodiesel, bio-olio) e combustibili gassosi (biogas, gas di sintesi, idrogeno). La biomassa è una sofisticata forma di accumulo di energia solare: le piante convertono l'energia solare attraverso il processo di fotosintesi, con un rendimento medio dello 0.1%, accumulandola in modo permanente nelle foglie negli steli e nei fiori. Inoltre quando le piante crescono, tutto il carbonio nella biomassa proviene dall'atmosfera, e viene liberato nell'ambiente quando le piante vengono bruciate. Questo ciclo ha un impatto sulla CO₂ atmosferica virtualmente nullo e la biomassa è considerata come combustibile *carbon-neutral* (Figura 1.3).

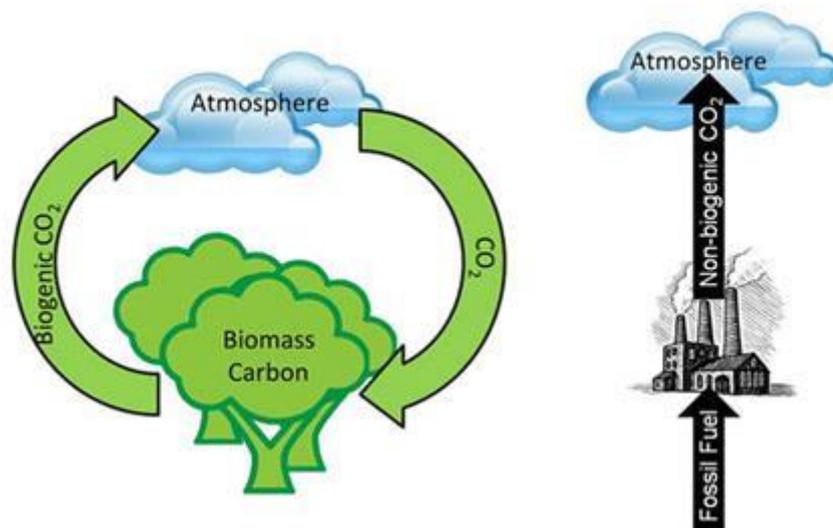


Figura 1.3 Riassunto esemplificativo delle differenze tra fonti fossili e rinnovabili (Fonte: www.wfpa.org)

La necessità di sostituire i combustibili di origine fossile, con combustibili rinnovabili, ha spinto la ricerca a trovare nuove fonti e nuove tecnologie per la produzione di combustibili.

I primi biocombustibili liquidi commercializzati a livello industriale e tuttora dominanti nel settore dei trasporti sono prodotti a partire da piante saccarifere e amidacee, con alto contenuto di zucchero e amido, come canna da zucchero e mais per produrre bioetanolo, e da piante oleaginose (semi oleosi) per la produzione di biodiesel (IEA 2010). Bioetanolo e biodiesel prodotti da queste colture vengono definiti come biocombustibili di prima generazione e sono stati il primo passo significativo verso un'alternativa ai combustibili fossili tradizionali.

Anche se i biocarburanti di prima generazione sono stati commercializzati in tutto il mondo con le tecnologie e mercati maturi, la loro sostenibilità è stata messa in discussione a causa della competizione delle colture energetiche con le colture alimentari e l'incertezza degli effetti sull'ambiente e sul cambiamento climatico, ad esempio sul reale contributo alla riduzione delle emissioni di gas clima-alteranti (Gasparatos et al., 2013).

L'impatto negativo avuto sull'economia e sull'agricoltura, ha spinto la ricerca verso prodotti e tecniche più funzionali ed efficienti, capaci di evitare un utilizzo improprio dei terreni agricoli.

Lo sviluppo si sta indirizzando sull'utilizzo di biomasse non alimentari come i residui agricoli, da gestione forestale (ad esempio diradamento forestale, segatura, ecc) e la

frazione dei rifiuti solidi urbani e industriali, principalmente biomassa di tipo lignocellulosico. I biocombustibili da queste biomasse costituiscono la seconda generazione. Le materie prime rappresentano un'interessante fonte, prontamente disponibile, di biomassa per la produzione di biocarburanti che non richiede una coltivazione dedicata. Le colture alimentari possono agire come fonte di biocarburanti di seconda generazione se hanno già raggiunto il loro scopo alimentare. Per esempio, gli oli esausti costituiscono una materia prima per la seconda generazione di biocarburanti perché l'olio originale già stato utilizzato per gli scopi alimentari e non è più idoneo al consumo umano.

Negli ultimi anni ha destato un certo interesse il potenziale di energia delle alghe nel fornire biomassa per la produzione di biocarburanti detti di terza generazione.

Le biomasse algali possono essere utilizzate per produrre diversi tipi di biocarburanti di terza generazione (Figura 1.4 e Figura 1.5) liquidi, come biodiesel e bioetanolo; e gas, come biidrogeno, utilizzato in celle a combustibile, biometano utilizzato per il trasporto, biogas per la generazione di energia elettrica o per il riscaldamento (Costa e de Morais, 2011). Alghe come *Botryococcus braunii* e *Chlorella vulgaris* hanno un alto contenuto di lipidi (50-80%), indicato per la produzione di biodiesel (Costa e de Morais, 2011). Macroalghe e cianobatteri, come *Chlamydomonas* sp., *Cyanothece* sp. e *Spirulina platensis* accumulano principalmente carboidrati, fermentabili a bioetanolo (Costa e de Morais, 2011).

Le microalghe sono caratterizzate dalla loro rapida crescita e dall'efficienza di fissazione del carbonio (Chen et al, 2014A.); di conseguenza, la cattura e stoccaggio del carbonio si ottengono mentre crescono e vengono raccolte.

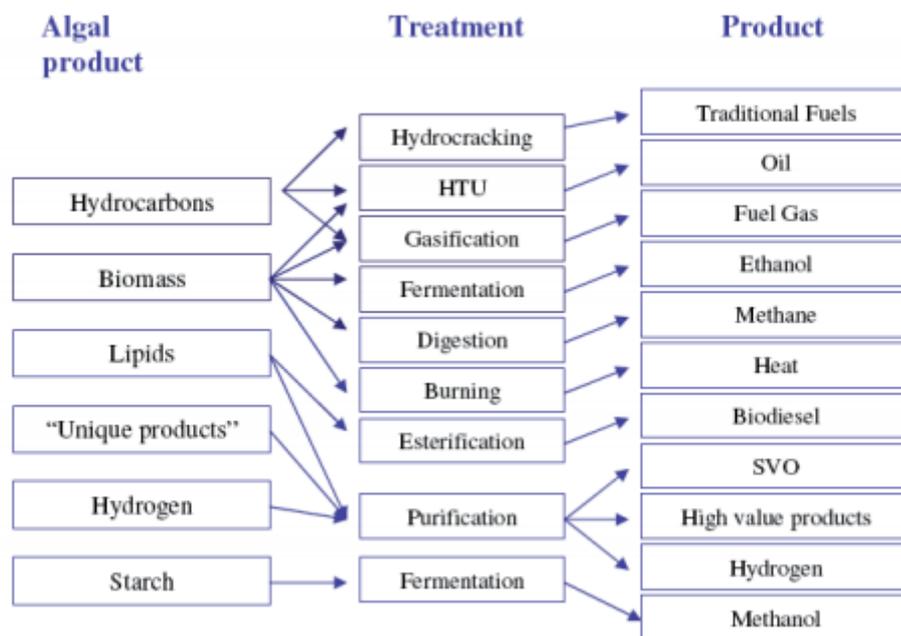


Figura 1.4 Conversione termochimica delle microalghe per la produzione di biocombustibili di terza generazione (FAO, 2010).

La coltivazione delle alghe può essere fatta in vasche all'aperto dove la biomassa assorbe nutrienti e luce dall'ambiente circostante o in bioreattori dove nutrienti e luce sono forniti artificialmente.

La produzione di biocarburanti utilizzando microalghe offre i seguenti vantaggi:

- L'elevato tasso di crescita delle microalghe consente di soddisfare la massiccia domanda di biocarburanti che utilizzano risorse territoriali limitate, senza causare deficit potenziale di biomassa.
- La coltivazione di microalghe consuma meno acqua rispetto ad altre coltivazioni.
- Il rilascio di ossido di azoto può essere ridotto al minimo quando le microalghe sono utilizzate per la produzione di biocarburanti.

D'altra parte, uno dei principali svantaggi delle microalghe è la bassa concentrazione di biomassa nella coltura a causa del limite di penetrazione della luce, che in combinazione con le piccole dimensioni delle cellule algali rende la raccolta di biomasse algali relativamente costosa. Inoltre il grande contenuto di acqua nella

biomassa algale comporta la necessità di trattamenti per l'essiccazione, un processo che richiede energia.

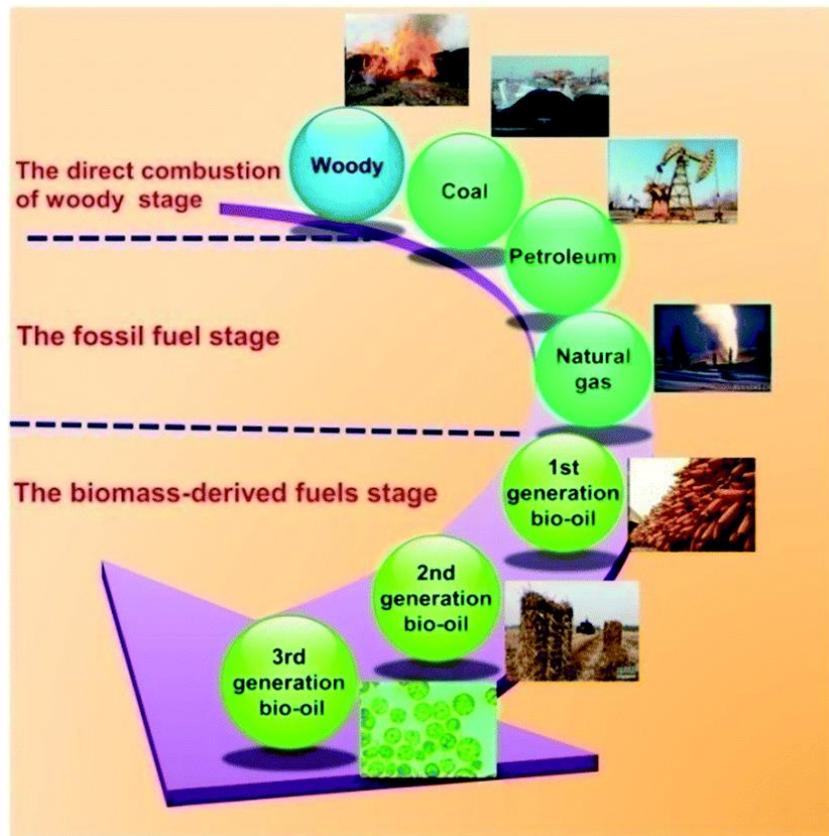


Figura 1.5 Sviluppo di combustibili nella storia (Chen et al, 2015).

Il problema della sostituzione della fonte energetica rappresentata dai combustibili fossili, con fonti rinnovabili e a più basso impatto ambientale, ha spinto l'Europa e non solo, nella direzione dei biocombustibili.

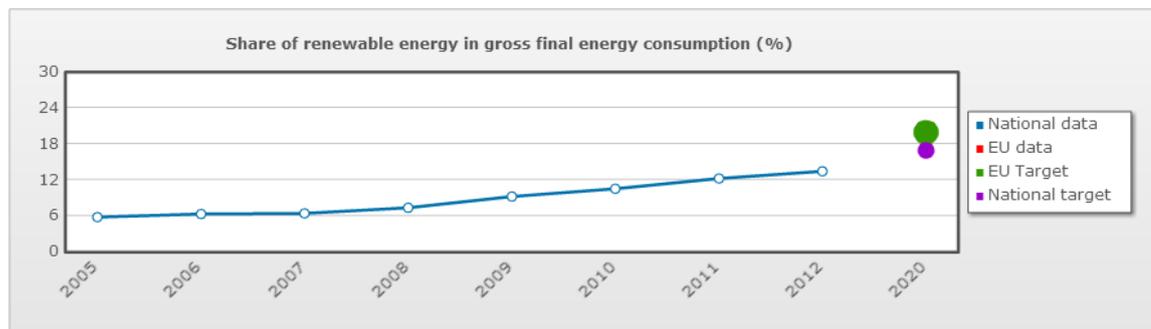
Una forte spinta verso lo sviluppo di biocombustibili è data dal “pacchetto clima-energia 20-20-20” contenuto nella Direttiva 2009/29/CE, valido dal gennaio 2013 fino al 2020.

L'obiettivo è quello di contrastare i cambiamenti climatici e promuovere l'utilizzo delle fonti energetiche rinnovabili tramite obiettivi vincolanti per i Paesi membri.

La promulgazione della nuova Politica Energetica per l'Europa, la PEE, ha posto in essere i seguenti obiettivi, al fine di imporne il raggiungimento entro la data del 2020:

- Riduzione delle emissioni di gas serra del 20% (o persino del 30%, se le condizioni lo permettono) rispetto al 1990;
- 20% del fabbisogno di energia ricavato da fonti rinnovabili;
- Aumento del 20% dell'efficienza energetica;

La percentuale di energia ricavata da fonti rinnovabili è calcolata per ogni stato membro in base a PIL, risorse e possibilità. In Italia la quota è pari al 17% (Fig. 1.6).



National target: 17 % of total energy consumption from renewable sources
European target: 20 % of total energy consumption from renewable sources

*Figura 1.6 Quota di energie rinnovabili nel consumo finale lordo di energia in Italia
(<http://ec.europa.eu>)*

Inoltre, la direttiva 2009/28/CE del Parlamento europeo modificata dalla Direttiva (UE) 2015/1513 del parlamento europeo e del consiglio definisce che: "Ciascuno Stato membro dovrebbe promuovere il consumo di biocarburanti avanzati e cercare di raggiungere un livello minimo di consumo di biocarburanti avanzati nel proprio territorio, fissando un obiettivo nazionale giuridicamente non vincolante che si sforzi di conseguire come parte dell'obbligo di assicurare che la quota di energia da fonti rinnovabili in tutte le forme di trasporto nel 2020 sia almeno pari al 10 % del consumo finale di energia nei trasporti in tale Stato membro".

E stabilisce che la miscelazione dei biocarburanti è uno dei metodi più significativi. È probabile che i carburanti liquidi rinnovabili siano richiesti dal settore dei trasporti al fine di ridurre le emissioni di gas a effetto serra.

Dichiara infine che: "I biocarburanti avanzati, come quelli prodotti da rifiuti e alghe, consentono significative riduzioni delle emissioni di gas a effetto serra, con un limitato rischio di causare un cambiamento indiretto della destinazione dei terreni, e non concorrono direttamente per lo sfruttamento di terreni agricoli con le colture destinate alla produzione alimentare e di mangimi. È opportuno dunque incoraggiare il potenziamento delle attività di ricerca, sviluppo e produzione inerenti a tali biocarburanti avanzati, dal momento che attualmente non sono disponibili in commercio in grandi quantità".

In questo studio l'attenzione è posta sulla conversione termochimica di microalghe tramite pirolisi catalitica al fine di ottenere bio-oli grezzi addizionabili ai combustibili fossil

1.2 MICROALGHE

Le microalghe sono organismi acquatici che possono crescere naturalmente in condizioni fototrofiche, assorbendo la luce solare e assimilando biossido di carbonio e nutrienti dall'ambiente circostante, possono essere coltivate in sistemi di coltivazione dedicati, consentendo una migliore manipolazione delle condizioni di crescita e un controllo di qualità. Quest'ultimo è un requisito fondamentale per la maggior parte delle applicazioni del prodotto algale.

Il vero vantaggio negli impianti di microalghe risiede nella loro flessibilità metabolica, che offre la possibilità di modificare le loro vie biochimiche (ad esempio verso proteine, carboidrati o lipidi) e composizione cellulare (Tredici, 2010). Inoltre l'elevata produttività, l'efficienza come fertilizzanti, la possibilità di crescita in terre sterili, in acqua salata e l'utilizzo di acque di scarico fonte di sostanze nutritive consente di generare una vasta gamma di prodotti combustibili e non combustibili in diverse condizioni.

Possibili biocarburanti algali includono biodiesel, bioetanolo, bio-oli, biogas, bioidrogeno e bioelettricità (Figura 1.7), mentre importanti opzioni non combustibili comprendono la parte proteica delle alghe come alimenti di base, alcuni oli algali, pigmenti e altri composti bioattivi come alimenti per la salute, farmaceutici o altri ingressi rinnovabili per l'industria alimentare, tra cui il mangime per il bestiame e l'acquacoltura. Inoltre, i composti non alimentari possono essere estratti per l'utilizzo da parte dell'industria chimica, cosmetici e prodotti per la cura della pelle, come concimi organici e come fonte alternativa di fibra per l'industria cartaria. (FAO, 2010)

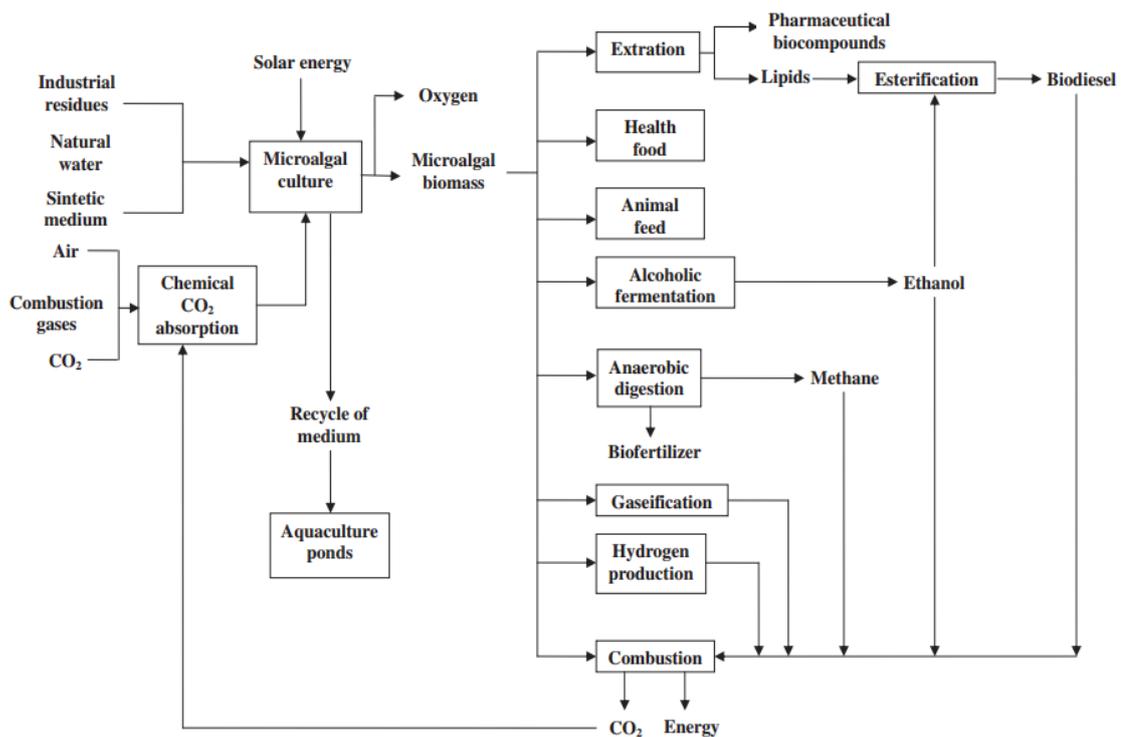


Figura 1.7 Schema riassuntivo della coltivazione di microalghe e possibili prodotti ed usi (Costa, De Morais, 2011).

L'importanza di studiare nuove opzioni offerte dalla coltivazione delle alghe è motivata dal fatto che le alghe sono molto efficienti nel convertire la luce, l'acqua e il diossido di carbonio (CO_2) in biomassa in un sistema che non richiede necessariamente terreni agricoli.

Il principale sistema di coltivazione delle alghe su larga scala è il cosiddetto stagno Raceway (Figura 1.8). Questi sono semplici canali a circuito chiuso in cui l'acqua è mantenuta in movimento da una ruota a pale.

Il canale è di solito 20-30 cm di profondità e fatto di terra o di calcestruzzo compattato, spesso foderato di plastica bianca. È stato progettato per la cattura ottimale della luce con bassi costi di costruzione. Il requisito principale è un terreno pianeggiante.

Il controllo di processo in un sistema aperto è difficile: la temperatura dipende dalla stagione e delle condizioni climatiche, grandi quantità di acqua ciclicamente evaporano o si aggiungono a causa delle precipitazioni. Inoltre, il carattere aperto del sistema rende possibile l'infiltrazione nel sistema di specie invasive che possono competere con le specie di alghe presenti. Pertanto una monocoltura può essere mantenuta solo in condizioni estreme, come l'alta salinità (ad esempio Dunaliella), il pH elevato (ad esempio Spirulina) o elevato titolo di azoto (ad esempio Chlorella) nell'acqua. Queste

condizioni generalmente limitano la crescita ottimale e funzionano a una bassa concentrazione di alghe, rendendo più difficile la raccolta.



Figura 1.8 Coltivazione Spirulina Hawaii (Fonte: www.lealghe.org)

Molti dei problemi dei sistemi aperti possono essere mitigati costruendo un sistema chiuso meno influenzato dall'ambiente (Figura 1.9). Esistono molte configurazioni ma tutti si basano sull'uso di contenitori di plastica trasparente (solitamente tubi) attraverso cui le alghe vengono esposti alla luce. Tale sistema è chiaramente più costoso ma consente la coltivazione di un numero più ampio di specie da coltivare in condizioni *ad hoc*, normalmente con una maggiore concentrazione e produttività. I sistemi chiusi consentono la coltivazione di specie algali che non possono essere coltivate in aperto.



Figura 1.9 Sistema chiuso per la coltivazione di microalghe (fonte: [business Wire](http://businesswire.com))

Nel mercato alimentare le microalghe possono fornire ingredienti secondari, come emulsionanti, addensanti, emollienti (Edwards, 2008), grassi, acidi grassi polinsaturi,

olio, coloranti naturali, zuccheri, pigmenti, antiossidanti e composti bioattivi (Mata, Martins et al., 2010).

Microalghe per l'alimentazione umana sono oggi commercializzati in forme diverse, come compresse, capsule, liquidi e possono anche essere incorporati in pasta, snack, caramelle o gomme, bevande, pasta, vino, cereali per la colazione, barre di nutrizione, biscotti (Lee 1997, Spolaore et al., 2006).

Le proteine sono di grande importanza nella nutrizione umana e la loro mancanza è uno dei maggiori fattori di malnutrizione. Alcune alghe contengono fino al 60% di proteine come il genere cianobatterio *Athrospira*, meglio conosciuto come Spirulina (Figura 1.10 e Figura 1.11).

Il motivo per cui Spirulina è la microalga più coltivata, oltre che per il suo contenuto proteico, è la facilità nella coltivazione perché è una delle poche specie che cresce a un pH elevato ed facile da raccogliere. Contiene, inoltre, vitamine, minerali e molte sostanze biologicamente attive, la parete cellulare è costituita da polisaccaridi e ha una digeribilità del 86 per cento.

Food item	Protein content per 100 g (g)	Cost per 100 g of protein (Rs)	Comparative ratio of cost of protein with Spirulina
Spirulina	66	1.38	1
Egg	13.2	11.20	8.23
Milk (100 ml)	3.3	15.15	10.97
Cluster beans	3.2	31.25	22.64
Eggplant	1.4	57.14	41.41
Carrot	0.9	88.88	64.41
Potato	1.6	62.50	45.28
Onion	1.20	66.66	48.30

Figura 1.10 Contenuto proteico della spirulina a confronto con altri alimenti (FAO, 2010)

Oltre al cibo, le alghe possono fornire una grande varietà di farmaci, vitamine, vaccini, nutraceutici e altre sostanze nutritive che possono essere non disponibili o troppo costose da produrre utilizzando piante o animali.

Le microalghe contengono un gran numero di pigmenti come i carotenoidi da microalghe che hanno già molte applicazioni nel mercato: Carotene da *Dunaliella* in salute alimentare come un precursore della vitamina A; Luteina, zeaxantina e canthaxantina per la colorazione della pelle di pollo, o per uso farmaceutico e astaxantina da *Haematococcus* in acquacoltura per fornire il colore rosso naturale di alcuni pesci come il salmone. Anche i ficobiliproteine ficocianina e ficoeritrina (che sono unici per le alghe) sono già in uso per applicazioni alimentari e cosmetici (Pulz, 2004).

Nel genere *Chlorella*, il composto più importante da un punto di vista medico è - 1,3-glucano, un immunostimolante attivo, uno *scavenger* di radicali liberi e un riduttore di lipidi nel sangue.

I prodotti da microalghe economicamente più importanti sono i polisaccaridi, come agar, alginati e carragenine, soprattutto grazie alle loro proprietà gelificanti e addensanti.

L'uso di microalghe come cibo per animali è relativamente recente e principalmente volto a pollame, soprattutto perché migliora il colore della pelle, gambi e tuorli d'uovo.

Le microalghe sono essenziali durante i processi di incubatoio e vivaio di molluschi bivalvi, gamberetti, e alcune culture dei pesci a pinne. Microalghe sono utilizzati anche per la produzione di zooplancton, tipicamente rotiferi, che sono alimentati ai pesci carnivori appena schiusi (Benemann and Oswald, 1996).

Alga	Protein	Carbohydrates	Lipids
Anabaena cylindrical	43-56	25-30	4-7
Aphanizomenon flos-aquae	62	23	3
Chlamydomonas reinhardii	48	17	21
Chlorella pyrenoidosa	57	26	2
Chlorella vulgaris	51-58	12-17	14-22
Dunaliella salina	57	32	6
Euglena gracilis	39-61	14-18	14-20
Porphyridium cruentum	28-39	40-57	9-14
Scenedesmus obliquus	50-56	10-17	12-14
Spirogyra sp.	6-20	33-64	11-21
Arthrospira maxima	60-71	13-16	6-7
Spirulina platensis	46-63	8-14	4-9
Synechococcus sp.	63	15	11

Figura 1.11 Composizione percentuale su peso secco di alcune microalghe (FAO,2010)

L'uso di alcune specie di microalghe, soprattutto Arthrospira e Clorella, è ben consolidato nel mercato della cura della pelle e alcune aziende di esetica hanno anche investito nel proprio sistema di produzione microalghe (LVMH, Parigi, Francia e Daniel Jouvance, Carnac, Francia). I loro estratti si trovano in crema anti-invecchiamento, prodotti per la cura rinfrescante o rigeneranti.

L'utilizzo come fertilizzanti è legato soprattutto al contenuto di minerali e per aumentare la capacità di legare l'acqua del suolo. Specie di microalghe che fissano l'azoto sono importanti, soprattutto nella coltivazione del riso.

Quindi l'utilizzo delle microalghe come biomassa presenta alcuni vantaggi (Sarmidi Amin, 2009):

- Le alghe sono considerate un sistema biologico molto efficiente per la raccolta dell'energia solare per la produzione di composti organici;

- Le alghe sono piante non vascolari, prive (di solito) di organi riproduttivi complessi;
- Molte specie di alghe possono essere indotte a produrre concentrazioni particolarmente elevate di composti commercialmente pregiati, quali proteine, carboidrati, lipidi e pigmenti;
- Le alghe sono microrganismi che subiscono un ciclo di divisione cellulare semplice;
- Le microalghe possono essere coltivate con acqua di mare o salmastra;
- Sistemi di produzione di biomassa algale possono essere facilmente adattata a diversi livelli di capacità operative e tecnologiche.

Nella scelta delle microalghe per la produzione di biocombustibili bisogna considerare alcune caratteristiche:

- Produttività lipidica;
- Resistenza e abilità di sopravvivere agli stress comuni nei fotobioreattori;
- Abilità nel dominare i ceppi selvatici nel caso di produzione all'aperto;
- Capacità di assorbimento della CO₂;
- Richiesta di nutrienti;
- Tolleranza alla temperatura;
- Produzione di co-prodotti;
- Autoflocculazione;
- Efficienza fotosintetica (PE).

Per efficienza fotosintetica 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 compresa tra 400 nm e 700nm è catturata, ed è pari a circa il 42% dell'energia solare totale.

Al termine della coltivazione le microalghe devono essere raccolte, filtrate e successivamente disidratate e purificate. In base all'utilizzo finale, la biomassa subisce trattamenti termochimici (gassificazione, liquefazione idrotermale, pirolisi, combustione

diretta) e biochimici (digestione anaerobica, fermentazione alcolica, produzione di idrogeno fitobiologico) con produzione e rese differenti in base alla specie utilizzata.

In questo studio sono state utilizzate le specie di microalghe: *Arthrospira platensis*, *Botryococcus brainii*, *Desmodesmus communis*.

1.2.1 *Arthrospira platensis*

È una microalga verde-azzurra multicellulare e filamentosa, che può creare simbiosi con batteri azoto-fissatori (Figura 1.12).

Cresce in acque salmastre dei laghi sub-tropicali messicani e dell’Africa centro-orientale, preferibilmente a pH alcalini (8.5-11).



Figura 1.12 *Spirulina* al microscopio, ottenuta da esperimenti di coltivazione nel laboratorio di algologia del CIRSA

La *Spirulina platensis* è biotecnologicamente importante a causa il suo alto valore nutrizionale. Il valore nutrizionale deriva dal suo alto contenuto proteico (70%) e il suo tipo di lipidi (acido g-linolenico) (Ciferri e Tiboni, 1985; Henrikson, 1989).

La sua composizione comprende, oltre all’alta percentuale di proteine, l’8-14% di carboidrati, l’4-9% di lipidi e 2-5% di acidi nucleici. Abbondano anche vitamine B, C, D ed E nonché minerali come potassio, zinco, calcio, cromo, ferro, sodio. Durante la produzione la crescita della coltivazione viene seguita misurando la densità ottica del mezzo di coltura. Una stima solida della crescita cellulare è resa difficile dalla difficoltà di separare le cellule dal mezzo coltivato. La Tabella 1.1 riporta un esempio di composizione elementare di *A.platensis* studiata nei laboratori dove è stata condotta questa tesi.

Tabella 1.1 Composizione elementare *A. platensis* (Lorenzetti et al, 2015)

	%C	%N	%H	%O	%S
A. platensis	43.3	9.06	7.04	30.1	0.42

La facilità con cui può essere coltivata, raccolta e trattata rende *A. platensis* idonea all'utilizzo come complemento alimentare per la dieta animale ed umana, soprattutto nei paesi dell'Africa e Asia orientale (FAO, 2008). Può essere coltivata in stagni all'aperto grazie alla sua capacità di crescita fotoautotrofica (alla luce), eterotrofica (in presenza di glucosio) e mesotrofica (luce e glucosio simultaneamente). È proprio la crescita mesotrofica che offre la possibilità di un grande aumento nella concentrazione cellulare della microalga, che si rispecchia, poi, in un'enorme produttività (Chojnacka e Noworyta, 2003).

Inoltre *A. platensis* può essere utilizzata nella *phytoremediation* grazie alla sua capacità di assorbimento degli ioni rame dalle soluzioni acquose (Çelekil et al, 2010). È anche studiata per l'assorbimento di ioni metallici, quali Pb^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+} , in soluzione acquosa da parte della biomassa secca (Rodrigues et al, 2012).

La produzione e l'utilizzo industriale già avviato la rendono un'interessante biomassa di studio in quanto prontamente disponibile.

1.2.2 *Botryococcus braunii*

Botryococcus braunii è una microalga verde coloniale caratterizzata da una notevole produzione di lipidi, in particolare idrocarburi.

La sua composizione biochimica comprende ceppi di questa alga che differiscono per il tipo di idrocarburi che sintetizzano e accumulano: gruppo A contiene *n*-alcadieni e trieni, il gruppo B contiene botriococconi triterpenici e squaleni metilati e il gruppo L contiene tetraterpenoidi e licopeni. Oltre agli idrocarburi e alcuni lipidi classici, queste alghe producono numerosa serie di lipidi correlati agli idrocarburi (Metzger, Largeau, 2004).

B. braunii è diffusa in laghi d'acqua dolce e salmastra, serbatoi, stagni, o addirittura laghi effimeri situate nell'Europa continentale, temperata, alpina o zone tropicali.

Questa alga è caratterizzata da una cospicua capacità di sintetizzare e accumulare una notevole varietà di lipidi. Queste sostanze lipidiche includono numerosi idrocarburi, composti cioè altamente ridotti comprendenti solo carbonio e idrogeno come elementi

(Brown e Cavalieri 1969; Cavalieri et al. 1970) e un numero di lipidi etere specifici (Metzger et al. 1991; Metzger e Largeau 1999).

Oltre agli idrocarburi, *B. braunii* sintetizza anche lipidi classici come gli acidi grassi, triacilgliceroli e steroli.

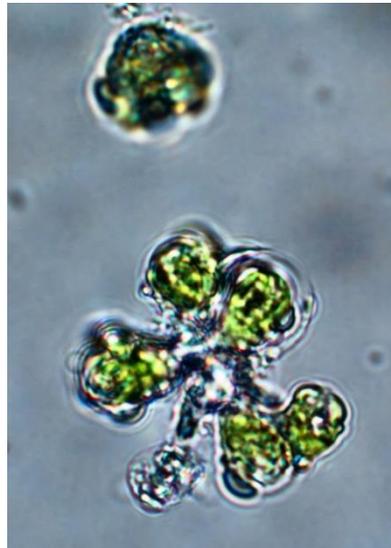


Figura 1.13 *B. braunii* al microscopio, ottenuta da esperimenti di coltivazione nel laboratorio di algologia del CIRSA

Le colonie di *B. braunii* sotto osservazione al microscopio mostra una tipica morfologia caratterizzata da un'organizzazione botrioidale di singole cellule a forma piriformi tenute insieme da una matrice contenente lipidi (Figura 1.13). Goccioline di olio possono essere escreti dalla matrice dalla pressione di un vetrino copri oggetto. Studi ultrastrutturali rivelano che la matrice che circonda la parte basale delle cellule è costituito da pareti esterne provenienti da divisioni cellulari successive.

Mentre le alghe delle corse A e B sono stati identificate in laghi alpini, continentali, temperati e tropicali, quelli di razza L sono osservate solo in campioni di acqua prelevati nei tropici.

Tabella 1.2 Composizione elementare *B. braunii* (Khalid et al, 2015)

	%C	%N	%H	%O	%S
<i>B. braunii</i>	43.3	9.06	7.04	30.1	0.42

Botryococcus può produrre idrocarburi a lunga catena, non adatti alla produzione di biodiesel ma che possono essere convertiti in prodotti simili ai combustibili fossili.

L'inconveniente è la velocità di crescita relativamente lenta (FAO, 2010).

La Tabella 1.2 riporta un esempio di composizione elementare di *B. braunii* studiata nei laboratori dove è stata condotta questa tesi.

1.2.3 Desmodesmus communis

Desmodesmus communis, è un'alga d'acqua dolce appartenente alla famiglia delle Scenedesmaceae. Il suo aspetto cosmopolita illustra la vasta gamma di condizioni ambientali che questi organismi possono tollerare e spiega perché sono state tra le prime alghe coltivate in laboratorio. Sono facili da coltivare e gestire (Trainor 1998) per la grande velocità di crescita e la relativa facilità di raccolta della biomassa. Inoltre, la resistenza alle condizioni ambientali la rende una specie idonea per l'utilizzo nei sistemi di fitodepurazione (es. trattamento acque reflue).

Le microalghe hanno un alto potenziale per rimuovere i nutrienti inorganici dalle acque reflue e per produrre una biomassa utile per la produzione di biocarburanti, concimi o altri bioprodotti.

Queste tre specie di alghe sono state poco studiate come substrati nella pirolisi catalitica, e per i motivi descritti (facilità di coltivazione o composizione chimica) sono state considerate di interesse per questa tesi.

1.3 PIROLISI CATALITICA

La pirolisi è un processo di trasformazione chimica determinato dall'azione del calore in ambiente inerte. Tra i parametri più importanti che caratterizzano questo processo ci sono la temperatura massima raggiunta dal sistema (temperatura di pirolisi) e il tempo di residenza dei vapori generati dalla decomposizione della biomassa nel reattore. In base ai valori di questi due parametri, si distinguono tre tipologie principali di pirolisi (Bridgwater, 2012):

- “Fast pyrolysis”, condotta a temperature di pirolisi intorno a 500 °C con tempi di residenza molto brevi, inferiori ai 2 secondi;
- “Intermediate pyrolysis”, i tempi di residenza dei vapori di pirolisi sono tra 10 e 30 secondi, a temperature sopra i 400 °C;
- “Slow pyrolysis”, si svolge in tempi lenti, da ore a giorni, e a temperature di 400 °C. Esistono altre tipologie di processi di pirolisi (Figura 1.14). Modificando temperature di pirolisi e tempi di residenza, aggiungendo dei catalizzatori, usando sistemi diversi di riscaldamento e di configurazioni dei reattori, si parla di torrefazione, pirolisi catalitica, a letto fisso o fluido, ecc..

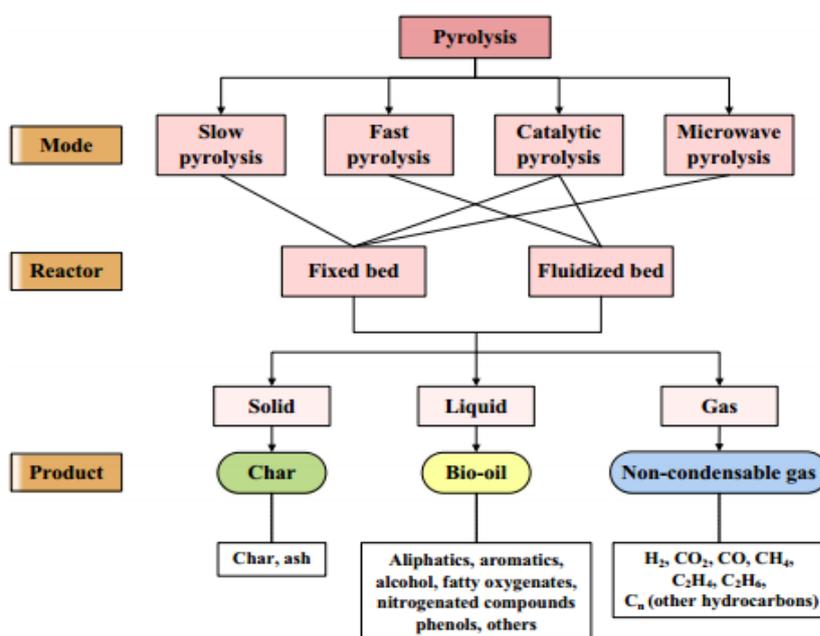


Figura 1.14 Schema riassuntivo sulla pirolisi e i suoi prodotti (Chen et al.,2015)

La pirolisi è dunque un processo termico di decomposizione che avviene in atmosfera inerte. In genere, produce tre frazioni: liquida (olio, bio-olio, olio di pirolisi, pyro-oil, ecc.), solida (char, biochar, pyrochar ecc.) e gassosa (syngas, “biogas”, ecc.). La frazione liquida può separarsi in due o anche tre frazioni; in genere si ottiene una frazione ricca in acqua ed una frazione ricca in sostanze organiche (bio-olio). Il bio-olio è la frazione pirolitica di maggiore interesse nello sviluppo di combustibili liquidi, ma raramente ha una composizione chimica adatta per l’uso diretto in combustione. Infatti, contiene prevalentemente composti ossigenati che ne riducono il potere calorifico. L’aggiunta di un opportuno catalizzatore permette di ridurre l’ossigeno presente nel bio-olio prodotto migliorandone le caratteristiche.

La biomassa viene portata ad alte temperature ed i vapori di pirolisi subiscono il cracking da parte del catalizzatore (Figura 1.15). Le frazioni prodotte vengono poi raffreddate per permettere la condensazione dei composti non volatili.

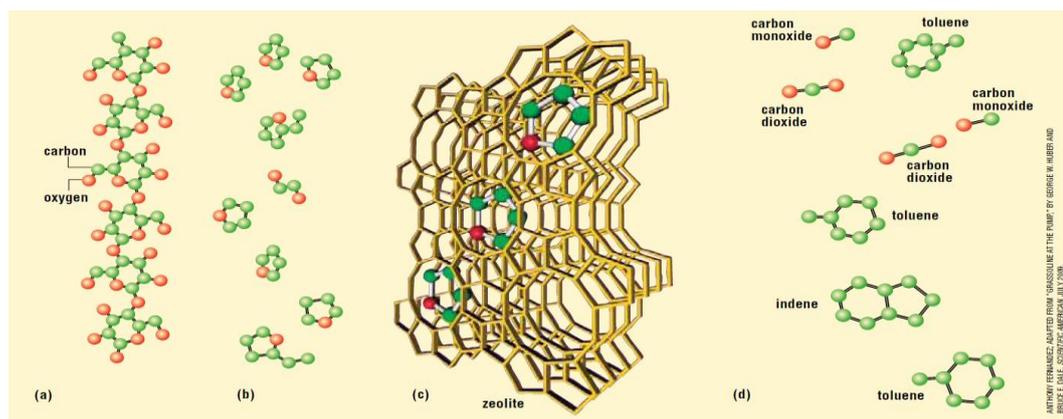


Figura 1.15 Schema della formazione di idrocarburi e gas dalla pirolisi catalitica con zeolite della cellulosa.

Tra i prodotti della pirolisi catalitica troviamo (Figura 1.16):

Un residuo solido (biochar), simile al carbone, ricco di carbonio e contenente una parte minerale inorganica (ceneri). Il char (biochar) in certe condizioni può migliorare la fertilità del suolo, aumentando così la produttività delle colture. L'applicazione di biochar aiuta nel migliorare le condizioni del suolo per la produzione vegetale, aumentando la porosità del terreno, il pH del terreno, il fosforo disponibile, la capacità di scambio cationico (CSC), K interscambiabile, e Ca (Jena e Das, 2011).

Il bio-olio, un liquido poco viscoso e ricco di idrocarburi con composizione simile alle benzine, derivante dall'azione del catalizzatore che permette la produzione di idrocarburi per eliminazione dell'ossigeno e dell'azoto da questa fase.

Una fase acquosa derivante dall'azione del catalizzatore che la produce tramite reazioni di disidratazione e deossigenazione dei vapori pirolitici.

Una fase gassosa (syn-gas), contenente principalmente composti volatili come metano, monossido e diossido di carbonio, idrogeno e idrocarburi (Pan, 2010). Il termine rappresenta l'abbreviazione di synthesis gas che rappresenta un insieme di composti volatili non condensabili costituito principalmente da CO, CO₂, e H₂ che può essere usato per sintetizzare composti chimici utili.

Infine si ha la formazione di coke, un residuo presente sul catalizzatore dopo il ciclo di pirolisi. La quantità di questa fase dipende direttamente dalle caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore, dalla dimensione dei pori e dalle caratteristiche della biomassa.

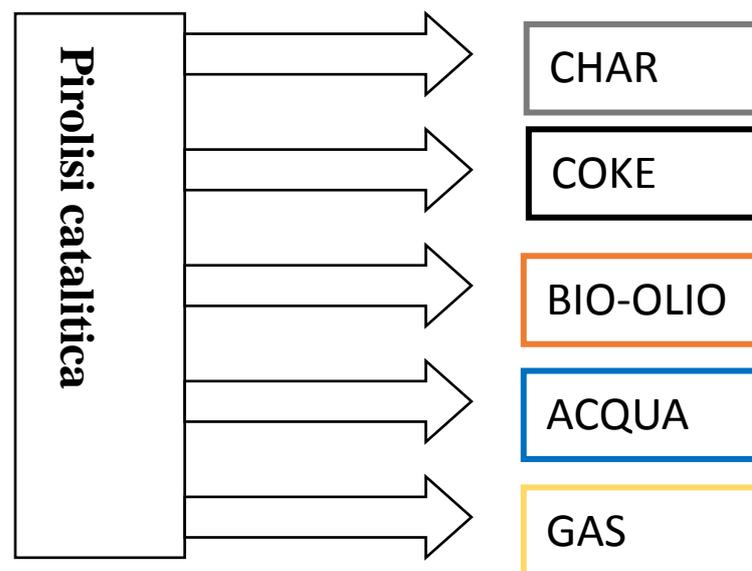


Figura 1.16 Schema riassuntivo dei prodotti di pirolisi catalitica

1.3.1 Pirolisi catalitica con zeoliti

Le zeoliti sono la famiglia principale di catalizzatori usati in pirolisi, grazie alla presenza di cationi scambiabili, alla possibilità di aumentare il numero di siti acidi e il diametro dei pori.

La zeolite è un materiale poroso nel quale la dimensione dei pori e l'accessibilità ai siti catalitici influenzano la reattività e la distribuzione dei prodotti finali. Dimensioni medie dei pori (0.5-0.6 nm) favoriscono la produzione di composti C6-C9, e pori più grandi (0.6-0.8 nm) composti C9-C12.

Durante la pirolisi la biomassa può essere posta a contatto diretto con la zeolite o separata. La miglior resa di aromatici e la minor disattivazione si ottengono, però, quando i due elementi sono divisi (Dong, 2013) e i vapori di pirolisi, trasportati dal gas carrier, a contatto con il catalizzatore, subiscono una frammentazione e una disidratazione (Figura 1.17). I prodotti disidratati tramite reazioni di oligomerizzazione e decarbonilazione, sono convertiti in composti aromatici, CO, CO₂ e acqua (Carlson, 2010).

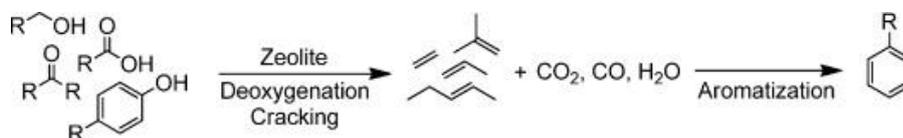


Figura 1.17 Esempio di un meccanismo di azione catalitica delle zeoliti (Mihalcik et al.2011)

Uno studio completo è stato effettuato da Huber et al. (2006) sull'analisi della cellulosa sottoposta a cracking con zeolite. La reazione iniziale è quella di deidratazione che porta alla formazione di zuccheri anidri, questi interagiscono con i siti acidi, della zeolite, per formare prodotti deidratati arrivando infine all'ottenimento di olefine e aromatici.

Il cracking catalitico dei composti ossigenati viene effettuato attraverso una serie di reazioni chimiche, come illustrato in Figura 1.18:

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

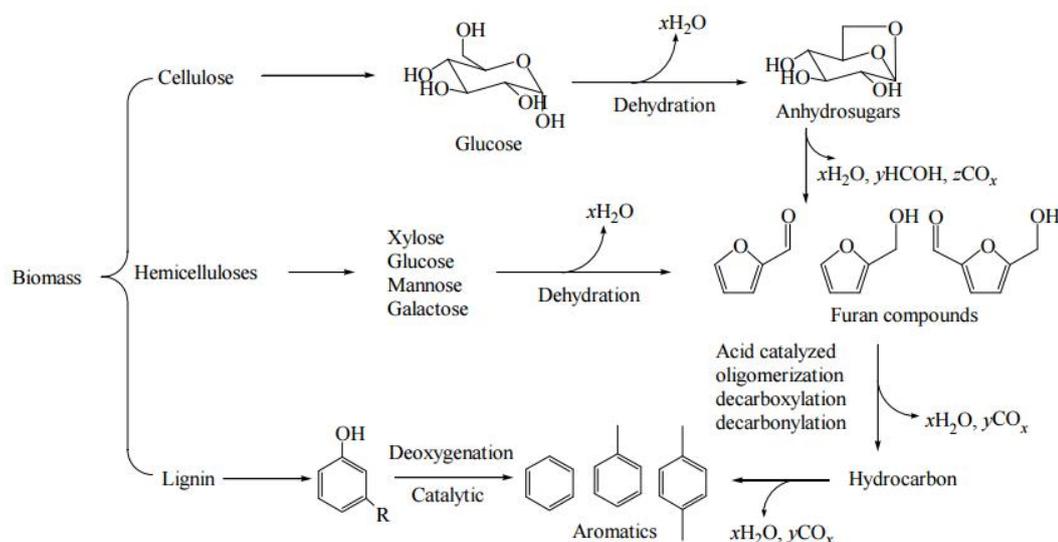


Figura 1.18 Esempio delle reazioni che intervengono sulle biomasse lignocellulosiche, a carico del catalizzatore (Tan et al. 2013)

Queste reazioni riducono i composti azotati e ossigenati, favorendo la produzione di idrocarburi aromatici che comporta un aumento della qualità del bio-olio.

Esistono molti tipi di zeolite (H-Beta, Y-Beta etc.), ma la più studiata è l'H-ZSM-5 per la sua buona capacità di deossigenazione.

La zeolite H-ZSM-5 consiste in una struttura cristallina MFI ortorombica caratterizzata dalla sua rete tridimensionale di pori interconnessi, ognuno formato da anelli pentasil (Figura 1.19).

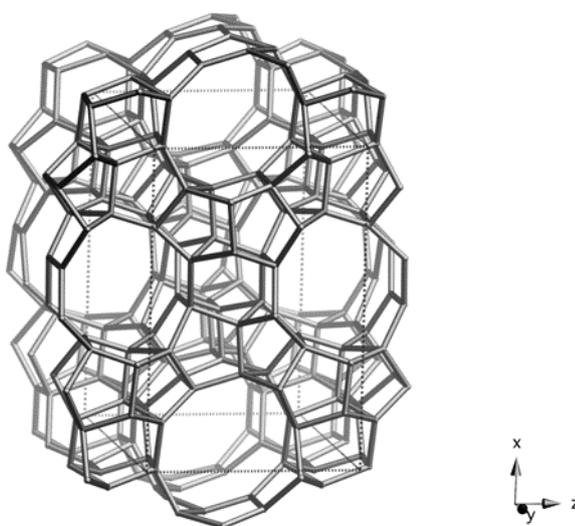


Figura 1.19 Unità pensasil e struttura MFI ortorombica della zeolite H-ZSM5. (Fonte Atlas of zeolite framework types)

Il diametro e la forma dei pori determinano quali e quanti composti sono in grado di attraversarli e subire l'azione catalitica nei siti acidi.

La ZSM-5 ha alcune caratteristiche uniche come la dimensione media dei pori, i siti acidi forti e il rapporto silice/allumina che influenzano la sua attività di catalizzatore verso il cracking e l'aromatizzazione e, perciò, fornisce resa migliore di aromatici rispetto ad altri catalizzatori (Carlson et al. 2009)

Il silicio può essere sostituito da un atomo metallico di valenza minore, l'alluminio, che assume carica negativa bilanciata dal catione. Se questo è un protone, si forma un sito acido di brønsted. All'aumentare dell'alluminio cresce l'acidità (van Santen, 1994; Shah & Payne, 1997).

L'acidità rappresenta un fattore chiave nell'azione del catalizzatore e va quindi scelta con attenzione in base ai prodotti attesi.

Una maggior acidità dell'H-ZSM5, ovvero un basso rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, indica una forte presenza di siti acidi di brønsted. Uno studio condotto da Mihalcik et al. (2011) dimostra che l'acidità influenza la produzione di idrocarburi e di composti ossigenati in diverse biomasse.

Alta acidità (basso rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) provoca una maggior formazione di idrocarburi aromatici a discapito dei composti ossigenati.

Dalla Figura 1.20 e Figura 1.21 appare chiaro che una bassa acidità (alto rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) provoca una minore formazione di idrocarburi.

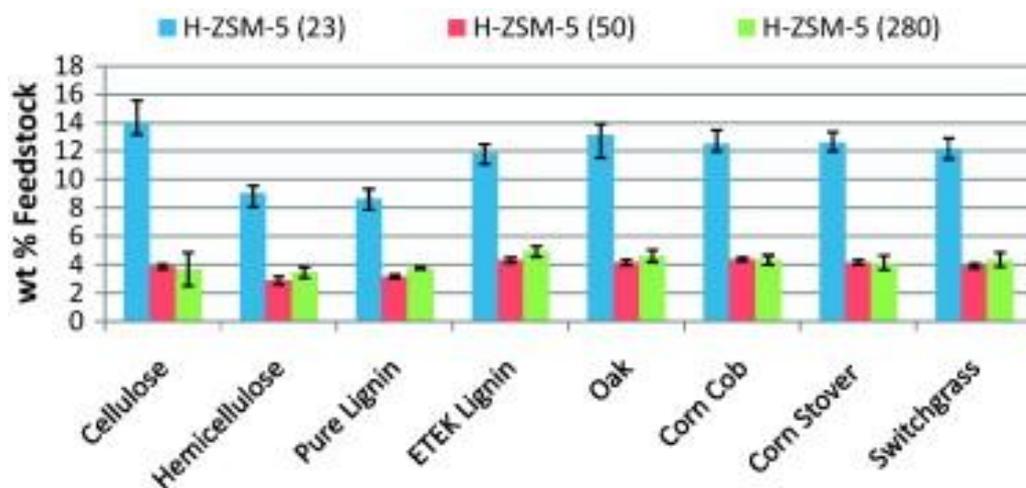


Figura 1.20 Confronto della% in peso di idrocarburi aromatici 9-15 prodotte da H-ZSM-5 zeoliti con diverso rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (23, 50, 280). (Mihalcik et al, 2011)

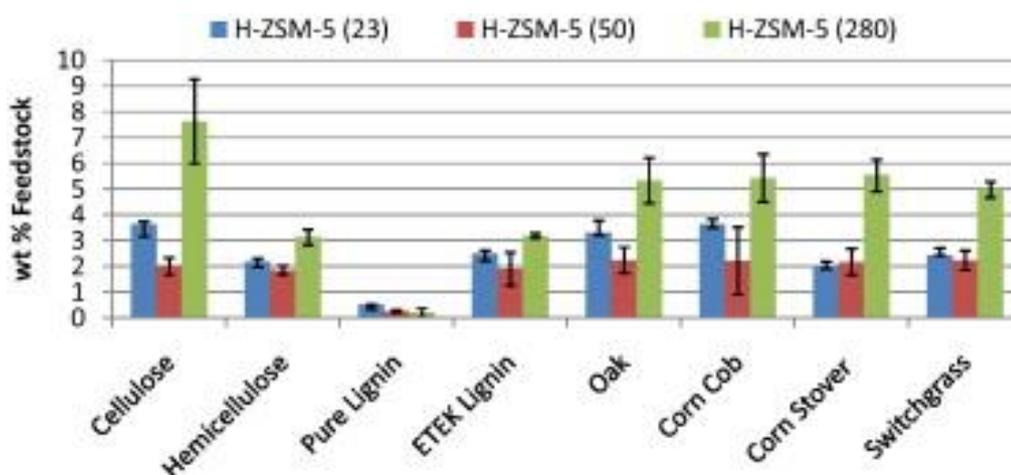


Figura 1.21 Confronto della t% in peso di composti ossigenati 1-8 prodotte da H-ZSM-5 zeoliti con diverso rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (23, 50, 280), (Mihalcik et al, 2011)

Oltre alle zeoliti, si stanno sviluppando catalizzatori eterogenei (monoliti) prodotti a partire dalla zeolite con l'aggiunta di altri composti come leganti e composti metallici.

Catalizzatori eterogenei sono spesso definiti come solidi o miscele di solidi che accelerano le reazioni chimiche senza subire modificazioni. Questa definizione è però a portata limitata, considerando che le proprietà dei catalizzatori possono cambiare in modo significativo con l'uso, con durate che variano da pochi minuti ad anni.

Un catalizzatore eterogeneo è un materiale composito, con caratteristiche specifiche quali:

- La quantità relative dei vari componenti (specie attive, leganti);
- La forma;
- La dimensione;
- Il volume dei pori e la distribuzione;
- La superficie.

Il catalizzatore ottimale è quello che fornisce la necessaria combinazione di proprietà (attività, selettività, durata, facilità di rigenerazione e di tossicità) a costi accettabili (Campanati, 2003).

Esistono due tipi di base di catalizzatori monolitici: il monolite incorporato e il tipo rivestito. L'incorporazione dei componenti catalitici nel monolite è eseguita aggiungendo alla miscela i vari ingredienti e successivamente modellando il composto nella forma desiderata e calcinato. La calcinazione richiede particolare cura per la possibile reazione della fase attiva con la matrice monolitica o l'atmosfera.

Composti catalitici possono anche essere depositati sulla superficie del monolito, direttamente o attraverso un passaggio intermedio chiamato washcoating. In entrambi i casi, la formazione di un forte legame tra il supporto e la fase attiva è un fattore chiave.

1.4 PIROLISI CATALITICA DI ALGHE

In letteratura si trovano diversi studi sulla pirolisi termica e sul cracking con zeolite di microalghe, con sistemi di pirolisi analitica (Py-GC/MS) e con reattori da banco (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012, Jena, KC Das. 2011, Murata et al. 2015, Pan et al. 2010, Campanella e Harold 2012).

Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012 hanno eseguito uno studio sulla produzione di idrocarburi da *Chlorella vulgaris* tramite pirolisi catalitica.

Inizialmente hanno effettuato delle prove di pirolisi analitica per identificare i principali composti presenti nel bio-olio con e senza catalizzatore (H-ZSM-5), poi hanno svolto delle pirolisi da banco con un pirolizzatore a letto fisso per studiare le proprietà chimiche del bio-olio.

Le pirolisi a letto fisso sono state condotte a 500 °C per 30 minuti e, i vapori in uscita, raccolti in condensatori immersi nel ghiaccio. Le rese del bio-olio e del biochar sono state determinate tramite pesata, mentre la resa di gas è stata calcolata per differenza.

Le pirolisi analitiche sono state condotte a 550 °C e per le prove catalitiche sono stati testati diversi rapporti biomassa/catalizzatore (1: 1, 1: 4 e 1: 9).

I risultati indicano che la pirolisi catalitica di alghe usando ZSM-5, in rapporto 1: 9, comporta un aumento nelle rese di carbonio nella fase organica sottoforma di idrocarburi aromatici (Tabella 1.3). La variazione della composizione del bio-olio, per la pirolisi termica e catalitica, conferma che l'elevato contenuto di azoto e di ossigeno può essere ridotto utilizzando quantità elevata di ZSM-5 catalizzatore.

Tabella 1.3 Confronto pirolisi termica e catalitica di *C.vulgaris*. ^a rapporto biomassa/catalizzatore (N, O composti contenenti azoto ed ossigeno).

Composizione bio-olio Area %	Temp.	ZSM5 Si/Al ratio	Idrocarburi	IPA	N	O	Non ident
<i>C.vulgaris</i> Termica (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012)	500 °C	-	10	-	23	22	-
<i>C.vulgaris</i> (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012)	500 °C	50 1:9 ^a	60	-	3.1	5.3	-

Nel lavoro di Jena e Das (2011) gli obiettivi erano quelli di confrontare le rese di processo e distribuzione del prodotto da liquefazione termochimica (TCL) e pirolisi di *A. platensis* e fare una valutazione dettagliata delle proprietà del bio-olio come carburante. Inoltre sono state effettuate analisi di co-prodotti come char, gas e la fase acquosa.

La pirolisi è stata eseguita a diverse temperature (350 °C, 500 °C) in flusso di azoto e i vapori sono stati condensati in trappole poste in bagni di ghiaccio. I liquidi condensati sono stati separati in due fasi (fase oleosa chiamata bio-olio e fase acquosa chiamato "water-soluble").

Lo studio conclude che sia la TCL che la pirolisi possono essere impiegati per la produzione di bio-olio di buona qualità da biomassa algale. Il rendimento di bio-olio da TCL era significativamente più alto rispetto a quella da pirolisi a 350 °C, mentre la pirolisi a temperatura superiore (500 °C) produce un bio-olio con caratteristiche più simili a quello da TCL.

In conclusione, sulla base delle rese di processo, della qualità del carburante e dei rapporti di consumo energetico, il processo liquefazione termochimica risulta più adatto per la conversione termochimica di biomassa algale di bio-olio liquido.

Murata et al. (2015) hanno studiato la pirolisi catalitica del residuo di *B. braunii*, dopo l'estrazione dei lipidi, allo scopo di produrre bio-olio. Le pirolisi analitiche sono state svolte a 500°C, 550 °C e 600 °C per studiare l'effetto della zeolite come catalizzatore. Sono poi state effettuate pirolisi termiche e catalitiche (H-ZSM5 SiO₂/Al₂O₃ 80) in reattore a 550 °C, 600 °C e 650 °C, i gas prodotti sono stati condensati in quattro trappole: una immersa nel ghiaccio e le altre tre raffreddate in azoto liquido.

Lo studio conclude che la pirolisi può essere impiegata per la generazione di bio-olio da residui di *B. braunii*. Da Py-GC/MS, con zeolite, la selettività totale di idrocarburi aromatici ed alifatici risulta molto superiore a quella senza catalizzatore. Nella pirolisi con reattore la resa del prodotto liquido organico (bio-olio) è risultata essere superiore al 30%. Gli idrocarburi si sono formati dal residuo di *B. braunii* attraverso cracking, deidrogenazione, idrodeossigenazione, deidroaromatizzazione e deidrociclicizzazione.

Pan et al (2010) hanno effettuato uno studio di pirolisi su *Nannochloropsis* sp., una microalga. La biomassa è stata sottoposta a pirolisi termica e catalitica per analizzare gli effetti sulle rese di parametri quali la temperatura di pirolisi e il rapporto biomassa/catalizzatore. In un reattore verticale a letto fisso, sotto flusso di azoto, sono

state effettuate prove a diverse temperature (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C e 500 °C) e con diversi rapporti catalizzatore/biomassa (0/1, 0.2/1, 0.4/1, 0.6/1, 0.8 /1 e 1/1 w/w). Un condensatore (trappola di ghiaccio) collegato all'uscita del reattore è stato usato per raccogliere i prodotti liquidi, mentre la fase gassosa è stata raccolta in apposite sacche e successivamente analizzata mediante GC-TCD.

Il catalizzatore utilizzato è una zeolite H-ZSM5 con rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pari a 25, con diametro interno dei pori pari alla dimensione del naftalene.

I risultati hanno dimostrato che i bio-oli catalitici di *Nannochloropsis* sp., avevano un minor contenuto di ossigeno e un più alto potere calorifico rispetto ai bio-olio termici. Inoltre hanno dimostrato che il coke depositato sul catalizzatore tende a diminuire con l'aumentare della temperatura, diminuendo quindi i siti acidi del catalizzatore ostruiti.

Nel loro studio, Campanella e Harold (2012), hanno applicato le tecniche di pirolisi termica e catalitica su microalghe al fine di generare un liquido organico. Hanno analizzato gli effetti di più variabili di processo come la temperatura, la dimensione delle particelle del catalizzatore, la biomassa, la portata, e l'atmosfera (N_2 , H_2O e CO_2). Gli esperimenti sono stati condotti su lenticchia d'acqua e microalghe in un reattore verticale a caduta.

Una coclea trasportava in continuo la biomassa da un serbatoio fino al reattore dove, per gravità, raggiungeva la zona calda. I vapori prodotti venivano condensati e raccolti in un sistema che comprendeva tre condensatori immersi in un bagno di ghiaccio (0 °C), seguiti da un quarto immerso nell'azoto liquido (-196 °C).

Le rese dei gas erano state calcolate per differenza.

Per le pirolisi catalitiche sono stati utilizzate diverse zeoliti (H-ZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25, Fe-ZSM-5, Cu-ZSM-5 e Ni-ZSM-5) inoltre è stato utilizzato un catalizzatore monolitico costituito da una miscela di zeolite catalizzatore (H-ZSM-5), γ -allumina e una piccola quantità di acido HCl 0,1N che è stato impiegato per ottenere un pH di 3,5. Il monolite presentava una massa finale di zeolite pari al 23%.

Questo reattore, alimentato in continuo, da rendimenti di liquidi significativamente superiori a quelli prodotti durante pirolisi in un reattore a letto fisso alimentato con la stessa materia prima. Il liquido pirolitico presenta, però, l'inconveniente di contenere alto contenuto di ossigeno.

Per risolvere questo inconveniente è opportuno utilizzare dei catalizzatori e, tra i diversi ZSM-5 testati, l'H⁺ ZSM-5 è quella che ha portato il massimo incremento del rendimento liquido e un notevole miglioramento della qualità del prodotto.

Infine sono stati testati dei catalizzatori monolitici *washcoated*. Questi forniscono una struttura a flusso aperto e una ridotta perdita di carico che è particolarmente desiderabile vista l'inevitabile formazione di char. Il monolite impiegato ha dato rese e composizioni simili a quelle della zeolite in polvere, ma la formazione di coke è ridotta.

Lo sviluppo di nuovi catalizzatori selettivi studiati su misura per una particolare materia prima possono portare a risultati migliori. Infatti i risultati ottenuti con il monolite *washcoated* suggeriscono che è un valido candidato per l'upgrading dei prodotti di pirolisi rispetto alla zeolite in polvere, infatti, produce una minor quantità di coke pur mantenendo simili le rese e la composizione dell'olio.

Lorenzetti et al. (2015) hanno effettuato pirolisi termiche e catalitiche di diverse biomasse tra cui la *A. platensis*. Le prove sono state condotte con un pirolizzatore da banco verticale a una temperatura di 460 °C. Per le pirolisi catalitiche sono state utilizzate zeoliti H-ZSM5 (SiO₂/Al₂O₃ 45) in un rapporto biomassa/catalizzatore pari a 1:10.

Il rapporto utilizzato ha fatto sì che si creasse una sufficiente superficie di contatto per i vapori pirolitici, massimizzando l'azione del catalizzatore con una maggiore produzione di idrocarburi aromatici.

Complessivamente questi studi mostrano che il bio-olio prodotto dal cracking con zeolite, contiene una quota rilevante di idrocarburi aromatici fondamentali per l'utilizzo di tale prodotto come biocombustibile. Inoltre utilizzando la zeolite H-ZSM5 in eccesso rispetto alla biomassa si favorisce la rimozione dei composti azotati ed ossigenati dai vapori di pirolisi migliorando ulteriormente i prodotti finali.

2 SCOPO

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

Le biomasse utilizzate per questo studio sono: *Arthrospira platensis*, biomassa algale proteica già ampiamente diffusa come integratore; *Botryococcus braunii* microalga lipidica caratteristica per il suo metabolismo che produce naturalmente idrocarburi; e *Desmodesmus communis*, utilizzata nella fitodepurazione. Le biomasse sono state caratterizzate in termini di analisi elementari e prossimali.

Questo studio va quindi ad affiancarsi a molti altri per definire il panorama delle microalghe studiate come fonte alternativa da cui ottenere combustibili alternativi a quelli fossili. I dati di letteratura sulla pirolisi catalitica di microalghe sono ancora scarsi e dispersi perché spesso focalizzati su aspetti diversi del processo, o su determinate frazioni pirolitiche, o basati su determinazioni con micro-pirolizzatori. Il lavoro di tesi è stato indirizzato all'analisi di tutte le frazioni che si ottengono da un processo pirolitico effettuato su scala da banco (grammi di biomassa pirolizzata), al fine di ottenere bilanci di massa e caratterizzazioni chimiche dettagliate. Tale tesi si inserisce nel progetto di ricerca "Biomasse algali e loro frazioni termochimiche per la produzione di biocombustibili di terza generazione" nell'ambito dell'Accordo di Programma MiSE-CNR.

Il sistema di pirolisi da banco è stato concepito in modo da raccogliere tutti i prodotti di pirolisi senza perdite e la biomassa è stata tenuta separata dal catalizzatore in modo da massimizzare la resa di composti aromatici grazie al miglior contatto tra i vapori e la zeolite e alla minor deposizione di coke (Dong et al, 2013). Studi preliminari hanno mostrato che non era possibile utilizzare la zeolite in polvere per eccessiva perdita di carico, per cui sono state utilizzate zeoliti in pellet ove disponibili; nella tesi è stato investigato un metodo di utilizzo delle zeolite in polvere attraverso la formazione di "monoliti".

La zeolite utilizzata in pellet è l'H-ZSM5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$: la caratteristica struttura porosa e l'elevata acidità forniscono la massima selettività per la produzione di aromatici grazie ai sui forti siti acidi di Brønsted (Lee, 2013).

Le biomasse sono state pirolizzate a 500 °C, e i vapori sono stati fatti passare attraverso uno strato costituito da zeolite H-ZSM5 in rapporto 1:10, che rappresenta il miglior

rapporto per la produzione di idrocarburi tramite cracking catalitico (Conti et al 2015). Esperimenti preliminari hanno mostrato che la migliore configurazione per intrappolare ed analizzare gli idrocarburi prodotti è tramite una trappola, immersa nel ghiaccio, ed una cartuccia contenente una resina XAD-2.

Le frazioni sono state sottoposte ad analisi elementare (quando possibile) e GC-MS, mentre la frazione gassosa è stata analizzata tramite GC-TCD.

Oltre all' H-ZSM5, in pellet, sono state condotte prove di pirolisi catalitica con monoliti, dei catalizzatori eterogenei a base di H-ZSM5 (80) e sepiolite utilizzando polvere di legno per fornire macroporosità.

Le rese e le caratteristiche dei bio-oli ottenuti dalle varie prove sono state confrontate tra loro per valutare l'efficacia della zeolite nel rimuovere i composti ossigenati e azotati e produrre un bio-olio ricco di idrocarburi.

È stato inoltre studiato l'effetto delle caratteristiche delle biomasse sulla composizione dei bio-oli ottenuti.

Le frazioni prodotte sono state confrontate tra loro per valutare il destino dei composti presenti nella biomassa di partenza e per definire al meglio i co-prodotti di pirolisi, identificando possibili usi futuri.

Infine 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

Solventi utilizzati per il lavaggio della XAD, della vetreria e per la preparazione dei campioni.

- Acetone, Sigma Aldrich ($\geq 99\%$ di purezza)
- Clcloesano, 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 standard

- 1,3,5-Tri-tert-butyl-benzene (TTB), soluzione 1% in acetone. La soluzione è ottenuta pesando 20 mg di TTB in polvere e aggiungendo acetone fino ad un volume finale di 2 mL;
- BBOT (2.5-bis(5-tert-butylbenzoxazolyl)-2-thiophene), presenta una composizione certificata per C, H, N, S, O (ThermoFisher Scientific, Santis Analytical);
- Carbonato di sodio (Na_2CO_3) e bicarbonato di sodio (NaHCO_3), soluzione a 212.926 ppm di C in acqua. La soluzione è ottenuta pesando 46 mg di Na_2CO_3 e 38 mg di NaHCO_3 e aggiungendo acqua bidistillata fino ad un volume finale di 50 mL.

3.2 BIOMASSE

Lo studio è stato effettuato su diverse specie di microalghe:

- *Arthrospira platensis*
- *Botryococcus braunii*
- *Desmodesmus communis*

I campioni di biomassa sono stati liofilizzati e conservati in frigorifero (-25 °C) fino al momento dell'utilizzo.

Arthrospira platensis

L'*Arthrospira platensis* o spirulina (Figura 3.1) è una microalga ad alto contenuto proteico fornita dal laboratorio di Algologia del CIRSA.



Figura 3.1 *Arthrospira platensis* liofilizzata

Botryococcus braunii

Il *B. braunii* (Figura 3.2) utilizzato appartiene al ceppo B, noto per la produzione di idrocarburi.

La biomassa è stata fornita già liofilizzata dall' Università RMIT, Centro per la sostenibilità ambientale e la bonifica, Facoltà di Scienze Applicate, Bundoora, VIC, Australia.



Figura 3.2 Botryococcus braunii

Desmodesmus communis

Desmodesmus communis (Figura 3.3) è una microalga altamente efficiente nel contesto della fitodepurazione ed è stata fornita dal laboratorio di Algologia CIRSA



Figura 3.3 Desmodesmus communis

3.3 CATALIZZATORI

Per questo studio sono stati utilizzati 2 tipi di catalizzatori zeolitici:

- H-ZSM5, in pellet è utilizzata tal quale.
- Monoliti, è preparata in laboratorio a partire da polveri di H-ZSM5.

3.3.1 H-ZSM5

È una zeolite MFI (ACS MATERIAL, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$) pellettizzata con specifiche tecniche fornite dal produttore (diametro medio dei pori = $\sim 5\text{\AA}$, superficie $>250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

La zeolite è stata calcinata in muffola a $550\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore prima di ogni prova (Figura 3.4). Questo trattamento è fondamentale per liberare i pori della struttura e assicurare così il corretto svolgimento delle reazioni di cracking catalitico.

La zeolite HZSM-5 dopo la calcinazione è posta a raffreddare in essiccatore con grani di silice per evitare l'assorbimento di acqua derivante dall'umidità atmosferica.



Figura 3.4 H-ZSM5 pellet (a) dopo la calcinazione e (b) dopo un ciclo di pirolisi con deposizione di coke sulla superficie

3.3.2 *Monoliti*

È un catalizzatore eterogeneo a base di zeolite H-ZSM-5 in polvere (Alfa Aesar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) e sepiolite creato mediante processi meccanici e termici.

Il catalizzatore è ottenuto pesando la zeolite e la sepiolite in un rapporto 70:30 e aggiungendo un quantitativo di acqua distillata pari alla quantità di H-ZSM5.

Successivamente è aggiunta della segatura di *Pinus sylvestris* pari al 10% ss in peso fornita dal Dott. Andrea Monti (Univesità di Bologna). Questa matrice fornisce una macro porosità alla struttura e la sua forma allungata favorisce la creazione di canali preferenziali all'interno del catalizzatore.

La pasta che ne risulta è lavorata tramite un estrusore che permette di ottenere strutture omogenee di monolite. Il catalizzatore è posto in stufa a 120° per 2 h e successivamente è trattato in muffola a 850° per 2h dove vengono poi lasciati fino a completo raffreddamento. Le fasi di lavorazione sono schematizzate in Figura 3.5.

I trattamenti termici permettono di eliminare l'acqua e ogni residuo organico, inoltre la temperatura finale permette di sintetizzare il legante e aumentare la resistenza del monolite (Li et al. 1998).

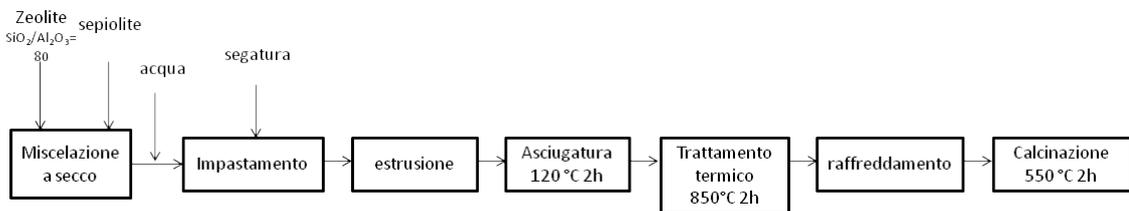


Figura 3.5 schema delle fasi di lavorazione per la produzione di monoliti

Prima di ogni pirolisi i monoliti sono stati calcinati a 500°C per 2h e poi posti a raffreddare in essiccatore con cristalli di silice (Figura 3.6)



Figura 3.6 Monoliti H-ZSM5 (a) dopo la calcinazione e (b) dopo un ciclo di pirolisi con deposizione di coke sulla superficie

3.4 PIROLISI CATALITICA

Lo studio è stato condotto tramite l'utilizzo di un pirolizzatore verticale da banco a letto fisso (Figura 3.7)

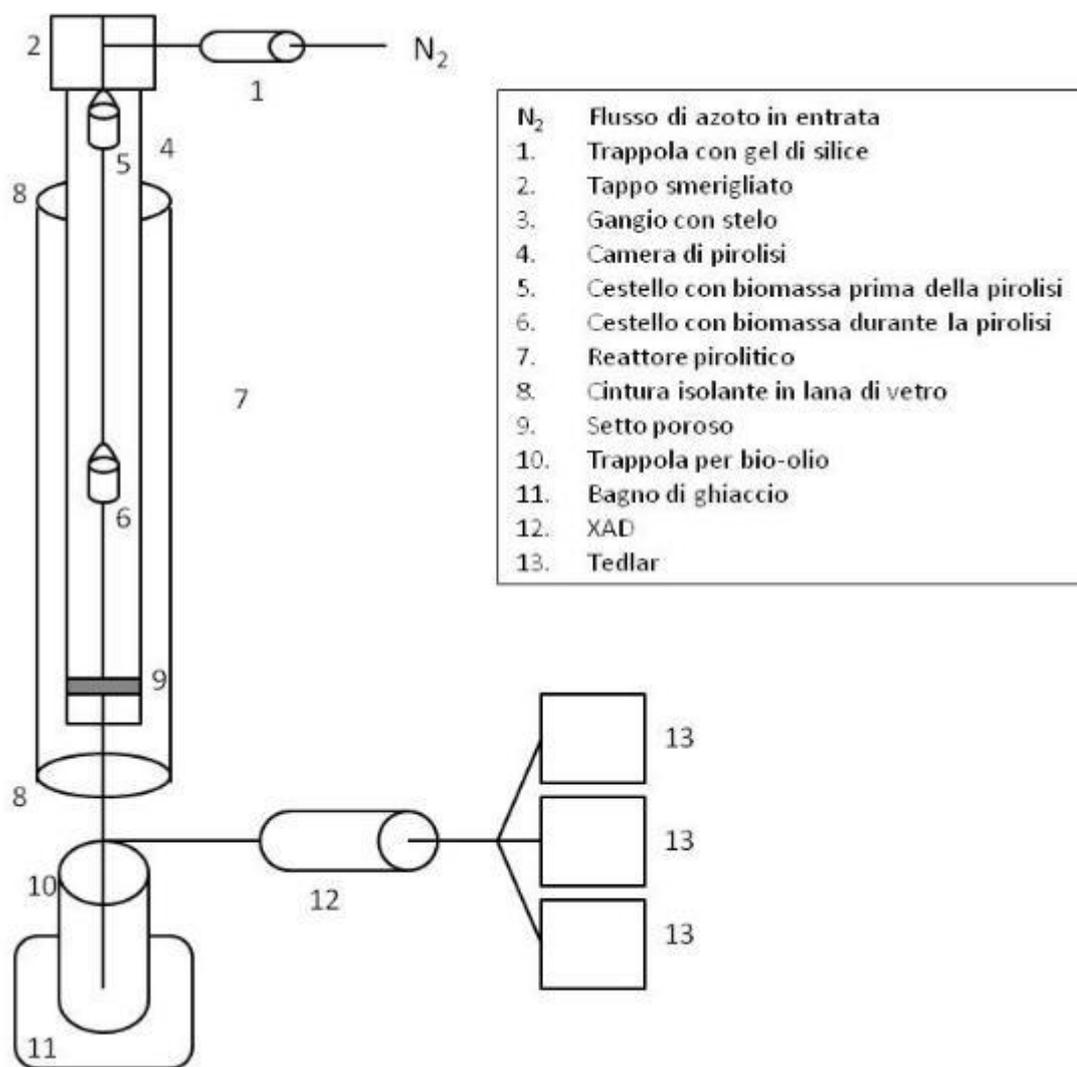


Figura 3.7 schema pirolizzatore verticale a letto fluido

Il reattore verticale è formato da una fornace che tramite resistenze elettriche scalda il tubo in quarzo al suo interno permettendo lo svolgimento della pirolisi. In uscita dal reattore sono posizionate in successione: una trappola per la raccolta della fase acquosa e del bio-olio, una trappola contenente XAD-2 per intrappolare le frazioni leggere e delle sacche Tedlar per intrappolare i gas residui.

Questo particolare sistema chiuso permette di raccogliere, quantificare ed analizzare ogni frazione prodotta eliminando gli errori dovuti alle approssimazioni.

Analizzando le singole componenti si osservano:

- Una trappola contenete gel di silice, necessaria per rimuovere umidità residua dal gas (N₂);
- Un tappo smerigliato con doppio ingresso, a uno è collegata l'immissione del gas e all'altro in gancio con stelo dopo descritto;
- Una camera di pirolisi verticale (70 cm di lunghezza, 4 cm di diametro) con un setto poroso terminale (0.5 cm) che funge da blocco per il catalizzatore. Dopo il setto il tubo di quarzo si restringe a formare un imbuto;
- Un cestello (5 cm di lunghezza, 2.2 cm di diametro) contenente la biomassa;
- Un gancio a stelo (70 cm) scorrevole al quale viene appeso il cestello permettendone in movimento verticale;

Il sistema descritto costituisce il reattore a letto fisso, all'interno del quale la biomassa è sospesa nella camera sopra in catalizzatore adagiato sul setto poroso. Il movimento dei vapori pirolitici è assicurato dal flusso costante di N₂ (100 mL/min) misurato in uscita prima di ogni ciclo.

All'uscita della camera di pirolisi è posta una trappola con pescante immersa in un bagno di ghiaccio. I vapori sprigionati dalla pirolisi, a contatto con la parete fredda della trappola, condensano permettendo la raccolta della frazione acquosa e il bio-olio.

In successione è posta una cartuccia contenente la resina XAD-2 (Amberlite XAD-2 Resin, Supelco, Sigma-Aldrich Co.) che adsorbe i composti non condensati nella prima trappola. La resina si presenta sotto forma di perle insolubili e idrofobiche, composte da microsferiche che costituiscono una struttura reticolata in copolimero di polistirene-divinilbenzene (Figura 3.8).

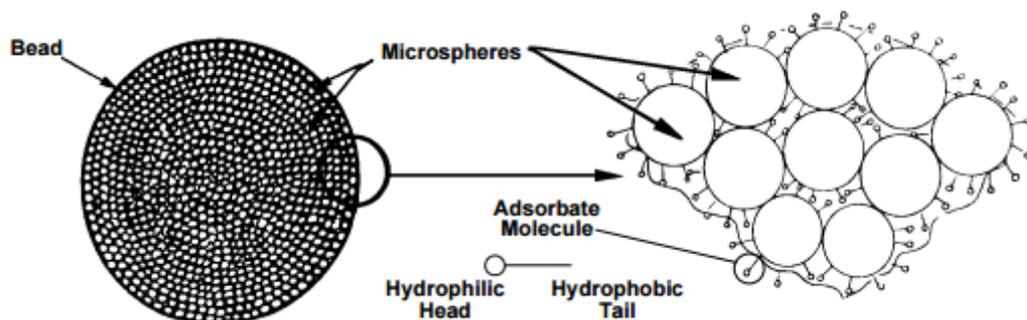


Figura 3.8 Struttura interna delle perle di resina XAD-2 (Fonte: "Amberlite XAD-2 polymeric Adsorbent- Product specification", Supelco, Sigma-Aldrich Co.)

La cartuccia è preparata con circa 4 g di XAD-2 e prima dell'utilizzo è lavata in successione con metanolo, etilacetato e acetonitrile. Infine è asciugata in stufa a 100 °C per 2 ore per eliminare residui di solvente, è poi messa in essiccatore fino al momento della pirolisi.

Al termine del sistema sono posizionate 3 sacche Tedlar (1L Tedlar[®] PLV Gas Sampling Bag w/Thermogreen[®] LB-2 SeptaPush/Pull Lock Valve, Supelco, Sigma-Aldrich Co.) per la raccolta dei gas residui prevalentemente formati da idrogeno, metano, monossido e biossido di carbonio e azoto. Le Tedlar sono sacche resistenti, impermeabili e a tenuta, specifiche per il campionamento di fasi gassose (1L Tedlar[®] PLV Gas Sampling Bag - General description, Supelco, Sigma-Aldrich Co.)

Le pirolisi sono state effettuate nelle condizioni sperimentali di 500 °C per 15 minuti con un flusso di N₂ pari a 100 mL/minuti su 3.5 ± 0.5 g di biomassa.

La quantità di catalizzatore utilizzato è sempre pari a 10 volte il peso della biomassa. Per il monolite si utilizza un rapporto 1:10 tra biomassa e frazione di zeolite all'interno del catalizzatore sulla base dei pesi dei componenti prima del trattamento in muffola.

La preparazione della pirolisi prevede, innanzitutto, la determinazione della tara (Pt₀) del cestello, della trappola e cartuccia. All'interno della camera, sopra il setto poroso si trova il catalizzatore e la biomassa, posizionata nel cestello, viene inserita nella camera di pirolisi al di sopra della zona calda sotto flusso di azoto (100 mL/min). L'atmosfera inerte permette in condizionamento della biomassa e della zeolite senza che assorba umidità.

Raggiunta la temperatura di 500 °C e misurato il flusso costante di azoto, il cestello viene calato (tempo t₀) all'interno della zona calda per un tempo di 15 minuti. Allo stesso tempo si collegano le sacche Tedlar all'uscita della cartuccia contenente la resina XAD-2.

Al termine della prova (tempo t₁) il cestello viene riportato nella posizione iniziale, si preleva la trappola, la XAD, il catalizzatore (ora coke), la biomassa carbonizzata (char) e le Tedlar e si procede al calcolo della resa percentuale per differenza in peso (Pt₁) con la tara iniziale (formula 3.1)

$$y\%Wx = \frac{(Pt_1 - Pt_0) * 100}{b_0} \quad 3.1$$

Per ogni prodotto si considera la differenza in peso prima e dopo la pirolisi e si divide per il peso della biomassa iniziale (b₀). L'equazione permette di calcolare le rese finali

delle varie frazione dal peso, per la frazione gassosa invece si procede alla quantificazione tramite analisi GC-TCD.

Le frazioni organiche presenti nella trappola e nella XAD vengono poi estratte tramite l'utilizzo di solventi.

3.5 STRUMENTI E METODI PER L'ANALISI

3.5.1 *Analisi del contenuto di ceneri*

La valutazione del contenuto di ceneri è effettuata su aliquote (0.50÷1.00 g) di campione secco calcinate in muffola a 550 °C per 6 ore (Torri et al, 2011).

Dopo il raffreddamento in essiccatore si misura la perdita di peso, si calcola il valore delle ceneri residue e si standardizza per il peso iniziale della biomassa ottenendo così la percentuali di ceneri presenti.

Le prove sono state eseguite su campioni di biomassa e sui biochar catalitici dopo la pirolisi.

3.5.2 *Analisi elementari*

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

Le analisi sono svolte a una temperatura di 950 °C sotto flusso di elio e prima di ogni utilizzo lo strumento deve essere tarato tramite soluzioni standard.

Per i campioni liquidi, la calibrazione è stata effettuata iniettando, rispettivamente, 2uL di soluzione di acetonitrile in etanolo al 4%, 6%, 10%.

Per i campioni solidi invece si analizzano 3 campioni di standard BBOT (2.5-bis(5-tert-butylbenzoxazolyl)-2-thiophene) di peso compreso tra 2.00 e 4.00 mg.

Per l'analisi dei campioni solidi si procede pesando accuratamente circa 2.00 ÷ 4.00 mg di campione in un crogiuolo di stagno (Santis Analytical, 5x9 mm). Le prove sono state effettuate sui campioni di biomassa, sui biochar e sui campioni di coke.

Le analisi dei campioni liquidi, come il bio-olio e le fasi acquose, sono state effettuate tramite iniezioni manuali direttamente nel liner dello strumento, analizzando aliquote di 2uL.

I valori di ossigeno sono poi stati calcolati per differenza a partire dalle ceneri e dagli altri elementi:

$$O\% = 100\% - (C\% + N\% + H\% + S\% + CENERI\%)$$

I valori di C, N, H ed S derivano dai valori percentuali in peso, le ceneri, invece, sono misurate come prima descritto.

3.5.3 Determinazione lipidi

La determinazione dei lipidi è stata effettuata estraendo la fase lipidica della biomassa e pesandola. L'estrazione è avvenuta per mezzo di una soluzione di cloroformio - metanolo 2:1 (Torri et al. 2011) su un aliquota di circa 1g e comprende i seguenti passaggi:

- Aggiunta di 3 mL di soluzione estraente;
- Riscaldamento sotto agitazione del campione per 2 ore a 60 °C;
- Centrifugazione del campione e prelievo della fase liquida (solvente)

I passaggi vengono ripetuti per 3 volte e poi il solvente contenente i lipidi viene asciugato sotto flusso di azoto.

Il residuo viene pesato e corrisponde al quantitativo di lipidi presenti nel campione iniziale.

3.5.4 Determinazione dei carboidrati

I polisaccaridi totali sono stati estratti seguendo il protocollo Myklestad e Haug (1972) sulla biomassa liofilizzata.

I carboidrati nel campione sono stati digeriti utilizzando una soluzione di acido solforico 80% a temperatura ambiente per 20 ore, e il contenuto totale di carboidrati di microalghe è stato determinato dal Metodo Fenolo/ Acido solforico (Dubois et al., 1956 e Hellebust e Craigie 1973) usando il glucosio come lo standard.

3.5.5 Determinazione delle proteine

Le proteine totali sono state calcolate a partire dall'analisi elementare. Il valore di azoto determinato è stato moltiplicato per un fattore 6.25 che permette di determinare una stima del contenuto proteico di una biomassa (Jones, 1941).

3.5.6 Determinazione acqua residua

L'Analisi è stata effettuata tramite una titolazione di Karl Fischer, una tecnica analitica che permette di quantificare l'acqua presente in tracce nel campione.

Le misure sono state effettuate con un titolatore automatico calibrato con una soluzione standard di 1-butanol contenente 1% di acqua (HYDRANAL®-Water Standard 10.0, Fluka, Sigma Aldrich).

Con questa tecnica sono state analizzate le fasi organiche e le XAD dopo l'eluizione, prelevando aliquote di 100 uL.

3.5.7 *Potere calorifico superiore (Higher heating value – HHV)*

Il valore di HHV è inteso come l'ammontare massimo di calore che può essere prodotto della completa combustione di un materiale ed è calcolato tramite l'equazione unificata studiata da Channiwala & Parik (2002).

La formula è stata derivata sulla base di un largo numero di dati, comprendenti varie categorie di combustibili solidi, liquidi e gassosi.

Sono forniti inoltre i limiti elementari e l'errore entro i quali la formula ottenuta può essere accettata per la stima del valore HHV a partire dalle analisi elementari calcolate sulla percentuale di peso secco.

La formula definitiva è la seguente:

$$HHV(\text{MJ}/\text{Kg}) = (0.3491 \text{ C}) + (1.1783 \text{ H}) + (0.1005 \text{ S}) - (0.1034 \text{ O}) - (0.0151 \text{ N}) - (0.0211 \text{ CENERI})$$

Tabella 3.1 Riassunto dei limiti posti per il calcolo del valore HHV secondo la formula di Channiwala & parik, 2002

	C	H	O	N	S	Ash	Errore
Limiti %	0,00 ÷ 92,25	0,43 ÷ 25,12	0,00 ÷ 50,00	0,00 ÷ 5,60	0,00 ÷ 94,08	0,00 ÷ 71,40	≤ 1,45

3.5.8 **GC-TCD (gas cromatografia con rivelazione a conducibilità termica)**

Lo strumento utilizzato è un GC-TCD 7820A (GC system, Agilent Technologies) per l'analisi di gas quali H₂, CH₄, CO₂, N₂, CO.

La calibrazione è stata fatta con uno standard (Scotty Analyzed Gases Supelco, Sigma Aldrich) contenente una miscela di gas in azoto a concentrazione nota.

L'analisi è effettuata sul contenuto delle Tedlar alla fine della pirolisi. Come standard interno è stato utilizzato l'N₂ basandosi sull'assunzione che l'azoto presente provenga

esclusivamente dal flusso in entrata del pirolizzatore e considerando trascurabile un'eventuale produzione di azoto elementare dalla pirolisi.

Dal cromatogramma risultante sono state calcolate le quantità dei gas presenti come descritto nel paragrafo 3.6.2.

3.5.9 Carbonio inorganico

L'analisi del carbonio inorganico è stata svolta con un Total Organic Carbon analyzer (TOC-L CHP SHIMADZU CORPORATION) presso i laboratori del CIRI-EA del Campus di Rimini con l'assistenza della D.ssa Elisa Tamburini.

Lo strumento lavora a temperature di 680 °C e prima dell'analisi è stato calibrato con una soluzione (madre) standard di carbonato di sodio (Na_2CO_3) e bicarbonato di sodio (NaHCO_3) in acqua. La calibrazione è stata effettuata analizzando la soluzione madre e diluizioni della stessa, effettuate direttamente dallo strumento.

I campioni analizzati sono stati diluiti e analizzati prelevando aliquote di 50 uL. Con questo metodo sono state analizzate le fasi acquose delle pirolisi catalitiche.

3.6 GC-MS (Gas cromatografia-Spettrometria di massa)

Le analisi sono state effettuate con un gascromatografo Agilent GC system 7820A, collegato a una spettrometro di massa quadrupolo Agilent MSD 5977E, equipaggiato con una colonna capillare DB – FFAP (30m lunghezza, 0.250mm i.d. e film di 0.25um di spessore).

La programmata termica è la seguente: 50 ° per 5 minuti, poi 250 °C a 10 °C min⁻¹, mantenuta per 20 minuti.

Il flusso di gas è mantenuto a 1 mL min⁻¹, l'analisi dura complessivamente 45 minuti.

I campioni (1 uL) sono iniettati in condizione splitless alla temperatura dell'iniettore di 250 °C.

Lo spettrometro di massa opera un acquisizione full scan nell'intervallo m/z 29-450 nel tempo di eluizione tra 3.89 e 39.99 minuti

3.6.1 Preparazione delle soluzioni per l'analisi GC-MS

La frazione liquida presente nella trappola viene separata con una pipetta Pasteur che permette di prelevare il bio-olio presente in sospensione sulla fase acquosa. La trappola viene poi lavata con acetone per recuperare la frazione organica residua e vengono aggiunti 100 uL di TTB (1%) come standard interno.

La soluzione viene poi diluita 1:5 con cicloesano, viene aggiunto sodio solfato anidro per eliminare eventuali tracce di acqua che potrebbero interferire con l'analisi e si inietta (1 uL).

La fase organica presente nella XAD viene recuperata tramite un eluizione con 10 mL di una soluzione 50:50 di acetone – cicloesano, viene aggiunto il TTB prima dell'eluizione come standard per poter effettuare un analisi quantitativa.

Il campione viene diluito 1:5 come sopra descritto e poi viene iniettato.

3.6.2 *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

$$Q_c = \frac{A_c * Q_{is} * Fr}{A_{is}}$$

Dove:

- A_c , è l'area del picco dell'analita
- A_{is} , è l'area del picco dello standard interno
- Q_c , è la quantità di analita.
- Q_{is} , è la quantità di standard interno
- Fr , è il fattore di risposta

Il fattore di risposta rispetto allo standard è stato considerato unitario, pari a 1.

Gli analiti identificati sono stati raggruppati in famiglie di composti e sono state calcolate le rese totali e di bio-olio.

La formula utilizzata è la seguente:

$$resa\ tot = \frac{Q_f * 100}{W_a}$$

Dove:

- Q_f sono i mg calcolati per una determinata famiglia
- W_a sono i g di biomassa iniziale

$$resa\ bio - olio = \frac{Q_f * 100}{W_b}$$

Dove:

- W_b è la quantità di bio-olio prodotto dalla pirolosi

Dalla somma delle rese per le varie famiglie è possibile individuare la percentuale in peso dei composti identificabili rispetto al totale.

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo studio sono state effettuate pirolisi catalitiche, con pirolizzatore da banco verticale, di 3 biomasse algali: *Arthrospira platensis*, *Botryococcus braunii*, *Desmodesmus communis*. Le prove sono state eseguite in triplicato tranne per la *D. communis* i cui risultati sono riferiti ad una sola prova poiché la quantità di biomassa disponibile era insufficiente per le repliche.

Le pirolisi sono state condotte su 3-4 g di biomassa liofilizzata in condizioni costanti di 500°C per un tempo di 15 minuti sotto flusso di azoto a 100 mL/min. I vapori di pirolisi sono fatti passare attraverso uno strato di zeoliti H-ZSM5 con peso 10 volte superiore a quello della biomassa (rapporto 1:10 w/w).

Inoltre sono state effettuate delle prove, sempre in triplicato, di pirolisi catalitica con un catalizzatore eterogeneo (monolite). Le prove, avvenute nelle stesse condizioni sperimentali sopra indicate, sono state effettuate sulla *A. platensis* con un rapporto biomassa catalizzatore pari a 1:10 peso su peso, calcolato sul peso iniziale di H-ZSM5 utilizzata per la produzione dei monoliti.

4.1 BIOMASSE

In Tabella 4.1 sono riassunti i risultati delle analisi elementari.

L'azoto presenta valori relativamente elevati per quanto riguarda spirulina e Botryococcus, 9.8% e 7.2% rispettivamente, mentre è più contenuta la percentuale presente della Desmodesmus (4.8%), che risulta essere circa la metà rispetto alla spirulina. L'ossigeno presenta un andamento opposto a quello dell'azoto, mentre carbonio e idrogeno si presentano in percentuali pressoché simili nelle tre biomasse.

Tabella 4.1 Composizione elementare su peso secco delle biomasse iniziali, rapporto molare H/C e valore HHV calcolato

	N	C	H	S	O	H/C	HHV
	%	%	%	%	%		MJ kg ⁻¹
<i>A. platensis</i>	9.84	44.7	6.81	0.136	26.4	1.83	20.5
<i>B. braunii</i>	7.24	43.6	6.62	0.0927	30.1	1.82	19.6
<i>D. communis</i>	4.78	36.6	6.03	0.00	35.07	1.98	15.8

Tabella 4.2 Deviazione standard percentuale (RSD%) della composizione elementare, rapporto molare H/C e valore HHV calcolata sui valori dei triplicati.

RSD%	N	C	H	S	O	CENERI	H/C	HHV
	%	%	%	%	%	%	%	%
<i>A. platensis</i>	2.0	1.7	2.0	30	4.6	0.63	0.30	2.7
<i>B. braunii</i>	0.40	0.24	0.51	43	0.20	0.49	0.75	0.063
<i>D. communis</i>	0.65	0.55	1.7	-	-	-	1.1	0.010

D. communis presenta valori più bassi di C, N perché ha un contenuto di ceneri più alto (Tabella 4.2).

L'umidità è un parametro importante perché l'acqua presente nel campione condensa nella trappola in coda alla camera di pirolisi, andando a costituire la fase acquosa.

Normalmente per la pirolisi si richiedono campioni non umidi (<15%). Le biomasse sottoposte a pirolisi presentano valori di umidità <12%, adatta dunque al trattamento catalitico. Complessivamente le due biomasse, *A. platensis* e *B. braunii*, presentano una composizione elementare e prossimale simile, mentre la *D. communis* presenta una composizione diversa. Si osservano differenze nella composizione molecolare, *A.*

platensis è più ricca di proteine e lipidi rispetto al *B. braunii* e alla *D. communis*. che presentano invece un maggior contenuto di carboidrati. Però la somma dei componenti in Tabella 4.3 non arriva a 100% per *B. braunii*, forse a causa dell'incompleta estrazione dei lipidi dalla matrice.

Tabella 4.3 Composizione % umidità, proteine, lipidi, carboidrati e ceneri

	umidità %	proteine %	lipidi %	carboidrati %	CENERI %
<i>A. platensis</i>	8.39	61.5	14.4	6.70	12.1
<i>B. braunii</i>	7.95	45.2	8.22	9.60	12.3
<i>D. communis</i>	11.7	29.9	11.7	24.4	17.47

4.2 PIROLISI CATALITICA CON HZSM-5

4.2.1 *Rese delle frazioni di pirolisi*

Alla fine della pirolisi catalitica i prodotti, derivanti dal contatto dei vapori della biomassa con il catalizzatore, si suddividono nelle sei frazioni.

Nella prima trappola, immersa in ghiaccio, si trova la fase acquosa sulla quale galleggia una piccola quantità di olio catalitico puro (bio-olio). Le due fasi vengono separate tramite l'uso di una pipetta Pasteur e vengono pesate. Il residuo rimanente nella trappola, una volta pesato, viene raccolto con l'utilizzo di solventi.

Nella cartuccia contenente XAD-2 vengono intrappolati i vapori non condensabili ed i composti leggeri (fase volatile). La resa viene calcolata per differenza di peso e successivamente la resina viene eluita acetone e cicloesano (50:50 v/v) per raccogliere i composti intrappolati, l'aggiunta di una soluzione standard permette di effettuare un'analisi quantitativa dei composti presenti.

Alla fine del sistema troviamo le sacche Tedlar contenenti la frazione non condensabile e non assorbibile dalla XAD, ovvero la fase gassosa della pirolisi. Questa contiene per lo più idrogeno, metano, monossido e diossido di carbonio e l'azoto immesso per rendere inerte l'atmosfera all'interno della camera di pirolisi. Al di sopra del setto poroso della camera di pirolisi, in quarzo, si trova il catalizzatore usato che al termine del processo di pirolisi contiene coke, ovvero il residuo carbonizzato del processo di cracking catalitico. La zeolite viene raccolta e pesata per poter risalire alla resa di coke depositato su di essa.

Infine nel cestello porta campione resta il char, un residuo della biomassa costituito dalle ceneri e da materiale carbonioso (biochar).

In questo studio tutte le frazioni presenti vengono pesate (ove possibile) per poter calcolare la somma delle rese percentuali in peso al fine di ottenere un bilancio di massa il più accurato possibile. L'unica frazione non pesata direttamente è la gassosa che viene determinata in seguito all'analisi GC-TCD.

Tabella 4.4 Rese percentuali medie in peso (w/w%) ottenute dalle prove di cracking catalitico.

	char %	coke %	fase organica		fase acq. %	gas %	TOTALE
			xad %	bio-olio %			
<i>A. platensis</i>	28.3	15.1	5.18	5.24	24.7	17.5	96.0
<i>B. braunii</i>	32.8	14.2	4.91	5.61	21.3	16.6	95.5
<i>D. communis</i>	38.0	15.0	6.00	2.86	17.7	17.4	97.0

Tabella 4.5 Deviazione standard percentuale (RSD%) calcolata sui triplicati

RSD%	char %	coke %	xad %	bio-olio %	fase acq. %	gas %	TOTALE
<i>A. platensis</i>	2.54	3.65	15.3	36.4	10.6	9.05	1.68
<i>B. braunii</i>	3.25	6.85	1.12	9.28	8.72	4.29	0.695
<i>D. communis</i>	-	-	-	-	-	-	-

Il termine fase organica definisce la somma tra la percentuale di bio-olio e quella di XAD, ovvero le due frazioni che contengono complessivamente la maggior quantità di composti organici derivanti dalla pirolisi.

Dai risultati (Tabella 4.4) si osserva come questa fase corrisponde al 10.4% per la Spirulina e al 10.5% di resa per il Botryococcus. Le due biomasse, quindi, producono la stessa quantità di fase organica che però si ripartisce in modo differente all'interno delle due frazioni. Mentre della *Desmodosmus* si ottiene una percentuale di fase organica minore (8.86%), con una maggior percentuale di composti sulla resina (6%).

Per una migliore visualizzazione i dati della tabella sono riportati in Figura 4.1.

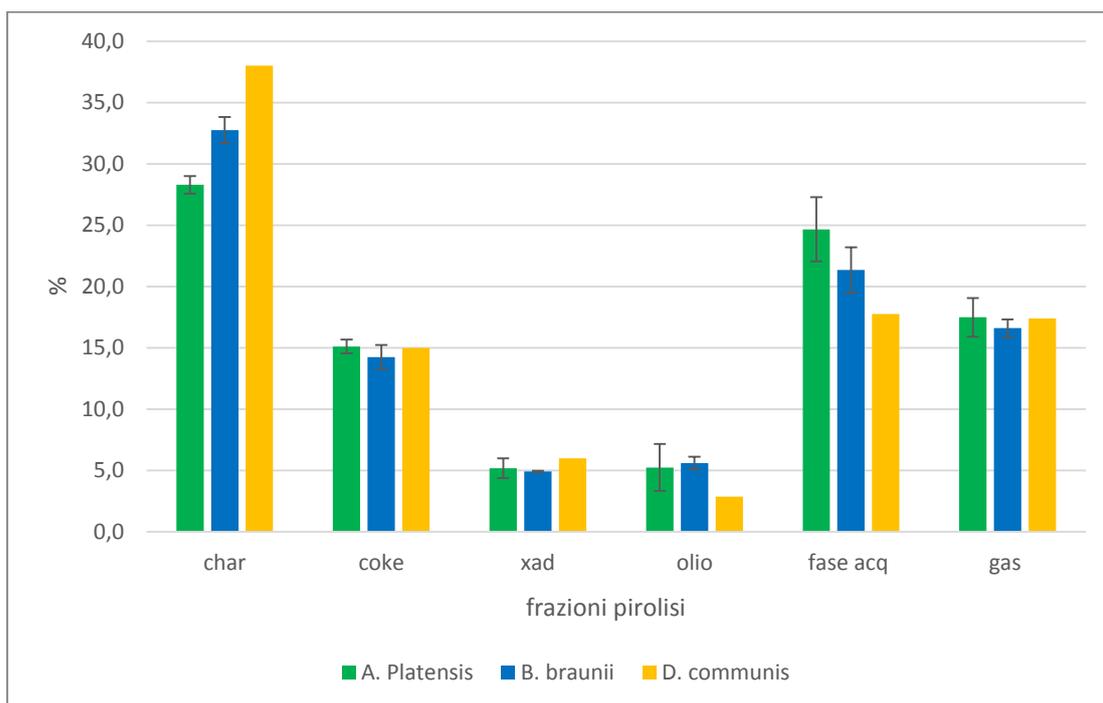


Figura 4.1 Rese % delle frazioni ottenute dalla pirolisi con zeolite H-ZSM5 pellet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 38 (media e d.s. di tre repliche, per A e B).

Dall'analisi delle deviazioni standard percentuali si nota come, per la Spirulina, siano presenti valori elevati (15.3% xad, 36.4% bio-olio, 10.6% fas acq.) che evidenziano una maggior variabilità per questa biomassa.

4.2.2 Fase organica

La frazione organica si presenta come una lente di olio galleggiante sulla soluzione acquosa condensata nella trappola, ed è la fase di maggior interesse della pirolisi come potenziale biocombustibile.

È la fase meno consistente in termini di rese, con valori pari a: $5.24\% \pm 1.91$ per la Spirulina, 5.61 ± 0.52 per il Botryococcus e 2.86% per la Desmodesmus.

Le rese sono state calcolate per differenza in peso della trappola dopo il trasferimento della fase acquosa. Dove possibile il bio-olio è stato recuperato e analizzato direttamente e la quantità residua sulle pareti della trappola è stata recuperata con acetone. Solo per la *D. communis* non è stato possibile recuperare il bio-olio e quindi non è stato possibile effettuare le analisi elementari.

In Tabella 4.6 sono mostrati i risultati dell'analisi elementare in percentuale (l'ossigeno è calcolato per differenza), del rapporto molare idrogeno/carbonio e del valore di HHV calcolato.

Dai risultati si può subito notare come la spirulina presenti un più alto valore di azoto, da attribuire alla composizione elementare della biomassa di partenza.

Tabella 4.6 Composizione elementare (media e d.s.) del bio-olio catalitico, rapporto molare H/C e calore HHV calcolato.

	N %	Dev. st	C %	Dev. st	H %	Dev. st	O %	H/C	HHV MJ kg ⁻¹
<i>A. platensis</i>	5.91	1.72	82.7	5.63	9.88	1.21	1.42	1.43	46.3
<i>B. braunii</i>	2.38	0.11	86.4	3.62	9.66	0.29	1.56	1.34	47.2

Le fasi organiche sono state analizzate in GC-MS in soluzione di cicloesano con TTB come standard interno. I cromatogrammi sono mostrati in Figura 4.2 .

La composizione molecolare di questa frazione consiste in idrocarburi aromatici, idrocarburi policiclici aromatici (IPA e i relativi metilati), composti azotati, ossigenati e altri composti costituiti da eteroatomi.

La composizione relativa percentuale è stata calcolata per famiglie di composti (Figura 4.5).

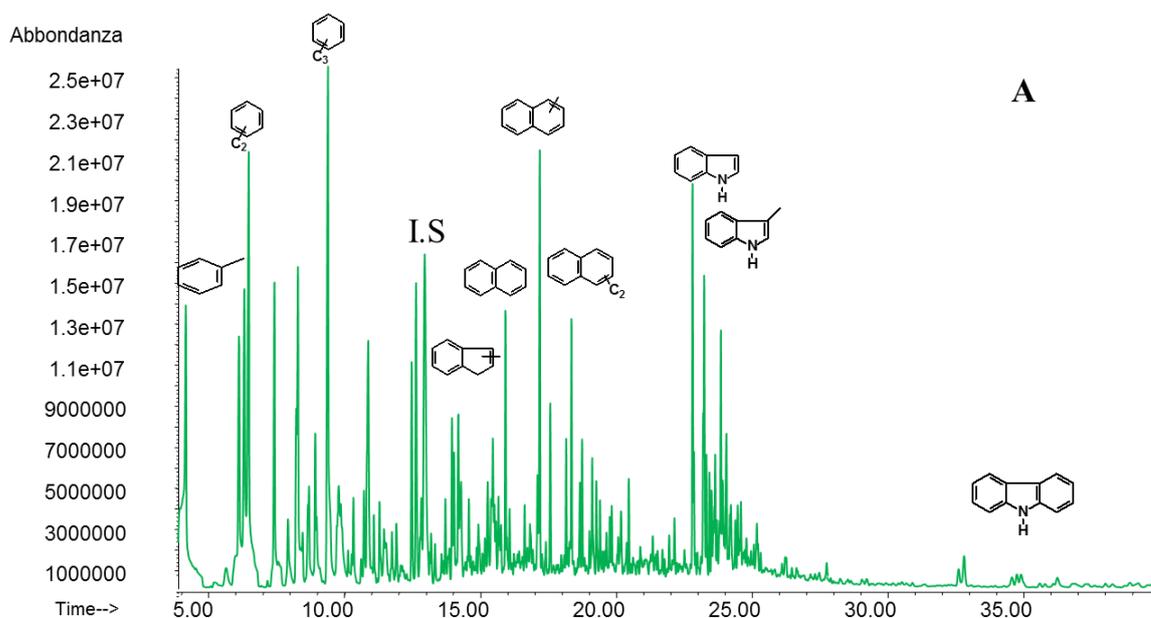
Nelle biomasse analizzate gli idrocarburi aromatici sono costituiti principalmente da toluene e composti come C2-benzeni (etilbenzene e xilene), C3-benzeni, C4-benzeni, C5 e C6 benzeni che costituiscono complessivamente il 34% (per la spirulina), il 24% (per il Botryococcus) e il 33% (per la Desmodesmus) dei composti totali identificati.

Considerando anche indeni e idrocarburi alifatici le percentuali raggiungono il 45% per la Spirulina, il 29% per il Botryococcus e il 40% per la Desmodesmus.

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) comprendono naftaleni, antraceni, fenantreni, pireni, fluoreni e acenafteni che costituiscono il 15.5% del totale dei composti identificati per la Spirulina, il 20.5% per il Botryococcus e il 30% per la desmodesmus.

IPA e idrocarburi monoaromatici, in base alle osservazioni precedenti, costituiscono circa il 60%, il 50% e il 70% del totale per Spirulina, Botryococcus e Desmodesmus rispettivamente.

I composti azotati sono costituiti principalmente da indoli, carbazoli e benzonitrili che costituiscono, complessivamente, il 19% del totale per la Spirulina, il 6.6% per il Botryococcus e il 4% per la Desmodesmus.



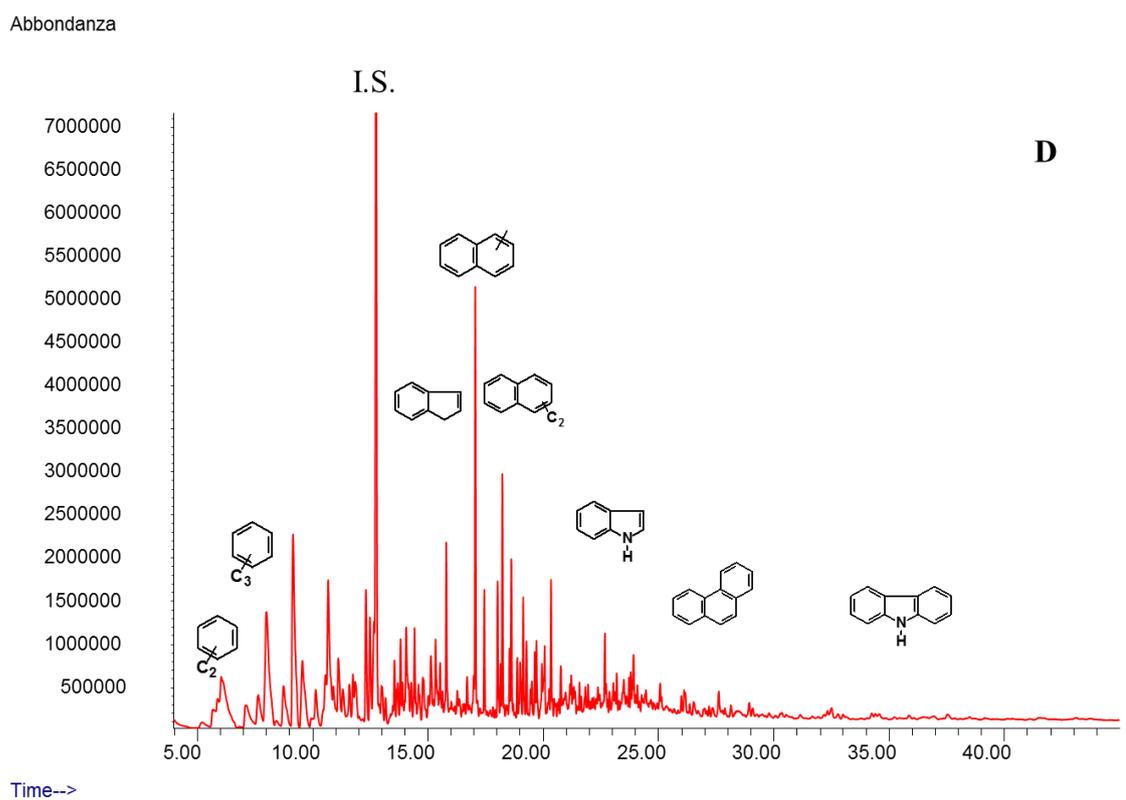
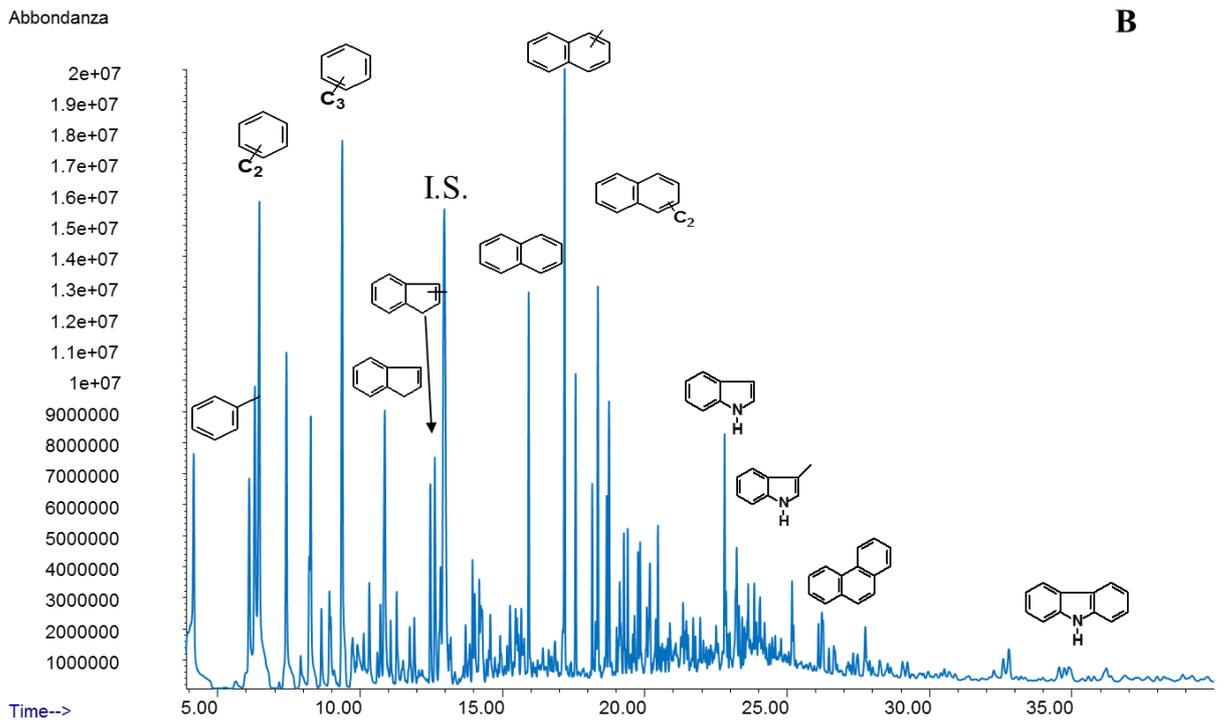


Figura 4.2 Cromatogrammi del bio-olio dal pirolisi catalitica di *A. platensis* (A), *B. braunii* (B) e *D. communis* (D). La dicitura "I.S." si riferisce allo standard interno.

I restanti composti sono elencati in Tabella 4.7 (per le tabelle complete si rimanda all'appendice).

In Figura 4.3 sono riportate le distribuzioni percentuali dei gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle pirolisi catalitiche delle varie biomasse.

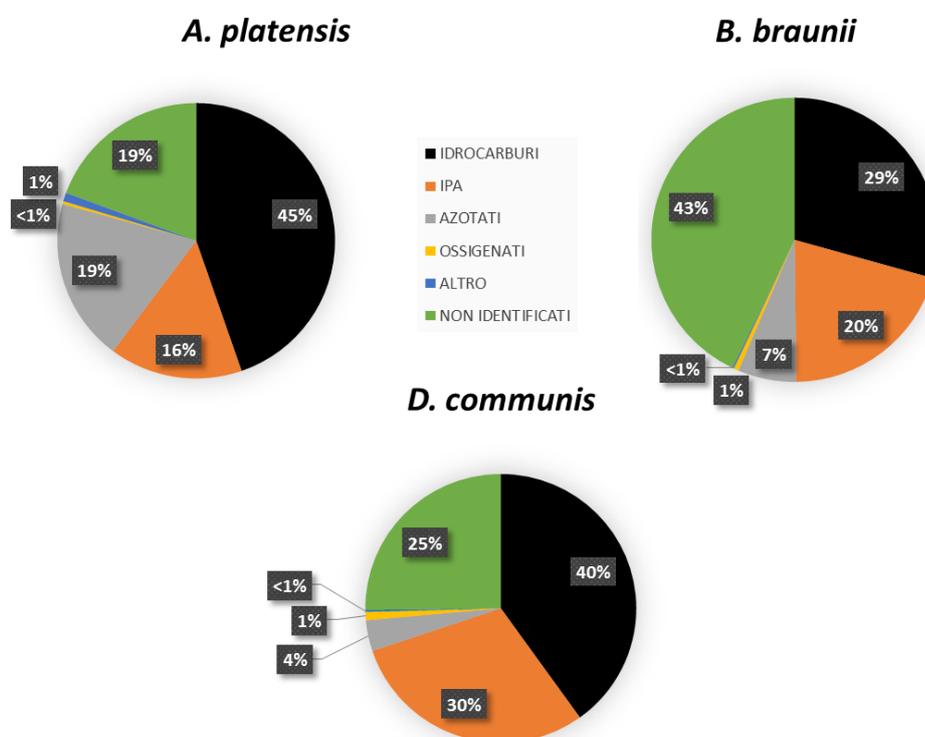


Figura 4.3 Distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle pirolisi catalitiche.

Appare evidente che una percentuale rilevante, 19% per spirulina, 43% per Botryococcus e il 25% per Desmodesmus, appartiene a composti rilevati dall'analisi ma per i quali non è stato possibile procedere all'identificazione.

Complessivamente i composti quantificati tramite GC-MS nel bio-olio di *A.platensis* e *D.communis* corrispondono circa al 15% del peso del campione analizzato e al 16% per *B.braunii*.

È possibile che questi bassi valori dei composti semivolatili sia dovuta alla presenza di composti ad alto peso molecolare non rilevati dalla tecnica utilizzata.

Tabella 4.7 Risultati semi-quantitativi espressi in area % relativa (media e D.S) delle analisi del bio-olio catalitico in GC-MS

Area %	<i>A. platensis</i>	<i>B. braunii</i>	<i>D. communis</i>
Toluene	2.59 ± 1.9	0.652 ± 0.20	
C2-Benzeni	9.83 ± 3.2	7.57 ± 1.6	4.92
C3-Benzeni	9.41 ± 1.4	8.95 ± 3.6	13.1
C4-Benzeni	7.91 ± 1.5	3.03 ± 1.2	8.05
C5-Benzeni	1.73 ± 1.1	0.840 ± 0.093	2.43
C6-Benzeni	1.55 ± 0.26	0.634 ± 0.60	1.91
C7-benzeni	0.339 ± 0.036	- -	
Derivati Benzene	0.830 ± 0.57	2.23 ± 0.77	2.52
Idr. Alifatici	0.383 ± 0.12	0.184 ± 0.15	0.813
Indene	10.2 ± 1.2	5.26 ± 2.0	6.33
Indolo	10.5 ± 1.7	4.94 ± 2.5	3.17
Pirrolo	0.674 ± 0.51	0.145 -	
Benzonitrile	2.89 ± 1.43	0.199 ± 0.13	
Benzilamina	0.576 ± 0.37	0.143 ± 0.016	
Carbazolo	0.706 ± 0.048	0.887 ± 0.62	0.409
Fenolo	0.208 ± 0.096	0.105 ± 0.049	
Naftaleni	13.0 ± 1.6	16.4 ± 5.4	25.3
Antracene	0.558 ± 0.28	1.01 ± 0.51	1.50
Fenantrene	0.743 ± 0.343	1.90 ± 0.59	1.98
Fluorene	1.23 ± 1.1	0.997 ± 0.54	0.951
Pirene	- -	0.082 -	0.0758
Acenaftilene	0.221 ± 0.077	- -	
Altri azotati	2.46 ± 0.74	0.429 ± 0.084	
Ossigenati	1.39 ± 0.089	0.734 ± 0.81	1.22
Non ident	19.4 ± 3.6	42.9 ± 19	25.2

Oltre al bio-olio è presente una altra fase organica adsorbita sulla resina XAD che costituisce il 5.2%, per la spirulina, il 4.9%, per il Botryococcus e il 6% ,mpper la desmodesmus, della resa finale della pirolisi.

La resina è stata eluita con una miscela di acetone e cicloesano con il TTB come standard interno, la soluzione è stata poi analizzata in GC-MS come la precedente e i composti identificati a partire dal cromatogramma ().

Dai cromatogrammi sono stati identificati e quantificati i composti presenti per *A. platensis* e *B. braunii* che corrispondono a 21% del peso del campione analizzato, mentre per la *D. communis* corrispondono al 40%.

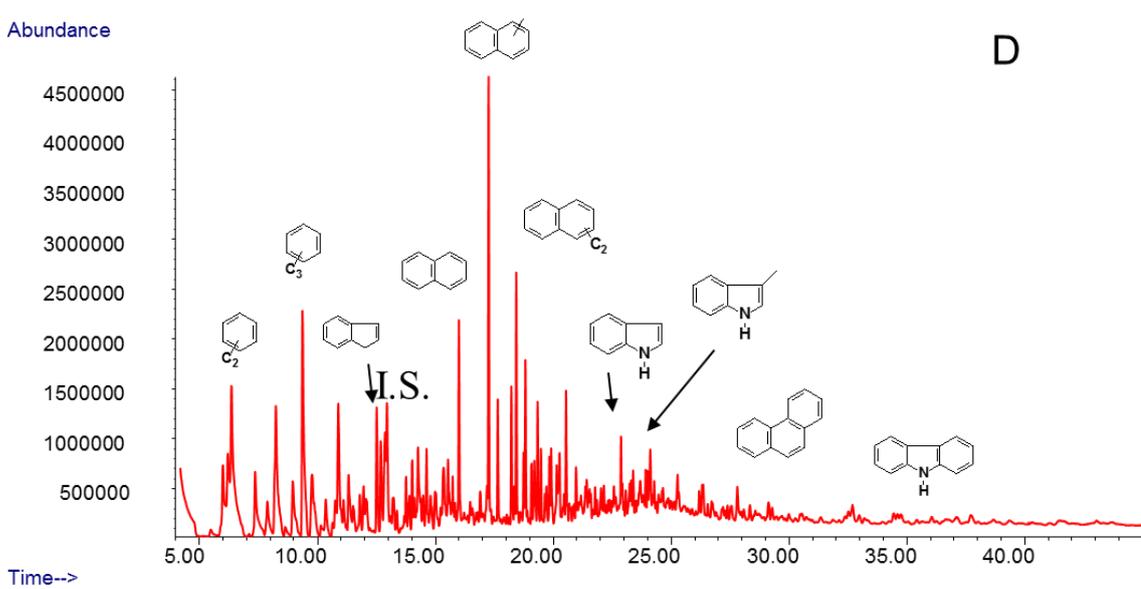
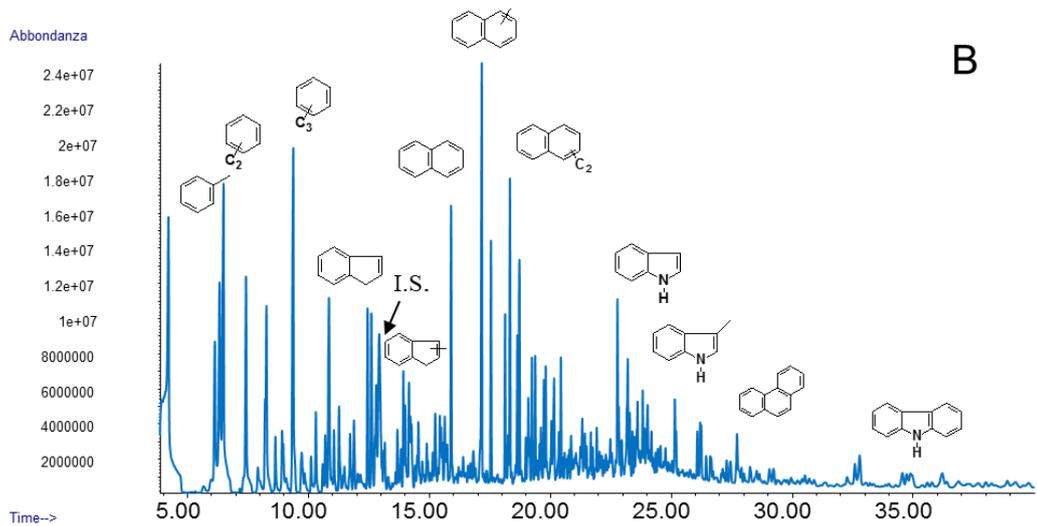
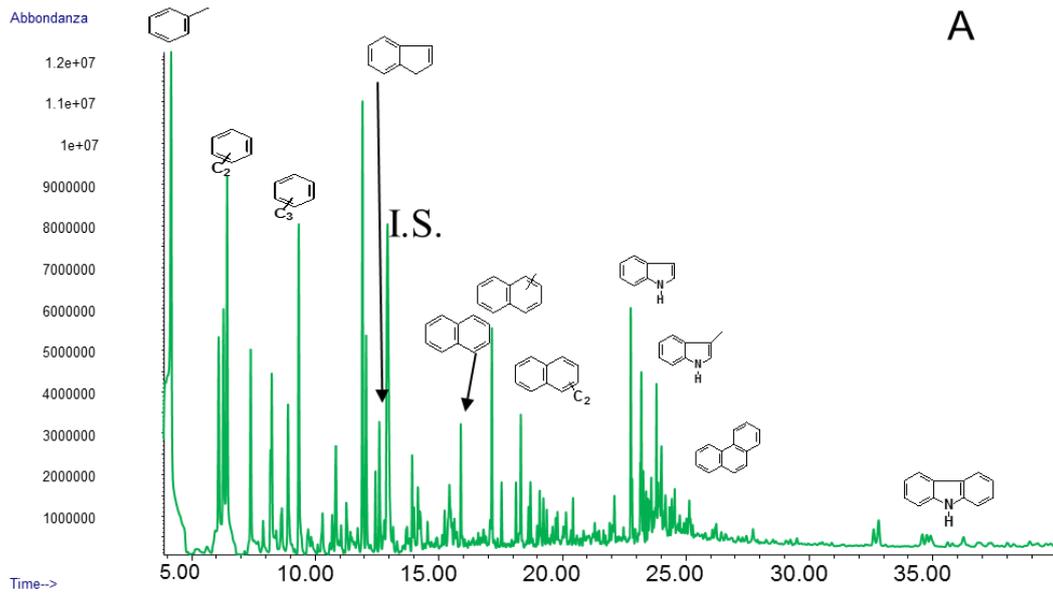


Figura 4.4 Cromatogrammi della XAD dal pirolisi catalitica di *A. platensis* (A), *B. braunii* (B) e *D. communis* (D). La dicitura "I.S." si riferisce allo standard interno.

I composti presenti sono gli stessi ma presentano concentrazioni diverse dalle fasi precedentemente analizzate.

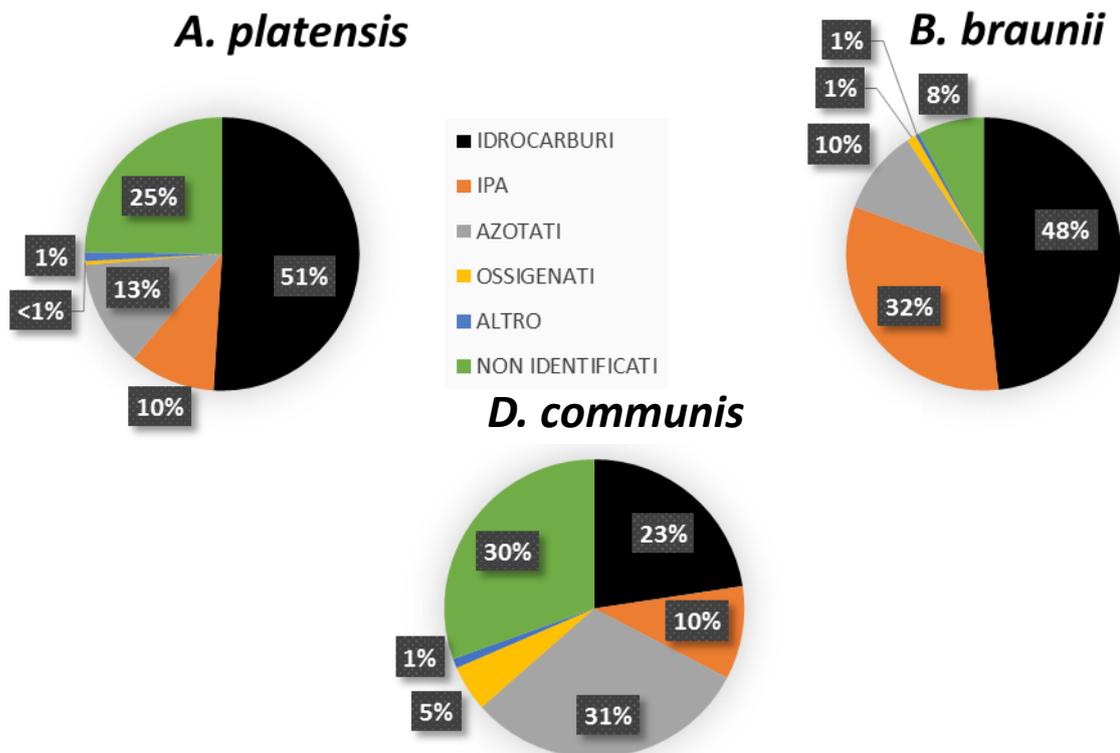


Figura 4.5 Distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi del contenuto della XAD delle pirolisi catalitiche.

In Figura 4.5 sono riportate le distribuzioni percentuali dei gruppi di composti identificati nell'analisi della XAD delle pirolisi catalitiche delle varie biomasse. Per quanto riguarda Spirulina e Botryococcus, le percentuali di idrocarburi raggiungono quasi il 50% del totale e gli azotati circa il 10%, mentre per gli IPA le quantità sono molto diverse a variano dal 10% della spirulina al 32% del Botryococcus. La composizione per la Desmodemus, invece, raggiunge il 23% per gli idrocarburi e il 31% per i composti azotati.

4.2.3 Fase acquosa

La fase acquosa è composta dall'acqua, originariamente presente nella biomassa, da quella formata per degradazione termica della biomassa, che condensa nella trappola e dai composti organici ed inorganici disciolti in essa. Questa fase oltre all'acqua può contenere composti organici, come è stato rilevato dall'analisi GC-MS tramite SPME.

In Tabella 4.8 si può vedere come la *Spirulina* contiene una maggiore percentuale di azoto nella fase acquosa (16% contro il 6.5% di *B. braunii*), questo valore è probabilmente legato al maggior contenuto di azoto nel materiale di partenza.

Risulta comunque evidente che questa fase contenga dei residui derivanti dalla pirólisi, probabilmente dovuti al contatto con il bio-olio che permette la dissoluzione di composti idrosolubili nell'acqua. L'azoto presente è legato anche alla produzione di ammoniacca da parte del catalizzatore.

Per la *Desmodemus* non è stato possibile effettuare l'analisi del carbonio inorganico.

Tabella 4.8 Percentuale di azoto e di carbonio inorganico nella fase acquosa

	N		CARBONIO INORGANICO	
	%	dev st.	%	dev st.
<i>A. platensis</i>	16.0	2.13	4.50	0.986
<i>B. braunii</i>	6.49	0.80	5.89	0.0828
<i>D. communis</i>	11.8		-	

L'analisi del carbonio totale e inorganico ha mostrato che potenzialmente quasi tutto il carbonio è presente nella forma inorganica ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^-$).

La fase acquosa è stata analizzata tramite micro-estrazione in fase solida (SPME) ed analisi GC-MS per verificare la presenza di composti organici. I cromatogrammi ottenuti (Figura 4.6) indicano che i composti organici finiscono in parte nella frazione acquosa ed hanno caratteristiche chimiche simili a quelle del bio-oli; infatti, i composti prevalenti sono idrocarburi aromatici. I dati dell'analisi del carbonio totale ed inorganico hanno mostrato che praticamente tutto il carbonio nella fase acquosa è carbonio inorganico. Risultato atteso dalla scarsa solubilità degli idrocarburi in acqua. Nonostante quantitativamente trascurabili, la sensibilità della tecnica SPME-GC-MS è stata in grado di rilevare tracce di idrocarburi nella fase acquosa.

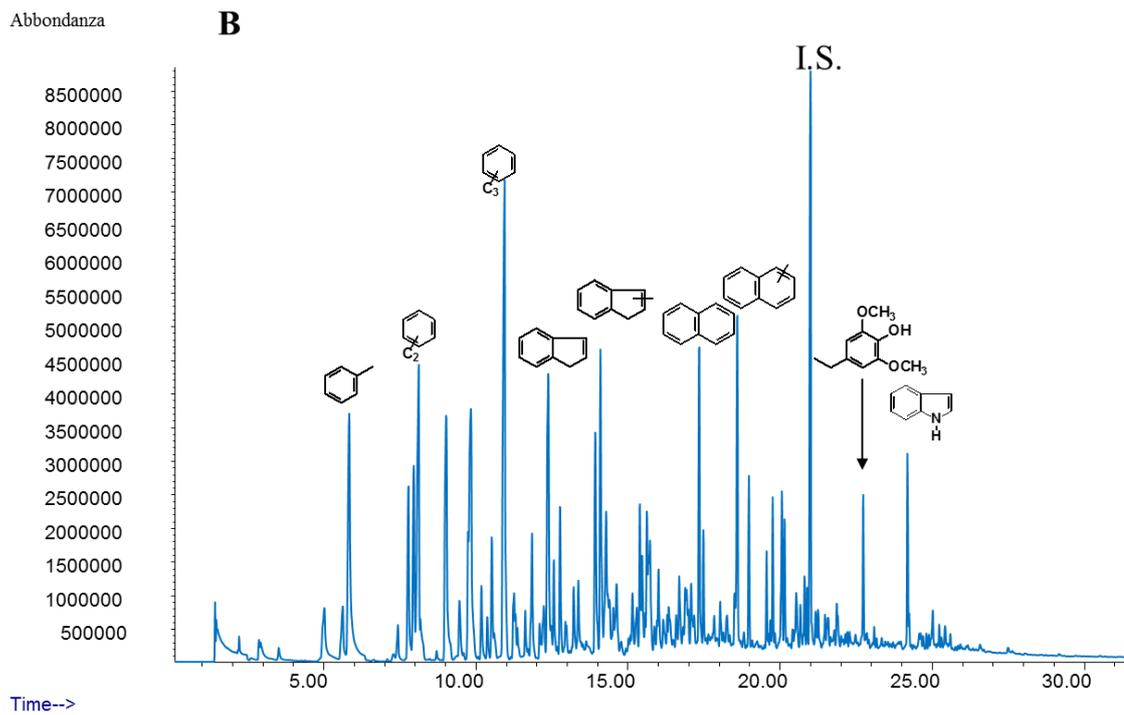
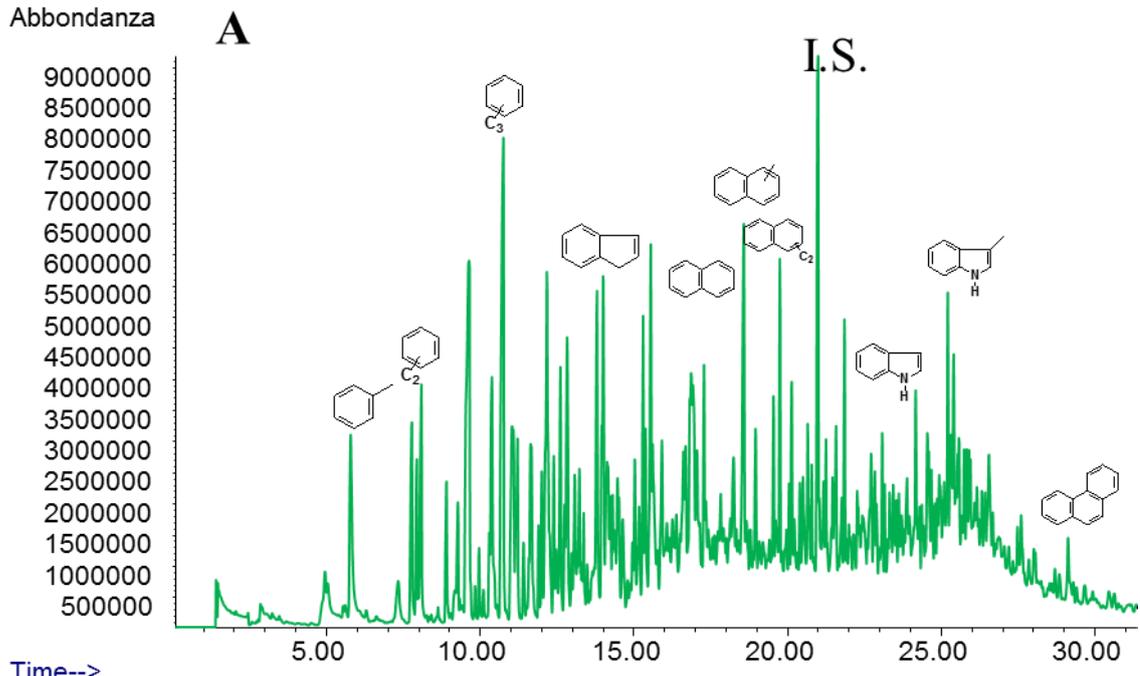


Figura 4.6 Cromatogrammi delle fasi acquose tramite SPME da pirolisi catalitica di *A.platensis* (A) e *B.braunii* (B). La dicitura "I.S." si riferisce allo standard interno.

La determinazione quantitativa non è stata effettuata considerato che l'analisi elementare ha mostrato che il carbonio organico è presente in tracce.

4.2.4 Gas

Di notevole rilevanza, in questo studio di tesi, è l'analisi dei gas di pirolisi residui tramite gascromatografia con rivelatore a conducibilità termica (GC-TCD).

Tabella 4.9 Composizione % w/w della fase gassosa fase gassosa della pirolisi misurata con GC-TCD

	H₂	dev. St	CH₄	dev. St	CO₂	dev. St	CO	dev. St
	%		%		%		%	
<i>A. platensis</i>	0.150	0.00	3.23	0.16	70.5	0.59	26.2	0.42
<i>B. braunii</i>	0.160	0.02	3.89	0.76	67.1	2.52	28.8	1.8
<i>D. communis</i>	0.0803	-	4.97	-	70.2	-	24.8	-

I risultati in tabella mostrano le percentuali in massa di idrogeno, metano, diossido dicarbonio e monossido di carbonio presenti all'interno della fase gassosa rispetto al totale dei gas. Osservando i valori si può notare come l'*A. platensis* e il *B. braunii* producano quantità molto simili tra loro per quanto riguarda idrogeno e metano, mentre per CO₂ e CO si evidenziano leggere differenze legate probabilmente alle variazioni della composizione elementare.

Il CO₂ è il gas principale prodotto dalla pirolisi catalitica, una parte del diossido di carbonio finisce nella fase acquosa come (bi)carbonato inorganico, e rappresenta un importante via di deossigenazione. Infatti due atomi di ossigeno vengono eliminati con un solo atomo di carbonio, a differenza del CO dove il rapporto ossigeno carbonio è 1:1.

4.2.5 Char e coke

Le fasi solide derivanti dalla pirolisi sono il char, biomassa carbonizzata e il coke, ovvero il residuo presente sul catalizzatore.

La composizione in carbonio, azoto, idrogeno, zolfo e ossigeno del char (calcolato per differenza) residui su queste fasi è presentato in Tabella 4.10.

Il carbonio come elemento più abbondante, circa 50%, seguito dall'azoto, circa 7%, dall'ossigeno, circa 4.5%, e infine troviamo idrogeno, 2%. La restante parte è costituito dalle ceneri, materiale inorganico presente nella biomassa di partenza, che costituiscono rispettivamente il 37%, 34% e il 50% per *A. platensis*, *B. braunii* e *D. communis*.

Per una migliore visualizzazione i dati della tabella sono riportati in Figura 4.7.

Tabella 4.10 Percentuali di azoto, carbonio, idrogeno, zolfo e ceneri dei biochar derivanti da pirolisi catalitiche a 500 °C per 15 minuti.

	N %	C %	H %	S %	O %	CENERI %
<i>A. platensis</i>	7.67	48.2	2.77	0.00	4.18	37.1
<i>B. braunii</i>	7.21	50.5	2.28	0.38	5.16	34.5
<i>D. communis</i>	4.84	38.2	1.05	0	5.87	50.0

Tabella 4.11 Deviazione standard percentuale (RSD%) dell'analisi elementare del biochar

RDS%	N	C	H	S	O	CENERI
<i>A. platensis</i>	11	9.5	8.5	-	-	9.0
<i>B. braunii</i>	2.5	3.0	2.1	18	-	1.0

I dati Tabella 4.12 mostrano le percentuali di azoto, carbonio e idrogeno residui sul catalizzatore inseguito alla pirolisi catalitica a 500 °C per 15minuti.

Il carbonio risulta essere l'elemento più abbondante dei tre, anche se in percentuale comunque ridotta.

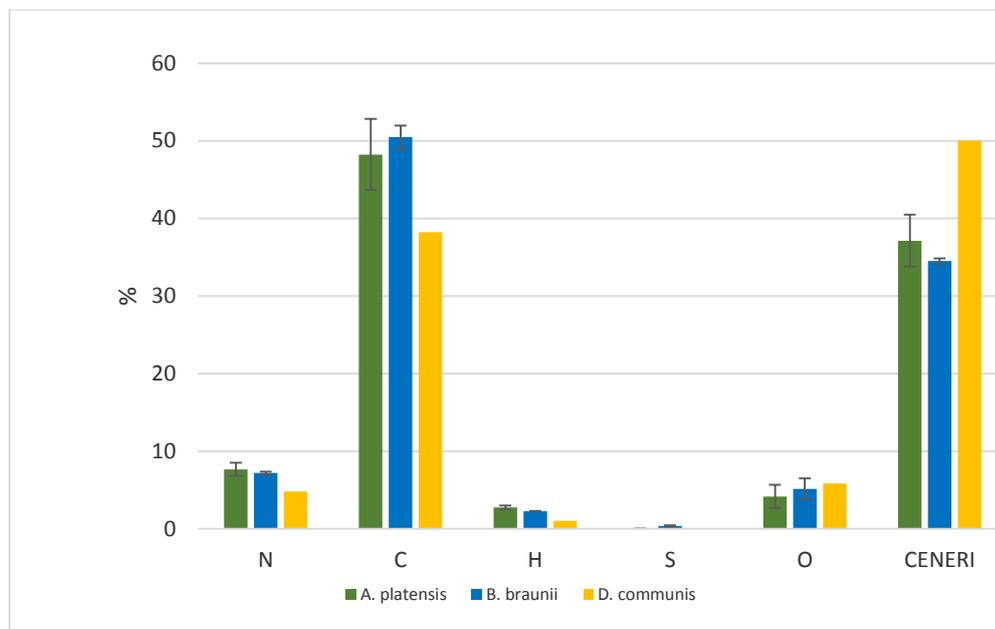


Figura 4.7 Composizione elementare % del char di pirolisi catalitica con zeoliti H-ZSM5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 38 prodotto a 500 °C.

Tabella 4.12 Percentuale di azoto, carbonio e idrogeno nel coke.

	N %	C %	H %
<i>A. platensis</i>	0.532	3.08	0.349
<i>B. braunii</i>	0.554	2.88	0.301
<i>D. communis</i>	3.12	2.73	

Tabella 4.13 Deviazione standard percentuale (RSD%) dell'analisi elementare del coke

RSD%	N %	C %	H %
<i>A. platensis</i>	16	19	20
<i>B. braunii</i>	12	9.2	9.5
<i>D. communis</i>	-	-	

4.3 PIROLISI CATALITICA CON MOOLITE

4.3.1 Rese delle frazioni

All'interno della pirolisi catalitica con monoliti le frazioni prodotte sono le stesse della pirolisi con zeolite HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 38).

I risultati riportati nella tabella 4.14 sono relativi alla tre prove effettuate con questo catalizzatore

Le differenze si presentano nelle rese delle varie fasi e nella loro composizione.

Tabella 4.14 Rese percentuali in peso (w/w%) delle varie fasi derivanti da pirolisi catalitiche con monoliti di *Arthrospira p.*

	char %	coke %	fase organica		fase acq %	gas %	TOTALE
			xad %	bio-olio %			
1- <i>A. platensis</i>	28.1	1.99	10.2	12.3	21.2	18.0	91.8
2- <i>A. platensis</i>.	28.2	3.28	7.19	10.0	24.2	17.3	90.2
3- <i>A. platensis</i>.	29.4	7.52	6.54	11.0	21.0	15.2	90.7

Osservando i risultati in Tabella 4.14 appare evidente la variabilità nella percentuale di coke prodotto, queste differenze sono dovute alla difficoltà nella quantificazione in peso del catalizzatore dopo la pirolisi. Infatti i monoliti, a differenza del pellet, tendono a perdere materiale lungo le pareti durante l'estrazione dalla camera in quarzo, influenzando la pesata finale. Questo errore ha ripercussioni anche sui bilanci finali, abbassando al 90% l'identificazione totale delle frazioni di pirolisi.

4.3.2 Fase organica

La resa di fase organica, intesa come il bio-olio presente nella trappola, è stato calcolato per differenza in peso dopo il prelevamento della fase acquosa tramite pipetta Pasteur. In termini di rese, questa fase corrisponde per le tre repliche al: 12.3%, 10.0% e 11.0% in peso.

La lente di olio presente nella trappola è stato recuperato tramite una pipetta Pasteur e il residuo è stato poi recuperato dalle pareti della trappola tramite solvente.

I bio-oli sono caratterizzati da un elevato contenuto di carbonio, come mostrato in Tabella 4.15, e da una marcata presenza di azoto che influenza il potere calorifico superiore calcolato. L'elevato valore di azoto è legato alla natura proteica della *A.platensis*.

Tabella 4.15 Composizione elementare, rapporto molare H/C e HHV calcolato del bio-olio catalitico da monoliti

	N %	C %	H %	O %	H/C	HHV MJ kg ⁻¹
1-A. platensis	10.5	81.8	8.67	0.34	1.27	38.8
2- A. platensis	9.71	81.8	8.32	0.129	1.22	38.2
3- A. platensis	10.4	79.7	8.06	1.86	1.22	36.6

Le fasi organiche sono state analizzate in GC-MS in soluzione di cicloesano con TTB come standard interno. I cromatogrammi sono riportati in Figura 4.9.

In totale, i composti quantificati tramite GC-MS, corrispondono circa al 5% del campione analizzato. La bassa quantificazione, dei composti semivolatili, può essere attribuita alla tecnica analitica che non rileva composti ad alto peso molecolare.

L'elenco dei composti identificati è riportato in Tabella 4.16 (per le tabelle complete si rimanda all'appendice).

La composizione delle fasi organiche è simile a quella osservata per le pirolisi catalitiche, con zeolite in pellet, precedentemente descritte.

Tabella 4.16 Risultati quantitativi espressi in area % relativa delle analisi della XAD in GC-MS.

	1- <i>A.platensis</i>	2- <i>A.platensis</i>	3- <i>A.platensis</i>
Toluene	0.828	0.557	0.193
C2-Benzeni	9.27	5.01	2.13
C3-Benzeni	6.63	5.45	2.62
C4-Benzeni	3.56	4.60	3.76
C5-Benzeni	0.247	1.50	0.960
C6-Benzeni	0.285	0.434	0.233
C7-benzeni	-	-	0.0424
Derivati Benzene	0.750	0.827	1.41
Idr. Alifatici	0.262	3.83	2.76
Indene	7.35	5.63	2.82
Indolo	16.3	18.3	15.5
Pirrolo	2.64	18.8	14.3
Benzonitrile	2.60	5.06	2.78
Benzilammina	0.199	-	-
Carbazolo	0.855	0.182	0.573
Fenolo	3.72	2.73	3.49
Naftaleni	11.9	7.74	3.34
Antracene	-	-	0.511
Fenantrene	0.0862	0.0792	0.0912
Fluorene	0.194	0.268	0.058
Acenaftilene	-	0.176	0.606
Altri azotati	5.02	2.65	3.94
Ossigenati	-	0.613	1.26
Non ident	26.9	29.3	40.0

Nelle tra fasi organiche analizzate si osserva una grande variabilità (Figura 4.8) nella distribuzione dei composti.

Nella prima prova (1-*A. platensis*) la percentuale di idrocarburi raggiunge il 42% del totale, gli azotati il 15% e gli IPA il 12%. Gli azotati sono presenti solo per il 4% mentre i non identificati sono pari al 27%.

Nella prova 2-*A. platensis* la percentuale di idrocarburi è simile alla precedente, 39%, così come gli azotati (16%), mentre IPA e ossigenati corrispondono all' 8.5% e al 5.7% rispettivamente.

L'ultima prova (3-*A. platensis*) presenta una distribuzione profondamente diversa, gli idrocarburi occupano solo il 17%, mentre gli azotati raggiungono il 33% del totale. La quantità percentuale di IPA è inferiore (5%) però è presente una consistente frazione di composti non identificati, 40%.

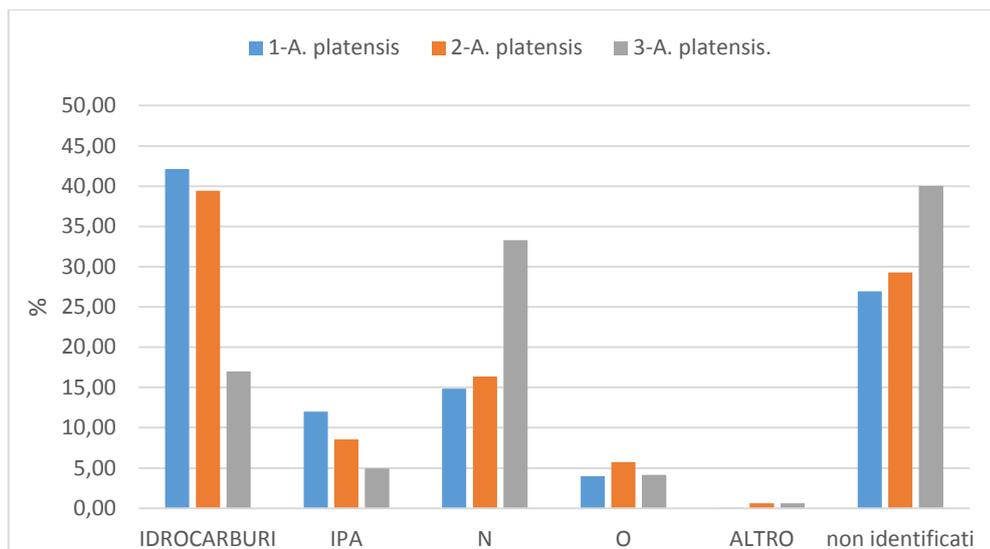


Figura 4.8 Confronto della distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle pirolisi catalitiche con monoliti

Oltre alla fase organica presente nella trappola, è presente anche un'altra fase adsorbita sulla resina XAD e costituisce il 10.2%, 7.19% e 6.54% del totale della pirolisi.

La frazione è analizzata con lo stesso metodo utilizzato per le precedenti pirolisi. I cromatogrammi sono riportati in Figura 4.10.

In Figura 4.9 sono riportate le percentuali dei principali gruppi di composti identificati per le tre prove effettuate con monoliti.

Anche in questa fase si denota una grande variabilità nella composizione percentuale, l'andamento è simile a quello delle fasi organiche, della trappola. La differenza più rilevante è nella percentuale di azotati presenti che risultano maggiori nella prima prova e decrescono passando dalla seconda alla terza.

Complessivamente, però, i composti quantificati corrispondono al 24%, 13% e 11% del totale analizzato per le tre prove.

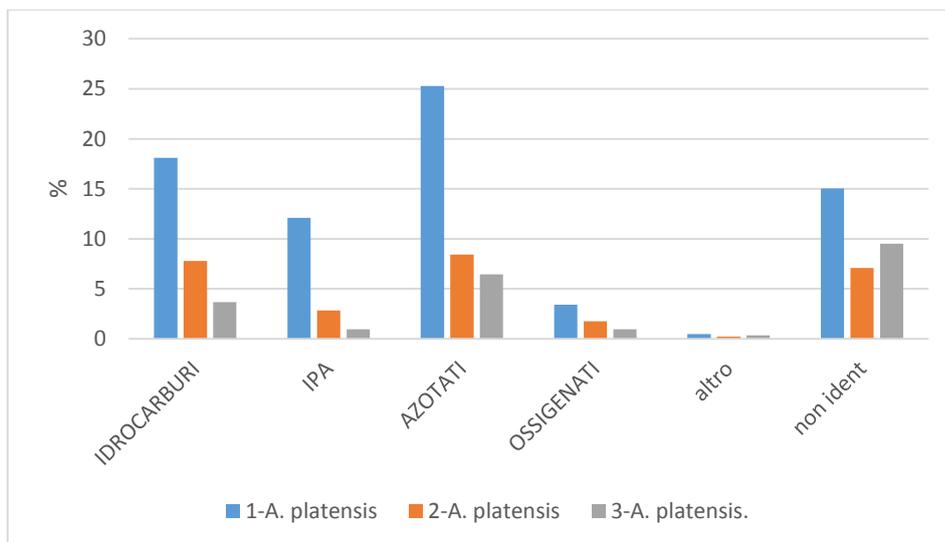
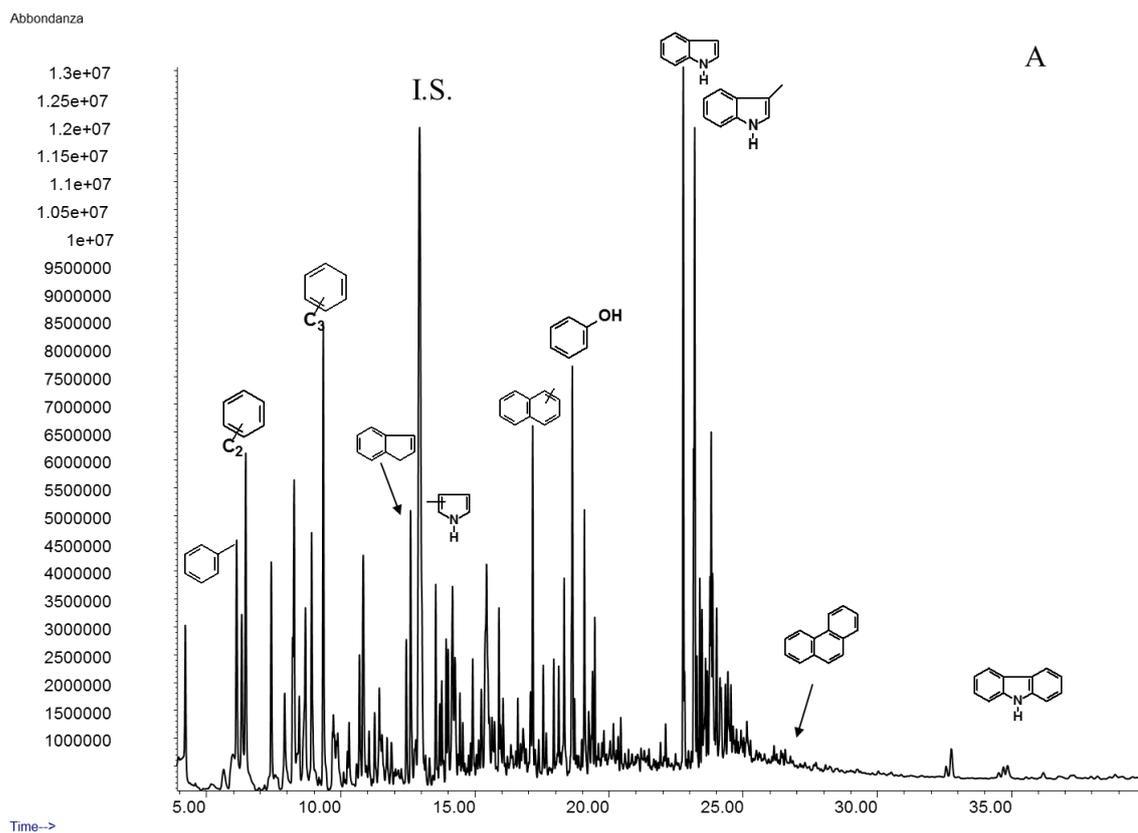


Figura 4.9 Confronto della distribuzione percentuale dei principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione eluita dalla XAD delle pirolisi catalitiche con monoliti



4.3.3 Fase acquosa

Questa fase corrisponde all'acqua condensata nella trappola insieme al bio-olio.

Dai risultati emerge una consistente presenza di azoto, probabilmente legato alla matrice proteica pirolizzata.

La presenza di carbonio in questa fase è legato a residui derivanti dalla pirolisi.

Tabella 4.17 Percentuali azoto e carbonio inorganico e della fase acquosa prodotta dalle pirolisi catalitiche con monoliti.

	N %	CARBONIO INORGANICO %
<i>1-A. platensis</i>	7.98	6.15
<i>2- A. platensis</i>	7.86	5.23
<i>3- A. platensis</i>	9.40	-

4.3.4 Gas

La fase gassosa è stata analizzata tramite GC-TDC e i dati calcolati utilizzando l'azoto come standard interno.

Tabella 4.18 Composizione percentuale dei gas(w/w%) presenti nelle Tedlar dopo pirolisi catalitica con monoliti.

	H ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	CO %
<i>1- A. platensis</i>	0.196	4.88	77.6	17.3
<i>2- A. platensis.</i>	0.288	6.23	72.2	21.3
<i>3- A. platensis.</i>	0.127	3.55	82.2	14.1

Il diossido di carbonio risulta essere il gas principale presente, seguito dal monossido di carbonio e dal metano. L'idrogeno presente invece risulta essere molto ridotto.

Tra i dati delle tre prove non si osservano grandi variazioni nelle composizioni percentuali, questo può significare che la fase gassosa della pirolisi non risente di piccole variazioni nella composizione dei monoliti.

4.3.5 Char e coke

In Tabella 4.19 è presentata la composizione elementare del char. Il carbonio risulta essere il composto principale, circa 49%, seguito dall'azoto e dall'ossigeno. La composizione è simile a quella presentata nelle precedenti pirolisi di *A. platensis* in quando le condizioni operative (temperatura e tempo di residenza) sono le stesse.

Una frazione consistente è però rappresentata dalle ceneri che costituiscono circa il 37% del totale in peso del char.

Tabella 4.19 Composizione elementare percentuale del char prodotto con pirolisi catalitica con monoliti.

	N %	C %	H %	O %	CENERI %
1-A. platensis	7.88	49.3	2.28	3.36	37.1
2-A. platensis	8.02	49.8	2.54	3.11	36.5
3-A. platensis	8.33	48.0	1.76	3.99	37.9

Il Tabella 4.20 sono riportati i risultati relativi all'analisi elementare del residuo carbonioso (coke) presente sui monoliti in seguito alla pirolisi.

I dati mostrano come il carbonio, anche se in quantità ridotta, è il principale elemento analizzato presente. Le ceneri costituiscono una frazione abbondante (ca. 37%).

Tabella 4.20 Composizione percentuale dei residui di coke presenti sui monoliti dopo la pirolisi.

	N %	C %	H %
1- A. platensis	0.448	1.90	0.156
2- A. platensis.	0.346	1.37	0.126
3- A. platensis.	0.29	1.70	0.123

4.4 DISCUSSIONE

4.4.1 *Rese delle frazioni pirolitiche*

Le prove di pirolisi catalitica producono, per le varie biomasse analizzate, frazioni con rese e composizioni diverse tra loro.

In letteratura non sono presenti molti studi completi sull'analisi delle frazioni prodotte dalla pirolisi, e sono di difficile confronto per la varietà di tecniche usate, e l'interesse specifico su determinate frazione ad esempio, l'analisi del coke non viene considerata (Murata et al. 2015, Campanella, 2012).

In questo lavoro tutte le fasi sono state quantificate singolarmente a differenza di altri studi in cui almeno una fase era calcolata per differenza. Questo metodo permette di quantificare e caratterizzare ogni singola fase, per questo la somma delle rese finale non è esattamente il 100%.

In Tabella 4.21 si possono osservare i dati di letteratura relativi alle rese percentuali delle varie frazioni prodotte da pirolisi catalitiche di microalghe con HZSM-5 a confronto con i risultati ottenuti da questo studio.

Negli studi di Jena (2011) e Campanella (2012) alcune delle rese sono state calcolate per differenza dal totale. Inoltre alcuni autori riportano la resa della fase organica calcolata sul totale della fase organica e della fase acquosa (Campanella, 2012, Thangalazhy-Gopakumar et al., 2012).

Per le rese di questo studio i valori di fase organica si riferiscono alla somma delle rese del bio-olio presente nella trappola fredda e delle rese della cartuccia XAD. L'utilizzo di una resina XAD per l'adsorbimento delle frazioni leggere non è riportato in letteratura.

Dal confronto si può vedere come le rese percentuali di fase organica prodotti in questa tesi (8.5-19%) risultano decisamente inferiori rispetto a quelle della letteratura (28-51%). La resa di fase acquosa prodotta risulta essere superiore rispetto ad altri studi. Questo aspetto, se pur negativo in termini di rese, può rivelarsi interessante in quanto una maggior produzione di acqua, in pirolisi catalitica, è legata ad una maggior presenza di idrocarburi aromatici nel bio-olio prodotto, in quanto l'ossigeno viene eliminato in un composto che non contiene carbonio.

L'eliminazione dell'idrogeno può comportare, però, una maggior aromatizzazione e carbonizzazione.



Per il biochar le differenze risultano minime e sono da attribuire alla diversa composizione della biomassa di partenza.

Tabella 4.21 Rese percentuali (w/w) delle frazioni delle pirolisi catalitiche con HZSM5. ^a rapporto biomassa/catalizzatore; ^b resa calcolata per differenza dal totale; ^c somma resa fase organica+fase acquosa; ^d resa bio-olio+cartuccia XAD ^erapporto biomassa/ peso iniziale H-ZSM5

Rese %	°C	ZSM5 SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ratio	Fase organica	Fase acquo sa	Biochar	coke	gas	totale
<i>B.braunii</i> (Murata et al. 2015)	550	80 1:6 ^a	27.8	17	28		6	78.8
<i>Chlorella</i> (Campanella, MHarold, 2012)	500	13	35.5±1.3	23.8 ±1.1	29.0 ± 1.3		11.7± 2.9 ^b	100
<i>Chlorella</i> (Campanella, Harold, 2012)	500	13 monoli te	30.2 ±0.2	16.5 ±3	29.9 ± 2.7		23.3 ±3.3 ^b	100
<i>Chlorella</i> (Campanella, Harold, 2012)	500	25	51 ^c		27.5	1.3	22.5	102
<i>A.platensis</i> (Lorenzetti,2015)	460	45 1:10 ^a	13.6	23.1	26.4	13.8	22.9 ^b	100
<i>A.platensis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	10.4 ±2.4 ^d	24.7± 2.6	28.3± 0.72	15.1± 0.55	17.5± 1.5	96.0
<i>B. braunii</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	10.5 ± 0.54 ^d	21.3± 1.8	32.8± 1.0	15.1± 0.98	16.6 ±1.5	95.5
<i>D. communis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	8.86 ^d	17.7	38.0	15.0	17.4	97.0
<i>A. platensis</i> (questo studio) monoliti	500 °C	80 monoli ti ^e	19.1± 3.7 ^d	22.1± 1.8	28.6± 0.72	4.3± 2.9	16.8 ±1.4	90.9

Confrontando i risultati della tesi per le diverse microlghe, si nota che si ottengono rese molto simili per *A. platensis*, *B. braunii* e *D. communis*. Per quest'ultima si osserva un quantitativo di fase organica inferiore a discapito della maggior produzione di char, probabilmente causato dalla minor percentuale di carbonio e una maggiore percentuale di ceneri (Tabella 4.2).

In generale, la massa iniziale dell'alga si distribuisce nelle varie frazioni in questo ordine per *A. platensis* e *B. braunii*:

- Biochar (~30%);
- Liquido acquoso (~23%);
- Gas (~17%);
- Coke (~15%);
- Liquido organico (~10%).

Le rese più interessanti si ottengono con il monolite, infatti questo catalizzatore aumenta la produzione di fase organica (19.1%) a discapito del coke (4.3%), a confronto con l'H-ZSM5 in pellet.

4.4.2 *Fase organica*

Le prove di pirolisi catalitica producono frazioni organiche con rese e composizione diverse.

L'attenzione è posta alle caratteristiche chimiche del bio-olio, infatti, è la frazione di maggior interesse per un eventuale uso come combustibile.

Dall'analisi dei singoli bio-oli è possibile quantificare il contenuto elementare e i composti presenti.

In letteratura sono presenti lavori sullo studio del bio-olio, da pirolisi termica e catalitica, sia per quanto riguarda l'analisi elementare sia per quanto riguarda i composti presenti, anche se non viene specificata la quantità non identificata (Thangalazhy-Gopakumar et al., 2012, Pan et al., 2010, Murata et al., 2015).

Per la produzione di biocombustibili è fondamentale l'utilizzo di un catalizzatore in quanto l'upgrading catalitico dei vapori comporta un aumento nella presenza di idrocarburi, a discapito di ossigenati e azotati che subiscono una netta diminuzione (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012).

In Tabella 4.22 possiamo osservare la composizione percentuale dei bio-oli prodotto a confronto con dati di letteratura.

La tecnica più nota per l'analisi molecolare è la GC-MS. Essa permette un'identificazione affidabile e dettagliata, ma è possibile determinare solo i composti volatilizzabili.

I composti principali sono gli idrocarburi monoaromatici e poliaromatici. I valori percentuali sono più bassi di quelli di quelli presenti in letteratura, che però si riferiscono spesso a studi in pirolisi analitica.

Inoltre, molti composti organici non sono stati identificati, se pur rilevati dal GC-MS, e non possono essere riconducibili a nessuna delle classi citate e quindi non permettono una suddivisione accurata.

Per le prove di questo studio i composti non identificati dall'analisi CG-MS risultano consistenti e superano il 20% dell'area totale percentuale.

Dallo studio emerge che l'utilizzo di catalizzatore H-ZSM5 su biomassa algale provoca un aumento di idrocarburi policiclici aromatici (>15%) che invece risultano più contenuti nelle pirolisi catalitiche con monoliti (8.5%).

In contrasto con la riduzione degli IPA c'è l'aumento dei composti ossigenati che passano da valori $\leq 1\%$, per le pirolisi con ZSM5, a valori $>4\%$ per le pirolisi con monolite.

I composti azotati risultano elevati in entrambe le prove, H-ZSM5 e monolite, con *A. platensis*. L'azione catalitica della zeolite dovrebbe ridurre la presenza di questi composti all'interno della fase organica, ma l'*A. platensis* è un'alga proteica che presenta una percentuale di azoto iniziale pari a circa il 10% del peso totale. Questa caratteristica determina una produzione consistente di composti azotati aromatici come carbazoli, benzonitrili e indolo.

In conclusione si osserva che entrambi i catalizzatori (H-ZSM5 e monolite) agiscono migliorando la qualità dell'olio prodotto, grazie anche all'elevato rapporto biomassa catalizzatore che fornisce una sufficiente superficie di contatto per i vapori pirolitici massimizzandone l'azione di cracking.

Tabella 4.22 Principali gruppi di composti identificati nell'analisi della frazione organica delle pirolisi espressa come area%. ^a rapporto biomassa/catalizzatore.

Composizione bio-olio Area %	°C	ZSM5 SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ratio	monoaromatici	poliaromatici	Comp. azotati	ossigenati	Non ident
<i>C. vulgaris</i> (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012)	500	50 1:9 ^a	60	-	3.1	5.3	-
<i>B. braunii</i> (Murata et al. 2015)	500	80 1:6 ^a	67.5	15.5	1.19	15.9	-
<i>Nannochloropsis sp</i> (Pan et al. 2010)	400	25 1:1 ^a	57.51	-	-	-	-
<i>A. platensis</i> (Lorenzetti, 2015)	460	45 1:10 ^a	71.3	24.6	4.00	0.10	-
<i>A. platensis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	44.8 ± 6.4	15.6 ± 1.2	19.1 ± 3.9	0.347 ± 0.27	19.4 ± 3.7
<i>B. braunii</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	29.3 ± 9.7	20.5 ± 6.9	6.60 ± 2.9	0.562 ± 0.39	42.8 ± 19
<i>D. communis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	40.1	29.8	3.73	1.00	25
<i>A. platensis</i> (questo studio) <i>monoliti</i>	500	80 monoliti	32.9 ± 13	8.50 ± 3.5	21.5 ± 10.2	4.64 ± 0.97	32.1 ± 6.9

In questo lavoro, a differenza di quelli presenti in letteratura, si è utilizzata una sola trappola in ghiaccio per la raccolta del bio-olio, mentre i composti non condensati sono

stati raccolti tramite adsorbimento su una resina XAD posta in uscita del condensatore. In Tabella 4.23 possiamo osservare la composizione percentuale di questa fase.

In questa fase la composizione di idrocarburi monoaromatici, rispetto agli IPA, dovrebbe risultare maggior a differenza della composizione del bio-olio.

Gli IPA e composti ad alto peso molecolare dovrebbero condensare nella trappola a causa della minore volatilità, riducendo così la loro presenza nella resina che raccoglie principalmente i composti leggeri.

Questo si verifica per le prove con *A. platensis* e *B. braunii*, con zeolite in pellet, dove la composizione di idrocarburi monoaromatici raggiunge il 62% e il 48%, rispettivamente. Per quanto riguarda la *D. communis* e la prova con il monolite, appare chiaro che questo meccanismo non si verifica. La spiegazione è da ricercare nella quantità di composti non identificati e soprattutto nella frazione di composti identificati rispetto al totale presenti. Infatti la resa di bio-olio calcolata sui composti identificati dall'analisi GC-MS corrisponde solo al 15% e al 5% per *D. communis* e *A. platensis* con monolite, mentre la resa calcolata sulla XAD corrisponde al 40% e al 16%.

I composti ossigenati appaiono invece ridotti, indicando una maggior defunzionalizzazione termica.

La composizione dei monoliti presenta una differenza interessante, qui la presenza di idrocarburi è ridotta, rispetto al bio-olio, e aumenta invece la percentuale di composti azotati.

Tabella 4.23 Area percentuale dei principali gruppi di composti presenti nella soluzione derivante la lavaggio della trappola XAD, individuati in GC-MS. ^arapporto biomassa/catalizzatore.

Composizione residui XAD area %	°C	ZSM 5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	monoaromatici	poliaromatici	Comp. azotati	Ossigenati	ALTRO	non identif
<i>A. platensis</i>	500	38 1:10 ^a	62.3±25	12.4±8.6	15.4±12	0.54±0.73	1.26±1.5	30.3±45
<i>B. braunii</i>	500	38 1:10 ^a	48.3±4.6	32.3±4.8	10.0±1.7	1.09±0.54	0.45±0.37	7.82±7.0
<i>D. communis</i>	500	38 1:10 ^a	37.3	31.9	6.23	1.22	-	23.4
<i>A. platensis monolite</i>	500	80 mono liti	22.6±5.2	10.1±6.0	30.8±2.7	4.98±0.87	1.02±0.55	30.5±11

Nonostante le basse rese di idrocarburi rispetto alla letteratura (Tabella 4.22), il bio-olio prodotto è costituito da carbonio per oltre 80% del peso totale (Tabella 4.24). L'elevata

percentuale è interessante dal punto di vista dell'utilizzo come carburante, inoltre, da questi dati si può concludere che i composti azotati e ossigenati presenti nel bio-olio sono comunque costituiti prevalentemente da carbonio, così come è da presumere per la grande percentuale di composti non identificabili dall'analisi GC-MS.

La presenza di azoto in bio-olio è derivato principalmente da proteine, che sono il costituente chimico prominente del *B. braunii* (45%) e soprattutto dell'*A. platensis* (61%).

Vista la composizione, i principali composti del bio-olio sono stati formati da cracking termico di proteine, che potrebbe essere la ragione per una maggiore percentuale di azoto nel bio-olio dell'*A. platensis*.

Tabella 4.24 Composizione elementare, rapporto molare H/C, O/C e valore HHV calcolato di oli di pirolisi da microalghe ^arapporto biomassa/catalizzatore ^b calcolato per differenza

CHNS bio-olio (w/w%)	°C	ZSM5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	HH V MJ/kg	%C	%H	%N	%O ^b	H/C	O/C
<i>B. braunii</i> (Murata et al. 2015)	550 °C	80 1:6 ^a	35.6	74.69	9.14	1.33	14.84		
<i>Nannochloropsis</i> sp (Pan et al. 2010)	400 °C	25 1:1 ^a	32.2	65.21	9.83	5.43	19.53	1.89	0.22
<i>Chlorella</i> (Campanella, Mi. P. Harold, 2012)	500 °C	25	29.1	63.64	8.49	9.18	19.41		
<i>A. platensis</i> (Lorenzetti, 2015)	460	45 1:10 ^a	32.4	71.4	8.00	2.90	17.7	1.34	
<i>A. platensis</i> (questo studio)	500 °C	38 1:10 ^a	40.3	82.8 ±5.6	9.88 ±1.2	5.91 ± 1.7	1.42	1.43	0.0128
<i>B. braunii</i> (questo studio)	500 °C	38 1:10 ^a	41.3	86.4 ±3.6	9.66 ±0.3	2.38 ± 1.1	1.56	1.34	0.0136
<i>A. platensis</i> (questo studio) monoliti	500 °C	80 monoliti	37.9	80.9± 1.0	8.30± 0.23	10.0±0 .33	0.777 ±0.94	1.24	0.00728

Alte concentrazioni di azoto e ossigeno sono per lo più legate a pirolisi termiche, quindi l'alto tasso di azoto nel bio-olio prodotto con il monolite suggerisce un'azione catalitica incompleta a carico dell'azoto, con una maggiore efficienza per quanto riguarda l'eliminazione dell'ossigeno.

Il pellet H-ZSM5 soddisfa i requisiti richiesti abbassando la percentuale di questi elementi a favore di carbonio e ossigeno.

Il potere calorifico calcolato dall'analisi elementare sono riportati in tabella 5.4. L'HHV calcolato dalla formula di Chinniwala & Parik (2002), che rappresenta la quantità di calore generato dalla completa combustione di un unità di combustibile, si può vedere (Figura 4.11) come aumenti al passaggio da biomassa a bio-olio. I valori di HHV tendono a raddoppiare a confronto con quelli della materia prima, questo perché la tecnica della pirolisi catalitica aumenta il potere calorifico della biomassa iniziale. Anche per il potere calorifico superiore, i dati di questo studio, mostrano valori più elevati in particolare per il *Botryococcus braunii* che presenta una composizione elementare di partenza leggermente diversa, che favorisce la produzione di bio-olio di buona qualità.

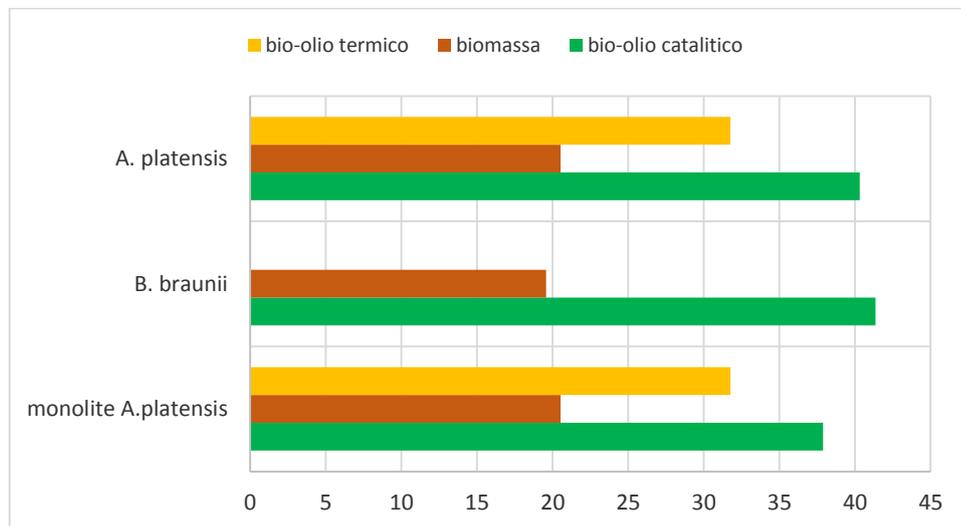


Figura 4.11 Confronto di HHV di biomasse, bio-oli catalitici e termici

In Figura 4.12 è mostrato un diagramma di Van Kreveler dei valori ottenuti dal bio-olio termico e catalitico prodotto a confronto con una benzina.

Oltre ad evidenziare il minor tenore di ossigeno nel bio-olio catalitico, il grafico mostra in che misura gli oli si avvicinano alle caratteristiche elementari delle benzine navali (Tan et al 2013).

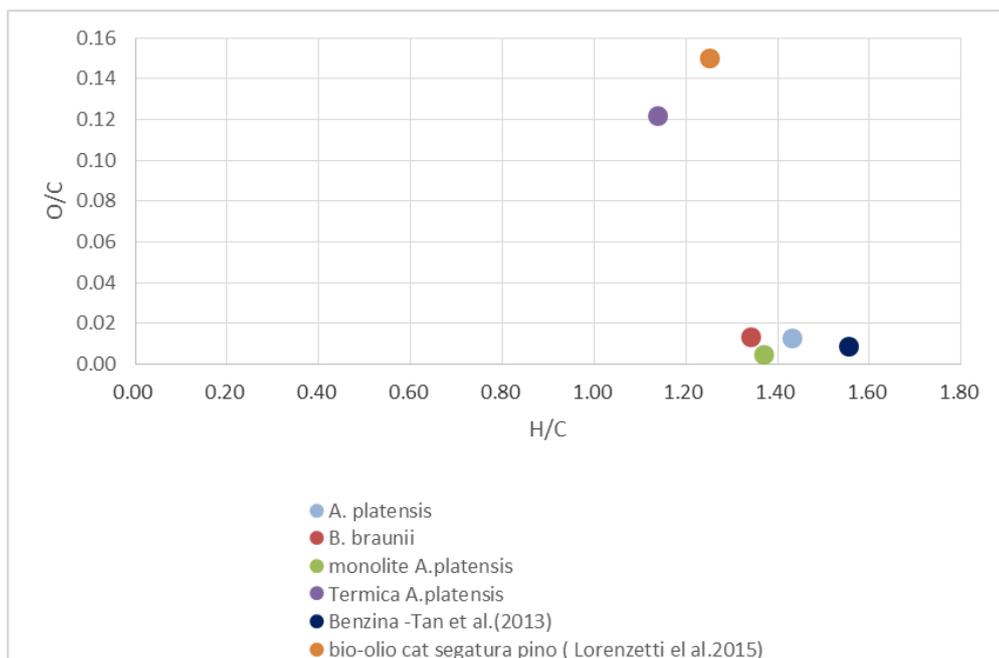


Figura 4.12 Diagramma di Van Krevelen per il confronto tra i bio-oli prodotti dalle pirolisi catalitiche di microalghe e una benzina navale (Tan et al 2013).

In confronto con i dati di letteratura, le rese di bio-olio sono minori, ma il bio-olio ottenuto ha caratteristiche più simili a quelle delle benzine.

4.4.3 *Fase gassosa*

In letteratura non sono presenti studi sulla composizione e l'analisi della fase gassosa di pirolisi catalitiche di microalghe.

Per quanto riguarda le fasi gassose di pirolisi termiche invece sono presenti alcuni studi come Jena (2011), Pan et al. (2010), Campanella (2012) che analizzano la componente gassosa residua dopo la pirolisi tramite GC-TCD.

Oltre ai componenti principali (N_2 , CO_2 , CO , H_2 , CH_4) individuano anche idrocarburi alifatici.

Nel presente studio la frazione gassosa (Tabella 4.25) è composta esclusivamente da diossido di carbonio, metano, monossido di carbonio e idrogeno.

L'azoto è il gas inerte usato nelle pirolisi per cui non può essere quantificato come prodotto di pirolisi.

Come standard interno è stato utilizzato l'azoto e quindi la quantità dei composti è espressa come percentuale sul totale senza azoto.

Le pirolisi catalitiche comportano un'abbondante produzione di diossido di carbonio e monossido di carbonio, mentre metano e idrogeno, risultano gas minori.

Lo studio di questa fase permette di studiare l'andamento delle reazioni durante la pirolisi, infatti la maggior presenza di CO_2 , rispetto alle pirolisi termiche, sottolinea il fenomeno di deossigenazione operato dal catalizzatore.

La composizione dei gas, più che dalla biomassa, appare influenzata dal tipo di catalizzatore. Il monolite produce un maggior quantitativo di diossido di carbonio a discapito del monossido di carbonio, favorendo quindi la liberazione dell'ossigeno della biomassa con un minor consumo di carbonio.

La produzione di CO_2 e CO è dovuta a processi catalitici delle zeoliti, infatti, i vapori di pirolisi, a contatto con il catalizzatore subiscono una serie di reazioni (Figura 4.13) che favoriscono la produzione di idrocarburi. L'ossigeno presente nelle molecole viene liberato sottoforma di CO_2 , CO e H_2O attraverso reazioni di deossigenazione, decarbossilazione e disidratazione.

Tabella 4.25 Rese percentuali (w/w) delle frazioni delle pirolisi. ^a rapporto biomassa/zeolite.

GAS%	°C	ZSM5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	%N	%CO ₂	%H ₂	%CO	%CH ₄
<i>Nannochloropsis</i> sp (P. Pan et al.2010)	400	25 1:1 ^a	-	20.40	0.14	0.72	2.38
<i>Chlorella</i> (A. Campanella, Mi. P. Harold, 2012)	500	25	-	19.9 ±0.35		11.7 ± 1.6	
<i>A. platensis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	-	70.5±0.5 9	0.151± 0.0016	26.2±0.4 2	3.23±0. 16
<i>B. braunii</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	-	67.1±2.5	0.158±0. 02	28.8±1.8	3.89±0. 76
<i>D. communis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	-	70.2	0.0798	24.8	4.97
<i>A. platensis</i> (questo studio) monoliti	500	80 monoliti	-	77.4±5.0	0.20±0.0 8	17.6±3.6	4.89±13

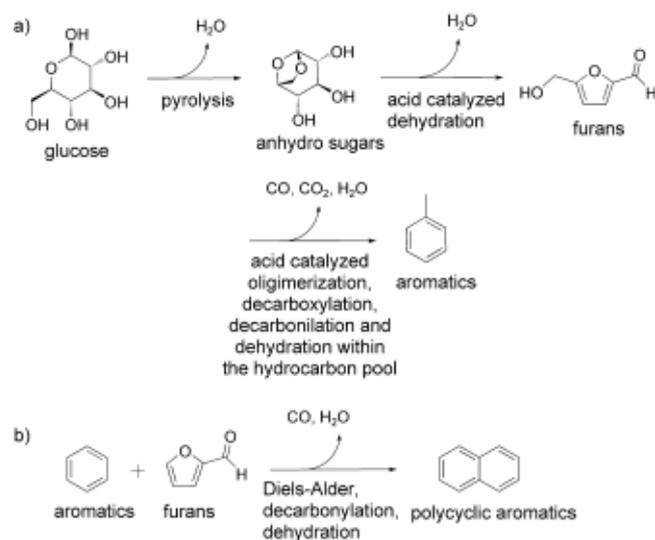


Figura 4.13 Esempi di reazioni catalitiche che portano alla formazione di CO, CO₂ e H₂O (Carlson et al, 2009)

4.4.4 Fase acquosa

Nei vari studi di pirolisi da microalghe, in letteratura, solo pochi si interessano alla composizione elementare e all'analisi dei composti presenti nella fase acquosa prodotta dalla pirolisi.

Uno di questi è lo studio di Wang e Brown (2013) nel quale si sono occupati di studiare la pirolisi catalitica come mezzo per convertire microalghe in biocombustibili e sostanze chimiche. Le prove sono state effettuate su *Chlorella vulgaris* con un micro-pirolizzatore contenente un quarzo tubo termoregolabile nell'intervallo di 40-800 °C. I vapori di pirolisi sono stati analizzati mediante rivelatori a spettrometro di massa (MS) e ionizzazione di fiamma (FID).

Per separare l'ammoniaca (NH_3) il pirolizzatore è stato separato dal GC e l'uscita del pirolizzatore è stata inserita in una bottiglia di plastica contenente 100 mmol L^{-1} di acido cloridrico (HCl) per assorbire NH_3 . Ione ammonio (NH_4^+) nella soluzione è stato analizzato alla fine del test utilizzando un elettrodo ammoniaca-selettivi (Fisher Scientific, USA).

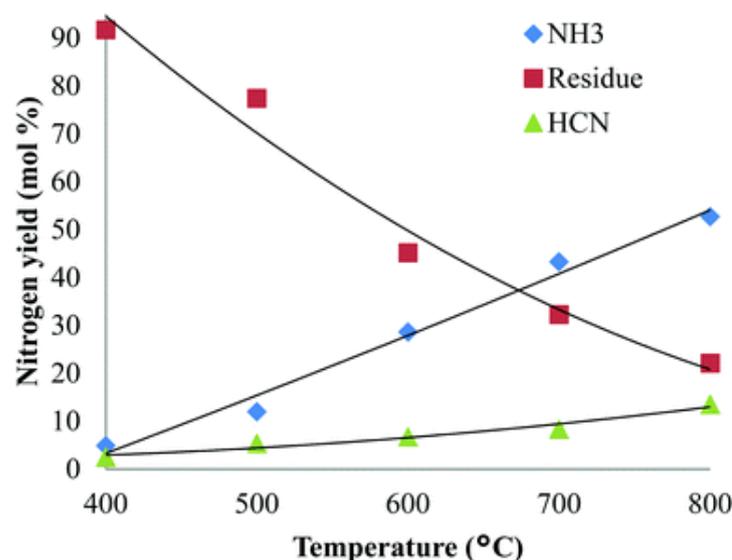


Figura 4.14 Effetto della temperatura di reazione sulla distribuzione dell'azoto nei prodotti della pirolisi catalitico veloce di *C.vulgaris* utilizzando HZSM-5 (catalizzatore rapporto -per-biomassa di 20). (Wang e Brown (2013)).

La Figura 4.14 mostra la distribuzione dell'azoto nei prodotti di pirolisi catalitica con H-ZSM5 di *C. vulgaris* in funzione della temperatura di pirolisi. A 400 °C, solo il 5%

dell'azoto è stato rilasciato come ammoniaca, mentre il 92% è stato trovato nel residuo carbonioso di pirolisi catalitica (char o coke). Quando la temperatura è aumentata, tuttavia, la quantità di azoto trovato nel residuo scende drammaticamente, con una riduzione del 50% a 500 °C e ad appena il 13% a 800 °C. Corrispondentemente, la quantità di azoto che appare come ammoniaca aumenta con la temperatura. A 800 °C, l'ammoniaca rappresentava il 53% dell'azoto nei prodotti.

L'ammoniaca potrebbe reagire con la CO₂ in presenza di acqua e finire nella fase acquosa come NH₄⁺HCO₃⁻.

Quindi la frazione acquosa potrebbe essere riciclata come fertilizzante per la coltivazione di microalghe, riducendo in tal modo la spesa in fertilizzanti.

Dalla pirolisi catalitica si forma anche HCN come dimostrato dallo studio di Wang e Brown (2013) che definisce la quantità di cianuro di idrogeno (HCN) pari al 3% del dell'azoto totale a 400 °C e aumenta al 13% a 800 °C.

A 500 °C, però, l'HCN rappresenta una frazione ridotta.

Nel presente studio non è stato possibile effettuare uno studio sulla quantità di ammoniaca presente nella fase acquosa a causa delle ridotte quantità disponibili.

Risultati preliminari su prove in batch mostrano che la fase acquosa contiene NH₄⁺.

È stato possibile determinare l'azoto totale dall'analisi elementare, insieme al carbonio.

I risultati sono mostrati in Tabella 4.8 e Tabella 4.18 evidenziano un'alta percentuale di azoto presente nella fase acquosa che supera, per tutti i campioni analizzati, la quantità di carbonio inorganico presente.

Nel confronto tra monolite e HZSM5 emerge una profonda differenza per quanto riguarda l'azoto. Il monolite, infatti, presenta una minor percentuale di azoto in questa fase (8.4%) rispetto a quella prodotta dalla stessa biomassa con il catalizzatore in pellet (16%).

La spiegazione è da ricercare nella diversa distribuzione dell'azoto nelle varie fasi della pirolisi e quindi nella diversa azione catalitica dei due catalizzatori.

Il monolite infatti presenta nel bio-olio (tabella 5.4) una percentuale in peso di azoto maggiore rispetto alla pirolisi con HZSM-5, dimostrando una minor efficienza nella rimozione dell'azoto dalla fase organica. Questo può essere dovuto alla minor acidità della ZSM5 utilizzata per la produzione del monolite, e dall'aggiunta di sepiolite che aggiunge un carattere basico al catalizzatore.

Dai risultati ottenuti da Wang e Brown (2013) e dal pH mediamente basico (8-9) delle soluzioni acquose, si presume che la maggior parte dell'azoto presente sia in forma di ammoniaca.

Il carbonio è presente a concentrazioni moderate (4-6%), esso è presente essenzialmente come carbonio inorganico.

Le analisi della frazione organica, presente nella fase acquosa, effettuata tramite SPME mostra una composizione simile a quella del bio-olio, caratterizzata da idrocarburi monocromatici, policromatici e composti azotati.

4.4.5 Biochar e coke

Le proprietà del biochar non sono influenzate dalla presenza del catalizzatore in quanto esso non è posto a contatto con la biomassa. Un aspetto di interesse della configurazione di pirolisi catalitica adottata in questo studio, ovvero la separazione della pirolisi dal cracking catalitico, è quella di ottenere il char tipicamente ottenuto dalla pirolisi (biochar).

Perciò i biochar ottenuti da pirolisi catalitiche e termiche presentano proprietà simili con il sistema usato e le differenze nelle proprietà sono dovute alla differenze della natura e struttura delle biomasse (Lorenzetti et al 2015).

I biochar prodotti da *Spirulina* e *Botryococcus* presentano un elevato contenuto di azoto (>7) dovuto all'alta percentuale di azoto nella biomassa di partenza (Tabella 4.26). A conferma della relazione, tra composizione nel biochar e nella biomassa, è la *D. communis* che presente percentuali minori di azoto e carbonio sia nella biomassa iniziale, sia nel biochar.

Tabella 4.26 Composizione elementare, ceneri e HHV calcolati del biochar.

CHNS biochar	°C	%C	% H	%N	%O	S %	%CENERI	HH V, MJ / kg
<i>C. vulgaris</i> (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012)	500	47,8 ± 1,6	2,9 ± 0,2	7,6 ± 0,3	10,5 ± 3,2	-	31,2 ± 1,1	
<i>A. platensis</i> (Jena, Das. 2011)	500	47.80	2.78	9.51		-	25.9	23.7
<i>A. platensis</i> (questo studio)	500	48.2±4.6	2.77±0.24	7.67±0.83	4.18±1.5	-	37.1±3.3	18.7
<i>B. braunii</i> (questo studio)	500	50.5±1.5	2.28±0.047	7.21±0.18	5.16±1.4	0.38±0.068	34.5±0.34	18.9
<i>D. communis</i> (questo studio)	500	38.2	1.05	4.84	5.87	-	50.03	12.7
<i>A. platensis monolite</i> (questo studio)	500	49.0±0.93	2.19±0.40	8.07±0.23	3.48±0.45	-	37.2±0.69	18.4

In questo studio è stata effettuata anche l'analisi del residuo presente sul catalizzatore dopo la pirolisi (coke).

La composizione del residuo prodotto da *A. platensis* e *B. braunii* non mostra evidenti differenze (Tabella 4.27), probabilmente dovuto alla simile composizione elementare delle biomasse di partenza e all'azione del catalizzatore.

L'ossigeno si assume essere pari a zero.

Il potere calorifico superiore è calcolato sulla base delle percentuali di carbonio, idrogeno e azoto considerando nulle per percentuali di ossigeno e di ceneri.

Tabella 4.27 Percentuale in peso di azoto, carbonio e idrogeno nel coke prodotto a 500 °C per 15 minuti.

	N	C	H	HHV, MJ kg ⁻¹
<i>A. platensis</i>	9.94± 0.015	88.7± 0.013	1.91± 0.016	34.5
<i>B. braunii</i>	11.0± 0.010	88.6± 0.013	0.887± 0.0024	33.8
<i>D. communis</i>	53.3	46.7	-	15.5
<i>A. platensis.</i> <i>monolite</i>	7.12± 0.035	90.3± 0.038	2.60± 0.0037	34.5

4.4.6 Bilanci

L'analisi delle singole frazioni risulta utile per la comprensione delle caratteristiche e della composizione ma non permette di fare una valutazione complessiva del processo.

Il bilancio di massa è stato discusso nel paragrafo 1.1.1.

In questo lavoro si è posta particolare attenzione al bilancio finale di carbonio e azoto e del potere calorifico superiore per analizzarne con precisione la ripartizione all'interno delle varie frazioni.

La biomassa sottoposta al processo di cracking catalitico subisce una trasformazione termochimica che ripartisce, tra le frazioni prodotte, gli elementi che la compongono. Al fine di calcolare i bilanci, i calcoli sono stati effettuati secondo l'equazione 5.1 (Torri et al., 2013) esemplificata per il carbonio. Un'equazione simile è stata usata per l'azoto.

$$\%C_x = \frac{\%C_f * Y_f}{\%C_b} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Dove:

- $\%C_x$ rappresenta la percentuale di carbonio della biomassa iniziale che si distribuisce in una certa frazione;
- $\%C_f$ rappresenta la percentuale di carbonio contenuta nella frazione;
- Y_f rappresenta la resa percentuale della frazione;
- $\%C_b$ rappresenta la percentuale di carbonio nella biomassa iniziale.

Le frazioni sono tutte quelle considerate in questo studio: liquido (bio-olio e acqua), biochar, coke e gas.

Per il coke il calcolo è basato sull'assunzione che sia composto esclusivamente da azoto e carbonio. Quest'assunzione provoca, probabilmente, e una leggera sovrastima del carbonio.

I risultati in Tabella 4.28 sono confrontati con i dati di letteratura.

La maggior parte del carbonio si distribuisce nel char (30-40%) e nel coke. Il carbonio depositato come coke arriva a quasi il 30% per la zeolite in pellet, ma è minore per il monolite. Come già discusso nei precedenti paragrafi la minore acidità della HZSM-5

del monolite (SiO₂/Al₂O₃ 80) e la sua maggiore dispersione nella matrice di sepiolite determina un grado minore di cracking e di cokefazione.

Il carbonio originale che dall'alga confluisce nella frazione organica (bio-olio + frazione volatile intrappolata dalla XAD) rappresenta il 20 % per la ZSM-5 in pellet e circa il 35% per il monolite. Questi valori rappresentano stime a causa dell'impossibilità di ottenere dati sulla composizione elementare della frazione XAD.

Tabella 4.28 Ripartizione del carbonio iniziale nelle diverse frazioni derivanti dalla pirolisi. ^arapporto biomassa/catalizzatore.

Bilancio C	°C	ZSM 5 SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ratio	% C char	% C coke	% C F.acq	% C bio-olio	% C XAD	% C gas	totale
<i>C.vulgaris</i> (Thangalazhy-Gopakumar et al. 2012)	500	-	27,5	-		60,7			88.2
<i>A.platensis</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	30.5±3.9	29.8 ±1.6	2.75± 0.067	9.67± 3.7	9.50±0.96	17.6±1.6	99.8± 5.4
<i>B.braunii</i> (questo studio)	500	38 1:10 ^a	43.5±9.2	28.9 ±1.9	0.24± 0.036	11.1± 1.3	9.72±0.52	16.7±0.68	110± 12
<i>A.platensis</i> (questo studio) <i>monolite</i>	500	80 monolite	30.8±0.78	5.21 ±1.8	2.91± 0.12	20.6± 2.5	14.9±4.1	16.9±1.5	94.8± 6.2

La zeolite riduce la quantità di azoto presente nelle fasi organiche favorendone l'eliminazione nella fase acquosa. Il monolite agisce su questo elemento ma non completamente, infatti, le percentuali di azoto nelle fasi organiche risultano più elevate (Tabella 4.29).

L'ammoniaca presente nella fase acquosa, a causa del pH leggermente basico (pH 8-9), tende ad evaporare provocando una perdita di azoto che influisce sul calcolo finale dell'azoto.

Inoltre nella fase gassosa l'azoto non è stato quantificato in quanto utilizzato come standard interno per la quantificazione dei gas mediante analisi GC-MS, quindi l'eventuale azoto liberato in forma molecolare non viene considerato.

A causa di questi fattori il bilancio di azoto non viene mai chiuso oltre l'82%.

Tabella 4.29 Ripartizione dell'azoto iniziale nelle diverse frazioni derivanti dalla pirolisi. ^a rapporto biomassa/catalizzatore.

Bilancio N	°C	ZSM5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	%N char	%N coke	%N acqua	%N bio-olio	% N XAD	%N gas	Total e %
<i>A.platensis</i> (Jena, Das. 2011)	500	-	51.8	-	6.9	18.6		22.7	100
A. platensis (questo studio)	500	38 1:10 ^a	22.0 ±3.2	14.7±2.2	38.5±0.82	3.34±2.1	3.12±1.1	-	81.7±3.8
B.braunii (questo studio)	500	38 1:10 ^a	32.3 ±1.3	21.6±2.3	19.0±0.84	1.85±0.22	1.62±0.088	-	74.4±3.8
A. platensis (questo studio) monolite	500	80 monolite	22.7 ±0.15	2.33±0.34	16.7±0.057	12.2±2.1	9.49±2.5	-	63.4±4.4

Per il calcolo del potere calorifico superiore sono state fatte alcune supposizioni:

- Il bio-olio non contiene ceneri;
- Nel coke le ceneri e l'ossigeno sono considerate assenti;
- La composizione della XAD è stata considerata uguale a quella del bio-olio e priva di ceneri;
- Il potere calorifico della fase acquosa è stato attribuito solo all'ammoniaca calcolata a partire dal totale di azoto presente;
- La composizione della fase gassosa è stata calcolata a partire dall'analisi dei gas (H₂, CO₂, CO, CH₄);
- Le percentuali di ossigeno sono state calcolate tutte per differenza.

I dati sono riportati in Tabella 4.30.

Il char contiene una percentuale importante del potere calorifico totale, questo conferma le attese visto che questa frazione contiene la maggiore percentuale totale di azoto e carbonio.

Il bio-olio derivante da ZSM5 in pellet contiene un minor potere calorifico rispetto alla stessa frazione prodotta tramite monolite. Così come la frazione residua sulla XAD.

Il totale della frazioni organiche comunque raggiunge il 20% dell'energia iniziale per le prove in pellet, e il 35% per il monolite.

La maggior parte del potere calorifico risulta fornito dal residuo presente sul catalizzatore, costituito prevalentemente da carbonio.

La soluzione sarebbe da ricercare in un utilizzo energetico di questa frazione al fine di migliorare il recupero energetico della biomassa pirolizzata.

Per una migliore visualizzazione i dati della tabella sono riportati in Figura 4.15

Tabella 4.30 Ripartizione del potere calorifico della biomassa nelle frazione della pirolisi. ^a rapporto biomassa/catalizzatore

HHV totale	°C	ZSM 5 SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ratio	char	Bio-olio	coke	XAD	acqua	gas	total e
A. platensis	500	38 1:10 ^a	25.8± 4.4	10.1±3.8	33.0±1.8	9.96± 0.8	5.04± 0.12	4.88±0.046	87.0 ±8.1
B. braunii	500	38 1:10 ^a	35.4± 7.6	11.7±1.5	31.4±0.55	10.3± 0.43	1.92± 0.083	5.83±1.3	97.5 ±9.4
A. platensis monolite	500	80 monolite	25.5± 0.64	20.6±2.5 7	34.5±1.1	14.9± 4.1	2.66± 0.67	5.01±1.2	102± 7.4

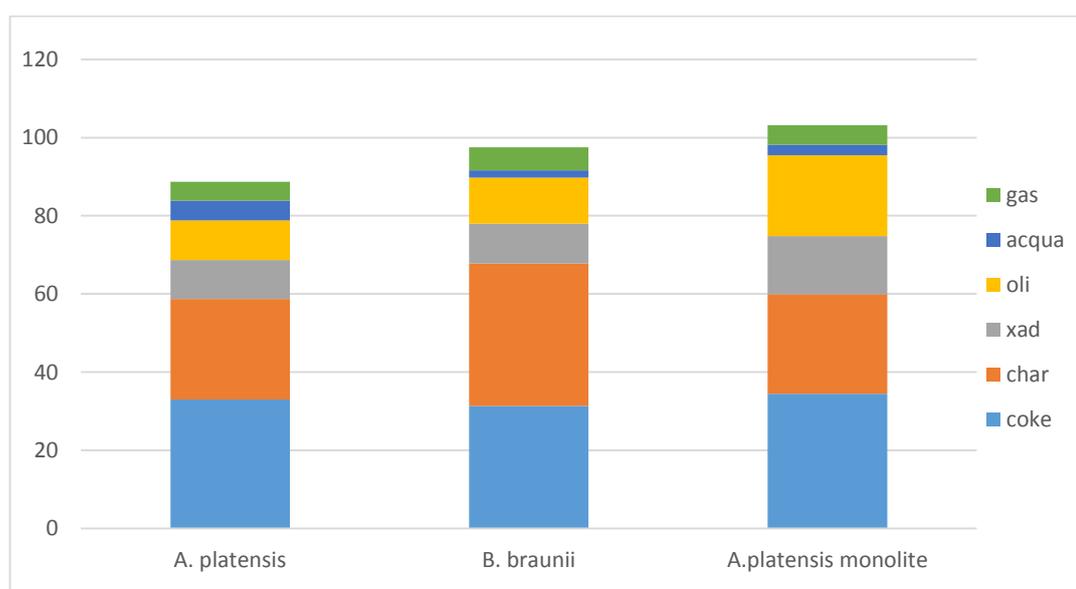


Figura 4.15 Distribuzione del potere calorifico della biomassa nelle frazioni pirolitiche.

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 microalghe.

Per lo studio completo sono state scelte due microalghe: *Arthrospira platensis* e *Botryococcus braunii*, mentre la microalga, *Desmodesmus communis*, è stata utilizzata per un ulteriore confronto.

Le prove di pirolisi catalitica sono state svolte nelle stesse condizioni sperimentali (500 °C, 15 minuti, 100 mL min⁻¹ di flusso di azoto) e i vapori prodotti termicamente sono fatti passare nella zeolite presente in quantità 10 volte superiori a quelle della biomassa algale.

I vapori ottenuti dalla reazione con il catalizzatore venivano condensati in una trappola a freddo (ca. 0 °C) posta in coda alla camera di pirolisi, i composti non condensati venivano intrappolati per adsorbimento su una resina poli(stirene/divinilbenzene) XAD.

Sono stati utilizzati due tipi di catalizzatori: un H-ZSM5 in pellet con rapporto SiO₂/Al₂O₃ pari a 38 e un monolite contenente H-ZSM5 con rapporto SiO₂/Al₂O₃ pari a 80 immerso in una matrice porosa di sepiolite. Le pirolisi catalitiche con monolite sono state condotte solo su *A. platensis*. I dati ottenuti con il monolite mostravano una variabilità maggiore rispetto alle prove effettuate con zeolite in pellet, probabilmente a causa del fatto che il monolite preparato in laboratorio era un materiale eterogeneo.

Per entrambi i catalizzatori, la struttura porosa e l'acidità hanno causato, tramite reazioni di deossigenazione, deidrogenazione e denitrificazione, un cambiamento nella composizione dei vapori pirolitici producendo un bio-olio ricco di idrocarburi ed un elevato contenuto di carbonio. In generale, gli effetti delle reazioni di cracking (formazione di idrocarburi leggeri e gas, deossigenazione) e cokefazione (produzione di coke) erano meno intensi nel caso del monolite rispetto al pellet, probabilmente per la minore acidità e accessibilità della zeolite nel monolite.

In totale, si ottenevano dalle pirolisi catalitiche sei frazioni pirolitiche: char, coke, liquido acquoso, bio-olio, frazione volatile (XAD), e gas non-condensabili. A differenza degli studi già pubblicati, in questa tesi le quantità di tutte le frazioni pirolitiche sono state determinate direttamente e nessuna per differenza dalla somma delle altre.

Ciascuna frazione è stata caratterizzata per ottenere bilanci di massa, di carbonio e d'azoto; per quanto riguarda le frazioni organiche (bio-olio e frazione volatile) e il gas è

stata analizzata la distribuzione molecolare. Poiché la frazione volatile è chimicamente simile al bio-olio, le due frazioni vengono considerate insieme e descritte come frazione organica. Questa frazione è quella di interesse nello sviluppo di biocarburanti liquidi.

La frazione organica è stata ottenuta con rese (10-20%) minori di quelle normalmente riportate in studi precedenti (28-50%) sulla pirolisi di alghe con ZSM-5, ma era più ricca in carbonio (> 80%) e con un contenuto minore di azoto (< 6%) e di ossigeno (< 2%).

Inoltre, la componente semivolatile (analisi GC-MS) della frazione organica era composta principalmente da idrocarburi monoaromatici, tipicamente presenti nelle benzine. I composti aromatici azotati ed ossigenati erano presenti in quantità minori. Infatti, in accordo con le osservazioni presenti in letteratura, oli con maggiore contenuto di idrocarburi si possono ottenere a costo di una diminuzione delle rese.

La composizione dei bio-oli dalle diverse biomasse risulta simile per le pirolisi con pellet mentre si riducono le percentuali di composti azotati nelle pirolisi con monolite. L'analisi quantitativa indica che la quantità dei composti semivolatili rappresenta solo una frazione della massa della frazione organica, suggerendo l'esistenza di composti ad alto peso molecolare. Ulteriori studi saranno necessari per confermare la presenza di una componente altobollente ed identificarne le caratteristiche chimiche, attraverso ulteriori verifiche analitiche (determinazione dei fattori di risposta GC-MS tramite soluzioni di calibrazione; tecniche spettroscopiche "bulk" come la spettroscopia di risonanza magnetica). L'analisi elementare del bio-olio mostra che tale frazione è comunque ricca di idrocarburi, dato l'elevato contenuto di carbonio ed i rapporti molarari H/C, O/C risultano simili a quelli delle benzine o del petrolio. La presenza di IPA è considerata un inconveniente a causa della loro tossicità. Il contenuto di IPA risulta rilevante per le pirolisi con H-ZSM5 in pellet mentre si riduce con l'uso del monolite.

Una soluzione, per la riduzione degli IPA, può essere ricercata nella scelta del catalizzatore adatto che permetta di abbassare l'abbondanza di tali composti migliorando ulteriormente la qualità del bio-olio.

La presenza di azoto nel bio-olio è un altro svantaggio, a causa della produzione di NO_x chimico in combustione o per eventuali processi di trasformazione catalitica in raffineria.

Non sono state evidenziate differenze rilevanti nella composizione molecolare della fase organica tra *A. platensis* e *B. braunii*, in accordo con la composizione chimica

simile. In generale, *A. platensis* mostra contenuti più elevati di azoto nelle frazioni pirolitiche per il maggiore contenuto di proteine di questa alga.

Dai risultati è stato possibile risalire al destino dei principali componenti della biomassa (C, N) (Figura 6.1 e Figura 5.2) e del potere calorifico superiore (Figura 5.3).

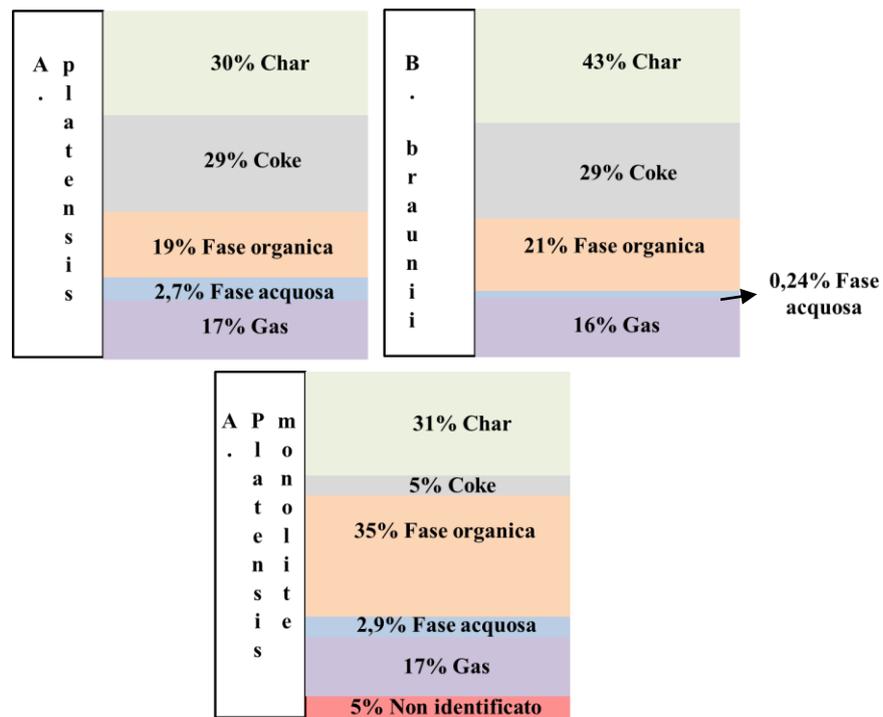


Figura 5.1 Distribuzione del carbonio iniziale della biomassa nei prodotti di pirolisi con HZSM-5 SiO_2/Al_2O_3 38 in pellet e SiO_2/Al_2O_3 80 in monolite.

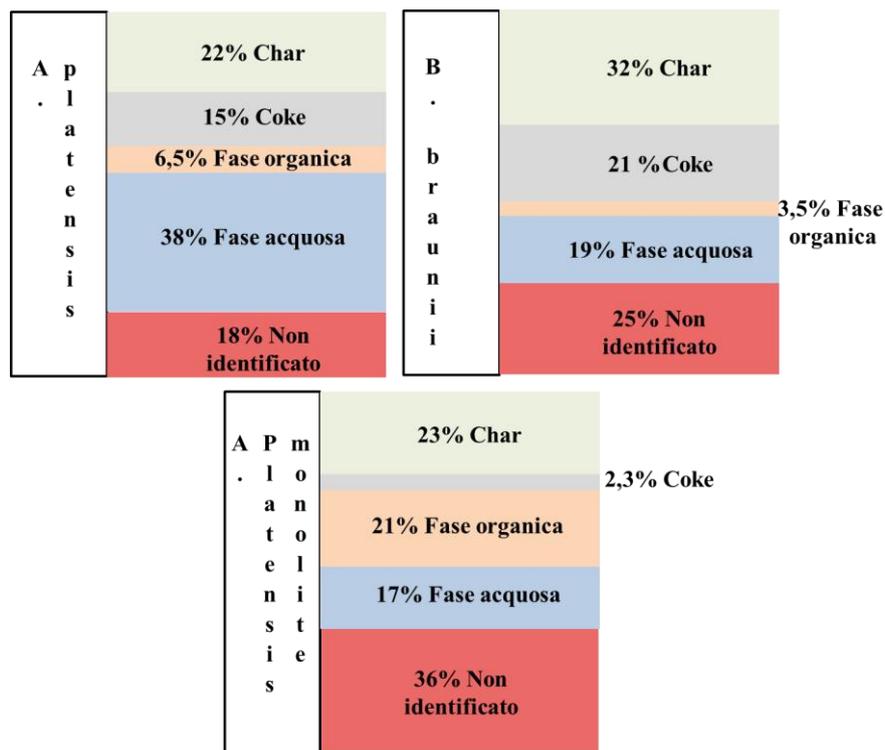


Figura 5.2 Distribuzione dell'azoto della biomassa nei prodotti di pirolisi con HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 38 in pellet e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 80 in monolite

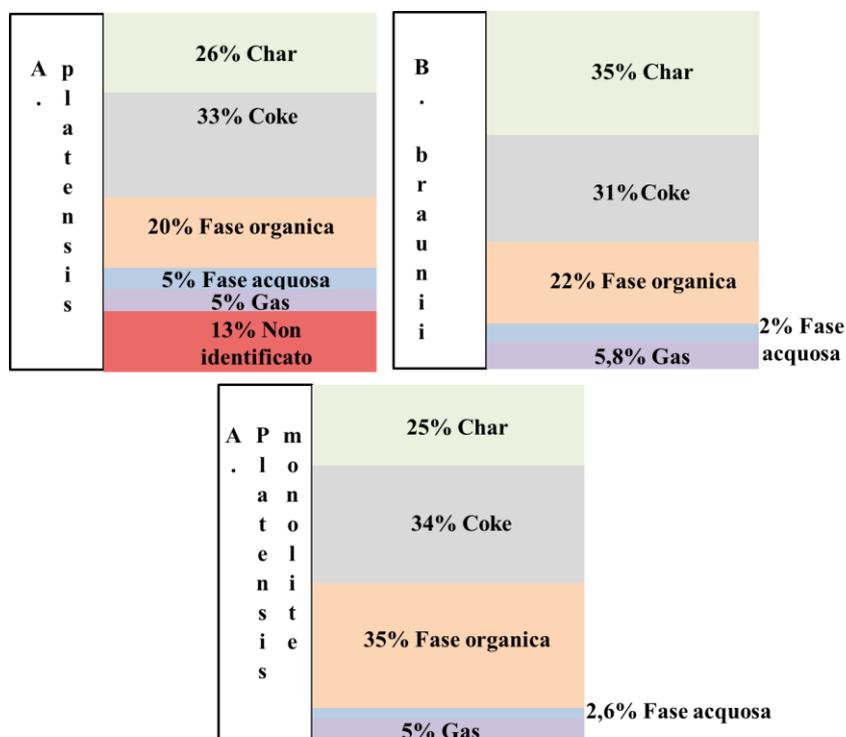


Figura 5.3 Distribuzione del potere calorifico superiore della biomassa nelle frazioni di pirolisi con HZSM-5 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 38 in pellet e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 80 in monolite.

I bilanci relativi alla zeolite in pellet indicano che il liquido organico contiene una frazione significativa del carbonio originale e dell'energia (potere calorifico) presente nella biomassa originale (20%), ed una frazione minore dell'azoto (3-6%).

Percentuali rilevanti di carbonio ed energia finiscono sul coke che non presenta possibili utilizzi come co-prodotto. Il gas di pirolisi è ricco in CO₂, con frazioni basse di H₂, CO e CH₄, dunque non risulta interessante come gas combustibile. La frazione acquosa contiene carbonio in forma inorganica e probabilmente azoto ammoniacale, che la rende interessante come possibile fonte di riciclo dei nutrienti. Il char è una frazione dove confluisce buona parte di carbonio ed energia, contiene anche i componenti inorganici dell'alga e buona parte dell'azoto iniziale. L'utilizzo del char, ad esempio come fertilizzante in agricoltura (biochar) o per altre applicazioni, rende questa fase di interesse come co-prodotto.

In conclusione la pirolisi catalitica di microalghe, risulta un metodo interessante in quanto oltre al prodotto principale (bio-olio) quasi tutte le frazioni prodotte possono avere una destinazione d'uso.

Un problema è rappresentato dalle rese basse del liquido organico e dai costi necessari per la produzione e la preparazione della biomassa che influenzano negativamente le rese finali.

Studi approfonditi sull'utilizzo reale delle varie frazioni e la riduzione del residuo carbonioso presente sul catalizzatore a favore della produzione di idrocarburi, o l'utilizzo come fonte energetica, all'interno della pirolisi per la produzione di calore, potrebbero migliorare l'efficienza del metodo e la sua resa.

Studi futuri potrebbero, inoltre, migliorare la composizione e l'efficienza del catalizzatore eterogeneo in modo da adattarlo il più possibile alle proprie esigenze.

Bibliografia

- Benemann, J. R., W. J. Oswald. *Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO₂ to biomass*. Final report (2006): Size: 214 p.
- Bridgwater A.V. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. biomass and bioenergy 38 (2012) 68-94
- Brundtland G.H. "Our Common Future: World Commission on Environmental Development." The Brundtland-Report Oxford University Press, Oxford, UK (1987).
- Campanati, M., Fornasari G., Vaccari A.. *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*. Catalysis Today 77.4 (2003): 299-314.
- Campanella A., Harold Mi. P. *Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts*. Biomass and bioenergy 46 (2012) 218 e 232
- Carlson T. R., Jae J., Huber G. W. *Mechanistic Insights from Isotopic Studies of Glucose Conversion to Aromatics Over ZSM-5* ChemCatChem (2009) 1, 107 – 110
- Carlson, T. R., Jae, J., Lin, Y. C., Tompsett, G. A., & Huber, G. W. *Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: the combined homogeneous and heterogeneous reactions*. Journal of Catalysis, (2010) 270(1), 110-124.
- Chen W.H., Wu, Z.Y., Chang, J.S. *Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga Scenedesmus obliquus CNW-N*. Bioresour. Technol. (2014a) 155, 245–251.
- Chen Y., Wu Y., Hua D., Li C., Harold M. P., Wang J., Yang M.. *Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities*. RSC Adv., (2015) 5, 18673–18701
- Chen, Y., Wu, Y., Hua, D., Li, C., Harold, M. P., Wang, Wang J., and Yang M.. *Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities*. RSC Advances 5.24 (2015): 18673-18701.

- Chinnawala S. A., Parikh P. P. A *Unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*. Fuel 81(2002) 1051 – 1063
- Chojnacka K., Noworyta A.. *Evaluation of Spirulina sp. growth in photoautotrophic, heterotrophic and mixotrophic cultures*. Enzyme and Microbial Technology, (2004) vol. 34, no. 5, pp. 461–465,
- Ciferri, O., Tiboni, O. The biochemistry and industrial potential of *Spirulina*. *Annual Review of Microbiology*, (1985) vol. 89, p. 503-526.
- Conti R., Lorenzetti C., Torri C., Fabbri D., Yanik J., *Analytical and preparative pyrolysis to investigate the conversion of proteinaceous biomass into hydrocarbons by zeolite cracking*. XXV Congresso della Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana, 13-17 Settembre 2015.
- Costa, J.A.V., de Morais, M.G. *The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae*. Bioresour. Technol. (2011) 102, 2–9.
- 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 butene*. RSC Advances, (2013) 3(48), 25780-25787.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F. *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*. Anal. Chem. 28, (1956) 350–356.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nation. *Algae-based biofuels: applications and co-products*. Aquatic Biofuels Working Group 2010
- Gasparatos, A., P. Stromberg, K. Takeuchi. "Sustainability impacts of first-generation biofuels." *Animal Frontiers* 3.2 (2013): 12-26.
- Hellebust, J.A., Craigie, J.S. *Carbohydrate determination by the phenolsulfuric acid method*. In: Handbook of Phycological Methods: Physiological and Biological Methods. Cambridge University Press, (1973) pp. 95–97.

- Henrikson, R. *Earth food Spirulina*. California/USA. Ronore Enterprises, (1989) 180 p.
- Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical reviews, (2006) 106(9), 4044-4098.
- IEA, International Energy Agency. Key World Energy statistics,2015 OECD/IEA, (2015)
- IEA, International Energy Agency. Sustainable production of second-generation biofuels: potential and perspectives in major economies and developing countries.. IEA/OECD, Paris(2010).
- IEA, International Energy Agency. World Energy Outlook 2013, International Energy Agency IEA/OECD, Paris (2013)
- IPCC, Intergovernmental panel on climate change, 2013. Climate Change (2013) The Physical Science Basis.
- Jena U., Das KC. *Comparative evaluation of thermochemical liquefaction and pyrolysis for bio-oil production from microalgae*. Energy Fuels (2011) 25, 5472–5482.
- Jones, D. B. *Factors for converting percentages of nitrogen in foods and feeds into percentages of proteins* Washington, DC: US Department of Agriculture (1941) pp. 1-22.
- Lee W. X., Choi S.J., Park S.X. , Jeon J.,Jung S. C. , Joo S. H. , Park Y. K. *Catalytic conversion of Laminaria japonica over microporous zeolites*. Energy 66 (2014) 2e6.
- Lee, Y. K. *Commercial production of microalgae in the Asia-Pacific rim*. Journal of Applied Phycology (1997) 9(5): 403-411.
- Li Y. Y., Perera S. P., CrittendenB. D. *zeolite monoliths for air separation Part 1: Manufacture and Characterization*. Trans IChemE, Vol 76, Part A, November (1998)
- Li Y., Horsman M., Wu N., Lan C. Q., Dubois-Culero N.. *Biofuels from microalgae*. Biotechnol. Prog., (2008) Vol. 24, No. 4

- Lorenzetti C., Conti R., Fabbri D., Yanik J. *A comparative study on the catalytic effect of H-ZSM5 on upgrading 4 of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous 5 biomass* Fuel (2015)
doi:10.1016/j.fuel.2015.10.051
- Mata, T. M., Martins A. A.. *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews (2010) 14(1): 217-232.
- Metzger P, Casadevall E. *Botryococcoid ethers, ether lipids from Botryococcus braunii*. Phytochemistry (1991) 30:1439–1444
- Metzger P, Largeau C *Chemicals of Botryococcus braunii*. In: Cohen Z (ed) *Chemicals from microalgae*. Taylor & Francis, London (1999) pp 205–260
- 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, (2011) 92(1), 224-232.
- Murataa K., Liu Y., Watanabe M. M., Inaba M. *Production of bio-oil from a Botryococcus Braunii residue*. K. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 114 (2015) 187–196
- Myklestad, S., Haug, A. *Production of carbohydrates by the marine diatom Chaetoceros affinis var. willei (Gran) Hustedt. I. Effect of the concentration of nutrients in the culture medium*. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 9, (197) 125–136.
- P. Metzger, C. Largeau. *Botryococcus braunii: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids*. Applied Microbiology and Biotechnology (2004) 66(5):486-496
- 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*. BioresourceTechnology 101 (2010) 4593–4599
- Pulz, O., W. Gross. *Valuable products from biotechnology of microalgae*. Applied Microbiology and Biotechnology (2004), 65(6): 635-648.

- Rodrigues, M. S., 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 (2012) 246-255.
- Sarmidi Amin. *Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae*. Energy Conversion and Management 50 (2009) 1834–1840
- Shan R., Payne M. C. *Acid-base catalysis in zeolites from first principles*. International Journal of Quantum Chemistry 61 (1997) 393-398.
- Spolaore, P., Joannis-Cassan C. Duran, E., Isambert, A.. *Commercial applications of microalgae*. "Journal of Bioscience and Bioengineering (2006) 101(2): 87-96.
- Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Chattanathan S. A., Gupta R. B. *Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H⁺ZSM-5 catalyst*. Bioresource Technology 118 (2012) 150–157.
- Torri C., Fabbri D., Garcia-Albac L., Brilmanc 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.
- Torri C., Samorì C., Adamiano A., Fabbri D., Faraloni C., Torzillo G. *Preliminary investigation on the production of fuels and bio-char from Chlamydomonas reinhardtii biomass residue after bio-hydrogen production*. Bioresource Technology 102 (2011) 8707–8713.
- Trainor F.R., Egan P.F. *The role of bristles in the distribution of a Scenedesmus (Chlorophyceae)*. Br. Phycol. J.,(1998) 23,135-141.
- Tredici, M. R. *Photobiology of microalgae mass cultures: understanding the tools for the next green revolution*. Future Science 2010.
- Van Santen R. A. *Theory of Bronsted acidity in zeolites*. Advanced Zeolite Science and Application 85 (1994) 273-293.

- Wang K. and Brown R.C. *Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia*. *Green Chem.*, 2013, 15, 675.

APPENDICE A – Analisi semi-quantitativa del bio-olio catalitico di *A. platensis*.

Dati espressi come media delle tre prove. La dev. std. per i singoli valori non è riportata facilitare la lettura. Dev.std 0.0067 ÷ 2.1 media 0.39

#	COMPOSTI	% AREA			
1	Toluene	3.57	31	Indene, metil-	1.77
2	Butanenitrile	0.0701	32	Indene metil-	1.37
3	Undecane	0.388	33	Benzonitrile	0.863
4	Etilbenzene	2.60	34	Benzene, (butenil)-dimetil-	1.86
5	o-xilene	3.13	35	n-esilbenzene, metil-	0.132
6	p-xilene	4.27	36	Benzene, pentametil-	0.188
7	Benzene, (metiletil)-	0.0483	37	Benzonitrile, metil-	0.163
8	Benzene, propil-	1.02	38	Quinoline, tetraidro-metil-	0.308
9	Benzene, etil-metil-	3.89	39	quinoline, metil-tetraidro-	0.196
10	Pentanenitrile, metil-	1.28	40	Indene, dimetil-	3.12
11	Stirene	1.52	41	Naftalene	1.04
12	Benzene, trimetil-	4.26	42	Aniline	0.403
13	Benzene, metil-propil-	1.53	43	Indene, trimetil-	1.42
14	Benzene, dietil-	1.19	44	Naftalene, diidro-metil-	0.182
15	Benzene, etil-dimetil-	1.57	45	Benzonitrile, dimetil-	0.434
16	Indano	2.26	46	p-Aminotoluene	0.379
17	Benzene, metil-(propenil)-	0.366	47	Benzenamine, metil-	0.425
18	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.939	48	Naftalene, metil-	2.11
19	Benzene, etenil-etil-	1.93	49	Acenaftilene, esaidro-	0.218
20	Benzene, propenil-	0.890	50	Benzenamine, dimetil-	0.229
21	Piridine, etil-dimetil-	0.417	51	Fenolo, dimetil-	0.139
22	Benzene, tetrametil-	0.447	52	Benzonitrile, trimetil-	0.761
23	Azeleonitrile	0.102	53	Benzil nitrile	0.240
24	Indene	1.52	54	Naftalene, etil-	0.692
25	Naftalene, tetraidro-	0.358	55	Naftalene, dimetil-	1.64
26	Benzene, (dimetilbutil)-	0.688	56	Naftalene, trimetil	3.17
27	Pirrole, metil-	0.410	57	Benzene, metil-(fenilmetil)-	0.153
28	Naftalene, tetraidro-metil-	0.604	58	Naftalene, propil-	0.196
29	Benzene, (etil-propenil)-	0.406	59	Benzene, (ciclohexadien-il)-	0.734
30	Indano, dimetil-	0.310	60	Fenolo, metil-	0.136
			61	Naftalene, propenil	0.405

62	Naftalene, metil-propil-	0.0913	76	Indolo, trimetilen-	1.51
63	Azulene, etil-dimetil-	0.239	77	Fenantrene, diidro-metil-	0.138
64	Naftalene, metil-(metiletil)-	0.379	78	Indolizine, metil-etil-	0.119
65	Naftalene, tetrametil-	0.586	79	Indolo, tetrametil-	0.477
66	Fluorene	0.202	80	Antracene, metil-	0.513
67	Esadecanenitrile	0.363	81	Fenantrene, metil-	0.151
68	Azulene, dimetil-(metiletil)-	0.151	82	Naftalene, fenil-	0.0674
69	Fluorene, dimetil-	0.205	83	Fenantrene, dimetil-	0.521
70	Bifenil, dimetil-	0.319	84	Fenantrene, trimetil	0.123
71	Indolo	1.12	85	Carbazolo, metil-	0.496
72	Fluorene, metil	1.10	86	Indeno[b]piridine	0.303
73	Indolo, metil-	2.52	87	Carbazolo, dimetil-	0.109
74	Indolo, dimetil	3.15	88	Carbazolo, dimetil-	0.0736
75	Indolo, trimetil-	1.84			

APPENDICE B – Analisi semi-quantitativa del bio-olio catalitico di *B. braunii*.

Dati espressi come media delle tre prove. La dev. std. per i singoli valori non è riportata facilitare la lettura. Dev.std 0.066÷2.4 media 0.9

#	COMPOSTI	% AREA			
1	Toluene	0.466	27	Benzene, (dimetilbutil)-	0.133
2	Undecane	0.352	28	Naftalene, tetraidro-metil-	0.192
3	Etilbenzene	1.78	29	Indene, metil-	0.522
4	p-Xilene	1.68	30	Benzofuran, metil-	0.289
5	Benzene, dimetil-	3.15	31	Indene, metil-	0.824
6	Benzene, (metiletil)-	0.0782	32	Benzene, (butenil)-dimetil-	0.671
7	o-Xilene	1.75	33	Benzene, pentametil-	0.236
8	Benzene, propil-	0.779	34	Benzonitrile, metil-	0.089
9	Benzene, etil-metil-	4.09	35	Naftalene, tetraidro-dimetil-	0.258
10	Benzene, trimetil-	4.41	36	Indene, diidro-trimetil-	0.353
11	Stirene	0.995	37	Naftalene, diidro-metil-	2.78
12	Benzene, metil-propil-	0.846	38	Naftalene	2.52
13	Benzene, dietil-	0.402	39	benzonitrile, dimetil-	0.195
14	Pentametil-aziridine	0.341	40	Benzene, esadienil-	0.144
15	Benzene, propenil-	3.80	41	Indene, diidro-tetrametil-	0.154
16	Benzene, etil-dimetil	0.935	42	Benzene, (metilpenta--dienil)	0.375
17	Benzene, metil-(metiletil)-	0.472	43	Naftalene, metil-	3.35
18	Indene, diidro-dimetil-	3.11	44	indacene-esaidro-as-	0.135
19	Benzene, etenil-dimetil-	0.356	45	Indene, trimetil-	0.212
20	Benzene, etenil-etil-	0.892	46	Indene, trimetil	0.908
21	Benzene, tetrametil-	0.378	47	Naftalene, etil-	0.695
22	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.206	48	Naftalenol, tetraidro-trimetil-	0.135
23	Benzene, metil-(metil-propenil)-	0.317	49	Naftalene, etil-	0.210
24	Indene, diidro-metil-	1.13	50	Naftalene, dimetil-	3.52
25	Benzene, etenil-trimetil-	0.173	51	Indolo, metil-	2.57
26	Naftalene, tetraidro-	0.239	52	Bifenil	0.242
			53	Naftalene, propil-	0.293
			54	Naftalene, (metiletil)-	0.663
			55	Fenolo, metil-	0.160

56	Naftalene, trimetil-	3.73	71	Indolo, dimetil-	2.20
57	Benzene, (etanediil)bis-	0.0844	72	Fluorene, dimetil-	0.291
58	Naftalene, metil-propil	0.460	73	Fluorene, dimetil-	0.494
59	Naftalene, metil-(metiletil)-	0.527	74	Indolo, trimetil-	1.09
60	Indene, (metil-propenil)	1.27	75	Indolo, tetrametil-	0.480
61	Naftalene, tetrametil-	1.29	76	Antracene	0.458
62	Benzene, (propanediil)bis-	0.522	77	Antracene, etil-dihidro-metil-	0.455
63	Bifenil, metil-	0.769	78	Antracene, metil-	0.521
64	Azulene, etil-dimetil-	0.948	79	Fenantrene, metil-	1.48
65	Fluorene	0.304	80	Naftalene, fenil-	0.128
66	Naftalene, dimetil-(metiletil)-	0.0803	81	Fnantrene, dimetil-	0.758
67	Indolo	1.23	82	Antracene, Dimetil-	0.275
68	Fluorene, metil-	0.514	83	fenantrene, trimetil-	0.231
69	Bifenil, dietil-	1.44	84	carbazolo, metil-	0.919
70	Isoindole, dimetil	0.237	85	Carbazolo, dimetil-	0.281

APPENDICE C- Analisi semi-quantitativa del bio-olio catalitico di *D. communis*.

Dati relativi a una singola prova

#	COMPOSTI	% AREA			
1	Etilbenzene	1.06	31	benzene, (metilpenta-dienil)	1.12
2	p-Xilene	2.87	32	Naftalene, metil-	3.83
3	o-Xilene	0.991	33	Naftalenol, tetraidro-trimetil-	0.225
4	Benzene, propil-	0.977	34	Benzene, (metildecil)-	0.0803
5	Benzene, trimetil-	4.32	35	Naftalene, etil-	1.38
6	Benzene, metil-propil-	1.89	36	Naftalene, dimetil-	4.38
7	Benzene, dietil-	0.179	37	Benzene, (buten-il)-	0.0980
8	Benzene, etil-dimetil	1.70	38	Bifenil	0.0934
9	Benzene, propenil-	0.788	39	Naftalene, propil-	0.401
10	Benzene, (metil-propenil)-	1.22	40	Indene, (metil-propenil)-	0.611
11	Benzene, etil-metil-	6.49	41	Benzene, (trimetil-ciclopentadien-il)-	0.126
12	Benzene, tetrametil-	0.601	42	Azulene, trimetil-	0.190
13	Indene	1.25	43	Naftalene, metil-(metiletil)-	1.82
14	Benzene, metil-(metil-propenil)-	4.48	44	Quinoxaline, diidro-Metilciclopenta	0.250
15	Naftalene, tetraidro-	0.337	45	Naftalene, 1,2,3,4-tetrametil-	0.392
16	Benzene, (dimetilbutil)-	0.287	46	Benzenemetanol, (fenilmetil)-	0.333
17	Naftalene, tetraidro-metil-	0.975	47	Bifenil, metil-	0.654
18	Indene, etil-diidro-	0.593	48	Bifenil, etil-	0.0908
19	Naftalene, diidro-	1.97	49	Naftalene, tetrametil-	0.243
20	Indene, metil-	0.452	50	Fluorene	0.309
21	Benzofuran, metil-	0.147	51	Pirene	0.256
22	Naftalene, etil-tetraidro-	0.508	52	Azulene, dimetil-(metiletil)-	0.827
23	Benzene, (butenil)-dimetil-	0.831	53	Antracene, etil-esaidro-	0.532
24	Naftalene, tetraidro-dimetil-	0.422	54	Fenantrenol, tetraidro-metil-	0.229
25	Indene, diidro-trimetil-	4.02	55	Indolo, trimetil-	0.575
26	Indene, dimetil-	0.650	56	Indole, metil-	0.853
27	Naftalene, diidro-metil-	2.37	57	Fluorene, metil-	0.487
28	Naftalene	1.57	58	Bifenil, dietil-	0.758
29	Naftol, dimetil-tetraidro-	0.297	59	Fenantrene, diidro-metil-	0.316
30	Naftalene, trimetil-	3.77	60	Indolo, dimetil-	1.21
			61	Indolo, trimetil-	0.530

62	Fluorene, dimetil-	0.154	70	Fenantrene, trimetil-	0.297
63	Pirene, esaidro-	0.0758	71	Carbazolo, metil-	0.114
64	Antracene	0.0784	72	Carbazolo	0.196
65	Antracene, metil-	0.378			
66	Fenantrene, diidro-	0.367			
67	Antracene, etil-	0.133			
68	Fenantrene, dimetil	0.775			
69	Antracene, dimetil-	0.126			

APPENDICE D - Analisi semi-quantitativa del bio-olio catalitico di *A. platensis* con monolite

Dati espressi come media delle tre prove. La dev. std. per i singoli valori non è riportata facilitare la lettura. Dev.std 0.11÷2.1 media 0.78

#	COMPOSTI	% AREA			
1	Toluene	0.828	28	Naftalene, tetraidro-	0.143
2	Undecane	0.262	29	Benzene, (dimetilbutil)-	0.154
3	Butanenitrile, metil-	0.578	30	Pirrolo, metil-	1.27
4	Etilbenzene	1.60	31	Benzene, (etil-propenil)-	0.379
5	o-xilene	4.66	32	Naftalene, diidro-metil-	5.32
6	p-xilene	0.236	33	Indene, metil-	1.56
7	Benzene, propil	0.843	34	Pirrolo, etil-	0.128
8	Benzene, etil-metil-	2.55	35	Pirrolo, dimetil-	0.448
9	Pentanenitrile, dimetil-oxo	0.788	36	Naftalene, tetraidro-metil-	0.320
10	Pentanenitrile, metil-	1.53	37	Benzonitrile, metil-	0.164
11	Stirene	1.71	38	Pirrolo, trimetil-	0.678
12	Benzene, trimetil-	2.41	39	Propanamine, N-(fenilmetilene)-	0.170
13	Benzene, metil-propil-	0.781	40	indene, etil-	0.228
14	Benzene, dietil-	0.497	41	Indene, diidro-tetrametil-	0.545
15	Benzene, butil-	0.408	42	fenil-penten-ol	0.319
16	Benzene, etil-dimetil-	0.184	43	Naftalene	0.935
17	Benzene, propenil-	0.811	44	Aniline	0.421
18	Benzene, metil-(metiletil)-	0.698	45	Benzonitrile, dimetil-	0.466
19	Indano	1.47	46	Benzene, esadienil-	0.131
20	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.197	47	p-Aminotoluene	0.919
21	fenil, butene-	0.296	48	Naftalenol, tetraidro-trimetil-	0.273
22	Indan, metil-	0.375	49	Indene, trimetil-	0.616
23	Piridine, etil-dimetil-	0.353	50	Naftalene, metil-	1.32
24	Benzene, tetrametil-	0.320	51	Acenaftilene, esaidro-	0.171
25	Benzene, etil-trimetil-	0.0502	52	Benzenamine, dimetil-	0.199
26	Indene, diidro-metil-	1.10	53	Metanonaftalene, diidro-	0.460
27	Indene	1.31	54	Fenol, dimetil-	0.310
			55	Benzil nitrile	0.456

56	Naftalene, etil-	0.521	73	fenantrene, diidro-metil-	0.0862
57	Naftalene, dimetil-	1.39	74	Indolo	2.66
58	Fenolo	2.00	75	Bifenil, dietil-	0.0975
59	Naftalene, diidro-trimetil-	0.107	76	Benzonitrile, trimetil-	0.453
60	Inden-one, diidro-	0.121	77	Indolo, metil-	5.63
61	Naftalene, propil-	0.138	78	Indolo, dimetil-	4.73
62	Benzenepropanenitrile	1.16	79	Indolo, trimetil-	2.18
63	Naftalene, trimetil-	1.46	80	Isoindole, dimetil-	0.636
64	fenol, metil-	1.14	81	Indolo, tetrametil-	0.385
65	Indole, (metil-butenil)-	0.0817	82	Pirrole, fenil-	0.104
66	Bifenil, metil-	0.266	83	Benzene, metil-bis(metil-butenil)-	0.0676
67	Naftalene, (metiletil)-	0.322	84	Benz[f]azulene	0.0775
68	Fenol, etil-	0.264	85	carbazolo, metil-	0.471
69	Naftalene, tetrametil-	0.146	86	Carbazolo, nitroso-	0.273
70	Fluorene, metil-	0.0891	87	Carbazolo, dimetil-	0.0760
71	Fluorene	0.105	88	Mirtazapine	0.0348
72	esadecanenitrile	0.179			

APPENDICE E – Analisi semi-quantitativa della XAD di *A. platensis*.

Dati espressi come media delle tre prove. La dev. std. per i singoli valori non è riportata facilitare la lettura. Dev.std 0.0064÷4.2 media 0.89

#	COMPOSTI	% AREA			
1	Toluene	7.31	33	Indene	1.10
2	Ciclohexane, bis(metilene)-	0.171	34	Benzene, metil-(metil-propenil)-	0.125
3	Undecane	0.288	35	Naftalene, 1tetraidro-	0.198
4	Etilbenzene	1.49	36	Benzene, (dimetilbutil)-	0.309
5	o-Xilene	2.43	37	Benzene, (butenil)-dimetil-	1.35
6	Ciclopentadiene, dimetil-propil-	0.0156	38	Pirrole, metil-	0.266
7	Dimetilepta-triene	0.0638	39	Naftalene, tetraidro-metil-	0.973
8	Benzene, (1-metiletil)-	0.0691	40	Naftalene, etil-tetraidro-	0.219
9	p-Xilene	0.875	41	Indene, diidro-dimetil-	1.30
10	Dimetiltiofene	0.158	42	Indene, metil-	1.05
11	Benzene, propil-	0.924	43	Indene, dimetil-	1.12
12	Benzene, etil-metil-	1.65	44	n-esilbenzene, metil-	0.192
13	Hexanenitrile	0.365	45	Benzene, pentametil-	0.258
14	Pentanenitrile, metil-	0.917	46	Indene, diidro-trimetil-	0.518
15	Stirene	1.11	47	Benzonitrile, metil-	0.186
16	Benzene, trimetil-	2.54	48	quinoline, dimetil-tetraidroiso	0.208
17	Benzene, metil-propil-	0.510	49	Indene, diidro-tetrametil-	0.737
18	Benzene, dietil-	0.265	50	Naftalene, diidro-metil-	3.80
19	Benzene, butil-	0.468	51	Naftalene	0.464
20	Benzene, dietil-metil-	0.0810	52	Benzonitrile, dimetil-	0.578
21	Benzene, (1-metilbutil)-	0.0381	53	Naftalene, tetraidro-trimetil-	0.151
22	Benzene, propenil-	1.20	54	Aniline	0.126
23	Benzene, etil-dimetil-	0.124	55	Pirrole, tetrametil-	0.163
24	Benzene, metil-(metiletil)-	1.77	56	Benzene, metilpenta-dienil-	0.203
25	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.152	57	o-Toluidine	0.267
26	Benzene, metil-(propenil)-	0.218	58	Naftalenol, tetraidro-trimetil-	0.731
27	Benzene, etenil-etil-	1.62	59	Indene, trimetil-	2.29
28	Benzene, pentil-	0.412	60	Naftalene, metil-	1.09
29	Benzene, tetrametil-	0.365	61	Indene, etilidene-	0.560
30	Benzene, etil-trimetil-	0.0580	62	Benzene, (butenil)-trimetil-	0.351
31	Naftalene, 1tetraidro-dimetil-	0.149	63	Benzil nitrile	0.482
32	Indene, diidro-metil-	0.478	64	Benzene, (1-metildecil)-	0.176
			65	Naftalene, etil-	0.451

66	Naftalene, diidro-trimetil-	1.12	90	Fenil, etil	0.253
67	Bifenil	0.203	91	Benzene, etilidenebis-	0.224
68	Naftalene, dimetil-	1.34	92	Indole	0.906
69	Indene, etil-(metiletil)-	0.130	93	Bifenil, dietil-	0.495
70	Naftalene, propil-	0.299	94	Indole, metil-	2.25
71	Benzenepropanenitrile	1.18	95	Indole, dimetil-	1.62
72	Naftalene, trimetil-	2.03	96	Isoquinoline, 3,4-diidro-1,3,3-trimetil-	0.616
73	fenol, metil-	0.198	97	Quinolinone, dimetil-	0.342
74	Bifenil, metil-	0.433	98	Naftalene, tetraidro-fenil-	0.164
75	Naftalene, metil-propil	0.446	99	Indolo, tetrametil-	1.08
76	Bifenilmetanol	0.0939	100	Indole, trimetil-	3.44
77	Azulene, etil-dimetil-	0.597	101	Indole, pentametil-	0.202
78	Naftalenetanol	0.119	102	Quinoline, diidro-trimetil-	0.172
79	Naftalene, tetrametil	1.14	103	Benzene, (dimetil-etenediil)bis-	0.443
80	Naftalene, butil-	0.337	104	Antracene, metil-	0.263
81	Bifenil, dimetil	0.431	105	fenantrene, metil-	0.148
82	Naftalene, metil-(metiletil)-	0.341	106	Butene, diol-difenil	0.100
83	Bifenil-diamine	0.164	107	Antracene, etil-	0.110
84	Fluorene	0.152	108	fenantrene, dimetil-	0.295
85	ciclopenta[b]quinoxaline, diidro-dimetil	0.108	109	fenantrene, trimetil-	0.201
86	Naftalene, hexil-	0.237	110	Carbazolo, metil-	0.459
87	Hexadecanenitrile	0.295	111	Carbazolo, metanol-	0.316
88	Benzene, metilenebis metil-	0.103	112	Carbazolo, dimetil-	0.383
89	Fluorene, dimetil-	0.342			

APPENDICE F – Analisi semi-quantitativa della XAD di *B. braunii*.

Valori espressi come media delle tre prove. La dev. std. per i singoli valori non è riportata facilitare la lettura. Dev.std 0.076÷4.5 media0.88

#	COMPOSTI	% AREA		
1	Toluene	7.69	30	Benzene, pentametil- 0.280
2	Undecane	0.171	31	Benzonitrile, metil- 0.0832
3	Etilbenzene	1.52	32	Benzene, bis(metiletenil)- 0.257
4	p-Xilene	1.65	33	Indene, diidro-trimetil- 0.306
5	o-Xilene	4.42	34	Naftalene, diidro-metil- 2.39
6	Benzene, propil-	0.467	35	Benzofuran, dimetil- 0.166
7	Benzene, etil-metil-	2.75	36	Indene, trimetil- 1.77
8	Benzene, trimetil-	4.44	37	Naftalene 1.66
9	Benzene, metil-(metiletil)-	0.578	38	Benzene, esadienil- 0.122
10	Benzene, dietil-	0.954	39	fenil, etil-pentene- 0.135
11	Benzene, etenil-metil-	1.72	40	Indene, dimetil- 0.184
12	Benzene, metil-(metil-propenil)-	0.157	41	Naftalene, tetraidro-trimetil- 0.297
13	Benzene, metil-(propenil)-	1.04	42	Indene, tetrametil 0.160
14	Benzene, etenil-etil-	0.716	43	esaidro-as-indacene 0.107
15	Benzene, tetrametil-	0.858	44	Naftalenol, tetraidro-trimetil- 0.183
16	Benzene, etil-dimetil-	0.894	45	Naftalene, metil- 3.73
17	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.246	46	Difenilmetane 0.110
18	Indene, etil-diidro-metil-	0.279	47	Naftalene, etil- 0.979
19	Indene	1.34	48	Indole, metil- 2.46
20	Indene, diidro-metil-	2.43	49	Bifenil 0.237
21	Benzene, etenil-trimetil-	1.19	50	Indene, etil-(metiletil)- 0.108
22	Naftalene, tetraidro-	0.315	51	Naftalene, propil- 0.270
23	esaidronaftalene,dimetil-	0.169	52	Naftalene, (metiletil)- 1.07
24	Naftalene, tetraidro-metil-	0.849	53	fenol, metil- 0.151
25	Indene, diidro-dimetil-	1.34	54	Indene, (metil-propenil) 0.214
26	Benzene, (metil-ciclopropen-il)-	0.654	55	Naftalene, trimetil- 4.25
27	Naftalene, etil-tetraidro-	0.262	56	Naftalene, metil-propil- 0.0820
28	Naftalene, diidro-	0.648	57	Naftalene, 1tetrametil- 0.253
29	Benzene, (butenil)-dimetil	0.793	58	Naftalene, metil-(metiletil)- 0.733
			59	Azulene, etil-dimetil- 0.499
			60	Benzenemetanol, (fenilmetil)- 0.126

61	Bifenil, metil-	0.830	80	Antracene, metil-	0.362
62	Naftalene, tetrametil-	1.44	81	fenantrene, metil-	0.934
63	Fluorene	0.296	82	fenantrene, diidro-	0.240
64	Naftalene, dimetil-	4.46	83	Antracene, etil-	0.120
65	Bifenil, dimetil-	1.11	84	fenantrene, dimetil-	0.900
66	Antracene, diidro-metil-	0.678	85	Antracene, dimetil-	0.276
67	Indole	0.818	86	fenantrene, trimetil-	0.305
68	Fluorene, metil-	0.527	87	fenantrene, metil-(metiletil)-	0.141
69	Isoindole, dimetil-	0.196	88	Pirene	0.0992
70	piridine, dimetil-(aminofenil)	0.243	89	Carbazolo, metil-	0.631
71	Indole, dimetil-	1.68	90	Carbazolo, nitroso-	0.305
72	Indolo, trimetil-	0.767	91	Carbazolo,metil-	0.161
73	fenantrenol, tetraidro-metil-	0.172	92	Pirene, dimetil-	0.122
74	Fluorene, dimetil	0.507	93	Carbazole, dimetil-	0.254
75	Bifenil, dietil-	0.213			
76	fenantrene, diidro-metil	0.591			
77	Indolo, tetrametil-	0.434			
78	Antracene	0.417			
79	Antracene, etil-diidrometil-	0.446			

APPENDICE G – Analisi semi-quantitativa della XAD *D. communis*.

Dati relativi a una singola prova

#	COMPOSTI	% AREA		
1	Etilbenzene	2.55	28	Naftalene, diidro-metil- 2.33
2	p-Xilene	3.76	29	Indene, dimetil- 0.559
3	o-Xilene	1.23	30	Naftalene 1.54
4	Benzene, propil-	0.651	31	Indene, trimetil- 1.25
5	Benzene, etil-metil-	2.71	32	etilbenzilamine, N,N-dibutil- 0.282
6	Stirene	1.05	33	Naftalene, diidro-trimetil- 0.597
7	Benzene, trimetil-	3.58	34	Indene, diidro-dimetil-(metil- butenil)- 0.157
8	Benzene, dietil-	1.43	35	Naftalene, metil- 3.53
9	Benzene, etil-dimetil-	1.18	36	Naftalene, etil 1.22
10	Benzene, metil-(metiletil)-	1.86	37	Bifenil 0.114
11	Benzene, metil-(propenil)-	0.777	38	Naftalene, propil- 0.417
12	Benzene, etenil-etil-	0.869	39	Naftalene, dimetil- 4.48
13	Benzene, (metilenebutil)-	0.435	40	Naftalene, (metiletil)- 0.880
14	Benzene, tetrametil-	0.537	41	Indene, (metil-propenil)- 0.398
15	Benzene, dietil-metil-	0.579	42	Naftalene, trimetil- 4.57
16	Indene, diidro-metil-	2.83	43	Benzene, (trimetil- ciclopentadien-il)- 0.178
17	Indene	0.924	44	Indene, (metil-propil)- 0.221
18	Indene, diidro-dimetil-	2.91	45	Azulene, etil-dimetil- 0.648
19	Benzene, metil-(metil- propenil)-	0.230	46	Benzenemetanol, (fenilmetil)- 0.425
20	Naftalene, tetraidro-	0.300	47	Naftalenone, esaidro-fenil- 0.377
21	Benzene, (metilpentil)-	0.217	48	Bifenil, metil- 0.571
22	Naftalene, tetraidro-metil-	0.751	49	Bifenil, etil- 0.121
23	Benzene, (metil-ciclopropen- il)-	1.67	50	Fluorene 0.439
24	Benzene, (butenil)-dimetil	0.981	51	Pirene 0.358
25	Benzene, etenil-trimetil-	0.289	52	Naftalene, tetrametil- 1.06
26	Naftalene, tetraidro-dimetil-	0.440	53	Azulene, dimetil-(metiletil)- 0.533
27	Indene, diidro-trimetil-	0.223	54	piridine, dimetil-fenil- 0.271
			55	Bifenil, dimetil- 0.550

56	Indole	0.761	69	fenantrene, diidro-	0.392
57	Fluorene, metil-	0.339	70	fenantrene, metil-	0.638
58	Naftalene, dimetil-(metiletil)-	0.509	71	Antracene, metil	0.686
59	Indole, metil-	1.09	72	Antracene, etil-	0.309
60	Indolo, trimetil-	0.870	73	fenantrene, dimetil-	1.44
61	Fluorene, dimetil	0.624	74	Antracene, dimetil-	0.526
62	Bifenil, dietil-	1.39	75	fenantrene, trimetil-	0.499
63	Fluorene, propil-	0.174	76	Carbazolo, metil-	0.209
64	Indolo, tetrametil-	0.661	77	Carbazolo, nitroso-	0.284
65	fenantrene, diidro-metil-	0.386	78	Carbazole, dimetil-	0.100
66	Antracene, diidro-metil-	0.199	79	Pirene, dimetil-	0.238
67	antracene, diidro-etano	0.548			
68	Antracene, etil-diidro-metil-	0.332			

APPENDICE H – Analisi semi-quantitativa della XAD di *A. platensis* con monolite.

Valori espressi come media delle tre prove. La dev. std. per i singoli valori non è riportata facilitare la lettura. Dev.std 0.056÷2.37 media 0.56

#	COMPOSTI	% AREA			
1	Toluene	1.62	27	Benzene, etenil-dimetil-	0.140
2	cicloesa-diene, dimetil-	0.044	28	Indene	0.649
3	Octatriene	0.118	29	Benzene, metil-(metilpropenil)-	0.286
4	Undecane	0.118	30	Naftalene, tetraidro-	0.077
5	Etilbenzene	1.515	31	Benzene, (metilpencil)-	0.109
6	p-Xilene	0.641	32	Ciclopenten-one, dimetil-	0.037
7	o-Xilene	2.01	33	Pirrolo, metil-	0.867
8	Benzene, (metiletil)-	0.036	34	Indene, diidro-dimetil-	0.150
9	Benzene, propil-	0.566	35	Benzene, metil-(propinil)-	0.285
10	Benzene, etil-metil-	1.63	36	Indene, metil-	0.268
11	oxopentanenitrile, dimetil-	0.282	37	Naftalene, diidro-	0.858
12	Pentanenitrile, metil-	0.815	38	Benzonitrile	0.571
13	Stirene	1.09	39	Pirrolo, etil-	0.184
14	Pirrolo, dimetil-	0.379	40	Naftalene, tetraidro-metil-	0.206
15	Benzene, trimetil-	1.34	41	n-esilbenzene, metil-	0.092
16	Benzene, metil-propil-	0.558	42	Benzene, ciclopropilmetil-(metiletil)-	0.106
17	Benzene, butil-	0.472	43	Benzene, isociano-metil-	0.119
18	Benzene, propenil-	0.118	44	Pirrolo, trimetil-	0.645
19	Benzene, etil-dimetil-	0.327	45	Acetone cianoidrin	0.240
20	Benzene, metil-(metiletil)-	1.30	46	Naftalene, tetraidro-dimetil-	0.274
21	Benzene, metil-(metilpropil)-	0.342	47	Indene, diidro-tetrametil-	0.490
22	fenil-butene	0.981	48	eptadecane	3.27
23	Benzene, etenil-metil-	0.592	49	Naftalene, diidro-metil-	0.307
24	Benzene, pencil-	0.312	50	Benzonitrile, metil	0.268
25	Benzene, tetrametil-	0.226	51	Naftalene	0.307
26	Benzene, (metil-butenil)-	0.041	52	Benzonitrile, dimetil-	0.931
			53	Pirrolo, tetrametil-	0.325

54	Indene, dimetil-	0.118	84	Naftalene, metil-(metiletil)-	0.114
55	dimetil-tetraidro-naftol	0.079	85	Indene, (metil-propenil)-	0.572
56	o-Toluidine	0.262	86	fenolo, etil-	0.523
57	benzene, (metilpenta-dienil)	0.223	87	fenolo, metil-(metiletil)-	0.349
58	Indene, trimetil-	1.26	88	Bifenil-amine	0.140
59	Benzene, (butenil)-dimetil-	0.228	89	Naftalene, (metiletil)-	0.539
60	Indole, metil-	4.23	90	Bifenil metil carbinol	0.488
61	Benzene, (metiletilidene)ciclopropil-	0.334	91	Propene-amine, N- benzilidene-metil-	0.238
62	Naftalene, metil-	0.592	92	Isopropenilnaftalene	0.199
63	Benzonitrile, trimetil-	0.968	93	Benzene, propilidenebis-	0.134
64	Naftalenediol, etil-tetraidro-	0.111	94	Naftalene, tetrametil-	0.311
65	Naftalene, metil-nitro-	0.317	95	Piridinone, dimetil-	0.270
66	fenolo, 2,3-dimetil-	0.307	96	Azulene, etil-dimetil-	0.245
67	Benzil nitrile	0.670	97	Quinazolin-one, amino- pencil-	0.148
68	Benzene, decil-	0.184	98	Fluorene	0.285
69	Naftalene, dimetil-	1.32	99	Pirene	0.182
70	Naftalene, diidro-trimetil-	0.402	100	esadecanenitrile	0.503
71	Bifenil	0.095	101	Ciclopentene, dimetil- metilene-fenil-	0.263
72	fenolo	1.54	102	fenantrene, diidro-metil-	0.453
73	Naftalene, dimetil-	0.296	103	Bifenil, etil-	0.123
74	Inden-one, diidro	0.307	104	Indole	2.33
75	Naftalene, propil-	0.246	105	Fluorene, metil-	0.430
76	Benzenopropanenitrile	2.00	106	Naftalene, tetraidro-fenil-	0.248
77	fenolo, metil-	1.13	107	Indole, dimetil	4.40
78	Bifenil, metil-	0.319	108	Pirrolo, fenil-	1.14
79	Benzene, (etanediil)bis-	0.110	109	Indolo, trimetil-	2.994
80	Naftalene, trimetil-	1.06	110	Quinolinone, dimetil-	0.581
81	fenolo, etil-metil-	0.375	111	Isoindole, dimetil-	0.312
82	Cicloesadiene, tetrametil-	0.150	112	Bifenil-carbonitrile	0.150
83	Naftalene, metil-propil-	0.241	113	Indolo, tetrametil-	1.00

114	Isoindole, tetrametil-	0.316
115	Benzoic acid, dimetil- (dimetilfenil)metil ester	0.331
116	Pirazine, metil-(propenil)-	0.236
117	Dinordesossi- dimetileseroline	0.175
118	Quinoline, metil-	0.152
119	Antracene, metil-	0.286
120	Benzene, metil-bis(metil- butenil)-	0.196
121	Quinolin-ol, oxide-heptil- metil	0.193
122	Benzene, (metil- propilpentil)-	0.311
123	Benzene, (metilheptil)-	0.187
124	Antracene, etil-diidro- idrossi-	0.093
125	Benzenamine, dimetil- (dimetilfeniltio)-	0.034
126	fenantrene, dimetil-	0.143
127	Carbazolo, metil	0.370
128	Carbazole	0.221
129	Carbazole, dimetil-	0.047