

STATO E PROSPETTIVE DI SVILUPPO DI PROCESSI PER LA VALORIZZAZIONE DI BIOMASSA IN FILIERA LUNGA

a cura di

Piero Salatino, Giovanna Ruoppolo
Alessandro Galia, Fabio Montagnaro
Giovanni Esposito, Maria Elena Russo
Marco Barbanera

coordinamento redazionale

Roberto Chirone, Giovanna Ruoppolo

EDITORIALE SCIENTIFICA

Stato e prospettive di sviluppo di processi per la valorizzazione di biomassa in filiera lunga

a cura di

Piero Salatino, Giovanna Ruoppolo, Alessandro Galia, Fabio Montagnaro,
Giovanni Esposito, Maria Elena Russo, Marco Barbanera

coordinamento redazionale

Roberto Chirone, Giovanna Ruoppolo

Editoriale Scientifica
Napoli

Questo volume è basato su risultati ed elaborazioni sviluppati nell'ambito del progetto:

ARS01_00985: Biofeedstock - Sviluppo di Piattaforme Tecnologiche Integrate per la Valorizzazione di Biomasse Residuali - Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca, Programma Nazionale per la Ricerca 2015-2020, Avviso per la presentazione di progetti di ricerca e sviluppo sperimentale nelle 12 aree di specializzazione individuate dal PNR 2015-2020 - D.D. n. 1735 del 13/07/2017: Area di Specializzazione – ENERGIA



Partner di progetto:

Università degli Studi di Napoli Federico II (Capofila)

Eni SpA

Eni Rewind SpA

Graded SpA

Qohelet Solar Italia SpA

Hydrolab Srl

GORI SpA

Università degli Studi della Basilicata

Università degli Studi di Palermo

Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Scienze e Tecnologie per l'Energia e la Mobilità Sostenibili

CRdC Tecnologie Scarl



Proprietà letteraria riservata

© Copyright dicembre 2022 Editoriale Scientifica srl
via San Biagio dei Librai, 39 - 80138 Napoli
www.editorialescientifica.com info@editorialescientifica.com

ISBN 979-12-5976-703-5

INDICE

<i>Premessa</i>	11
-----------------	----

CAPITOLO PRIMO PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA PIROLISI VELOCE a cura di *Giovanna Ruoppolo*

1. Inquadramento della filiera tecnologica	15
2. Il processo di trasformazione e le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica	16
2.1 Tipologie di convertitori pirolitici	18
2.1.1 <i>Pirolizzatori a letto fluido bollente</i>	18
2.1.2 <i>Pirolizzatori a letto fluido circolante</i>	18
2.1.3 <i>Pirolizzatori a cono rotante</i>	19
2.1.4 <i>Pirolizzatori a flusso trascinato</i>	20
2.1.5 <i>Pirolizzatori a coclea riscaldata</i>	20
2.1.6 <i>Pirolizzatori a microonde</i>	20
2.1.7 <i>Pirolizzatori ablativi</i>	20
2.2 La tecnologia di riferimento	22
2.2.1 <i>Il processo-base: pirolisi non catalitica</i>	23
2.2.2 <i>Soluzioni avanzate: pirolisi frazionata o a stadi</i>	28
2.2.3 <i>Soluzioni avanzate: pirolisi catalitica</i>	32
2.2.4 <i>Soluzioni avanzate: co-pirolisi di biomassa con materiali plastici non riciclabili</i>	43
2.3 Ingegneria delle reazioni chimiche e criteri progettuali del convertitore pirolitico a letto fluidizzato	48
3. Le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative (anche nell'ottica della valorizzazione finale)	53
3.1 Generalità sui bio-oli, caratteristiche composizionali, problematiche di compatibilità e stabilità	53
3.2 Correlazioni quantitative tra caratteristiche della biomassa e rese e proprietà dei bio-oli	54

4.	I sottoprodotti e gli effluenti	66
4.1	Il biochar	66
4.1.1	<i>Il char nelle applicazioni chimiche</i>	67
4.1.2	<i>Il char come substrato carbonioso per applicazioni elettriche</i>	69
4.2	La frazione acquosa del bio-olio	70
4.2.1	<i>Il trattamento della frazione acquosa mediante aqueous phase reforming</i>	72
5.	Le valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo	72
5.1	Ricognizione dei raw feedstock avviabili alla filiera di trasformazione sotto il profilo regolatorio/normativo	72
5.2	Valutazione dei bacini ottimali di approvvigionamento	75
6.	Bibliografia	78

CAPITOLO SECONDO
 PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA
 LIQUEFAZIONE IDROTERMALE
 a cura di *Alessandro Galia e Fabio Montagnaro*

1.	Inquadramento della filiera tecnologica	87
2.	Il processo di trasformazione/tipo e le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica	88
3.	Le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative	98
3.1	Considerazioni preliminari 2.3.2. L'ANAC	98
3.2.	Effetti delle variabili operative sul processo HTL	99
3.2.1	<i>Recupero energetico e resa in bio-crude (BC)</i>	99
3.2.2	<i>Distribuzione dei prodotti di reazione</i>	105
3.2.3.	<i>Analisi elementari del bio-crude (BC)</i>	107
3.2.4	<i>Utilizzo di catalizzatori ed altre proprietà del bio-crude (BC)</i>	111
4.	I sottoprodotti e gli effluenti	113
4.1	Fase acquosa	114
4.2	Fase solida	116
4.3	Fase gassosa	117
5.	Le valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo	118
6.	Bibliografia	123

CAPITOLO TERZO
 PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA
 DIGESTIONE ANAEROBICA
 a cura di *Giovanni Esposito*

1.	La digestione anaerobica delle biomasse: inquadramento della filiera tecnologica	129
2.	Il processo di trasformazione/tipo e le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica	131
2.1	Generalità sul processo di digestione anaerobica	131
2.1.1	<i>Fasi del processo di digestione anaerobica</i>	131
2.1.2	<i>Incidenza dei parametri operativi sul processo</i>	132
2.1.3	<i>Pretrattamenti</i>	136
2.1.4	<i>Scelta delle condizioni ottimali di processo: i test di biometanazione</i>	137
2.2	La co-digestione anaerobica	138
2.2.1	<i>Matrici organiche da attività agroalimentari</i>	139
2.2.2	<i>Frazione organica dei rifiuti solidi urbani</i>	139
2.2.3	<i>I fanghi di depurazione di origine urbana e industriale</i>	140
2.2.4	<i>La co-digestione tra FORSU e fanghi di depurazione</i>	140
2.2.5	<i>Determinazione dell'effetto sinergico</i>	141
2.3	Tecnologie per la digestione anaerobica	142
2.3.1	<i>Criteri di classificazione dei processi di digestione anaerobica</i>	142
2.3.2	<i>Schemi di processo per la digestione anaerobica</i>	144
2.3.3	<i>Sistemi combinati con digestione anaerobica e compostaggio</i>	146
2.4	BAT (Best Available Techniques)	148
2.5	Soluzioni impiantistiche per la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione	149
2.5.1	<i>La digestione anaerobica di reflui ad elevato carico organico</i>	150
2.5.2	<i>Processi innovativi per la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione</i>	152
2.5.3	<i>Pre-trattamenti meccanici</i>	155
2.5.4	<i>Pre-trattamenti biologici</i>	155
2.5.5	<i>Pre-trattamento termico dei fanghi</i>	155
2.6	Interventi di post-trattamento del digestato	156
2.7	Modalità di utilizzazione energetica del biogas	156
2.7.1	<i>Upgrading del biogas</i>	158
3.	Le rese e le caratteristiche qualitative di intermedi biogenici e bioprodotto finali	158
3.1.	Correlazioni quantitative tra caratteristiche della biomassa e rese di biogas e biometano da digestione anaerobica	159
3.2.	Gli intermedi biogenici da dark fermentation	161
3.2.1	<i>Produzione di bioidrogeno</i>	164
3.2.2	<i>Produzione di acidi grassi volatili</i>	166
3.2.3.	<i>Fotofermentazione di VFA per la produzione di bioidrogeno</i>	167

3.3. I processi anaerobici nel contesto delle bioraffinerie multiprodotto	168
3.3.1. <i>Produzione di biopolimeri: i poli-idrossialcanoati</i>	168
3.3.2. <i>Produzione di proteine microbiche</i>	169
3.3.3 <i>Esempio di possibili flussi di energia e di valore nell'ambito delle bioraffinerie anaerobiche</i>	171
4. I sottoprodotti e gli effluenti	173
4.1. Il digestato anaerobico: da residuo a risorsa	173
4.1.1. <i>Trattamento e recupero di nutrienti da digestato</i>	176
4.1.2. <i>La valorizzazione dei nutrienti in bioprodotto ad elevato valore</i>	178
4.2. Dal biogas al biometano: cattura e recupero di carbonio e altri gas	179
5. Le valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo	180
5.1 Recupero da sottoprodotti, rifiuti e EoW	180
5.2 Recupero da FORSU	181
5.3 Recupero da fanghi di depurazione	183
5.4 Recupero da biomasse	184
5.5 Il recupero energetico da biogas e biometano	185
5.6 Il destino del digestato	186
5.7 Valutazioni economiche	187
6. Bibliografia	187

CAPITOLO QUARTO

PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA DESTRUZIONE/IDROLISI DI BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE

a cura di *Maria Elena Russo e Marco Barbanera*

1. Inquadramento della filiera tecnologica	195
2. Il processo di saccarificazione delle biomasse lignocellulosiche, le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica	197
2.1 Processi di pretrattamento di biomasse residuali	198
2.1.1 <i>Pretrattamenti fisici</i>	199
2.1.2 <i>Pretrattamenti chimici</i>	202
2.1.3 <i>Pretrattamenti chimico-fisici</i>	204
2.1.4 <i>Pretrattamenti biologici</i>	206
2.1.5 <i>Pretrattamenti combinati</i>	206
2.2 Il processo di idrolisi enzimatica	207
2.2.1 <i>Approfondimento sul processo eterogeneo di idrolisi enzimatica delle biomasse lignocellulosiche</i>	209
2.2.2 <i>L'idrolisi enzimatica dei biofeedstock: considerazioni sul processo e le tecnologie</i>	212
3. Le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative dell'idrolizzato	214
3.1 Panoramica sulle rese in zuccheri	216

4. I sottoprodotti del processo di saccarificazione delle biomasse lignocellulosiche	221
5. Valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo	227
5.1 Valutazioni tecnico-economiche	228
5.1.1 <i>Aspetti impiantistici</i>	229
5.1.2 <i>Catena di approvvigionamento e mercato</i>	232
5.1.3 <i>Fattibilità economica</i>	232
5.2 Politiche Europee e tema dell'End of Waste	234
5.3 Tendenze e conclusioni	234
6. Bibliografia	235

PREMESSA

Questo “libro bianco” è basato su risultati ed elaborazioni sviluppati nell’ambito del progetto nazionale “Biofeedstock - Sviluppo di Piattaforme Tecnologiche Integrate per la Valorizzazione di Biomasse Residuali”, con la finalità di contribuire a una più estesa valorizzazione delle biomasse residuali in processi finalizzati alla produzione di biocombustibili e bio-chemicals sostenibili. Punto di partenza del progetto è la considerazione del ruolo delle bioenergie nei futuri sistemi energetici decarbonizzati *multicommodity*, in grado di fornire l’apporto di una fonte energetica rinnovabile programmabile, non dipendente dall’utilizzo di materie prime critiche, potenzialmente implementabile in schemi di conversione a emissioni di carbonio negative (NET), integrabile, in ottica di *cascading use*, in processi di recupero e valorizzazione materica propri della economia circolare. In un quadro di crescente integrazione e complementarità, anche grazie allo sviluppo di tecniche agronomiche avanzate, con i fabbisogni *food* e *feed*, e nel rispetto dei criteri ILUC alla base della preservazione del bilancio sul carbonio nei suoli.

Il progetto Biofeedstock integra attività di studio, di ricerca sperimentale e di dimostrazione industriale per lo sviluppo di strumenti di supporto alla innovazione e per la realizzazione di percorsi dimostrativi. Obiettivo del progetto è di contribuire all’abbattimento di barriere di tipo tecnologico e logistico e di stimolare nuove logiche di mercato per un più efficace inserimento delle biomasse residuali in schemi avanzati di trasformazione e valorizzazione coerenti con i principi dell’economia circolare, attraverso l’integrazione di pretrattamenti in situ per la produzione di intermedi biogenici (*biofeedstock*) e la loro valorizzazione finale in ottica di bioraffineria.

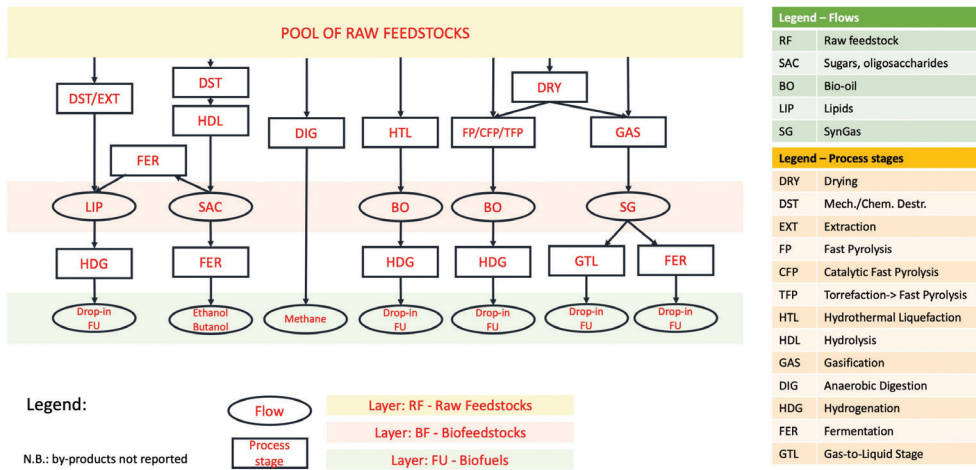


Figura 1. BIOFEEDSTOCK: il quadro di riferimento tecnologico per la valorizzazione di biomasse in filiera lunga

Il quadro di riferimento tecnologico del progetto è rappresentato dalla Figura 1, nella quale è rappresentata una selezione delle filiere di valorizzazione della biomassa, basate sulla produzione, tipicamente decentralizzata, di intermedi biogenici (*biofeedstock*), la cui valorizzazione finale è affidata a processi centralizzati di bioraffineria.

La logica integrata delocalizzata/centralizzata presenta numerosi vantaggi potenziali:

- possibilità di trarre vantaggio dalle economie di scala nella valorizzazione finale dei prodotti;
- disaccoppiamento della fase di produzione dei biofeedstock dalla fase di valorizzazione finale, anche ai fini della flessibilizzazione dei processi di trasformazione complessiva in relazione alle stagionalità, ai fabbisogni e alle opportunità di mercato;
- realizzazione di una economia degli intermedi biogenici: i *biofeedstock*, opportunamente regolati e standardizzati in relazione alle specifiche di prodotto, possono essere scambiati sui mercati come autentiche *commodities*;
- integrazione della valorizzazione delle biomasse residuali in processi convenzionali, in un'ottica di progressivo affiancamento della "bioeconomia" alle produzioni industriali convenzionali.

Coerentemente con questo quadro di riferimento, nell'ambito del progetto è stata condotta un'analisi dello stato e delle prospettive di attuazione di alcune filiere di trasformazione di biomassa residuale, selezionate tra quelle a maggiore maturità tecnologica, con una specifica attenzione agli stadi di produzione dei bio-feedstock. L'interesse è stato preminentemente rivolto a biomasse di natura lignocellulosica o derivate da rifiuti, in considerazione del consistente apporto che può derivare da biomasse marginali di queste tipologie alla produzione sostenibile di biocombustibili e biochemicals.

Il quadro proposto si basa su una estesa ricognizione dello stato dell'arte scientifico e tecnologico desunto dalla letteratura integrato con le conoscenze derivanti dal consistente volume di attività sperimentali che sono state condotte dai ricercatori impegnati nel progetto.

Coerentemente con la programmazione delle attività progettuali, la ricognizione ha preso in considerazione specificamente le seguenti filiere di trasformazione:

- A. Produzione di intermedi biogenici da pirolisi veloce.
- B. Produzione di intermedi biogenici da liquefazione idrotermale.
- C. Produzione di intermedi biogenici da digestione anaerobica.
- D. Produzione di intermedi biogenici da destrutturazione/idrolisi di biomasse lignocellulosiche

Per ciascuna filiera viene fornito un inquadramento generale dei processi di trasformazione, sono prese in esame le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative dei biofeedstock, anche nell'ottica della valorizzazione finale, è considerato il destino dei sottoprodotti e degli effluenti, sono sviluppate valutazioni tecnico/economiche, di maturità tecnologica, di scalabilità.

Piero Salatino
Responsabile Scientifico - Biofeedstock

CAPITOLO PRIMO

PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA PIROLISI VELOCE

A cura di: Giovanna Ruoppolo¹

Con contributi di: Paola Brachi¹, Riccardo Chirone¹, Roberto Chirone², Antonio Coppola¹, Elvis T. Ganda², Renata Migliaccio¹, Maria Elena Russo¹, Piero Salatino², Fabrizio Scala², Osvalda Senneca¹, Roberto Solimene¹, Maurizio Troiano², Massimo Urciuolo¹.

1. Inquadramento della filiera tecnologica

La valorizzazione delle biomasse residuali svolgerà un ruolo di crescente importanza nella transizione verso un mondo decarbonizzato, sostituendo progressivamente le risorse fossili nella produzione di biocarburanti e platform chemicals. Molteplici i percorsi di conversione disponibili per la valorizzazione di questa fonte di carbonio rinnovabile. Tra questi la pirolisi veloce ha il pregio di offrire un percorso diretto per la produzione di combustibili liquidi e prodotti chimici con una maggiore flessibilità rispetto alle caratteristiche delle materie prime e una maggiore efficienza dell'input energetico rispetto ai percorsi termochimici alternativi. La pirolisi veloce è in grado di convertire tutto il carbonio presente nella materia prima, a differenza dei processi biologici che possono valorizzare solo la frazione non recalcitrante della biomassa. Inoltre, la pirolisi veloce si adatta bene agli schemi di valorizzazione della biomassa a “filiera lunga”, basati sul trattamento decentralizzato della materia prima e sulla generazione di intermedi biogenici (bio-feedstocks) nei siti di raccolta della biomassa, di cui è possibile operare l'upgrade e la valorizzazione finale in bioraffineria.

Il bio-olio è generato dalla pirolisi veloce attraverso una complessa rete di reazioni chimiche in serie-parallelo attivate termicamente che hanno origine con la depolimerizzazione iniziale dei biopolimeri lignocellulosici (cellulosa, emicellulosa e lignina), seguita da processi secondari che includono cracking, riarrangiamento/isomerizzazione, polimerizzazione, aromatizzazione, volatilizzazione e

¹ Istituto di Scienze e Tecnologie per l'Energia e la Mobilità Sostenibili (STEMS), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Napoli, Italia

² Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, Italia

condensazione. L'eterogeneità intrinseca delle materie prime della biomassa e la complessità dei percorsi chimici pirolitici sono responsabili dell'ampia varietà di composti chimici presenti nel bio-olio, tra cui zuccheri pirolitici e oligosaccaridi, furani, alchilfenoli, acidi, chetoni e aldeidi, insieme a notevoli quantità di acqua. La composizione complessa e talune proprietà sfavorevoli (alta viscosità, pH acido, basso potere calorifico e stabilità limitata) dei bio-oli possono compromettere il loro ulteriore trattamento e utilizzo. Per questo motivo, nonostante decenni di indagini approfondite sulla pirolisi della biomassa, la ricerca è ancora molto attiva nel tentativo di migliorare la progettazione dei convertitori pirolitici e la scelta delle condizioni di processo che massimizzano la resa e la selettività verso composti di potenziale interesse diretto, ovvero indiretto, previe operazioni di upgrade e raffinazione. La pirolisi catalitica, la pirolisi frazionata/a stadi, la copirolisi con plastiche non riciclabili, rappresentano alcune delle varianti della pirolisi veloce isoterma non catalitica di base che sono attualmente esplorate con la finalità di raggiungere questo obiettivo.

2. Il processo di trasformazione e le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica

L'utilizzo di combustibili derivati dalla biomassa per la sostituzione dei combustibili convenzionali è un'area di interesse diventata sempre più vasta nel corso dell'ultimo decennio, caratterizzato dalla consapevolezza di dover arginare l'emergenza climatica e dalla conseguente necessità di riduzione dell'impronta di carbonio dei settori dell'energia e dei trasporti (Carpenter et al., 2014; X. Chen et al., 2019; van Dyk et al., 2019). La diffusione capillare della biomassa su tutti i territori la rende, una fonte energetica in grado di mitigare la problematica della sicurezza degli approvvigionamenti e di stabilire condizioni locali per lo sviluppo economico ed occupazionale. Negli ultimi anni, grande attenzione, tra i processi di trasformazione (biochimici e termochimici), sta ricevendo il processo di pirolisi, inteso come strategia per la transizione da modalità di conversione in "filiera corta" (tipicamente caratterizzati da rendimenti di conversione energetica più bassi) verso processi di trasformazione a "filiera lunga" basati su vettori bioenergetici intermedi, i "biofeedstock" (IRENA, 2016).

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica, in assenza di un agente ossidante, che si ottiene fornendo calore a temperature comprese tra 400 e 800°C. I prodotti della pirolisi sono gas incondensabili (CO, CO₂, CH₄, H₂ etc.), liquidi (vapori condensabili), e solidi (char, ovvero un residuo solido ad alto con-

tenuto di carbonio) in proporzioni che dipendono dalla velocità di riscaldamento, dalla temperatura operativa e dal tempo di residenza dei volatili nel reattore. Sulla base di queste considerazioni si possono individuare le seguenti tipologie di pirolisi:

- **Pirolisi lenta o Slow Pyrolysis:** lunghi tempi di residenza (ore-giorni), bassa temperatura operativa (300-700°C), bassa velocità di riscaldamento (viene favorita la ripolimerizzazione), massima resa in solido carbonioso (circa 30% in peso e 50% del contenuto energetico dell'alimentazione);
- **Pirolisi convenzionale:** tempi di permanenza moderati (~10-30s), temperatura operativa di circa 500 °C, velocità di riscaldamento dell'ordine dei gradi al minuto, si ha la contemporanea produzione di solido e liquido in proporzioni circa uguali tra loro);
- **Pirolisi veloce o Fast Pyrolysis:** tempi di permanenza brevi (<2s), temperatura operativa nel range di 450-650°C, velocità elevata di riscaldamento (10-200°C/s), massima resa in prodotto liquido (fino 70-75% in peso);
- **Pirolisi ultra-veloce o Flash Pyrolysis:** tempi di permanenza molto brevi (<0.5s), temperatura operativa nel range di 800-1000°C, velocità di riscaldamento molto elevate (1000-10000°C/s), rivolta alla massima resa in gas (fino all'80% in peso).

Questi differenti modi di condurre la pirolisi possono essere realizzati in diverse tipologie di reattori. Reattori a letto fisso, batch, a tamburo rotante sono generalmente impiegati per la realizzazione di processi di pirolisi lenta. Reattori a letto fluido, sia in configurazione di letto bollente, che spouted o circolante, insieme a quelli ablativi e a microonde, sono utilizzati per realizzare i processi di pirolisi veloce. Reattori di tipologia Auger - a coclea riscaldata, sia singola che doppia - sono adoperati per realizzare condizioni di pirolisi intermedie.

Un rapido riscaldamento e allontanamento dei volatili dal reattore è fondamentale per massimizzare la produzione di olio, così come un'elevata velocità di trasferimento del calore. La rapida rimozione del char prodotto risulta essere un altro fattore importante in quanto esso agisce, a contatto con i vapori di pirolisi, da catalizzatore di cracking, riducendo la resa della fase liquida.

A differenza del syngas prodotto durante il processo di gassificazione, il prodotto liquido della pirolisi può essere più facilmente stoccato e trasportato sia nel caso in cui il destino finale è quello di essere utilizzato tal quale (come combustibile di bassa qualità), sia nel caso in cui debba essere sottoposto a un successivo upgrade. La pirolisi, ed in particolare la pirolisi veloce che massimizza la produzione di olii, rappresenta, quindi, una tecnologia particolarmente promettente per

la valorizzazione delle biomasse in un'ottica di produzione di “advanced drop-in biofuels”, attraverso la produzione di combustibili alternativi da rifiuti o scarti in grado di sostituire i combustibili tradizionali senza la necessità di adeguare le infrastrutture e/o i veicoli già esistenti.

Vengono di seguito riportate, in maniera sintetica, le caratteristiche generali progettuali e di funzionamento dei reattori impiegati per la pirolisi veloce (Bridgwater, 2012):

2.1 Tipologie di convertitori pirolitici

2.1.1 *Pirolizzatori a letto fluido bollente*

I letti fluidi bollenti sono reattori caratterizzati da un buon controllo della temperatura ed elevatissimi coefficienti di scambio termico. Pertanto, è possibile ottenere rese in bio-olio fino al limite di circa il 70–75 wt.%. La granulometria delle biomasse deve essere non superiore ai 2–3 mm per assicurare elevate velocità di riscaldamento e rapido allontanamento dei vapori di pirolisi dalle particelle di biomassa. Il tempo di permanenza dei vapori e del solido è controllato dalla velocità superficiale dei gas ed è di norma molto più alto per il char che per i vapori. Le portate di gas, richieste per lavorare in regime di letto fluido comportano di norma la diluizione della fase vapore e la necessità di prevedere la raccolta dei liquidi dagli effluenti del pirolizzatore in sezioni di frazionamento e separazione opportunamente dimensionate. Viene coprodotto char (tipicamente 15 wt.% dei prodotti, corrispondente al 25% della biomassa alimentata) di dimensione e forma simile a quella della biomassa alimentata. La quantità di char può essere aumentata utilizzando un altro combustibile per fornire il calore al processo invece di bruciare il char stesso. Esistono impianti pilota di diverse taglie (200 kg/h, Spagna; 75 kg/h e 400 kg/h, Canada; 250 kg/h, UK; tre impianti dimostratori in Cina da 600 kg/h).

2.1.2 *Pirolizzatori a letto fluido circolante*

Questa tipologia di reattori, ampiamente utilizzata nell'industria petrolchimica, condivide con i reattori precedentemente descritti lo stato di fluidizzazione del solido. L'impiego di velocità superficiali del gas di fluidizzazione più alte di quelle dei corrispondenti reattori bollenti fa sì che il tempo di residenza del char è comparabile con quello dei vapori e dei gas. Ciò per effetto della “circolazione” delle particelle costituenti il letto per effetto del trascinamento dei gas, dai quali

sono successivamente separate tramite appositi dispositivi - usualmente cicloni - per le separazioni di fase gas-solido. A causa delle elevate velocità in gioco, il char è soggetto a fenomeni di attrition più spinti, che comporta un aumento della presenza di reisdui solidi nel bio-olio prodotto, con conseguente necessità di trattamenti di rimozione del char più spinti. Il grande vantaggio della opzione tecnologica a letto fluidi circolante risiede nel fatto di poter avere potenzialità più elevate. Il calore viene fornito dal materiale circolante (meccanismo misto di convezione e conduzione nel riser) che si riscalda per effetto del calore rilasciato dalla combustione del char, che avviene di norma in un secondo reattore a letto fluidizzato bollente, interconnesso con il reattore di pirolisi a letto fluidizzato circolante. Questa modalità di esercizio fa sì che la produzione di biochar sia, in queste condizioni, sostanzialmente limitata, dal momento che il char viene convertito per sostenere la termicità del processo pirolitico. La frazione di solidi che si allontana dal reattore si presenta, a causa degli estesi fenomeni di comminazione ed elutriazione, in forma di polvere fine, con dimensioni di particella dell'ordine di alcune decine di μm .

Reattori di questo tipo sono stati realizzati e testati in paesi diversi con funzioni pilota. Le potenzialità variano tra 650 kg/h di biocombustibile (ENEL) a potenzialità da impianto dimostratore FOAK (USA) da 1700 kg/h fino a oltre 40000 kg/h (CAN).

2.1.3 Pirolizzatori a cono rotante

È una tipologia di reattore piuttosto innovativa (ideata all'università di Twente e sviluppata dalla BTG). Lavora come i reattori precedentemente descritti solo che il trasporto è effettuato sfruttando la forza centrifuga che si sviluppa in un cono rotante piuttosto che mediante il gas. I vapori prodotti si raccolgono in modo tradizionale, mentre la sabbia e il char prodotto vengono convogliati in un letto fluido che circonda il cono. Questi vengono inviati ad un combustore a letto fluido separato in cui avviene la combustione del char, con conseguente riscaldamento della sabbia che è poi successivamente reintrodotta nel pirolizzatore a cono. È necessaria, comunque, la presenza di un gas sia per il trasporto del materiale che per la combustione del char, che tuttavia risulta essere di portata sensibilmente inferiore rispetto a quelle utilizzate per i reattori a letto fluido trascinato. La tecnologia risulta però più complessa. Anche in questo caso non si ottiene char come co-prodotto, a meno che non si effettui il riscaldamento della sabbia mediante uso di un combustibile aggiuntivo. Le rese in prodotto liquido si aggirano intorno al 60-70% su base secca. Sono stati sviluppati impianti in grado di trattare dai 250kg/h ed è in via di sviluppo la taglia da 120t/d.

2.1.4 *Pirolizzatori a flusso trascinato*

Questo tipo di reattori è basato su una tecnologia molto semplice anche se il suo sviluppo non ha avuto gran successo a causa della ridotta capacità di trasferimento del calore tra i gas caldi e le particelle solide. Elevate portate sono necessarie per ottenere elevati coefficienti di scambio di calore che richiedono grosse dimensioni degli impianti. La diluizione della fase vapore complica il recupero dei prodotti di interesse a causa delle loro basse pressioni parziali. Le rese massime a biooli che si ottengono sono in generale inferiori a quelle ottenute in reattori a letto fluidizzato (50–55 wt.%).

2.1.5 *Pirolizzatori a coclea riscaldata*

In questa tipologia di reattori la biomassa è movimentata meccanicamente. Il vettore del calore nell'esercizio autotermico è rappresentato da sfere di acciaio o di materiale ceramico. In alternativa il calore richiesto è fornito dall'esterno. I tempi di residenza del materiale reagente in questa tipologia di reattori sono confrontabili con quelli dei letti fluidi (da 5 a 30 s) e dipendono dal design e dalla dimensione del reattore. Questa tipologia di reattori è particolarmente utile per processare materiali che sono difficili da alimentare o molto eterogenei. La resa in liquidi risulta essere inferiore rispetto a quella di altre tipologie di reattori, ma viene coprodotta una quantità significativa di char.

2.1.6 *Pirolizzatori a microonde*

Tra le tecnologie di frontiera è da annoverare l'uso delle microonde, che permette il riscaldamento rapido e diretto del materiale senza interposizione di vettori termici. Gli aspetti chiave di questa applicazione sono rappresentati dal potere di penetrazione delle microonde, che richiedono dimensioni limite tipiche di 1–2 cm, e dal controllo preciso delle microonde che risponde a tecnologie non del tutto consolidate.

2.1.7 *Pirolizzatori ablativi*

La tecnica ablativa punta riscaldare rapidamente la superficie esterna della sostanza organica posta a contatto con la sorgente di calore. Nei sistemi ablativi la biomassa viene pressata con forza sulla parete calda del reattore per effetto della forza centrifuga, come accade nel brevetto NREL, o di una azione meccanica, come invece si verifica nella soluzione messa a punto dall'Aston University. Per realizzare la conversione e favorire la formazione di bio-olio si deve inoltre avere un'elevata velocità relativa tra le biomasse utilizzate e la parete del reattore, la cui temperatura superficiale deve comunque mantenersi

al di sotto dei 600 °C. Così facendo, il fronte di pirolisi si propaga attraverso la sostanza organica, a partire dalla zona di contatto dove, in queste condizioni, si forma uno strato di olio che evapora e viene quindi successivamente raccolto per condensazione, con modalità simili a quelle applicate negli altri sistemi di pirolisi. A differenza dei reattori a letto fluido, non è necessario ridurre al minimo le dimensioni delle particelle di biomassa per ottenere un efficace e rapido riscaldamento. E' sufficiente agire sul grado di pressione, sulla velocità relativa con la parete e sulla temperatura di quest'ultima. Questa tecnologia non pone pertanto, almeno in teoria, nessun limite sulle dimensioni della biomassa utilizzabile, essa inoltre non richiede la presenza di gas fluidizzanti e di conseguenza le installazioni sono piccole e potenzialmente più economiche.

Gran parte dell'attenzione fino ad oggi è stata concentrata sullo scale-up dei reattori e sul miglioramento della stabilità degli oli (ridurre il contenuto di acqua e di ossigeno e minimizzare il contenuto di solido etc.), fattori che hanno influenza sul potenziale utilizzo del bio-olio e sul successivo trattamento di upgrade.

Ad oggi, le applicazioni commerciali riguardano prevalentemente l'uso dell'olio di pirolisi per produzione di calore ed energia, mentre la possibilità del suo utilizzo per produrre combustibili per i trasporti deve essere ancora dimostrata (figura successiva). Molti dei processi di upgrading sono ancora in fase di elaborazione e sperimentazione, di "proof of concept".

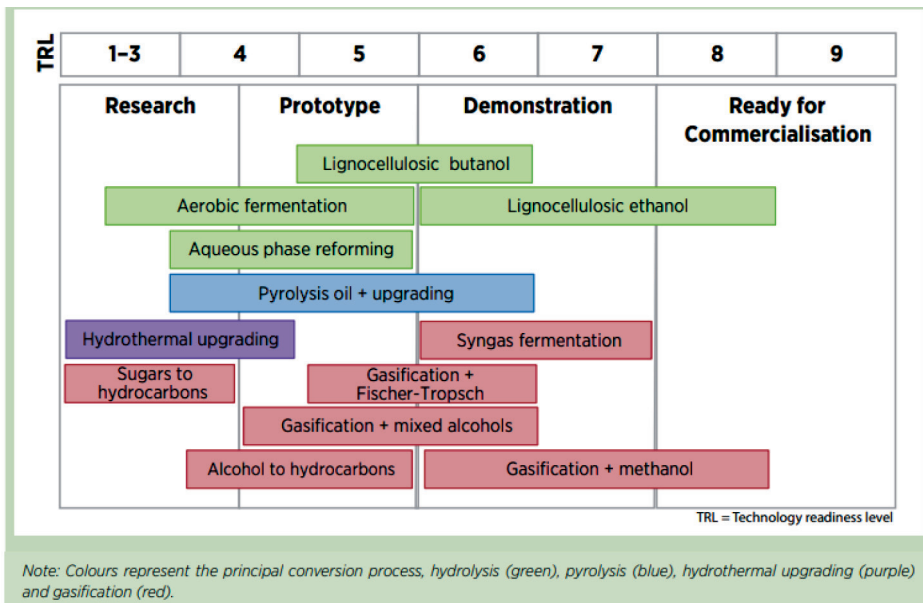


Figura 1. Stima del TRL (Technology Readiness Level) di sistemi per la produzione di biocarburanti avanzati (IRENA, 2016).

2.2 La tecnologia di riferimento

Nel progetto BIOFEEDSTOCK, tra le varie tipologie di pirolisi, è stata scelta la pirolisi veloce per massimizzare la produzione di “biocrude”, nell’ottica di fornire contributi alla esplorazione di processi a “filiera lunga” che integrino la produzione decentralizzata di “drop-in refinery feedstock”. I bio-oli prodotti saranno di conseguenza trattati, per il loro successivo upgrade in biofuels e chemicals, nelle raffinerie esistenti, con enormi vantaggi conseguenti alla riduzione dei costi e dei rischi di investimento, associati a trattamenti di upgrade appositamente sviluppati.

La configurazione reattoristica adottata e sviluppata nel progetto BIOFEEDSTOCK è quella costituita dal reattore a letto fluidizzato a circolazione interna. Tale configurazione, come verrà successivamente e più approfonditamente discusso, permette di controllare il tempo di permanenza delle particelle solide, quello dei vapori e la storia termica-temporale della biomassa all’interno del pirolizzatore. Questa configurazione permette inoltre di controllare i fenomeni di segregazione delle fasi solida e gassosa nel reattore, consentendo la realizzazione di un’alimentazione over bed, intrinsecamente più affidabile e robusta. Tali requisiti, si rivelano importanti per lo sviluppo di un convertitore mobile da utilizzare sul luogo di produzione della biomassa, in ottica di incentivare i processi a “filiera lunga”. La forte criticità di un’alimentazione affidabile e continua è emersa durante la fase di realizzazione dei test sperimentali effettuati in laboratorio durante il corso del progetto stesso.

L’ostacolo principale alla realizzazione di un percorso pirolitico di depolimerizzazione delle biomasse, per la produzione di advanced drop-in biofuel, risiede nelle caratteristiche del bio-olio che si ottiene nel processo. L’olio di pirolisi è tipicamente un liquido bruno composto da più di 300 specie diverse e caratterizzato da elevata viscosità, acidità, contenuto di acqua e di ossigeno che ne abbassa il potere calorifico. Data la natura stessa delle biomasse lignocellulosiche, la loro depolimerizzazione produce infatti un liquido che, come anticipato, è una mistura molto complessa di composti organici prevalentemente ossigenati che includono acidi carbossilici, chetoni, aldeidi, furani e fenoli (Kalogiannis et al., 2019) con composizione molto variabile a seconda della biomassa. La presenza dei composti ossigenati, conferisce reattività al bio-liquido, condizionandone la stabilità allo stoccaggio, il trasporto e il suo successivo upgrade. La sua elevata polarità e natura idrofilica lo rendono inoltre altamente immiscibile con i combustibili tradizionali e quindi un blending con essi, per poterne migliorare le qualità, non è di immediata realizzazione. L’olio di pirolisi contiene inoltre un’elevata quantità di acqua che deriva in parte dall’umidità iniziale della biomassa e in parte si forma come prodotto di reazione, oltre al char presente in particelle fini.

I principali metodi di upgrade del bio-olio possono essere di tipo fisico (filtrazione per la rimozione del char, addizione di solventi per la riduzione della viscosità, emulsione), o processi di raffinazione come hydrotreating e cracking catalitico. La possibilità di fare l'upgrade del "biocrude" nelle raffinerie per il petrolio, a seguito di un opportuno revamping, e co-processandolo con il grezzo, ovviamente, porterebbe alla riduzione dei rischi di investimento e dei costi di capitale, con enorme incidenza sul costo di produzione degli advanced biofuel, che risulta a tutt'oggi uno dei parametri critici nella loro diffusione su larga scala. I potenziali punti di immissione del biocrude in raffineria (catalytic cracking, hydrotreatment, o hydrocracking) richiedono tutti, oltre alla rimozione dell'acqua, una riduzione del contenuto di ossigeno per migliorare anche la miscibilità di questo con il crudo (van Dyk et al., 2019). La riduzione del contenuto di ossigeno appare quindi un aspetto fondamentale nello sfruttamento del biocrude.

2.2.1 Il processo-base: pirolisi non catalitica.

Nel processo di pirolisi veloce, il biocrude è generato da un complesso network di reazioni chimiche in serie e parallelo che partono dalla depolimerizzazione dei macropolimeri costituenti le biomasse (cellulosa, emicellulosa e lignina) seguite da reazioni di cracking, riarrangiamento (isomerizzazione, polimerizzazione, aromatizzazione e condensazione). Tutte queste reazioni; non essendo controllate dall'equilibrio termodinamico, necessitano di un'ottimizzazione non solo della temperatura di reazione ma anche dei tempi di residenza, per massimizzare la resa negli intermedi di reazione desiderati. Per esempio, il levoglucosano, il prodotto prevalente della decomposizione dei polisaccaridi, non è stabile a temperatura di 500°C ma è possibile ottenere delle elevate rese in questo prodotto attraverso un rapido allontanamento dei volatili (F.-X. Collard et al. 2016). In quest'ottica sono brevemente riassunti i percorsi di depolimerizzazione, i processi secondari e ternari che avvengono in fase omogenea ed eterogenea e il pool di prodotti di pirolisi ottenibili, divisi in macrocategorie.

Durante il processo di pirolisi, la degradazione termica dei bio-polimeri che costituiscono i materiali lignocellulosici avviene attraverso reazioni primarie e secondarie ed il grado con cui queste reazioni avvengono influenza fortemente non solo la resa nei prodotti ma anche la qualità del bio-olio ottenuto. In particolare, il primo processo che avviene quando una biomassa lignocellulosica viene riscaldata in un'atmosfera inerte è la perdita di umidità (150°C), generata dalla rottura dei gruppi ossidrilici meno stabili e dalle reazioni di disidratazione, che coinvolgono alcol, eteri e acidi carbossilici di emicellulosa e lignina. Durante questa fase, la

struttura della biomassa non viene modificata in maniera apprezzabile, a differenza di quanto accade a temperature più alte (180-250°C) alle quali si comincia a determinare la rottura dei legami chimici esistenti e si ha la formazione di nuovi legami che producono un cambiamento nella struttura attraverso meccanismi di reazione primari e secondari. I meccanismi delle reazioni primarie sono quelli che interessano la rottura dei legami chimici provocando sia il rilascio di composti volatili che reazioni di riarrangiamento molecolare, quali isomerizzazione, polimerizzazione, aromatizzazione e condensazione. Le reazioni secondarie sono, invece, generate dall'instabilità di alcuni composti volatili, formati durante i primi stadi, che possono essere soggetti ad ulteriori conversioni (Collard and Blin 2014).

La conversione primaria è caratterizzata da tre processi principali che si distinguono a seconda della natura dei legami chimici coinvolti nella rottura: depolimerizzazione, frammentazione e formazione di char:

1. La depolimerizzazione, che avviene essenzialmente tra i 250 °C e i 500 °C (precisamente nel range 250-450 °C per la lignina, nel range 250-350°C per la cellulosa e nel range 330-370°C per l'emicellulosa), è dovuta alla rottura dei legami C-C tra le unità monomeriche dei polimeri, seguita da reazioni di stabilizzazione delle due nuove estremità della catena. La depolimerizzazione avviene fino a quando le molecole prodotte diventano volatili (sotto forma di monomeri derivati, dimeri o trimeri) e condensabili a temperatura ambiente.
2. La frammentazione, che in genere avviene a temperatura superiore ai 550 °C, consiste nella rottura di legami covalenti all'interno dei polimeri e delle unità monomeriche, dando luogo alla formazione di gas incondensabili (CO e CO₂) e composti organici a piccola catena, condensabili a temperatura ambiente (come idrossiacetaldeide, acetaldeide, idrossiacetone, 1-idrossi-2-butanone, acido acetico e ciclopentenoni).
3. La formazione di char consiste nella generazione di un residuo solido a struttura aromatica policiclica ottenuta per combinazione di anelli benzenici generati durante le fasi di riscaldamento. Questa via è generalmente favorita da reazioni di riarrangiamento intra e intermolecolare, generalmente accompagnate dal rilascio di acqua o gas incondensabili (CH₄, CO e H₂).

La lignina, data la sua struttura ricca di anelli benzenici, dà la più alta resa in char e la sua depolimerizzazione porta a diversi composti fenolici. La depolimerizzazione dei polisaccaridi è invece fonte di anidrosaccaridi (soprattutto il Levo-glucosano) e di composti furanici ottenuti dalla conversione degli anelli piranici in anelli furanici più stabili.

Le reazioni secondarie, come precedentemente accennato, sono dovute all'instabilità dei composti volatili che possono andare incontro (se i tempi di residenza sono sufficientemente lunghi) a reazioni come cracking o ricondensazione. Le reazioni di cracking determinano la formazione di ulteriori molecole a basso peso molecolare e di gas incondensabili. I prodotti generati da queste reazioni sono simili ai prodotti ottenuti dalle reazioni di frammentazione, ed è talvolta difficile capire quale via sia principalmente responsabile della formazione dei composti a basso peso molecolare. Viceversa, i processi di ricondensazione portano alla formazione di composti a più alto peso molecolare, ottenuti per combinazione di composti volatili. Ad esempio, la presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in fase gassosa è caratteristica di condizioni favorevoli per reazioni di ricombinazione. Per temperature superiori a 500 °C, infatti, i residui ottenuti dai diversi costituenti presentano una struttura simile che evolve verso una forma poliaromatica più condensata rilasciando CH_4 , CO e H_2 , mediante reazioni di demetilazione, decarbonizzazione e deidrogenazione.

Una specifica considerazione riguarda il percorso reattivo delle reazioni secondarie fra il char e i prodotti di depolimerazione il cui corso, probabilmente incrementato da tempi di permanenza prolungati e retromiscelazione incontrollata, può alterare la quantità e la qualità del bioolio prodotto. È stato riscontrato che il char, uno dei principali prodotti di reazione, promuove le reazioni secondarie di degradazione dei volatili primari, con la formazione di composti volatili a più basso peso molecolare. La caratterizzazione chimico-fisica dei char da pirolisi ha mostrato che questo materiale presenta una struttura porosa con cavità che possono contenere siti attivi (funzionalità ossigenate provenienti dalla degradazione della matrice di biomassa originale) e minerali metallici inerenti che possono favorire le reazioni secondarie (Koufopoulos et al., 1991). L'influenza del char in-situ (nascente) sui volatili primari in condizioni moderate di temperatura è di grande interesse per il processo di pirolisi poiché un migliore controllo della qualità del bio-olio può essere ottenuto controllando l'entità delle reazioni secondarie (Borison et al., 1989). Ci sono due possibili percorsi per le reazioni secondarie, il primo considera l'effetto catalitico della fase solida nascente (char) che influenza le reazioni dei volatili primari in fase eterogenea, mentre la seconda strada considera le reazioni che avvengono in fase omogenea gassosa (Borison et al., 1989; Hoekstra et al., 2012). Le reazioni eterogenee possono decorrere quando i vapori primari di pirolisi, nell'allontanarsi dalla particella di biomassa in fase di reazione, vengono a contatto con altre particelle (char, ceneri, catalizzatori) o con le pareti interne del reattore (Hoekstra et al., 2012). L'entità delle reazioni secondarie eterogenee tra il char e i volatili primari può essere controllata sulla base del tipo di reattore, delle

condizioni operative e delle dimensioni delle particelle. Un'evidenza dell'influenza della natura del materiale del letto nel corso della pirolisi a letto fluidizzato è stata fornita da Li et al. (D. Li et al., 2015), sostituendo la sabbia con char di lignina ed evidenziando l'influenza sulle rese nei macrocomponenti da pirolisi.

Durante l'esercizio stazionario di pirolizzatori a letto fluidizzato, nel letto si stabilisce una massa costante di char, regolata dall'equilibrio che si instaura quando la biomassa fresca viene alimentata in continuo mentre parte del char è soggetta ad elutriazione (Hoekstra et al., 2012; C.-Z. Li, 2013) e a fenomeni di abrasione superficiale (Salatino & Solimene, 2017; Scala et al., 2006). Le masse di biomassa e di char che si instaurano a regime nel letto possono essere controllate mediante uno scarico controllato del materiale del letto e la sua rigenerazione in continuo, consistente nella rimozione dei componenti contenenti carbonio. Il controllo della massa di char nel letto determina l'ammontare di char "nascente" (Keown et al., 2008), caratterizzato da funzionalità ossigenate che favoriscono l'attività catalitica rispetto ai processi di pirolisi secondaria eterogenei anche per biomasse a basso contenuto di ceneri.

Le interazioni tra volatili e char sono un fenomeno comunque presente nella conversione pirolitica della biomassa, il cui controllo riveste una particolare importanza. La maggior parte degli studi sulle interazioni volatili-char si è concentrata sull'influenza dei metalli alcalini e alcalino-terrosi (AAEM) incorporati nella matrice char nascente poiché si è scoperto che esercitano un effetto molto pronunciato sulle reazioni secondarie eterogenee. I gruppi funzionali reattivi - contenenti ossigeno - del char sono la chiave per le reazioni secondarie eterogenee di materiale a basso contenuto di ceneri dove l'influenza di AAEM è minima (Huang et al., 2020). La natura dei percorsi di reazione secondaria catalizzati dai char nascenti è stata solo parzialmente caratterizzata, ma la letteratura scientifica è concorde nell'evidenziarne la rilevanza nel reforming dei volatili per la formazione di tar condensabili. La reazione tra il char nascente e i radicali generati durante la pirolisi della biomassa costituisce l'essenza delle interazioni volatili-char, con conseguente formazione di prodotti secondari che sono più stabili rispetto agli intermedi primari. A temperature più basse (500-600°C), composti meno stabili termicamente (come saccaridi, furani e guaiacoli) sono inclini a reazioni catalizzate dal char mentre specie termicamente più stabili come fenoli e naftaleni richiedono temperature più elevate (>600°C) per le medesime reazioni (Huang et al., 2020; Sun et al., 2011). Le interazioni volatili-char costituiscono la base delle reazioni eterogenee secondarie che si verificano durante la decomposizione termochimica della biomassa (Zhu et al., 2021). La concentrazione di metalli alcalini e alcalino-terrosi (AAEM) presenti nel char nascente altera la reattività di questo intermedio soli-

do, come evidenziato dagli studi di Du et al. (Du et al., 2017): la reattività risulta pressochè raddoppiata in presenza di specie AAEM disperse nella matrice di char. Nello studio di Zhu et al. (Zhu et al., 2021) l'interazione volatili-char porta alla formazione di molecole a basso peso molecolare come gli acidi molecolari. Inoltre, la presenza di potassio nel char ha un effetto sui prodotti della pirolisi in termini di un aumento della velocità di demetossilazione e demetilazione delle strutture contenenti guaiacoli con la formazione di fenoli e un rilascio maggiore di metano.

La composizione e la resa del bio-olio sono influenzate dalla struttura primaria della biomassa, non solo per le percentuali di lignina, cellulosa ed emicellulosa che la costituiscono, ma anche per la presenza o meno di composti inorganici (metalli) che con il loro effetto catalitico promuovono reazioni di decomposizione che possono incidere considerevolmente sulla composizione del bio-olio. Tra i composti inorganici, gli effetti esercitati dalla presenza dei metalli alcalini e alcalino terrosi sono quelli più studiati, data la loro abbondanza nelle biomasse lignocellulosiche. In particolare, questi metalli promuovono la decomposizione del levoglucosano e ciascuno di essi è responsabile di specifiche reazioni secondarie: gli ioni sodio (Na⁺) e potassio (K⁺) promuovono reazioni di cracking e portano alla formazione di ossigenati più leggeri come idrossiacetone e idrossiacetaldeide, mentre, gli ioni magnesio (Mg²⁺) e calcio (Ca²⁺) favoriscono le reazioni di disidratazione, inducendo la formazione di derivati furanici (furfurale) (F. Lin et al 2015). Una riduzione di resa in olio dal 72% al 42%, con produzione decisamente più marcata di volatili a basso peso molecolare (da 8.7% a 22.5%) e char, è stata, infatti, osservata durante esperimenti in reattore a letto fluido a temperatura di 500°C usando rispettivamente biomassa a basso (spruce wood) o elevato (wheat straw) contenuto di inorganici (Migliaccio et al. 2019), accompagnata da una marcata riduzione del contenuto di levoglucosani nel bio-olio. Una indicazione quantitativa dei prodotti di pirolisi tipicamente generati dalla decomposizione dei diversi macropolimeri costituenti la biomassa lignocellulosica è riportata in Tabella 1.

Tabella 1. Categorie e abbondanza delle principali specie presenti nel bio-olio, tratto da lin et al 2015.

biomassa lignocellulosica										
Cellulosa e Emicellulosa								Lignina		
Acidi	Esteri	Furani	Aldeidi	Zuccheri	Chetoni	Alcol	Ossigenati leggeri	Fenoli	Siringoli	Guaiacoli
%wet weight										
2-27	<1-3	2-11	3-18	5-14	4-6	2-6	3-26	3-13	2-9	3-15
Formico, Acetico,...	Metil formate, Butir lattone,...	Furfural, Idrossimetilfurfural, ...	Formaldeide, Acetaldeide, ...	Cellobiosio, Fruttosio,...	Acetone,...	Metanolo, Etanolo,...	Glicolaldeide, Idrossiacetone,...	Dimetil fenolo, Diidrossibenzene, ...	Siringaldeide, Propil siringolo, ...	Isoegenolo, Eugenolo, Metil guaiacolo, ...

2.2.2 Soluzioni avanzate: pirolisi frazionata o a stadi

La pirolisi delle biomasse si qualifica come un primo stadio verso produzioni “*biobased*” e i nuovi modelli di bioraffineria ecosostenibile, volti a trasformare biomassa lignocellulosica, in sostituzione del petrolio, in combustibili e intermedi di sintesi per l’industria chimica. A tal fine, il processo deve essere configurato con l’obiettivo di ottenere un olio di pirolisi costituito selettivamente da frazioni a peso molecolare medio-basso, e da una ridotta varietà di composti chimici, così da semplificare le successive fasi di bioraffinazione e renderne più agevole ed economicamente sostenibile l’impiego.

In tal senso, un’interessante opportunità sembra provenire dagli sviluppi in atto nel settore della pirolisi frazionata (stepwise pyrolysis o staged pyrolysis), la quale si configura come un processo emergente per la bioraffinazione della biomassa, ovvero per la trasformazione sostenibile della stessa in uno spettro di prodotti e vettori energetici commerciabili (Bell et al., 2014). La pirolisi frazionata, infatti, sfruttando la differente stabilità chimica dei principali componenti della biomassa (emicellulosa, cellulosa e lignina) alla quale si è già fatto riferimento, consente di produrre bio-liquidi arricchiti nei componenti desiderati e di qualità superiore (ad es., maggiore stabilità chimica) rispetto al bio-olio tipicamente ottenuto mediante processi di pirolisi a singolo stadio (Westerhof et al., 2012).

Più in dettaglio, la pirolisi frazionata consiste in una pirolisi a temperatura programmata, che realizza la devolatilizzazione sequenziale dei diversi bio-polimeri presenti nella biomassa, i cui prodotti sono quindi raccolti come frazioni separate. Come accennato in precedenza, la decomposizione dell’emicellulosa, che rappresenta il più termolabile tra i bio-polimeri presenti nella biomassa, avviene tipicamente tra i 200 e i 300 °C dando luogo alla produzione di una frazione liquida ricca in acidi carbossilici (acido acetico), furani (furfurolo), zuccheri anidri e composti ossigenati. La decomposizione della cellulosa, che rappresenta, invece, il più termostabile tra i polimeri costituenti la fibra delle biomasse, avviene tipicamente tra i 250 e i 400 °C ed è accompagnata dalla formazione di una frazione liquida ricca in zuccheri anidri (levoglucosano), furani, aldeidi e chetoni. La decomposizione della lignina, infine, copre un range di temperature molto più ampio, che va tipicamente dai 200 ai 900 °C, e porta alla formazione di una frazione liquida particolarmente ricca in composti fenolici (e.s., guaiacolo, siringolo, catecolo, alchilfenoli) e aromatici.

È possibile, in definitiva, utilizzare la temperatura come agente per far avvenire selettivamente la decomposizione dei bio-polimeri che compongono la biomassa in composti di interesse tecnologico. Più specificamente, dal momento che i composti

ottenuti dalla decomposizione termica di cellulosa ed emicellulosa appartengono fondamentalmente alle stesse classi di composti organici, ovvero zuccheri, furani e composti carbossilici, è possibile pensare di effettuare la pirolisi in due stadi successivi. Un primo stadio di pirolisi moderata o carbonizzazione (a $300 < T < 400^{\circ}\text{C}$) è indirizzato alla produzione prevalente di prodotti della decomposizione termica di emicellulosa e cellulosa. Un secondo stadio di pirolisi più severa è indirizzato alla produzione di composti generati dalla decomposizione termica della lignina, con prevalenza di aromatici. Questo secondo stadio può svilupparsi su un range di temperature piuttosto ampio ($400\text{-}900^{\circ}\text{C}$), sebbene gli studi più recenti focalizzino l'attenzione su temperature operative non superiori ai 600°C (Shen, 2019). Vale la pena osservare che la separazione tra i prodotti di pirolisi dell'olocellulosa (cellulosa più emicellulosa) e della lignina non è, ovviamente, ottenibile in maniera completa mediante pirolisi frazionata, a causa della parziale sovrapposizione fra le temperature di decomposizione termica dei componenti della biomassa. Tuttavia, il principale beneficio di tale processo risiede nel fatto che le frazioni liquide raccolte nei due stadi che lo compongono presentano una composizione chimica meno eterogenea e complessa rispetto a quella del corrispondente bio-olio ottenibile mediante pirolisi veloce a singolo stadio (De Wild et al., 2011), rendendo più semplici ed economicamente sostenibili le fasi successive di bioraffinazione.

Approccio alternativo alla pirolisi frazionata è rappresentato dalla condensazione frazionata, che implica l'uso di unità di condensazione multiple operanti a differenti temperature, al fine di recuperare i composti condensabili, rilasciati durante il trattamento di pirolisi, come frazioni separate, di più semplice composizione, sulla base dei diversi punti di rugiada (Gooty et al., 2014). Ai fini dello sviluppo di un'unità mobile e decentralizzata che operi su piccola scala, la pirolisi frazionata presenta il vantaggio di essere meno complessa e di più facile gestione, non comportando l'impiego di apparecchiature complesse ed elevati costi operativi come invece accade per la condensazione frazionata. Tra gli altri vantaggi della pirolisi a due stadi, è da menzionare che, in virtù del fatto che la decomposizione dell'olocellulosa avviene ad un livello di temperatura più basso rispetto a quanto tipicamente avviene in un processo di pirolisi convenzionale a singolo stadio, risultano inibite le reazioni di decomposizione secondaria dei prodotti di pirolisi ed è quindi possibile ottenere un bio-liquido con un più alto contenuto di zuccheri anidri, quali ad esempio il levoglucosano, il quale rappresenta un importante intermedio di sintesi per l'industria chimica, così come il furfurale (De Wild et al., 2011). Un altro beneficio, della bassa temperatura operativa adottata nel primo stadio del processo di pirolisi frazionata è che il bio-liquido prodotto presenta una bassa concentrazione in composti fenolici, i quali, invece, sono tipicamente presenti in

quantità non trascurabili nella fase acquosa dei bio-oli da pirolisi veloce a singolo stadio, per la quale rappresentano un componente indesiderato in quanto sono tra i principali inibitori dell'idrolisi enzimatica e della fermentazione degli zuccheri in essa contenuti (Abou-Yousef & Steele, 2013). La minore presenza di composti fenolici è ovviamente conseguenza del fatto che la decomposizione della lignina risulta limitata alle più blande condizioni operative adottate.

La pirolisi frazionata, inoltre, isolando in due frazioni separate gli acidi organici che derivano dalla decomposizione di cellulosa ed emicellulosa, e i composti fenolici, provenienti dalla decomposizione della lignina, consente di ottenere bio-liquidi che risultano chimicamente più stabili di quelli prodotti da pirolisi convenzionale a singolo stadio, con conseguenti vantaggi in termini di trasporto e stoccaggio (Hammer et al., 2015; Persson et al., 2018).

Evidenze di letteratura mostrano, infine, che la configurazione a due stadi si propone anche come un utile procedimento per incrementare la selettività dei catalizzatori acidi, quali ad esempio la ZSM5, verso la formazione di composti aromatici, mentre inibisce, invece, la produzione di composti ossigenati leggeri (Shen, 2019), come mostrano a titolo esemplificativo i dati riportati nella Tabella 2.

Tabella 2. Confronto tra le selettività per i prodotti (area di picco relativa, %) da pirolisi catalitica di legno di pino a singolo e doppio stadio, tratto da Hammer et al., 2015.

	Benzene	Toluene	Xilene	Aromatici (C9)	Aromatici (C10+)	Ossigenati	Fenoli
<i>Pirolisi catalitica a singolo stadio</i>							
500°C	4.3	16.0	16.5	19.3	13.2	25.6	5.1
<i>Pirolisi catalitica a doppio stadio</i>							
300-500°C	2.5	21.9	19.0	29.4	9.4	14.2	6.2
325-500°C	4.4	17.6	21.6	30.8	9.0	5.5	12.2
350-500°C	3.8	19.7	18.8	31.9	8.7	4.7	16.2

In aggiunta a quanto precedentemente riportato, negli ultimi anni è stato ampiamente studiato anche un concetto alternativo di pirolisi a due stadi che comprende un primo stadio di pirolisi più blanda, altresì noto come torrefazione (200-300°C), in cui l'emicellulosa, il più reattivo dei biopolimeri presenti nella biomassa, va incontro alla maggiore decomposizione, seguito da uno secondo stadio di pirolisi a più elevata temperatura, in cui avviene la conversione del solido torrefatto (Abou-Yousef & Steele, 2013).

La torrefazione, in particolare, nasce come pretrattamento termochimico delle biomasse che mira in primis al miglioramento delle proprietà energetiche del materiale e, più in generale, ad una standardizzazione delle sue caratteristiche chimico-fisiche, auspicabile sia ai fini logistici (stoccaggio, trasporto e movimentazione) che della successiva valorizzazione energetica e/o materica.

A valle del processo di torrefazione si produce, infatti, un solido uniforme di consistenza simile al carbone, che, rispetto alla biomassa tal quale, presenta un più basso tenore di umidità, un minore rapporto ossigeno carbonio (O/C), caratteristiche idrofobiche, una maggiore stabilità biologica e una struttura meno fibrosa e di più facile macinabilità (> fragilità, < resistenza meccanica, > porosità), con conseguenti vantaggi in termini di efficienza di conversione energetica e di riduzione dei costi di trasporto, stoccaggio e movimentazione. La torrefazione è stata pertanto considerata anche nell'ambito del progetto BIOFEEDSTOCK come potenziale tecnica di pretrattamento decentralizzato per la filiera "sugar-based". Tale trattamento, in particolare, pur non permettendo di escludere altri tipi di pretrattamento utili ai fini della idrolisi enzimatica dei polisaccaridi, poiché non migliora l'accessibilità degli enzimi al substrato, porta tuttavia ad un livellamento delle caratteristiche chimico fisiche delle biomasse rispetto ai parametri rilevanti per l'utilizzo in tale filiera.

Si può osservare che, sebbene il prodotto di interesse del processo di torrefazione sia quello solido, attualmente grande enfasi è altresì posta sullo studio della composizione della corrente volatile (CO, CO₂, H₂O, tracce di H₂, CH₄ e composti organici volatili, i prodotti della decomposizione termica delle emicellulose) che evolve dalla biomassa a seguito del trattamento termico cui è sottoposta, in quanto presenta un potenziale in relazione a: i) sostenibilità ambientale del processo, connessa con la limitazione della produzione di effluenti inquinanti; ii) recupero di bio-molecole ad alto valore aggiunto quali, ad esempio, acido acetico, furfurale, metanolo ed altri (W.-H. Chen et al., 2019); iii) efficienza energetica del processo, attraverso integrazioni energetiche in seno al processo stesso.

I benefici ottenibili in pirolisi processando biomassa torrefatta sono riportati in letteratura (Z. Chen et al., 2018) e sono associati alle seguenti caratteristiche del bio-olio: i) minore contenuto di acqua e maggiore contenuto di carbonio; ii) un più elevato potere calorifico per effetto del minore rapporto O/C, pur a fronte di una minore resa in massa; iii) minore contenuto di acidi organici, per effetto della rimozione dei gruppi acetossi e metossi delle emicellulose (Arteaga-Pérez et al., 2017) presenti nella biomassa tal quale, che rende il bio-olio meno corrosivo; e iv) più elevato tenore di composti aromatici e fenolici. Tuttavia, non sono stati riscontrati benefici in termini di riduzione della varietà di composti chimici pre-

sentì nel bio-oli, ma solo una redistribuzione delle rispettive quantità (Meng et al., 2012). Pertanto, si ritiene che, a differenza della configurazione a due stadi del tipo “carbonizzazione/pirolisi”, la quale si configura come un processo emergente per la bioraffinazione della biomassa, ovvero per la trasformazione sostenibile della biomassa in uno spettro di prodotti ed energia commerciabili, la configurazione del tipo “torrefazione/pirolisi” sia da considerare un espediente utile a produrre un bio-olio di migliore qualità, ma non tale da semplificare in misura apprezzabile la fase di bioraffinazione che segue quella di produzione.

2.2.3 Soluzioni avanzate: pirolisi catalitica

L'elevata presenza dell'ossigeno nel bio-olio è la criticità principale per il suo utilizzo come combustibile o per i suoi successivi processi di raffinazione. Va tuttavia sottolineato che la criticità non è rappresentata dal contenuto di ossigeno in quanto tale - alcuni combustibili di seconda generazione come il metanolo e l'etanolo presentano contenuti apprezzabili di ossigeno – bensì nelle forme funzionali nelle quali esso è presente nel bio-olio. Ci sono, infatti, delle funzionalità dell'ossigeno “desiderate” o accettabili, come alcoli ed eteri, e alcune indesiderate che sono quelle con gruppi funzionali molto reattivi, ad esempio acidi carbossilici, aldeidi e chetoni, che possono facilmente portare a reazioni di polimerizzazione durante la successiva manipolazione e lo stoccaggio del bio-olio. Quindi, un aspetto molto importante è la caratterizzazione della natura e la quantità dei gruppi contenenti ossigeno presenti nell'olio e come la loro presenza possa essere modificata in modo selettivo.

L'utilizzo di catalizzatori durante il processo di pirolisi per “orientare” la composizione del bio-olio verso un minore contenuto di ossigeno e, più specificamente, verso la presenza di composti con funzioni ossigenate desiderate risultata essere un'opzione interessante. Per esempio, la rimozione selettiva dell'ossigeno mediante decarbossilazione degli acidi carbossilici (acido formico e acetico) potrebbe diminuire l'acidità del bio-olio mentre la decarbonilazione selettiva delle frazioni organiche (aldeidi, specie insature, ecc.) potrebbe contribuire a una migliore stabilizzazione dell'olio. Un catalizzatore può infatti modificare significativamente la composizione del bio-olio promuovendo ulteriormente la depolimerizzazione, deossigenazione e il reforming dei vapori di pirolisi della biomassa primaria in un intermedio di alta qualità, in modo da renderlo maggiormente compatibile con i processi successivi di upgrade per produzione di carburanti, per il trasporto e la produzione di prodotti chimici speciali o per immissione nelle tradizionali raffinerie.

Il catalizzatore può essere impiegato in vari modi nel processo di pirolisi veloce, ad esempio impregnandolo direttamente nella biomassa o miscelandolo con la biomassa stessa (in situ), può essere utilizzato per effettuare il reforming dei vapori di pirolisi primaria o essere successivamente utilizzato in un secondo reattore per modificare i liquidi condensati (ex-situ).

Mentre l'impregnazione è una strada che attualmente risulta essere poco investigata, per la complessità del procedimento e per la difficoltà di recupero del catalizzatore, la possibilità di effettuare una pirolisi catalitica appare oggi una strada promettente. Un approccio in-situ offre, grazie alla possibilità di utilizzare un singolo reattore, una semplicità costruttiva e una maggiore economicità, aspetti di particolare rilievo nell'ottica della visione delocalizzata-centralizzata del progetto BIOFEED-STOCK. È inoltre da sottolineare che la configurazione reattoristica a letto fluido, adottata nel progetto, si presta all'utilizzo di questa configurazione. Gli aspetti più critici di una configurazione in situ sono rappresentati dalla scarsa possibilità di ottimizzare le condizioni operative del catalizzatore (possibile invece in una configurazione ex-situ in quanto la presenza di un doppio reattore permette di ottimizzare indipendentemente la temperatura dei due processi, pirolisi e conversione catalitica) in quanto la temperatura è quella a cui avviene il processo di pirolisi. In queste circostanze si possono determinare condizioni responsabili di bassa efficienza dovuta a problemi di contatto solido-solido (biomassa-catalizzatore) e problemi di segregazione che possono favorire la formazione di poliaromatici e di coke.

L'ossigeno può essere rimosso attraverso le reazioni di disidratazione, decarbonilazione o decarbossilazione-attribuito la formazione di H_2O , CO e CO_2 , rispettivamente.

Rispetto alla disidratazione e alla decarbonilazione, la decarbossilazione è la via preferita per la deossigenazione del bio-olio, poiché massimizza la rimozione dell'ossigeno con una minima perdita di carbonio e riduce l'ulteriore eliminazione di idrogeno, con conseguente aumento della criticità del rapporto H/C_{eff} del'olio, che comporta un aumento del potere calorifico, riduce la formazione di aromatici e il contenuto di acqua e diminuisce l'idrofilicità dell'olio (Imran et al., 2018).

Il bio-olio contiene anche grandi quantità di molecole derivate dalla lignina. Un buon catalizzatore dovrebbe, quindi, essere in grado di promuovere selettivamente il cracking di questi prodotti, promuovendo anche l'aumento delle rese in idrocarburi. Poiché anche i derivati della lignina contengono un'elevata percentuale di ossigeno, la riduzione di questi composti genera contemporaneamente l'aumento delle rese di idrocarburi (Imran et al., 2018).

I catalizzatori più utilizzati per la pirolisi della biomassa sono le zeoliti, gli ossidi metallici (sia basici che acidi) e loro forme modificate. Ultimamente, stan-

no ricevendo grande attenzione anche catalizzatori a base di carbonio. Tra questi catalizzatori, le zeoliti microporose sono considerate le più promettenti in termini di prestazioni nel modificare le proprietà del bio-olio nella direzione desiderata. Più specificamente, i principali vantaggi delle zeoliti includono un'efficiente deossigenazione e una riduzione del peso molecolare del bio-olio risultante, mentre i principali inconvenienti sono la diminuzione della resa della fase organica del bio-olio, con conseguente aumento del contenuto di acqua e la disattivazione del catalizzatore mediante deposizione di coke. Tra le zeoliti, quella maggiormente applicata è la ZSM-5, già impiegata per processi di cracking, che presenta una grande potenzialità nell'ottenere bio-olio di elevata qualità, ricco in composti alifatici e aromatici e a ridotto contenuto di specie ossigenate. La ZSM-5, ma in generale le zeoliti, devono le proprietà catalitiche e la maggiore o minore selettività ad alcheni ed aromatici, alla dimensione dei pori e alla combinazione di siti acidi di Brönsted o di Lewis presenti. La funzione acida del catalizzatore entra in gioco nelle reazioni di cracking, deossigenazione, oligomerizzazione, ciclizzazione, alchilazione, isomerizzazione e polimerizzazione che avvengono attraverso un meccanismo degli ioni carbonio con formazione di un carbocatione intermedio che si forma per protonazione di alcheni o aromatici su siti acidi di Brönsted secondo lo schema riportato.

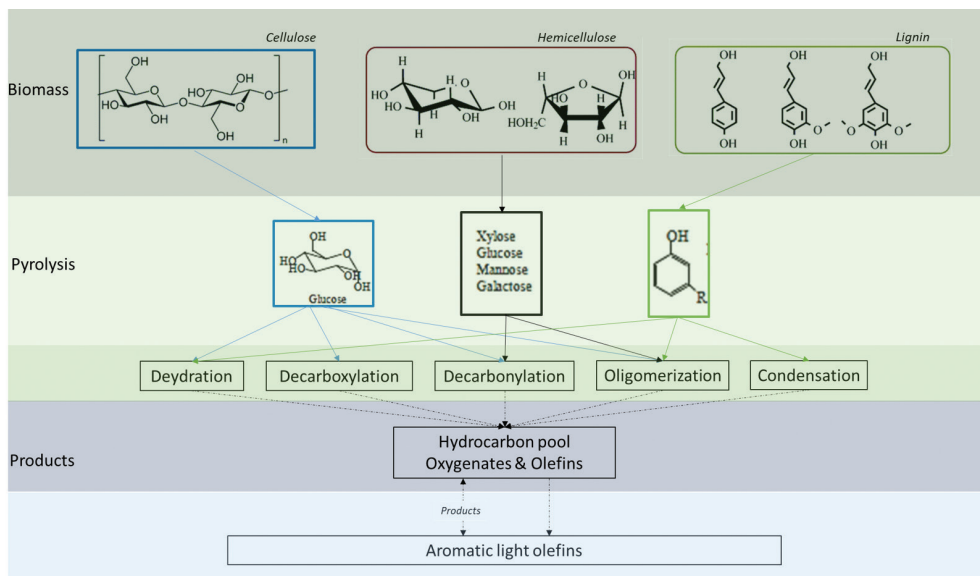


Figura 2. Percorso di reazione dei prodotti della pirolisi di biomasse lignocellulosiche su catalizzatori zeolitici, adattato da Norouzi et al., 2021.

Generalmente, i siti acidi presenti sulla superficie esterna del catalizzatore sono responsabili del cracking degli ossigenati più grandi, mentre la conversione di quelli più piccoli in aromatici avviene sui siti acidi che sono presenti all'interno dei pori. Pertanto, l'acidità del catalizzatore ha un grande impatto sull'attività del catalizzatore. La selettività e la resa sono, quindi, fortemente influenzate dalla densità dei siti acidi. In generale, la selettività verso i composti aromatici aumenta aumentando l'acidità del catalizzatore. Mediante modifica del rapporto Si/Al o attraverso uno scambio ionico è possibile modificare la densità e la natura dei siti acidi presenti nella zeolite. L'ottimizzazione o la distribuzione controllata dei siti acidi del catalizzatore è probabilmente la proprietà più significativa del catalizzatore. È da sottolineare che un'eccessiva presenza di siti acidi nel sistema catalitico porta ad un incremento della formazione di coke, dal momento che l'elevata acidità favorisce la ripolimerizzazione. Il coke si deposita sul catalizzatore bloccando l'accesso dei reagenti ai pori della zeolite, inibendo l'attività catalitica e disattivando la zeolite. Numerosi studi di ottimizzazione della formulazione delle zeoliti sono stati proposti e vedono la modifica delle zeoliti mediante aggiunta di metalli alcalini, la modifica della concentrazione di siti caratterizzati da specifiche funzionalità mediante introduzione di un catione o la creazione di strutture meso-microporose.

L'aumentare della resa in carbonio nel bio-olio rappresenta l'obiettivo prevalente nella pirolisi catalitica. Il problema principale legato all'utilizzo di tali sistemi catalitici risiede nel fatto che la deossigenazione e l'eccessivo cracking dei volatili riduce significativamente la resa in bio-olio, aumentando la resa in gas e riducendo blandamente la resa in char. La dealluminazione è un'altra tecnica per modificare il rapporto Si/Al e i siti attivi nella struttura della zeolite. La rimozione selettiva dell'alluminio dalla struttura della zeolite riduce i siti acidi esterni e inibisce la formazione di coke. La dealluminazione provoca anche una modifica della dimensione dei pori che, come verrà commentato successivamente, giocano un ruolo importante nella selettività verso determinati prodotti, grazie alla loro funzione di *shape selectivity*. L'altro aspetto critico è la rapida disattivazione del sistema catalitico per la deposizione del coke dovuto alla ripolimerizzazione delle molecole sui catalizzatori. Limiti diffusivi, associati alle molecole più grandi, favoriscono le reazioni secondarie degli intermedi, portando alla formazione di coke sulla superficie del catalizzatore e, come anticipato, con conseguente sua disattivazione. L'introduzione di un metallo nella struttura della zeolite è riportata essere una strategia utile a ridurre tale problematica, così come quella di ridurre la sola acidità dei siti esterni.

Per quanto riguarda i fenomeni diffusivi, l'attività del catalizzatore è infatti influenzata anche dall'altro parametro caratteristico delle zeoliti ovvero la dimensione dei pori, che ovviamente influisce sui coefficienti di scambio e sulla diffusione

dei reagenti e dei prodotti. Pori piccoli riducono, infatti, il coefficiente di scambio di materia e inibiscono la diffusione delle molecole più grandi. Per esempio, i composti ossigenati di grosse dimensioni come il levoglucosano non riescono ad entrare nei micropori dello ZSM-5, il che porta alla formazione di coke sulla superficie del catalizzatore.

La dimensione dei pori è responsabile, pertanto, di un meccanismo di selettività di forma (shape selectivity), che si riferisce alla capacità del catalizzatore di convertire solo i reagenti e produrre prodotti che si adattano alla dimensione dei pori. Infatti, se i reagenti hanno dimensioni molecolari che eccedono le dimensioni dei pori della zeolite non possono diffondere nella sua struttura porosa, dove si trovano la maggior parte dei siti attivi. Inoltre, i prodotti che si formano all'interno dei pori della zeolite non possono essere più grandi dei pori. La selettività della forma può essere classificata in tre categorie: la selettività della forma esercitata nei confronti del reagente, la selettività della forma nei confronti del prodotto e, infine, la selettività nei confronti dell'intermedio. Ad esempio, la ZSM-5, che ha una dimensione dei pori intermedia di $5.5 \times 5.6 \text{ \AA}$, consente solo a piccole molecole di diffondere nei pori e limita la formazione di molecole con dimensioni maggiori di quelle del trimetilbenzene. D'altra parte, prodotti di dimensioni maggiori o non si formano o, se si formano, diffondono molto lentamente nella struttura porosa, dando luogo simultaneamente a reazioni secondarie, con produzione di prodotti indesiderati, che bloccano i pori delle zeoliti provocando la disattivazione del catalizzatore. La dimensione del poro influisce, come detto, anche sugli intermedi di reazione giocando un ruolo significativo nelle reazioni di alchilazione, isomerizzazione, ciclizzazione e aromatizzazione, che alla fine si traducono nella formazione di idrocarburi aromatici. Benzene, toluene, indene, etilbenzene e p-xilene, sono prodotti intermedi di pirolisi, che possono diffondere facilmente nei pori della ZSM-5 conferendo pertanto a questa zeolite una maggiore selettività verso questi prodotti. La creazione di una struttura con gerarchia di pori è indicata come soluzione per aumentare la selettività verso un determinato prodotto. Un riepilogo degli effetti della zeolite sulla composizione chimica del bio-olio riportati in studi selezionati è presentato nella Figura 3.

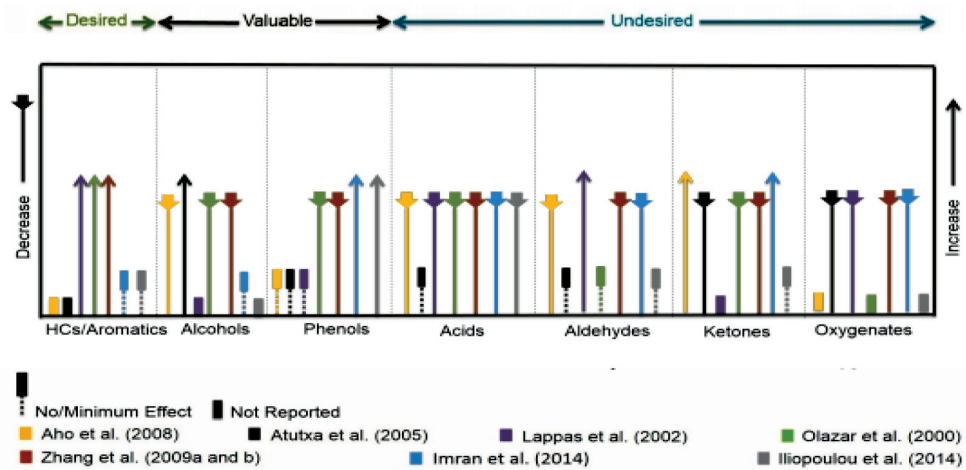


Figura 3. Sommario dei risultati di vari studi sugli effetti delle zeoliti sulla composizione chimica del bio-olio durante la pirolisi catalitica in-situ (Imran et al., 2018).

Altra classe di catalizzatori è rappresentata dagli alluminosilicati mesoporosi, con struttura dei pori uniforme, e dimensioni più grandi di quelle delle zeoliti e acidità moderata, che hanno maggiori possibilità di convertire i grossi oligomeri derivati dalla degradazione termica iniziale della biomassa, come composti derivati dalla lignina senza ridurre significativamente le rese del bio-olio e senza essere rapidamente disattivati dal coke (Antonakou et al., 2006).

Sono stati proposti ossidi metallici tipo allumina (Al_2O_3) come catalizzatori acidi a cui sono associate prevalentemente funzioni di disidratazione.

Riportato anche l'impiego di catalizzatori a base di ossidi, sia basici che acidi che dei metalli di transizione, per la pirolisi catalitica. Le loro prestazioni catalitiche sono da ricondurre sia alle proprietà acido-base che a quelle redox.

Gli ossidi acidi generalmente aumentano la produzione di gas e di solido a scapito di quella di bio-olio. Gli ossidi metallici acidi catalizzano, infatti, le reazioni di decarbonilazione e le reazioni di produzione di idrocarburi a catena corta (C1-C4) favorendo l'aumento del contenuto di gas con una maggiore resa in CO. Ossidi come l'allumina, caratterizzati da una maggiore acidità, aumentano il contenuto aromatico con formazione anche di aromatici policiclici, mentre gli acidi più deboli come la silice riducono il contenuto di ossigenati (ad es. aldeidi, chetoni e acidi) così come la formazione di coke e di policiclici aromatici. L'allumina favorisce inoltre la produzione di catecolo e metilfenoli e di altri composti deossigenati come benzene, cicloesene e cicloesano, sebbene in misura ridotta.

Gli ossidi dei metalli di transizione, generalmente, sono attivi nelle reazioni di cracking delle componenti più pesanti e possono catalizzare più di una reazione (principalmente disidratazione e idrogenazione degli anelli aromatici). Pertanto, un'attenta selezione del tipo di metallo e del supporto del catalizzatore è un aspetto chiave per modificare le prestazioni del catalizzatore. Ad esempio, il ferro, se supportato su silice, mostra una maggiore attività nella reazione di idrodeossigenazione con formazione di benzene, toluene e xilene. Un aspetto importante da tenere in conto è che le prestazioni dei catalizzatori possono essere influenzate anche dalla composizione stessa dei vapori primari di pirolisi. Per esempio, la presenza di CO riduce la velocità di disattivazione del sistema Fe/SiO₂ mentre la presenza di CO₂ provoca la formazione di carburi di ferro e la formazione di coke, che riducono la velocità di reazione iniziale. Appare chiaro quindi l'approccio integrato che deve essere applicato allo sviluppo del processo. Per esempio, potrebbe essere necessario ottimizzare la concentrazione di CO o del vapore attraverso operazioni di riciclo o di spurgo. Tale considerazione sottolinea anche come sia importante effettuare studi di attività catalitica in condizioni reali di processo piuttosto che utilizzare singole specie modello.

Gli ossidi metallici basici sono stati utilizzati poiché attivi per la reazione di chetonizzazione di condensazione aldolica degli acidi carbossilici e dei composti carbonilici. Gli ossidi alcalini come MgO o CaO forniscono sia proprietà acide, attraverso i loro ioni metallici, che un comportamento di base, attraverso gli ioni ossido. Ciò conferisce loro caratteristiche uniche, con MgO ad esempio, che permette di ottenere una frazione più elevata di idrocarburi alifatici più leggeri e un contenuto di ossigenati significativamente inferiori, al prezzo di una minore resa complessiva in olio. La presenza di MgO aumenta anche la resa di CO₂, attraverso la chetonizzazione degli acidi carbossilici. Il CaO è anche un efficace catalizzatore di chetonizzazione, limita la formazione di acido carbossilico e aumenta le selettività dei chetoni e dei ciclopentanoni. Va inoltre sottolineato che il CaO funge anche da adsorbente per la CO₂, sottolineando, ancora una volta, la necessità di considerare il carattere multidimensionale del processo. Attualmente, si lavora su sistemi multifase in cui si tenta di accoppiare le caratteristiche della singola tipologia di catalizzatore per avere materiali più performanti secondo quanto riportato in Figura 4.

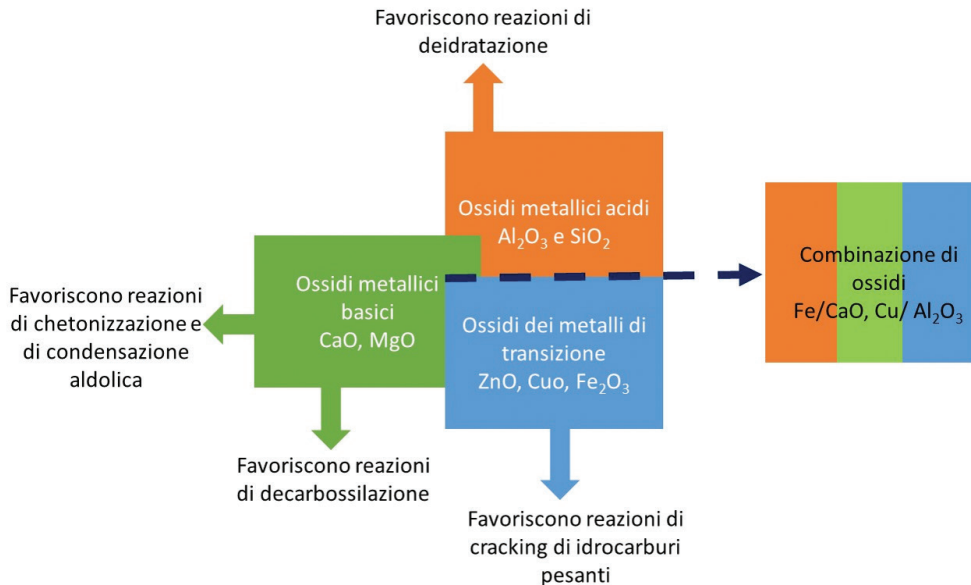


Figura 4. Effetti catalitici degli ossidi metallici, adattata da Chen et al., 2019.

La pirolisi catalitica è fortemente controllata, oltre che dalla temperatura, anche dal tempo di residenza, dal rapporto biomassa/catalizzatore e dall'atmosfera in cui viene condotta.

In particolare, l'aumento del tempo di residenza dei vapori promuove le reazioni secondarie, portando a rese in gas più elevate, riducendo la quantità di liquidi prodotti e modificando anche la qualità del bio-olio. In particolare, cambiando i rapporti biomassa/catalizzatore o il tempo di contatto, e quindi variando la quantità di materiale catalitico utilizzato durante gli esperimenti di pirolisi catalitica condotta in reattore a letto fluido, è possibile ottenere bio-oli diversi sia in termini di rese che di composizione. L'aumento del rapporto biomassa/catalizzatore (utilizzo di solo 30% di zeolite a parità di altezza di letto) permette di ottenere rese in olio più elevate, anche grazie all'influenza della fluidodinamica. Utilizzando infatti lo stesso rapporto biomassa/catalizzatore, ma diluendo il letto con sabbia e lavorando, quindi, ad altezza di letto maggiore, si ottengono rese in bio-olio minori (rispetto al caso senza catalizzatore), anche se decisamente più elevate di quelle ottenute a più bassi rapporti biomassa/catalizzatore.

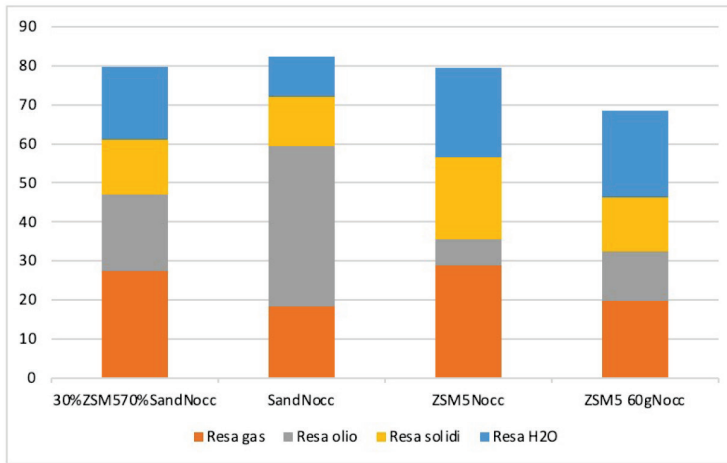


Figura 5. Resa dei principali prodotti di pirolisi al variare del quantitativo di catalizzatore (ZSM-5) utilizzato.

La presenza del letto catalitico influenza fortemente anche la composizione del bio-olio. In particolare, nelle prove catalitiche si osserva la formazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), non presenti nelle prove con letto inerte, la cui concentrazione cresce al diminuire del rapporto biomassa/catalizzatore, suggerendo che la reazione di formazione degli IPA sia dovuta a successive reazioni di ricondensazione favorite da tempi di contatto più lunghi.

Tabella 3. Influenza della natura del materiale del letto sulle rese nella pirolisi non catalitica e catalitica di biomassa (nocciolino di oliva).

	Sabbia (180g)	ZSM5 (180g)	ZSM5 (60g) Sabbia (120g)	ZSM5 (60g)
Aldeidi	7.15	0.00	8.15	4.93
Furani	5.14	0.29	0.40	5.83
Guaiacoli/Siringoli	22.90	4.33	32.90	18.42
Chetoni	7.44	1.12	6.88	15.28
Acidi organici	19.74	2.10	8.08	23.44
Alchil Fenoli	3.77	41.52	13.57	11.25
Zuccheri	2.64	0.00	1.34	2.57
Composti Mono-Aromatici /Bifenili	0.00	1.00	2.72	0.45
Composti Mono-Aromatici ossidati	1.19	0.00	1.06	2.13
IPA	0.00	26.87	2.15	1.98
IPA ox/Eterociclici Aromatici	0.00	14.97	2.01	0.00

Questi risultati mostrano l'importanza che rivestono i fattori controllanti dell'ingegneria delle reazioni chimiche e dei principi e dei criteri di catalisi industriale al fine di migliorare le prestazioni dei processi di pirolisi/co-pirolisi.

L'integrazione delle strategie precedentemente analizzate, in particolare torrefazione e pirolisi catalitica, che potrebbe mostrare sinergie favorevoli e rappresentare una strada promettente per migliorare significativamente la qualità del bio-olio prodotto, come recentemente proposto in letteratura (Chen et al., 2019; Zheng et al., 2014). In particolare, nel progetto BIOFEEDSTOCK è stato considerato tale approccio, effettuando uno studio in cui la biomassa (nocciolino di oliva, uno dei principali sottoprodotti solidi dell'estrazione dell'olio d'oliva) è stata sottoposta prima ad un trattamento di torrefazione e successivamente a un processo di pirolisi catalitica, entrambi condotti in reattore a letto fluido. Difatti, tale configurazione reattoristica consente non solo di ottenere un solido torrefatto di composizione omogenea (per effetto dell'assenza di hot-spots) ma anche di ridurre i tempi di trattamento (7-20 min) grazie alle elevate velocità di riscaldamento che le particelle di biomassa sperimentano in questo tipo di reattore.

Il trattamento di torrefazione "leggero", effettuato a 200 °C per 10 min, esercita effetti moderati sulla distribuzione del prodotto e sulla qualità del bioliquido prodotto per successiva pirolisi in condizioni non catalitiche. In particolare, in Figura 6 si osserva una riduzione della quantità di acqua nel liquido prodotto e una riduzione del contenuto di acido organico, a spese di altri composti ossigenati. L'aggiunta del catalizzatore comporta sia una significativa riduzione della quantità di liquido prodotto che un cambiamento della sua composizione.

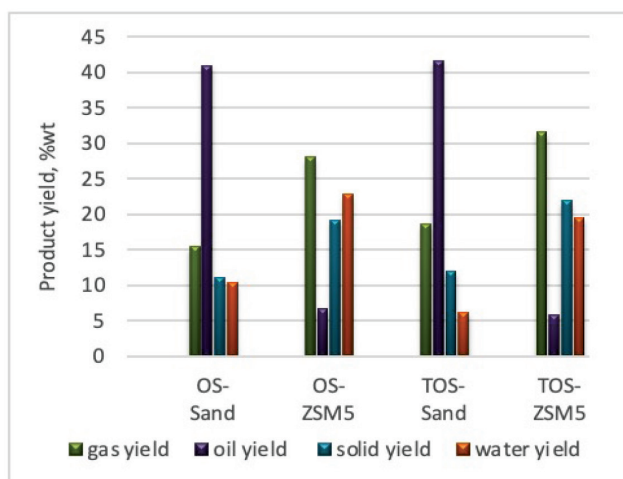


Figura 6. Distribuzione dei prodotti nella pirolisi non catalitica (Sand) e catalitica (ZSM5) del nocciolino di oliva tal quale (OS) e torrefatto (TOS).

In particolare, sembra essere particolarmente favorita la decarbonilazione di composti ossigenati (cioè chetoni, aldeidi e acidi carbossilici), con un pronunciato aumento della produzione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Si osserva una produzione limitata di mono-aromatici, come derivati del benzene, toluene e o-xilene. Complessivamente, i risultati preliminari ottenuti forniscono indicazioni utili alle scelte e alle azioni da intraprendere in futuro ai fini dell'ottenimento di maggiori rese e migliori caratteristiche chimico-fisiche dei bio-oli da pirolisi. Un elemento chiave è sicuramente rappresentato dal perfezionamento delle proprietà fisico-chimiche del catalizzatore zeolitico, in primis la distribuzione delle dimensioni dei pori e la forza dei siti acidi. La selezione ottimale di queste caratteristiche può influenzare positivamente i percorsi di reazione (deossigenazione), favorendo ad esempio la formazione di specie mono e oligo-aromatiche e prevenendo la produzione indesiderata di IPA e/o i depositi di coke.

Tabella 4. Analisi semi-quantitativa (GC-MS analysis) del bio-olio prodotto nella pirolisi e nella pirolisi catalitica di nocciolino di olivo tal quale e torrefatto (Ganda, Migliaccio, et al., 2021).

	OS- sand	OS-ZSM5	TOS-sand	TOS-ZSM5
Aldeidi	7.15	-	6.90	-
Furani	5.14	2.09	5.46	3.28
Guaiacoli/Siringoli	22.90	4.33	27.66	6.91
Chetoni	7.44	1.12	10.25	0.81
Acidi organici	19.74	2.10	11.27	1.65
Alchil Fenoli	3.77	41.52	5.99	34.7
Zuccheri	2.64	-	3.18	-
Composti Mono-Aromatici /Bifenili	1.19	1.00	2.47	3.17
IPA	-	40.04	-	40.07
Altri	-	-	1.54	-
Σ composti ossigenati	66.14	51.16	67.53	47.35

Un aspetto delicato dell'utilizzo della catalisi in situ, ai fini della produzione diretta di biocombustibili, è rappresentato dal fatto che il "crude bio-oil" è una miscela complessa di più di 300 diversi composti ossigenati e non. Identificare un catalizzatore che converta selettivamente tutti i prodotti, con bassi livelli di formazione di coprodotti, è molto impegnativo. L'upgrade catalitico di una qualsiasi famiglia di composti (ad esempio, ossigenati leggeri) richiede uno specifico catalizzatore e condizioni di reazione diverse da quelle che occorrerebbero per un'altra famiglia di composti (ad esempio, fenoli sostituiti) pertanto, sistemi sviluppati per una certa classe di composti potrebbero essere poco adatti per altre classi favoren-

do addirittura reazioni indesiderate come la rottura dei legami C-C e portando alla formazione eccessiva di coke. Ciò potrebbe portare alla riduzione consistente della resa di bio-olio e l'ottenimento di rapporti H/C effettivi non ottimali (comparati con quello di riferimento del petrolio pari a circa 2) che richiederebbero poi ingenti quantitativi di idrogeno negli eventuali stadi successivi di upgrade. A tale riguardo, come già sottolineato in precedenza, interessanti opportunità sono offerte dalle tecnologie emergenti della pirolisi frazionata che rende possibile l'utilizzo di catalizzatori diversi per il trattamento in situ dei prodotti di pirolisi di olocellulosa e lignina.

La composizione delle biomasse è molto varia ed eterogenea. Ne consegue che individuare un catalizzatore robusto ma al tempo in grado di corrispondere efficacemente a tale variabilità è una sfida tecnologica, e d'altra parte costituisce un elemento chiave per lo sviluppo del processo. Quello che è infatti un punto di forza del processo di pirolisi, ovvero la grande flessibilità verso diverse tipologie di feedstock, rappresenta invece un punto di debolezza per la messa a punto di sistemi catalitici altamente selettivi.

Le prestazioni del catalizzatore sono fortemente dipendenti dalla tipologia e dalle condizioni operative del reattore, in quanto ne è fortemente influenzata la composizione dell'olio. I due aspetti vanno pertanto ottimizzati contemporaneamente.

Gli stessi prodotti primari di pirolisi, come ad esempio CO e CO₂, possono influenzare le prestazioni del catalizzatore. È noto, ad esempio, che il CO gioca un ruolo importante nella riduzione della disattivazione del sistema Fe/SiO₂ e la presenza del vapor d'acqua promuove l'idrolisi, favorendo la resa in fenoli piuttosto che in benzene. Quindi anche opzioni di riciclo o di spurgo possono essere determinanti sulle prestazioni del processo.

Alla luce di queste considerazioni si ritiene che la pirolisi catalitica possa essere vista più in termini di strategia di produzione drop-in refinery che di un drop-in fuel. La pirolisi catalitica può essere vista con un primo stadio di upgrade soft in grado di conferire maggiore uniformità e stabilità al bio-crude rendendolo stabile almeno sulla scala dei tempi necessari al trasferimento e alla processazione in raffineria.

2.2.4 Soluzioni avanzate: co-pirolisi di biomassa con materiali plastici non riciclabili

Si è già fatto riferimento alla relazione tra basse rese in aromatici ed elevata formazione di coke con la natura intrinseca della biomassa, materiale ricco in os-

sigeno e deficiente in idrogeno ($H/C = 0.2$). Anche mediante pirolisi catalitica si ottengono basse rese in idrocarburi aromatici ed elevata formazione di coke. Il rapporto idrogeno/carbonio effettivo (H/C_{eff}) gioca un ruolo determinante sia nella produzione di coke in processi catalitici che utilizzano le zeoliti che nell'efficienza di conversione della biomassa in biocombustibili avanzati.

L'aggiunta di una fonte di idrogeno potrebbe dunque migliorare le prestazioni del processo. I polimeri sintetici (ad esempio i rifiuti di plastica) sono una delle fonti più economiche e abbondanti di idrogeno che possono essere utilizzate, in quanto presentano un rapporto H/C molto elevato rispetto a quello delle biomasse. Durante il processo di pirolisi delle biomasse l'aggiunta di un co-reagente costituito da rifiuti di plastica può rappresentare una strategia interessante per migliorare significativamente la resa in aromatici e ridurre la formazione di coke. Data la relativa abbondanza e diffusione sul territorio di tali scarti (così come le biomasse), la co-processazione di biomassa e plastiche residuali può essere una valida opzione nell'ambito dei percorsi di smaltimento e valorizzazione di polimeri di scarto.

Alla luce di tali considerazioni, la co-pirolisi di biomassa lignocellulosica con materiali ricchi di idrogeno, come materiali plastici, è stata segnalata negli ultimi anni come un metodo promettente per l'ottenimento di bio-oli di qualità, dal momento che l'interazione dei due componenti durante la pirolisi produce effetti sinergici che portano ad un miglioramento delle caratteristiche qualitative del bio-olio. I materiali plastici (prevalentemente poliolefine) agiscono, infatti, come donatori di idrogeno e possono influenzare il trasferimento di calore e massa e quindi le proprietà dei prodotti finali. È da segnalare come le caratteristiche di oli ottenuti da co-pirolisi di biomassa e residui polimerici siano marcatamente diverse da quelle di miscele di oli ottenuti dalla pirolisi separata delle due componenti. In particolare, la miscibilità di questi ultimi è di norma limitata dalle differenze tra le caratteristiche chimico-fisiche degli oli ottenuti dai rispettivi precursori, e specificamente dal carattere marcatamente polare degli oli da pirolisi di biomassa. La tecnica della co-pirolisi da luogo a oli di caratteristiche più omogenee e di qualità superiore.

Molti studi in letteratura hanno mostrato che la resa in bio-olio ottenuta dalla co-pirolisi delle biomasse con materie plastiche è più alta rispetto a quella che si può ottenere dalla sola biomassa. Anche il potere calorifico è più elevato, per effetto della maggiore presenza di paraffine, olefine, naftaleni e prodotti aromatici.

Il processo di co-pirolisi tra biomassa e plastica è un processo complesso e il meccanismo sinergico con cui i prodotti di decomposizione delle due componenti interagiscono non è ancora stato ben chiarito in letteratura, si suggerisce in generale una dominanza di interazioni di tipo radicalico. Il char ha un effetto sulla

decomposizione della plastica, le materie plastiche donano idrogeno e stabilizzano alcuni degli intermedi derivati dalla depolimerizzazione della biomassa mentre la presenza di acqua generata dalla pirolisi della biomassa può catalizzare il cracking di sostanze volatili pesanti (Hassan et al., 2019). In generale, le sinergie che si verificano durante la co-pirolisi sono costituite da reazioni che hanno luogo sia durante i processi di devolatilizzazione che di condensazione. Gli effetti sinergici durante la devolatilizzazione si verificano a seguito di interazioni solido-gas e/o gas-gas in cui gli intermedi di pirolisi, come il char nascente, agiscono come catalizzatori per promuovere la depolimerizzazione della plastica con conseguente aumento della resa in liquidi (Gunasee et al., 2017). La sinergia durante la condensazione, riconducibile a interazioni gas-gas e/o gas-liquido, consente di recuperare le specie volatili a temperature medio/alte come un unico flusso omogeneo. Più specificamente, la biomassa e la plastica hanno diversi meccanismi di decomposizione per effetto del riscaldamento in condizioni inerti. La decomposizione della biomassa avviene attraverso il complesso di reazioni, sia esotermiche che endotermiche, che sono state precedentemente descritte. La pirolisi della plastica decorre su percorsi di reazione che comportano la generazione di radicali liberi altamente reattivi e instabili come il radicale idrocarburico ($\bullet\text{HC}$) e il radicale idrogeno ($\bullet\text{H}$). Inoltre, le biomasse hanno una stabilità termica inferiore rispetto alla plastica. Pertanto, la loro depolimerizzazione può influenzare il meccanismo di degradazione radicalico delle macromolecole delle plastiche, favorendo la loro stessa degradazione.

La sinergia positiva o negativa dipende non solo dal chimismo delle reazioni, ma anche da importanti parametri reattoristici che investono le modalità di contatto dei componenti, i tempi di permanenza, la temperatura e la velocità di riscaldamento, il rapido allontanamento dei volatili primari dall'ambiente di reazione, oltre ad essere influenzata dal rapporto relativo dei due feedstock.

In particolare, la letteratura fornisce indicazioni preliminari sull'influenza che le modalità di contatto esercitano sulla sinergia primaria del processo di co-pirolisi (Collot et al., 1999). In tale ottica, la sinergia primaria è più pronunciata quando si opera in configurazione di reattore a letto fisso piuttosto che quello di reattore a letto fluido. In quest'ultimo caso, fenomeni di segregazione potrebbero influenzare le modalità del contatto tra i componenti e tra le fasi, orientando su percorsi differenti sia la produzione primaria che le interazioni secondarie dei prodotti di pirolisi.

Il meccanismo di interazione primaria (Figura 7) può essere descritto come una fusione parziale del residuo plastico che genera il ricoprimento totale o parziale di particelle di biomassa, ritardandone il rilascio dei volatili. In questo stato transitorio (sinergia fisica primaria), i volatili derivanti dalla biomassa accelerano la decomposizione della catena polimerica della plastica.

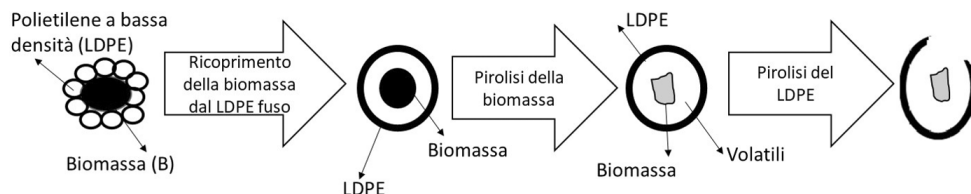


Figura 7. Meccanismo di interazione primaria di plastica e volatili da biomassa, adattato da Zheng et al., 2018.

Il radicale olefinico rilasciato in questa fase partecipa a reazioni sinergiche secondarie con gli intermedi derivati dalla decomposizione della biomassa, portando alla formazione di oli di pirolisi più stabili (Burra & Gupta, 2018). È proprio il meccanismo con cui avvengono le reazioni di sinergia secondaria che lascia maggiormente aperto il dibattito della comunità scientifica. Lavori in cui sono riportati studi termogravimetrici di co-pirolisi di biomasse e plastica hanno evidenziato che la devolatilizzazione delle poliolefine avviene nello stesso range di temperature a cui avvengono i processi di charrificazione della biomassa, pertanto, possono avvenire effetti sinergici del char nascente con i prodotti della decomposizione della plastica (Aboulkas et al., 2009; X. Lin et al., 2019; Y. Zheng et al., 2018). In particolare, è stato supposto che il char nascente promuova una scissione omolitica, che porta alla formazione di monomeri e dimeri a più basso peso molecolare, inibendo il trasferimento intramolecolare dell'idrogeno e diminuendo la produzione di dieni (Gunasee et al., 2017).

Ancora una volta, l'integrazione di strategie diverse come co-pirolisi e catalisi può essere proposta per cercare di ottenere bio-oli di elevata qualità. In particolare, la campagna di prove di co-pirolisi catalitica condotta nell'ambito del progetto BIOFEEDSTOCK, ha messo in evidenza che la copirolisi (rapporto in peso 20/80 plastica/biomassa) porta ad una leggera riduzione della percentuale di acqua nel bio-olio e a una maggiore presenza di idrocarburi alifatici, provenienti dalla decomposizione termica dell'LDPE, mentre l'aggiunta dei catalizzatori acidi (γ -allumina e HZSM-5) influisce in modo significativo sia sulla distribuzione che sulla qualità dei prodotti pirolitici (Tabella 5 e Figura 8).

Tabella 5. Rese dei prodotti ottenute in test di pirolisi e co-pirolisi (catalitica e non) di noccolino di oliva (OS) e di polietilene a bassa densità (LDPE) in reattore a letto fluido a 500°C e velocità dei gas 0.7m/s (Ganda et al., 2021).

Test No.	Feedstock/Materiale del letto	Resa Gas (%wt.)	Resa Olio (%wt.)	Resa solido (%wt.)	Resa acqua (%wt.)
Test 1	OS/sabbia	12.6	44.4	14.0	9.3
Test 2	OS_80:LDPE_20/sabbia	10.1	37.9	8.9	2.2
Test 3	OS_80:LDPE_20/ γ -alumina	21.0	5.4	20.9	28.6
Test 4	OS_80:LDPE_20/HZSM-5	21.0	6.0	20.0	19.8

Nonostante la marcata riduzione della resa dei bio-liquidi (sia il rapporto L/G che L/S diminuiscono sensibilmente), si ottiene un interessante miglioramento della qualità dei liquidi prodotti, in particolare in termini di formazione in tracce di mono-aromatici, come derivati del benzene, toluene e xilene e una marcata diminuzione della quantità totale dei composti ossigenati, soprattutto in presenza di γ -allumina. Si registra, inoltre, un marcato aumento del rapporto H/C (Figura 8). Le rese in composti ossigenati, infatti, scendono dal 64.6 al 14.1% passando dalla co-pirolisi non catalitica a quella catalitica con allumina e dal 64.6 al 49.7% in presenza di zeolite. Si rileva invece un aumento significativo della produzione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Ulteriori studi hanno evidenziato che un aumento della temperatura operativa (600°C), in assenza di catalizzatore, riduce fortemente la formazione di IPA prodotti (del 98 %), insieme a una soddisfacente diminuzione della resa dei composti ossigenati (del 33 %) e una diminuzione del contenuto di acqua dei bio-liquidi (del 44 %) (Brachi et al., 2022). Questi risultati mostrano, ancora una volta, l'importanza che rivestono i fattori controllanti dell'ingegneria delle reazioni chimiche e dei principi e dei criteri di catalisi industriale al fine di migliorare le prestazioni dei processi di pirolisi/co-pirolisi. La selezione della temperatura di pirolisi, del rapporto biomassa/plastica, del rapporto alimentazione/massa di catalizzatore, del tempo di permanenza dei volatili, del tempo di contatto solido-gas, delle proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori (con particolare riferimento alle dimensioni dei pori e alla forza dei siti acidi) costituisce un fattore chiave per lo sviluppo del processo. A questo si aggiungono progettazione ed esercizio ottimizzati del convertitore pirolitico, in particolare nella variante prevalente dei convertitori a letto fluidizzato, per assicurare tempi caratteristici e modalità di contatto e di miscelazione/segregazione coerenti con i percorsi di reazione desiderati.

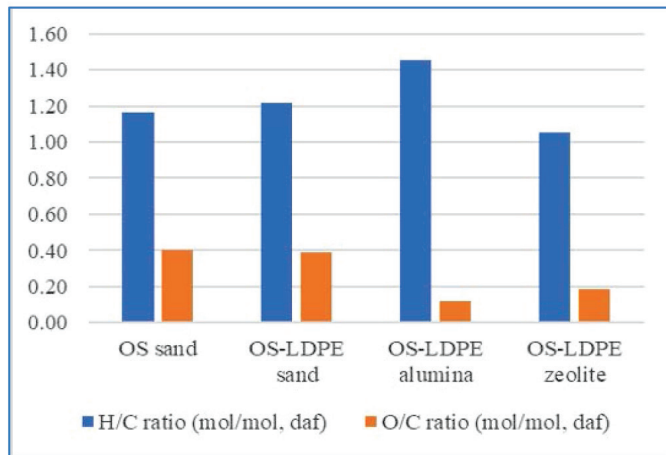


Figura 8. Rapporti molari H/C e O/C negli oli di pirolisi in processi di co-pirolisi catalitica e non di nocciolino di oliva (OS) e polietilene a bassa densità (LDPE) (Ganda et al., 2021).

2.3 Ingegneria delle reazioni chimiche e criteri progettuali del convertitore pirolitico a letto fluidizzato

Un prerequisito fondamentale per migliorare la resa e la selettività del processo di pirolisi è un'attenta ed accurata analisi basata sui principi della ingegneria delle reazioni chimiche della conversione pirolitica mirata ad assicurare un controllo accurato delle condizioni operative e dell'ambiente di reazione. La pirolisi veloce a letto fluidizzato è una tecnologia di riferimento, per la sua versatilità, la sua robustezza, le sue prestazioni termiche superiori a quelle delle tecnologie concorrenti, con particolare riferimento alle applicazioni di scala medio-piccola in impianti decentralizzati finalizzati alla densificazione della biomassa grezza (Wang et al., 2021). Nonostante le inerenti caratteristiche positive dei convertitori a letto fluidizzato, la storia termica durante il riscaldamento delle particelle, i tempi di residenza dei gas/volatili e della biomassa, il contatto fra la fase solida e la fase gas, le caratteristiche del flusso e della miscelazione necessitano di essere attentamente controllate per guidare la conversione lungo i percorsi di reazione che assicurano le rese e le selettività desiderate nei componenti di interesse (Salatino e Solimene, 2017).

La modellazione matematica della pirolisi della biomassa in convertitori a letto fluido è stata ampiamente affrontata in letteratura (Blanco e Chejne, 2016; Peters et al., 2017; Lopez et al., 2019; Kaushal e Abedi, 2010; Hejazi et al., 2016; Kersten

et al., 2005). Tuttavia, le reazioni secondarie eterogenee del char con volatili sono state spesso trascurate nella modellazione dei reattori, così come nella definizione dei criteri di progettazione e funzionamento del pirolizzatore. Kersten e collaboratori (Kersten et al., 2005; Wang et al., 2005) hanno riportato che, soprattutto a basse temperature, il contatto vapori-char può avere un effetto prevalente sulle reazioni secondarie di cracking rispetto al tempo di permanenza effettivo dei vapori. Di conseguenza, la modellazione e la progettazione del reattore devono prendere in considerazione come parametro chiave il carico di char che si stabilisce a regime nel convertitore nonché la presenza di char trascinato nelle sezioni calde del reattore e nello scarico. La mancanza di considerazione di questo aspetto può influenzare le prestazioni del pirolizzatore così come la riproducibilità dei risultati.

Nel corso del progetto BIOFEEDSTOCK è stata condotta un'attenta valutazione della pirolisi veloce della biomassa a letto fluido, basata su un modello a compartimenti semplificato di un convertitore a letto fluido a basso rapporto d'aspetto con rigenerazione esterna del materiale del letto. Nel modello sono prese in considerazione le reazioni eterogenee secondarie char-volatili e una completa rappresentazione del destino della biomassa e del char, inclusi elutriazione, attrito e drenaggio/rigenerazione del letto, finalizzata alla valutazione della quantità di biomassa e di char presenti a regime nel letto. Le reazioni primarie e secondarie omogenee sono state modellate mediante uno schema semplificato di reti di reazioni ampiamente adottato in letteratura integrato con una reazione secondaria eterogenea char-volatili, la cui velocità è stata modellata prendendo in considerazione un'espressione cinetica per l'interazione volatili-char valida per gassificatori a letto fluido. I risultati del modello forniscono la base per la valutazione del ruolo delle reazioni secondarie eterogenee, per lo sviluppo di criteri per la progettazione ottimale dei flussi di gas e di solidi, per una corretta gestione della quantità di biomassa e di char presenti nel letto fluidizzato.

La Figura 9 riporta lo schema di pirolizzatore a letto fluidizzato assunto come riferimento sulla base delle considerazioni precedenti, oggetto di una specifica modellazione (Troiano et al., 2022). Il reattore è basato su un letto fluidizzato bollente "shallow" (ovvero, a bassa altezza di letto) con alimentazione in continuo di biomassa alla sommità del letto. La scelta di un basso rapporto di aspetto del letto denso e di un regime di fluidizzazione bollente determina un elevato "hold up" di solidi nella regione di "splashing". Inoltre, si considerano i fenomeni di stratificazione e di segregazione assiale delle particelle di biomassa e char tipici dell'esercizio di letti fluidizzati di materiali dissimili. Per effetto dei fenomeni di segregazione assiale, si può assumere che il letto denso sia composto dal solo materiale inerte, mentre le reazioni pirolitiche decorrono prevalentemente nella regione

di splashing. La distribuzione granulometrica del materiale inerte del letto è scelta in modo da rendere trascurabile l'elutriazione nelle condizioni operative tipiche, mentre l'elutriazione e l'abrasione superficiale delle particelle del char può aver luogo. I solidi sono scaricati in continuo per evitare l'accumulo di char all'interno del letto. Il materiale drenato è ulteriormente processato in un rigeneratore, in cui il materiale del letto è recuperato e riciclato alla sezione di letto denso. La biomassa e il char sono separati dal materiale inerte del letto nel rigeneratore tramite combustione o separazione fisica, in dipendenza delle ulteriori potenzialità di impiego del biochar.

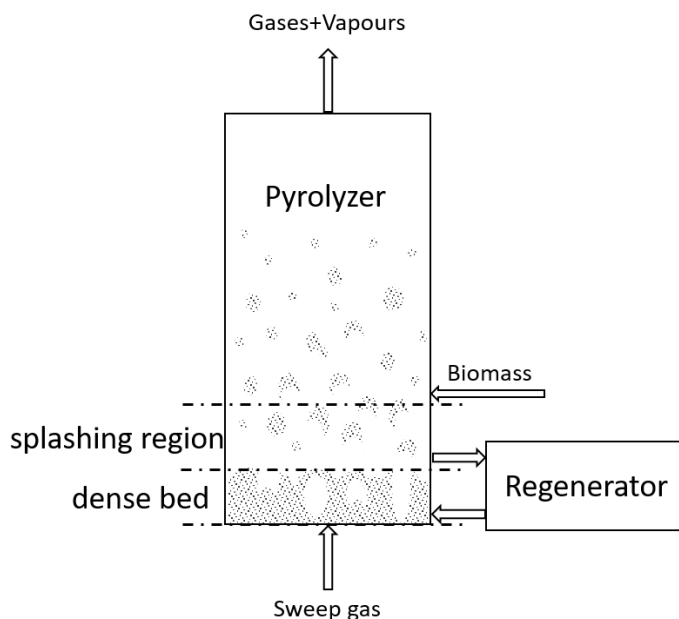


Figura 9. Schema del convertitore pirolitico a letto fluidizzato, adattato da Troiano et al., 2022.

La modellazione sviluppata nel corso del progetto BIOFEEDSTOCK basata su un modello a parametri distribuiti monodimensionale di un pirolizzatore a letto fluidizzato secondo lo schema in Figura 9 ha portato alla luce alcuni fenomeni chiave che influenzano la resa e la selettività nei prodotti di pirolisi. A differenza dei lavori modellistici precedentemente pubblicati in letteratura, lo studio ha dedicato maggiore attenzione al ruolo giocato dalle reazioni secondarie eterogenee fra i vapori primari di pirolisi e il biochar accumulato nel letto. Di seguito sono mostrati alcuni risultati del modello. In Figura 10A sono riportate le rese in olio e gas in

funzione del tempo caratteristico di drenaggio τ_d , per tre valori del diametro delle particelle di biomassa, $d_p=200 \mu\text{m}$, $d_p=500 \mu\text{m}$ e $d_p=1 \text{ mm}$. Per $d_p=200 \mu\text{m}$ le rese in olio e gas aumentano con τ_d ed assumono un valore costante pari a 0.69 e 0.24 rispettivamente. Per dimensioni maggiori delle particelle di biomassa, la resa in olio aumenta fino ad un valore massimo per poi decrescere, per tempi di drenaggio maggiori di circa 100 s. Questi andamenti possono essere spiegati considerando i diversi fenomeni responsabili dell'allontanamento del char dal letto. Infatti, la generazione di particelle fini per abrasione delle particelle di char è il principale fenomeno che bilancia l'accumulo di char per elevati tempi di drenaggio (maggiori di 500 s). Per bassi valori di τ_d , invece, il drenaggio dal letto è il processo che controlla l'accumulo di char. Il basso tenore di char nel letto in queste condizioni si riflette in un effetto limitato delle reazioni secondarie eterogenee. Infatti, la resa in olio assume lo stesso valore per tutte le dimensioni di biomassa considerate. Invece, per valori elevati di τ_d la resa in olio decresce all'aumentare delle dimensioni della biomassa. Questo è il risultato di una minore velocità di abrasione e di un maggiore accumulo di char nel letto. In particolare, per $\tau_d=10 \text{ s}$ il tenore di char è 0.01 kg m^{-2} , 0.07 kg m^{-2} e 0.07 kg m^{-2} per $d_p=200 \mu\text{m}$, $d_p=500 \mu\text{m}$ e $d_p=1 \text{ mm}$, mentre per $\tau_d=500 \text{ s}$ il tenore di char è 0.02 kg m^{-2} , 6.85 kg m^{-2} e 9.17 kg m^{-2} per $d_p=200 \mu\text{m}$, $d_p=500 \mu\text{m}$ e $d_p=1 \text{ mm}$. La resa in gas è solo moderatamente influenzata dalla dimensione della biomassa per elevati tempi di drenaggio.

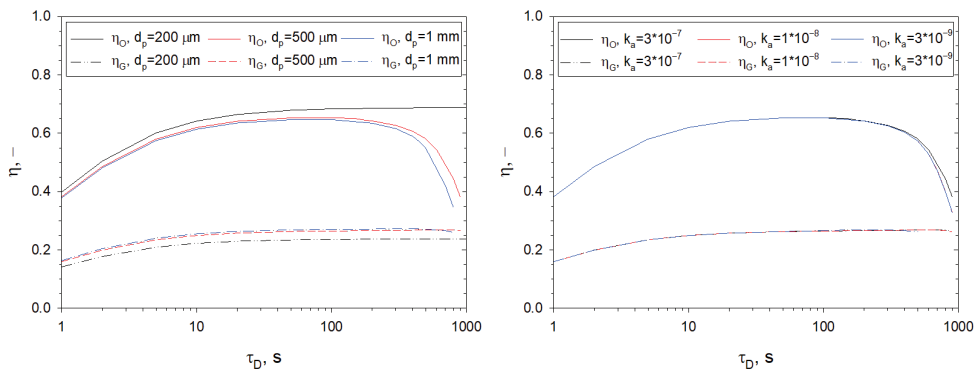


Figura 10. Rese in bio-olio e gas in funzione del tempo caratteristico di drenaggio. A. Effetto delle dimensioni delle particelle di biomassa; B. Influenza della costante di abrasione del char di biomassa.

In figura 10B si riportano i risultati ottenuti in termini di rese in bio-olio e gas al variare del tempo caratteristico di drenaggio, per diversi valori della costante di abrasione del char. Sono stati a tal fine considerati tre valori della costante $k_{a,C}$,

pari a $3 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-8}$, e $3 \cdot 10^{-9}$, caratteristici di tre biomasse, cippato di legno, gusci $k_{a,C}$ di pinoli e sansa di oliva esausta, rispettivamente (Scala et al., 2006).

Si nota come le rese in olio raggiungano il valore massimo per un τ_d di circa 80 s per tutti i valori di $k_{a,C}$ considerati, per poi avere un andamento costante. Per tempi di drenaggio molto alti (maggiori di 500 s) le rese diminuiscono e questo effetto è più marcato per valori più bassi della costante di abrasione. Infatti, la costante di abrasione influisce sulla massa di char nel letto e, di conseguenza, sulle reazioni secondarie eterogenee e sulle rese dei prodotti. Per tempi di drenaggio minori di 500 s il fenomeno dell'attrition per abrasione non influenza le rese in olio e gas in quanto la variazione della massa di char nel letto è trascurabile rispetto alla portata di solido drenata. Per quanto riguarda le rese in gas, esse aumentano con il tempo di drenaggio per poi assumere un andamento costante. Per tempi maggiori di 500 s le rese in gas possono essere considerate indipendenti dal valore della costante di abrasione, in quanto per τ_d molto alti vi è un effetto molto blando delle reazioni secondarie sulle rese in gas.

I risultati supportano la tesi che le reazioni secondarie char-volatili giocano un ruolo fondamentale nel determinare resa e selettività dei processi pirolitici verso i componenti desiderati. Emerge l'importanza di una accurata gestione della massa di char presente a regime nel convertitore. Il carico di char nel letto dipende dalla combinazione dell'elutrazione delle particelle di char, dall'abrasione superficiale e dallo scarico/rigenerazione del letto. In particolare, una accurata caratterizzazione sperimentale dei fenomeni di abrasione del char costituisce un importante prerequisito per controllare l'accumulo di char nel letto in assenza di drenaggio e rigenerazione di materiale del letto. I risultati forniscono inoltre criteri per un'ottimale gestione dello scarico/rigenerazione del letto ed evidenziano gli effetti negativi dei fenomeni di retromiscelazione in fase gassosa. Una migliore caratterizzazione dei meccanismi e della velocità delle reazioni secondarie fra i vapori di pirolisi e il biochar in condizioni pertinenti alla pirolisi di biomassa rappresenta senza dubbio una priorità della ricerca. Nel complesso, il modello sviluppato evidenzia efficacemente la marcata sensibilità della resa in bio-olio rispetto alle variabili di processo selezionate e, in particolare, alla massa di char nel letto e al decorso delle reazioni secondarie eterogenee dei vapori generati dalle reazioni pirolitiche primarie. Il modello fornisce inoltre un importante supporto alla messa a punto dei criteri per la progettazione e l'esercizio ottimizzato di pirolizzatori di nuova generazione, caratterizzati da miglior controllo dei percorsi di reazione come presupposto per valori più elevati delle rese e delle selettività.

3. Le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative (anche nell'ottica della valorizzazione finale)

3.1 Generalità sui bio-oli, caratteristiche composizionali, problematiche di compatibilità e stabilità

Come anticipato, il “biocrude” da pirolisi di biomassa risulta solo apparentemente simile al “crude oil” di origine petrolifera. Le caratteristiche e le criticità ad esse connesse sono brevemente riportate di seguito:

- Elevato tenore di acqua: l'aumento del contenuto d'acqua sia per effetto del trasferimento nei prodotti dell'umidità presente nella biomassa che per effetto delle reazioni di decomposizione dei bio-polimeri in essa presenti, riduce il potere calorifico, la densità, la stabilità e la viscosità del bio-olio. Nel caso di processi catalitici, il tenore di vapor d'acqua può influenzare l'attività dei catalizzatori e in particolare favorire i processi di dealluminazione delle zeoliti;
- Elevata acidità: la presenza di composti acidi (soprattutto acidi organici) generati dai processi degradazione dei biopolimeri che costituiscono la biomassa, abbassa il pH del bio-olio dando origine a potenziali effetti corrosivi;
- Alta instabilità: la presenza di gruppi ossigenati altamente reattivi promuove le reazioni secondarie (inclusa la polimerizzazione), causando un lento aumento della viscosità e potenziali separazioni di fase;
- Alta viscosità: elevati gradi di viscosità del bio-olio sono associati ad elevate perdite di carico nelle unità a valle, atomizzazione difficoltosa, nonché elevati costi di pompaggio;
- Scarsa distillabilità: alcuni componenti della miscela mostrano instabilità termica già al di sotto dei 100 °C;
- Basso rapporto H/C: la natura intrinsecamente deficitaria di idrogeno della biomassa condiziona i processi di upgrading del bio-olio, rendendo necessario il ricorso a reagenti donatori di idrogeno (H-donor);
- Elevato contenuto di ossigeno: l'elevato contenuto di ossigeno induce funzionalità ossigenate nel bio-olio che sono responsabili della scarsa stabilità e della ridotta miscibilità con gli idrocarburi;
- Presenza di particelle fini (char, ceneri e materiali di letto): le particelle di solido vengono trascinate dai vapori e la separazione del bio-olio dal prodotto solido può risultare in alcuni casi inefficiente. Inoltre, il char presente in sospensione può agire da catalizzatore accelerando l'invecchiamento

dell'olio o dare luogo a fenomeni di sporramento e/o ostruzione delle unità a valle, quali filtri e iniettori del motore, o del catalizzatore stesso. La presenza di metalli alcalini nelle ceneri della biomassa può portare all'avvelenamento irreversibile del catalizzatore, causare erosione e/o corrosione delle turbine e generare fenomeni di "slagging". Particelle di fini provenienti dal materiale del letto possono inoltre dare sedimentazione, erosione, e corrosione;

- Presenza di eteroatomi come cloro, zolfo e azoto: tali specie derivano dalla biomassa stessa e possono provocare l'avvelenamento del catalizzatore durante i processi di upgrading. Lo zolfo inoltre può indurre l'invecchiamento del bio-olio, l'aumento della viscosità e la separazione di fase. Anche l'azoto, presente nel liquido può comportare l'avvelenamento del catalizzatore durante i processi di upgrading, e produrre NO_x per combustione, oltre a conferire un odore sgradevole al bio-olio;
- La presenza di composti fenolici e aromatici può risultare aggressiva verso tenute e guarnizioni nelle linee di processo;
- Odore: il bio-olio può presentare odore sgradevole, dovuto alla presenza di aldeidi e altre sostanze organiche volatili, molte delle quali provenienti dal processo di depolimerizzazione dell'emicellulosa;
- Colore: Il colore bruno del bio-olio è dovuto alla presenza di prodotti di cracking dei biopolimeri e alla presenza di char. Il bio-olio può tuttavia generare decolorazione di alcuni prodotti, come le resine.

3.2 Correlazioni quantitative tra caratteristiche della biomassa e rese e proprietà dei bio-oli.

La comunità scientifica ha prodotto una mole molto consistente di dati sperimentali sulla conversione di biomasse a bio-oli da pirolisi. Le rese nei diversi prodotti di pirolisi (solido, liquido e gas) insieme alle loro caratteristiche chimico-fisiche sono altamente dipendenti dalle condizioni operative e dalle caratteristiche della biomassa. Anche la configurazione reattoristica utilizzata ha un marcato effetto in termini di resa. In particolare, rese in bio-liquidi più elevate si ottengono in processi condotti in reattori a letto fluido, nelle varianti bollente o "conical spouted bed", rispetto ad altre soluzioni reattoristiche (Guedes et al., 2018) come dimostrato in Figura 11. Queste considerazioni sono alla base della scelta effettuata nell'ambito del progetto BIOFEEDSTOCK di sviluppare un convertitore pirolitico polifunzionale in grado operare in condizioni ibride tra quelle di un reattore a letto fluidizzato bollente e quelle di un reattore "spouted bed".

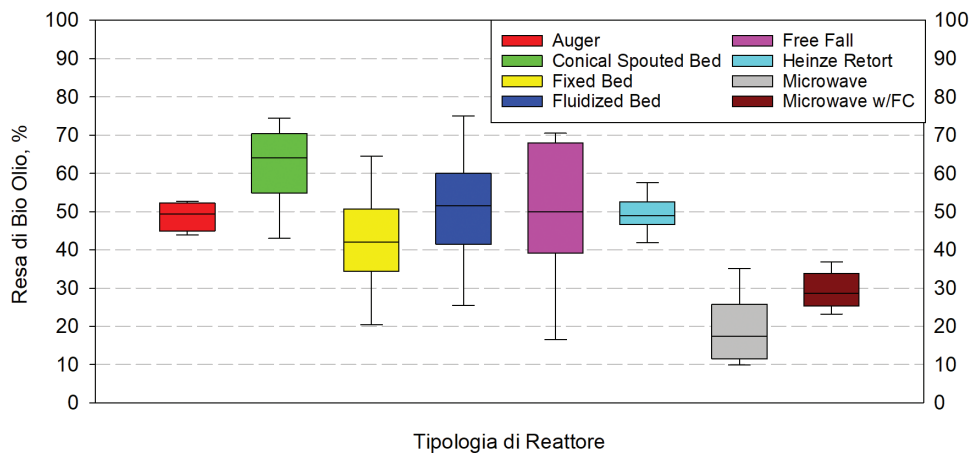
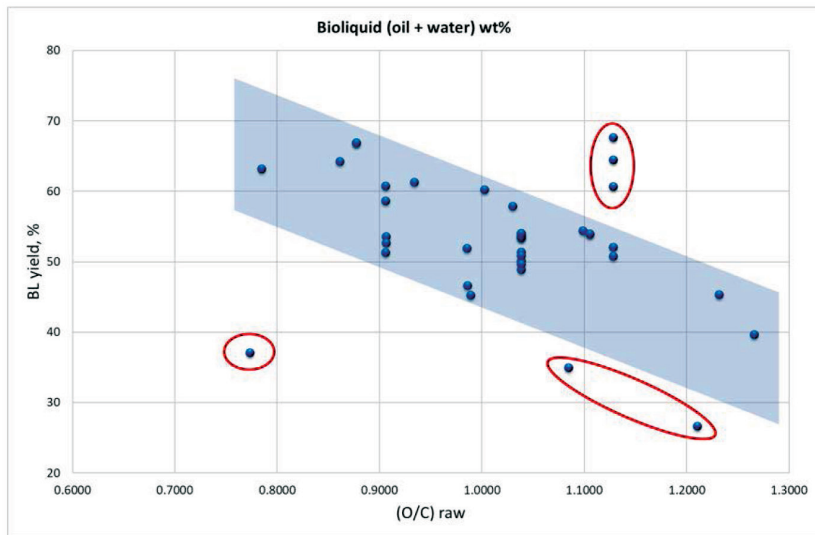


Figura 11. Resa di bio-olio in diversi tipi di reattore. MW= Microonde; MW w/FC = Microonde con colonna di frazionamento.

Le migliori prestazioni di queste tipologie di reattori rispetto alla resa in bio-oli derivano dalle condizioni fluidodinamiche più favorevoli che si vengono a creare durante il processo di pirolisi veloce in reattori a letto fluidizzato. Di fondamentale importanza sono le elevate velocità di riscaldamento della biomassa unitamente a un rapido allontanamento dei prodotti primari di decomposizione dall'ambiente reattivo. Inoltre, la categoria dei reattori a letto fluidizzato presenta ottime caratteristiche di flessibilità rispetto alla varietà dei feedstock e buona scalabilità industriale (A. V. Bridgwater, 2012).

Nel seguito focalizzeremo l'attenzione sulla pirolisi di biomasse lignocellulosiche in letto fluidizzato, e sull'intervallo di temperatura compreso tra i 450 e i 550°C associato tipicamente alle rese più elevate in bio-olio. È possibile evidenziare che la resa in bio-liquidi (bio-olio e frazione acquosa) risulta essere fortemente influenzata dalle caratteristiche composizionali della biomassa di partenza. La Figura 12, basata su dati riportati in letteratura, riporta la resa complessiva in bioliquidi ottenuta in condizioni di pirolisi non catalitica in funzione di due parametri composizionali: il rapporto O/C e il rapporto H/C_{eff} delle biomasse di partenza. Vale la pena notare come l'andamento di resa in bioliquido con H/C_{eff} abbia un andamento non monotono con un massimo tra 0 e 0.1. Tale andamento meriterebbe ulteriori approfondimenti dal momento che il rapporto H/C_{eff} si propone come un parametro rilevante al fine della individuazione delle biomasse che assicurano le più favorevoli rese in biooli, e come parametro utile per valutare la composizione di specifici blend di biomasse, al fine di massimizzare la resa complessiva.

A



B

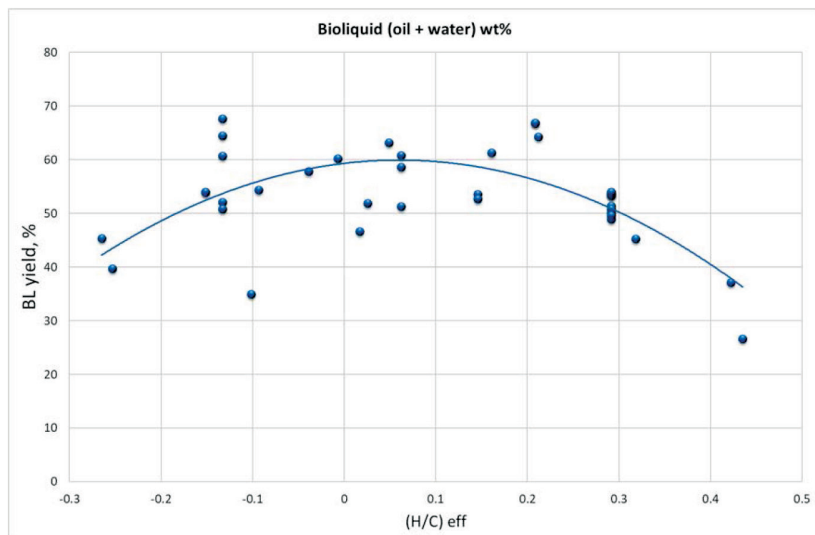


Figura 12. Resa in bio-liquidi: A. in funzione del rapporto O/C; B. in funzione del rapporto H/C_{eff} della biomassa.

È stata inoltre effettuata un'analisi critica dei dati di letteratura³ mediante analisi statistica multivariata⁴ che ha portato alla formulazione di alcune equazioni di

³ In assenza di catalizzatore

⁴ La metodologia di analisi utilizzata è la *Canonical Correlation Analysis* (Wilks, 2019)

correlazione, relative alla resa di bio-liquido e bio-char e al contenuto in massa di carbonio, idrogeno e ossigeno (espressi dai rapporti in massa H/C e O/C) nel bio-liquido, in funzione delle caratteristiche della biomassa (Tabella 6) espresse dai rapporti H/C, O/C ed N/C della biomassa, dall'umidità e dal contenuto di ceneri.

Tabella 6. Relazioni tra proprietà della biomassa e prodotti di pirolisi⁵.

Relazioni	MAPE
$w\% \text{ Bio Liquid} = 1.36 \times \frac{M}{CM} - 20.92 \times \frac{A}{CM} - 262.55 \times \frac{H}{C} - 46.74 \times \frac{N}{C} - 26.09 \times \frac{O}{C} + 118.63$	7.66 (1)
$w\% \text{ Bio Char} = 81.30 \times \frac{M}{CM} + 21.35 \times \frac{A}{CM} + 199.60 \times \frac{H}{C} - 38.64 \times \frac{N}{C} + 12.25 \times \frac{O}{C} - 23.05$	9.11 (2)
$\left(\frac{O}{C}\right)_{BL} = -2.02 \times \frac{M}{CM} + 0.60 \times \frac{A}{CM} - 4.77 \times \frac{H}{C} - 4.22 \times \frac{N}{C} - 0.08 \times \frac{O}{C} + 1.53$	13.27 (3)
$\left(\frac{H}{C}\right)_{BL} = -0.27 \times \frac{M}{CM} + 0.07 \times \frac{A}{CM} - 0.42 \times \frac{H}{C} - 0.58 \times \frac{N}{C} + 0.04 \times \frac{O}{C} + 0.16$	7.27 (4)

$\frac{M}{CM}, \frac{A}{CM} \rightarrow$ Rispettivamente rapporto in massa di umidità e ceneri su materiale combustibile su base secca della biomassa

$\frac{H}{C}, \frac{N}{C}, \frac{O}{C} \rightarrow$ Rispettivamente rapporto in massa di idrogeno, azoto ed ossigeno su carbonio su base secca della biomassa

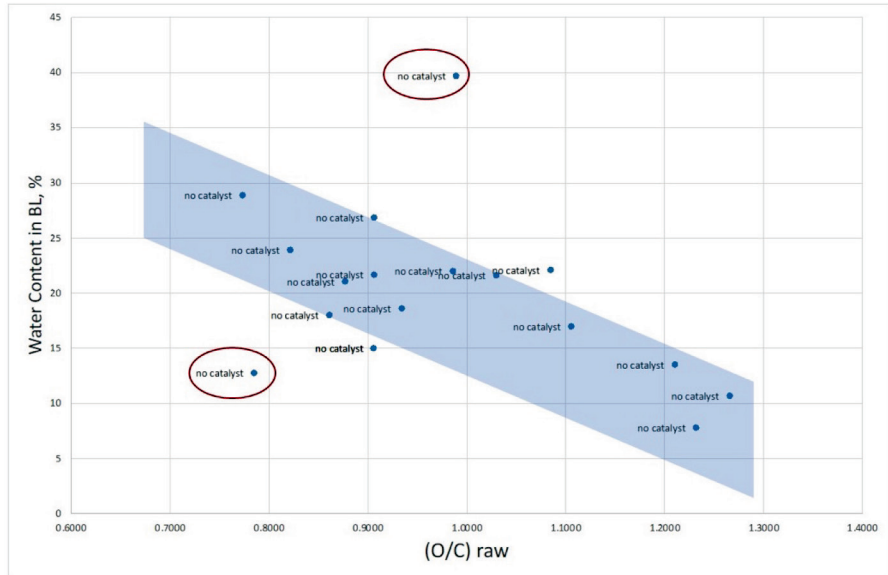
MAPE: errore assoluto medio percentuale

I risultati dell'analisi statistica evidenziano alcuni risultati interessanti. Con riferimento alle rese dei prodotti principali, un ruolo rilevante è ricoperto dalla presenza delle ceneri (A/CM), la cui presenza esercita un effetto negativo sulle rese in bio-liquido e positivo sulla resa in bio-char. Oltre all'ovvio effetto collegato al contributo ponderale delle ceneri alla massa del biochar, la presenza di ceneri contribuisce a un rilevante effetto catalitico nei confronti delle reazioni secondarie di cracking dei vapori di pirolisi, che va a detrimento delle rese in bio-liquido. Le correlazioni suggeriscono che un maggior contenuto di carbonio ha un effetto positivo sulle rese in bio-liquido: rapporti H/C, N/C e O/C più bassi corrispondono a rese più elevate in bio-liquidi, mentre la tendenza è quasi del tutto invertita per la fase solida. Riguardo al rapporto O/C nel bio-liquido, si può notare un effetto rilevante dei rapporti M/CM, H/C e N/C, mentre appare comparativamente poco rilevante il rapporto O/C della biomassa di partenza. Questo risultato è forse imputabile alla natura delle macro-componenti costituenti la biomassa e ai relativi percorsi di decomposizione, e al ruolo dell'umidità nello sviluppo dei percorsi di reazione.

⁵ Riferimenti utilizzati per l'analisi statistica: Aho et al., 2011; Christoforou et al., 2018; Ding et al., 2012; Garcia-Perez et al., 2010; Greenhalf et al., 2013; Iisa et al., 2016; Jung et al., 2008; Ly et al., 2018, 2020; Mullen et al., 2018; Paasikallio et al., 2014; Williams & Nugranad, 2000; H. Zhang et al., 2009.

Il contenuto d'acqua nel bio-liquido è uno dei principali indicatori della qualità dei bioliquidi ed è fortemente influenzato dal rapporto O/C e dal rapporto H/C_{eff} della biomassa di partenza, come può rilevarsi dalla Figura 13.

A



B

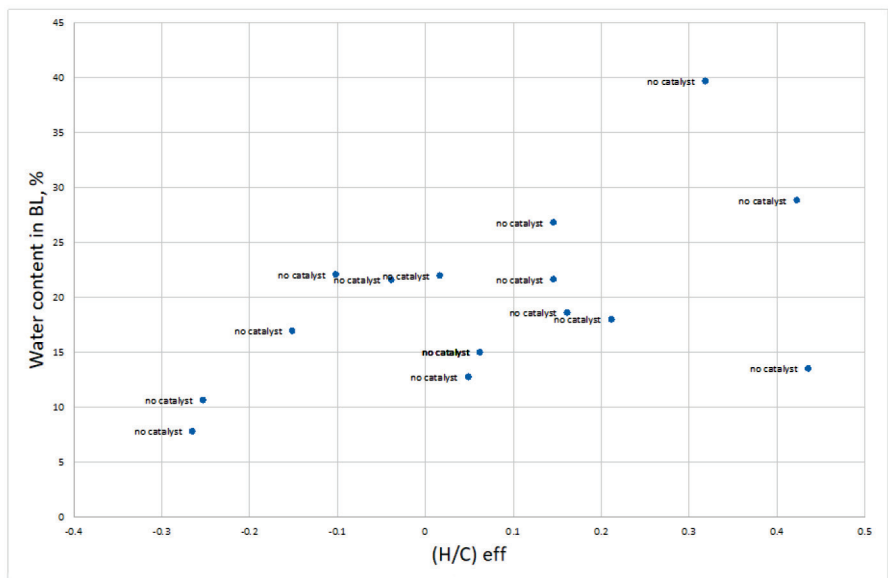


Figura 13. Contenuto di acqua nei bio-liquidi: A. in funzione del rapporto O/C; in funzione del rapporto H/C_{eff} della biomassa di partenza.

Per le proprietà del bio-liquido, quali il contenuto d'acqua, il potere calorifico superiore (HHV), il pH e la viscosità, i dati reperiti in letteratura risultano molto limitati con riferimento a biooli prodotti da pirolisi veloce a letto fluidizzato. Di conseguenza non è possibile effettuare un'analisi statistica di rilevanza significativa. Tuttavia, è possibile fare delle stime valutando valori medi (e relativa deviazione standard ove possibile) per tali quantità facendo una distinzione, nell'ambito delle biomasse lignocellulosiche, tra quelle derivanti da residui agricoli e quelle derivanti da residui forestali (Tabella 7). Tra le due categorie risultano differenze sostanziali in termini di rese dei principali macrocomponenti (bio-liquido e bio-char), rapporto O/C nel bio-liquido e correlato valore di HHV.

In particolare, è possibile evidenziare che i residui agricoli, sebbene diano luogo ad una resa minore di bio-liquido prodotto, siano caratterizzati da un minore rapporto O/C dello stesso, evidenza di una minore presenza di composti ossigenati. Questo risultato è probabilmente da mettere in relazione con l'azione esercitata dai metalli alcalini che risultano maggiormente presenti nei residui agricoli di quanto non avvenga in altre tipologie di biomasse lignocellulosiche (ad es., residui forestali).

Tabella 7. Proprietà medie del bio liquido da pirolisi non catalizzata di residui agricoli⁶ e residui forestali⁷ in letto fluido per temperature comprese tra i 450-550°C.

	Residui Agricoli	Residui Forestali
Bio liquid yield wt%	53.6±5.4	61.6±7.5
Biochar yield wt%	25.4±3.3	17.1±3.7
Water Content, wt% (oil)	19.0±3.5	19.9±8.2
H/C (w/w)	0.124±0.011	0.125±0.030
O/C (w/w)	0.578±0.115	0.748±0.208
HHV bio liquid, MJ/Kg	24.6±2.7	21.6±0.7
pH	3.64±0.31	3.39±0.50
Viscosity, cP @25°C	71	17
Density, Kg/m ³	1056	1190

⁶ Riferimenti utilizzati per calcolo valori medi: Ding et al., 2012; Greenhalf et al., 2013; Jung et al., 2008; Ly et al., 2020; H. Zhang et al., 2009.

⁷ Riferimenti utilizzati per calcolo valori medi: Aho et al., 2011; Chai et al., 2020; Garcia-Perez et al., 2010; Greenhalf et al., 2013; Iisa et al., 2016; Jung et al., 2008; Mullen et al., 2018; Paasikallio et al., 2014.

Per quanto riguarda invece la composizione della componente organica del bio-liquido, l'analisi dei dati di letteratura evidenzia una elevata concentrazione di composti ossigenati, tra i quali una componente rilevante di chetoni ed acidi organici, principali responsabili, insieme alle aldeidi, della bassa stabilità del bio-olio. La componente di composti aromatici, come guaiacoli e siringoli, alchil-fenoli e altri mono-aromatici ossigenati, risulta preponderante. Anche la componente zuccherina ha una certa rilevanza. Tra gli IPA, non presenti in quantità elevatissime, si ritrovano sia composti ossigenati che eterociclici. La Tabella 8 riporta una distribuzione di composti organici presenti nel bio-liquido ottenuti dalla elaborazione di spettri da analisi GC-MS.

Tabella 8. Distribuzione di composti organici nel bio-liquido da analisi GC-MS.

Classe composti	Area%	Classe composti	Area %
aldeidi	0.83%	monoaromatici/bifenili	0.03%
furani	9.29%	monoaromatici ox	9.43%
guaiacoli-siringoli	30.05%	IPA	0.17%
chetoni	9.65%	IPA ox/eterociclici aromatici	0.41%
acidi organici	9.36%	altro	0.72%
alchil-fenoli	11.93%	altro ox	2.79%
zuccheri	15.34%		

È interessante esaminare il contenuto organico nella fase acquosa generata dalla pirolisi di biomassa. Olazar et al. (2000) evidenziano che la pirolisi non catalitica di biomassa dà luogo a una resa di circa del 30% di frazione acquosa, contenente circa il 50% in peso di composti organici ossigenati, principalmente costituiti da chetoni, seguiti da acidi, aldeidi, alcoli e fenoli, e con una apprezzabile presenza di zuccheri (levoglucosano). In condizioni di pirolisi catalitica, la resa di fase acquosa aumenta fino al 40%. La percentuale in peso di composti ossigenati scende a circa il 30%, ma con una distribuzione delle diverse famiglie organiche molto simile al caso di pirolisi non catalizzata. La fase non acquosa dei bioliquidi è prodotta con una resa superiore al 35% in peso della biomassa iniziale ed è caratterizzata principalmente da composti ossigenati quali fenoli, seguiti da chetoni, alcol ed aldeidi, ma anche levoglucosano ed una quantità sia pur piccola di acidi e composti eterociclici. Tale distribuzione subisce un significativo cambiamento in condizioni di pirolisi assistita da catalisi in-situ, con una diminuzione delle specie ossigenate e degli zuccheri e con un incremento consistente delle specie non ossigenate, soprattutto

aromatici (benzene) e alchil-benzeni mono- e pluri-sostituiti (metilbenzene, xileni). Si rileva inoltre la comparsa di una apprezzabile quantità di paraffine e, seppur in minor quantità, di olefine. La Tabella 9 riassume le composizioni di massima di fase acquosa ed organica, confrontando condizioni di pirolisi catalizzata e non.

Tabella 9. Composizione tipica in massa di fase acquosa e fase organica del bio liquido pirolisi: confronto pirolisi non catalizzata e catalizzata in-situ con HZSM-5.

	Fase acquosa			Fase organica	
	Senza catalizzatore	Con catalizzatore		Senza catalizzatore	Con catalizzatore
Acqua	48.1%	68.4%	Furfurale	1.1%	0.6%
			Levogluosano	12.3%	3.4%
Formaldeide	4.1%	2.7%	Chetoni	18.8%	6.1%
Metanolo	2.5%	1.0%	Aldeidi	7.2%	6.4%
Etanolo	0.3%	0.7%	Alcoli	10.6%	1.8%
Acido Acetico	4.8%	2.0%	Acidi	1.8%	0.5%
2-Butanone	2.6%	1.5%	Fenoli	46.5%	9.6%
Furfurale	0.7%	0.5%	Altro	1.7%	0.7%
Levogluosano	2.3%	1.2%		Non ossigenati	
Chetoni	14.3%	9.0%	C₅-C₁₀	-	25.7%
Aldeidi	4.3%	3.2%	Aromatici	-	19.8%
Alcoli	3.2%	1.0%	Benzene	-	1.8%
Acidi	6.7%	4.9%	Metil-benzene	-	8.5%
Fenoli	5.2%	2.4%	Etil-benzene	-	1.6%
Altro	1.0%	1.5%	Xyleni	-	6.7%
			C₉-C₁₀	-	1.2%
Composti Organici totali	51.9%	31.6%	Paraffine	-	4.1%
			Olefine	-	1.8%

L'ampio spettro di composti che compongono il bio-liquido lo rendono potenzialmente utilizzabile in diverse applicazioni. Applicazioni dirette del bio-liquido riguardano l'utilizzo, in co-alimentazione con combustibili tradizionali, per alimentare boiler e heavy engine, senza specifiche modifiche a tali apparecchiature

se il contenuto di bio-liquido nella miscela di alimentazione si mantiene al di sotto del 5% in peso (Lehto et al., 2014). In presenza di più elevati rapporti di alimentazione del bio-liquido, si rendono necessarie modifiche significative ai bruciatori per far fronte all'azione corrosiva e alla presenza di solidi sedimentabili, ed in considerazione degli elevati rapporti aria/combustibile ed elevato contenuto di ceneri che comporta l'utilizzo del bio-liquido. Pur in presenza di questi condizionamenti e vincoli tecnologici, l'impiego è reso molto interessante dal prezzo del bio-liquido, stimabile circa 7€/GJ-LHV, che risulta molto inferiore rispetto a quello di combustibili tradizionali utilizzati in tali tecnologie.

L'utilizzo del bio-liquido in motori, a seguito di un processo di upgrading, rappresenta un'applicazione di grande interesse nel medio- lungo-termine, collegato alla risoluzione di alcune problematiche principalmente connesse con la fase di upgrading (Chiaromonte et al. 2004). Nello specifico, l'idrodeossigenazione (HDO) (Kirtay, 2011), che risulta essere il processo più comune di upgrading, presenta attualmente limiti tecno-economici per un'applicazione commerciale sul bio-liquido, connessi con le problematiche di disattivazione del catalizzatore, con l'adozione di condizioni operative estreme di pressione e temperatura, del costo dell'idrogeno necessario per l'upgrade. I costi del prodotto finale sono compresi tra 0.5 e 1.50 €/L, elevati rispetto al costo dei combustibili tradizionali, sebbene esistano ampi margini di miglioramento.

Parametro fondamentale nella economia dei processi di upgrading di bioliquidi da pirolisi veloce è rappresentato dal fabbisogno di idrogeno, correlato al basso valore del rapporto H/C della biomassa (tipicamente H/C=0.2) e all'altrettanto basso valore di questo rapporto nel bioliquido derivante dalla pirolisi. Questo aspetto è sintetizzato nello schema di Figura 14, nel quale si evidenziano i valori tipici del rapporto H/C_{eff} per classi di composti diversi, e i correlati fabbisogni di idrogeno per un upgrade rivolto alla produzione di drop-in biofuels. Il quadro di Figura 14 evidenzia ulteriormente le potenzialità di processi di pirolisi frazionata e della produzione di biofeedstock distinti con prevalenza di carboidrati ovvero di composti aromatici per un impiego ottimale della biomassa.

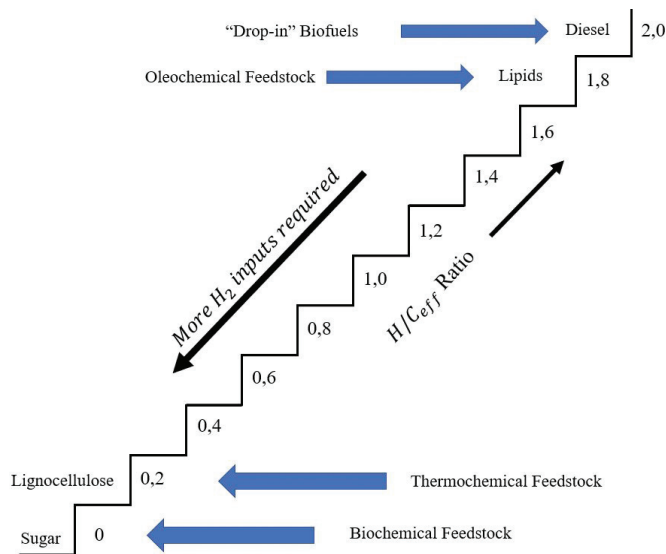


Figura 14. Scala del rapporto effettivo H/C e conseguente incremento della quantità di idrogeno richiesta per l'upgrade, adattata da van Dyk et al., 2019.

Il basso rapporto H/C è anche il fattore chiave per la fattibilità della produzione di idrogeno da steam reforming di bio-liquido (Bridgwater, 2012). I costi di produzione di idrogeno da bioliquidi (circa 30€/GJ) risultano elevati rispetto ai costi corrispondenti per la produzione da combustibili fossili (circa 4.35€/GJ), a causa della minore selettività a idrogeno, e della più marcata tendenza alla disattivazione del catalizzatore.

Altri processi vedono il bio-liquido come materia prima per lo sviluppo di una chemical platform, sostitutiva o integrativa di una energy platform. In questo caso la separazione delle varie componenti dal pool che compone il bio-liquido diventa lo step generalmente più critico. Il frazionamento del bioliquido è tipicamente affidato a processi di distillazione o di estrazione mediante utilizzo di solventi. Le principali criticità che possono incontrarsi riguardano: 1) la formazione di coke nel corso della distillazione); 2) gli elevati costi dei solventi; 3) le basse efficienze di separazione. Lo stato dei processi per il frazionamento dei bioliquidi è caratterizzato da livelli di maturità tecnologica ancora relativamente bassi e richiedono analisi tecnico-economiche dettagliate per valutarne a pieno la fattibilità. Tra i prodotti che è possibile ottenere dal frazionamento del bio-liquido si richiamano biopitch, biobinder, polioli, biocidi, oltre a precursori per la produzione di materiali carboniosi e monomeri per la produzione di plastiche. La chimica dei prodotti derivati dai bioliquidi da pirolisi è prevalentemente allo stadio sperimentale, e richiede sviluppi sia di ordine scientifico-tecnologico che di

ordine logistico ed economico per raggiungere la maturità commerciale, certamente stimolati dalla crescente attenzione ai principi della economia circolare.

Il biopich può essere utilizzato per la produzione di elettrodi. A tal proposito la letteratura indica che il contenuto elevato di ossigeno di questi bio-derivati può esercitare un ruolo favorevole alla produzione di elettrodi, mentre il basso contenuto di carbonio può determinare una elevata fragilità e un veloce deterioramento dei prodotti (Rocha et al., 2002). I biobinder possono essere utilizzati direttamente oppure insieme ai binder tradizionali derivati da fonti fossili, per la produzione di asfalti (Aziz et al., 2015). L'utilizzo del biobinder comporta una riduzione delle prestazioni di ormaio, ovvero la creazione di solchi, tipica degli asfalti. Il contenuto dei biobinder non deve essere inferiore al 50% per evitare separazione di fase. Inoltre non sono ancora del tutto accertate le prestazioni a lungo termine di questi prodotti. Etanolo, xilosio, acido acetico, etilene, fenoli e stirene contenuti nel bio-liquido sono potenzialmente precursori per la produzione di plastiche. Il principale limite attuale è costituito dai costi per il frazionamento e il recupero di questi composti con le purezze richieste per il loro successivo utilizzo (Ruiz et al., 2019). Il trattamento termico del bio-liquido consente la produzione di prodotti carboniosi quali, coke, grafite o carboni attivi (Hu et al., 2019). La principale sfida di questi percorsi è rappresentata dalla bassa resa nei prodotti di interesse, che potrebbe essere migliorata attraverso l'aggiunta di agenti polimerizzanti.

La fase acquosa del bio-liquido risulta essere un interessante biocida e fertilizzante grazie al suo contenuto di acidi e composti ad elevato contenuto di carbonio. I composti aromatici, gli acidi, metil-esteri etc., presentano una buona attività nel contrastare la crescita di insetti e batteri (Urrutia et al., 2022). Le ricerche in questo campo dimostrano che le caratteristiche della biomassa di partenza e le condizioni operative influenzano le proprietà biocide e fertilizzanti del prodotto. In particolare, prodotti ottenuti da condizioni di pirolisi comprese tra i 500 e i 550 °C presentano spiccate proprietà antibatteriche, mentre temperature di pirolisi comprese tra i 400 e i 550°C promuovono la formazione di composti che contrastano le infestazioni da coleotteri. Inoltre, processi ulteriori di esterificazione che comportano una produzione ulteriore di metil esteri risultano essere particolarmente efficaci per l'incremento dell'attività pesticida dei prodotti. Analisi tecnico-economiche sono in fase di sviluppo per valutare il potenziale di queste applicazioni. I polioli ottenuti dalla frazione organica idrosolubile possono essere utilizzati come precursori per la produzione di poliuretano (H. Li et al., 2017). Il processo prevede l'evaporazione e l'estrazione con impiego di solventi costosi delle frazioni organiche di interesse, con conseguente incremento dei costi. Le ricerche in questo ambito, ancora in fase largamente esplorativa, suggeriscono che le proprietà meccaniche del poliuretano prodotto sono inferiori a quelle ottenute mediante proces-

si tradizionali, a causa dell'elevato contenuto d'acqua residua del polyol che comporta un'eccessiva porosità e una corrispondente bassa densità del prodotto.

La Figura 15 e la Tabella 10 riassumono le principali applicazioni allo studio o in fase di sviluppo del bio-liquido. La Tabella 10 riporta una sintetica descrizione dei percorsi di valorizzazione e delle problematiche aperte per le diverse applicazioni.

Tabella 10. Principali applicazioni del bio-liquido da pirolisi.

	Applicazione	Descrizione e principali problematiche
Applicazioni energetiche	Combustione diretta in boiler e heavy engine	Nessuna problematica rilevante se co-alimentati con combustibili tradizionali con un contenuto massimo di bio liquido del 5% in peso. Altrimenti, progettazione di burner adatti a resistere all'elevata corrosività ed elevato contenuto di solidi sedimentabili e ceneri del bio liquido e al maggior rapporto richiesto aria/combustibile. Costo del bio liquido più basso rispetto ai combustibili tradizionali
	Utilizzo come combustibile per motori	Necessario upgrading del bio liquido che determina costi elevati legati alla disattivazione del catalizzatore, condizioni estreme di pressione e temperatura, costo dell'idrogeno necessario.
	Produzione di idrogeno ⁸	Produzione mediante steam reforming. Costi elevati di produzione legati alla disattivazione del catalizzatore e alla bassa selettività in idrogeno
Applicazioni chimiche	Biopitch per la produzione di elettrodi	Distillazione e estrazione mediante solventi del biopitch nel bio liquido. L'elevato contenuto di ossigeno può facilitare la produzione degli elettrodi. Lo scarso contenuto di carbonio può comportare una eccessiva fragilità e un veloce deterioramento dell'elettrodo.
	Biobinder per produzione di asfalti	Distillazione e estrazione mediante solventi del biobinder nel bio liquido. Utilizzo diretto o con binder tradizionali con un contenuto minimo del 50% in peso del bio-derivato per scongiurare separazioni di fase. I Biobinder prevengono l'ormaiamento degli asfalti tradizionali. Performance a lungo termine non noti.
	Produzione di composti carboniosi	Produzione di coke, grafite e carboni attivi mediante trattamento termico. Basse rese del processo legato all'elevato contenuto di composti altamente volatili nel bio liquido. Possibile incremento resa mediante utilizzo di agenti polimerizzanti. Conoscenza dei meccanismi scarsa.
	Produzione di biocidi e fertilizzanti	Sfruttamento azione biocida e fertilizzante del bio liquido (principalmente fase acquosa). Dipendenza del potere biocida e fertilizzante dalle caratteristiche della biomassa e delle condizioni operative di pirolisi. Possibile incremento delle proprietà pesticida mediante ulteriore esterificazione dei composti organici.
	Produzione di poliuretano	Estrazione con solventi ed evaporazione per il recupero dei composti solubili in acqua (Polyol) per produrre poliuretano. Costo elevato dei solventi. Prodotto con proprietà meccaniche limitate dovute all'elevato contenuto d'acqua del Polyol.
	Produzione di plastiche	Recupero di monomeri mediante estrazione per produzione di plastiche. Costi di estrazione elevati

⁸ La produzione di idrogeno ha rilevanza anche nel settore chimico.

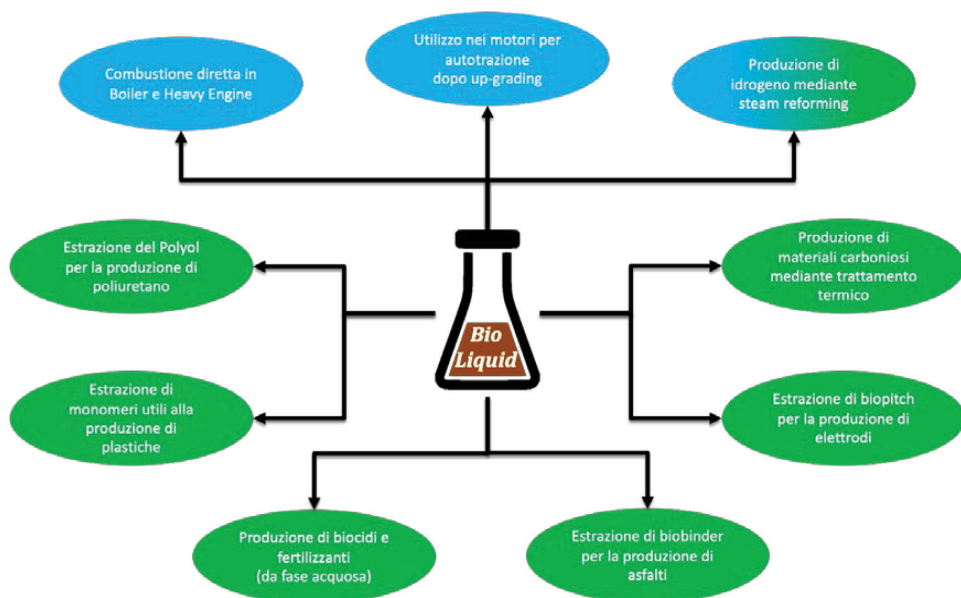


Figura 15. Possibili utilizzi del bio-liquido da pirolisi. In azzurro le possibili applicazioni energetiche, in verde quelle di tipo chimico.

4. I sottoprodotti e gli effluenti

4.1 Il biochar

Nel quadro dei processi basati sulla pirolisi veloce finalizzata alla produzione di bioliquidi, il residuo solido di pirolisi, il biochar, è da considerare un sottoprodotto, quando la sua combustione non sia deliberatamente prevista in associazione alla pirolisi per riscaldare la carica di biomassa e sostenere la termicità delle reazioni di pirolisi. Altre varianti dei processi pirolitici, tipicamente condotti con velocità di riscaldamento più bassa, sono invece specificamente indirizzate alla produzione del biochar come componente principale.

Il biochar sta trovando sempre maggior spazio in diverse applicazioni, dapprima come ammendante per il suolo o per la rimozione di inquinanti, più di recente in campo energetico, chimico, come catalizzatore, nei processi di purificazione di effluenti, ed altro ancora. Le principali applicazioni sono sinteticamente riportate nella tabella 11, che fornisce una indicazione di massima della varietà e della molteplicità dei settori di applicazione di tale sottoprodotto.

Tabella 11. Possibili campi di applicazione del biochar (Schmidt & Wilson, 2014)

Settore di applicazione	Tipologia di applicazione
Allevamento (90%)	agente per insilati, additivo/integratore per mangimi, additivo per lettiera, trattamento dei liquami, compostaggio del letame, trattamento delle acque nell'allevamento ittico
Uso come ammendante per il suolo	concime, additivo per compost, sostituto della torba nel terriccio, protezione delle piante, concime compensativo per oligoelementi
Settore dell'edilizia	isolamento, decontaminazione dell'aria, decontaminazione delle fondazioni di terra, regolazione dell'umidità, protezione contro le radiazioni elettromagnetiche ("elettrosmog")
Decontaminazione dei suoli	additivo per la bonifica del suolo – da utilizzare in particolare su ex miniere, basi militari e discariche, substrati del suolo, una barriera che impedisce ai pesticidi di entrare nelle acque superficiali, trattamento dei laghi
Produzione di biogas	additivo nei processi di digestione anaerobica per la rimozione in situ di componenti gassosi
Trattamento delle acque (reflue e potabili)	filtro a carboni attivi, additivo prerisciacquo, substrato per aiuole organiche, toilette per compostaggio, microfiltri, macrofiltri
Altri usi industriali	filtri di scarico, controllo delle emissioni, filtri dell'aria, fibre di carbonio, semiconduttori, batterie, metallurgia, cosmetica, energia
Medicina	disintossicazione, carrier per principi attivi farmaceutici, cataplasma per punture di insetti, ascessi, eczemi
Tessile	additivo per tessuti per abbigliamento funzionale, deodorante per soles di scarpe
Benessere	imbottitura per materassi e cuscini
Schermo contro le radiazioni elettromagnetiche	barriera elettromagnetica in elettrodomestici o in indumenti funzionali
Conservazione degli alimenti	assorbitore di cattivi odori, conservazione a lungo termine

4.1.1 Il char nelle applicazioni chimiche

I materiali carboniosi prodotti dalla termoconversione delle biomasse cellulosiche hanno grandi potenzialità di impiego in numerose applicazioni chimiche, quali la cattura di CO₂, la catalisi eterogenea, la rimozione di un'ampia gamma di inquinanti inorganici ed organici in acqua o in gas.

La prima caratteristica interessante di tali materiali è la elevata porosità, da cui dipende evidentemente l'area superficiale e la capacità adsorbente del materiale. Altre caratteristiche funzionali importanti, sia per l'utilizzo come sorbenti, che come supporto di catalizzatori, sono la buona stabilità termica, la bassa reattività acido/base, la possibilità di generare sulla superficie gruppi funzionali utili ad aumentare l'affinità verso le sostanze desiderate mettendo in atto processi di chemisorbimento e a modificare la natura acida/basicità della superficie.

La porosità dei carboni si declina in classi di pori con range dimensioni molto ampio, dalla scala dei micropori (con raggio di diametro inferiore ai 2 nm), a quella di mesopori (con diametro nel campo 2-50 nm), fino a quella dei macropori (con diametro superiore a 50 nm). Macro, meso e micropori sono generalmente presenti nello stesso carbone e inducono una funzione di setaccio molecolare che può essere determinante nella scelta del tipo di carbone attivo.

Materie prime diverse e processi di attivazione termica o chimica possono orientare la struttura porosa verso la predominanza di una certa configurazione di porosità o di un'altra, ma non esiste un carbone attivo costituito esclusivamente da una determinata struttura porosa. I char prodotti a valle della pirolisi di biomasse sviluppano prevalentemente la macroporosità e hanno area superficiale relativamente bassa, nell'ordine delle unità o al massimo decine di m^2/g . I processi di combustione e di gassificazione sviluppano le componenti rispettivamente di meso e microporosità, aumentando di ordini di grandezza l'area superficiale. I carboni attivati con anidride carbonica o vapore a T comprese 800 – 1100°C per diverse ore raggiungono aree superficiali di 500-1500 m^2/g . In alternativa sono possibili processi di attivazione della porosità di tipo chimico consistenti nel riscaldamento a T comprese 400 – 700°C in ambiente acido e disidratante (acido fosforico, solforico, cloruro di zinco).

Per quanto riguarda la natura chimica della superficie, evidentemente, i diversi trattamenti termici e chimici generano siti attivi di natura diversa, utili a modificare il PH e ad aumentare l'affinità verso specifiche sostanze attraverso processi di chemisorbimento. Trattamenti termici in presenza di aria, anidride carbonica o vapore generano sulla superficie carboniosa gruppi funzionali carbonio-ossigeno quali lattoni, carbonili, epossidi etc. La temperatura e la durata dei processi ossidativi spingono verso la formazione degli uni o degli altri complessi e conferiscono al carbone caratteristiche diverse. Gruppi funzionali C-O possono essere anche generati mediante trattamenti con H_2O_2 o con acido (HNO_3 , H_2SO_4), i quali al contempo conferiscono acidità al carbone attivo. Trattamenti con NH_3 invece aumentano l'affinità con l'anidride carbonica, utile per l'impiego per carbon capture and storage, e conferiscono carattere basico.

Per quanto riguarda l'utilizzo dei carboni attivi come adsorbenti per la rimozione di inquinanti da acqua o gas, applicazioni nelle quali i carboni attivi sono maggiormente impiegati, va segnalato che i carboni con elevata microporosità hanno ottimo potere adsorbente nei confronti di inquinanti come i detergenti, i clorofenoli, gli idrocarburi alogenati, le triazine, etc.; i carboni attivi mesoporosi adsorbono con maggiore efficienza le sostanze coloranti ed i tannini; i macropori adsorbono le alghe microscopiche e gli acidi umici. Per quanto riguarda il pH, l'adsorbimento è massimo nell'intervallo $5 < \text{pH} < 9$.

Il char da pirolisi del residuo solido di processi di bioraffineria *sugar-based* sono stati impiegati anche per la detossificazione dell'idrolizzato attraverso adsorbimento dei composti inibitori della fermentazione (vedi capitolo 4 del presente documento). Questo è un esempio di valorizzazione dei sottoprodotti all'interno della bioraffineria che permette di migliorare le rese dei singoli processi, in questo caso dell'idrolisi enzimatica della cellulosa e della fermentazione degli zuccheri lignocellulosici.

4.1.2 Il char come substrato carbonioso per applicazioni elettriche

La letteratura scientifica (*Carbon Nanosheets Patent*, n.d.; Cheng et al., 2015; Vukčević et al., 2015; J. Wang & Kaskel, 2012; J. Zhang et al., 2017) riporta numerosi studi sulla sintesi di materiali carboniosi a partire da biomasse per l'uso in applicazioni elettriche, ad esempio per la realizzazione degli elettrodi nei supercondensatori, nelle celle al litio-zolfo ecc.

I supercapacitori electrical double layer (EDL) trovano impiego in numerose applicazioni, compresi i veicoli ibridi, e ad oggi per lo più si basano sull'utilizzo di solventi, come l'acetone nitrile, che pongono problemi di infiammabilità, tossicità e impatto ambientale. Elettroliti basati su liquidi ionici (senza solvente) potrebbero essere una alternativa risolutiva, ma richiedono lo sviluppo di materiali per gli elettrodi tali da consentire la diffusione dei cationi e degli anioni. I materiali carboniosi da questo punto di vista sono molto interessanti, a patto che si sia in grado di tailorizzarli in modo tale che abbiano elevata conducibilità (cosa possibile se si realizza un buon grado di grafitizzazione) ed una adeguata mesoporosità (i carboni attivi microporosi, ad esempio, non sono idonei, perché gli ioni non passano attraverso i micropori). È da sottolineare come elettrodi a matrice carboniosa non pongano problemi di smaltimento e di approvvigionamento della materia prima, come invece il litio.

Carbon nanosheets interconnessi con sviluppata mesoporosità e alta conduttività possono essere di fatto ottenuti da trattamenti termochimici di biomasse ligno-

cellulosiche, che si integrano perfettamente con i processi di valorizzazione delle biomasse.

Le tecniche di sintesi di carbon nanosheets mesoporosi prevedono un primo stadio di pre-carbonizzazione seguito da un secondo stadio di attivazione e carbonizzazione più spinta. Il primo stadio di pre-carbonizzazione può essere realizzato per via puramente termica con diversi gradi di severità, riscaldando la biomassa in atmosfera inerte a temperature dell'ordine di 200°C (torrefazione) o intorno ai 600°C (pirolisi). Alternativamente il primo stadio di pre-carbonizzazione può essere realizzato mediante processi di cracking idrotermale (HTC) in presenza di soluzioni acquose acide con temperature in genere <200°C, anche in presenza di acido solforico o di altre sostanze quali ossido di ferro che agiscono da catalizzatori. Lo stadio di pre-carbonizzazione è seguito da uno stadio di attivazione e da ulteriore carbonizzazione mediante processi di tipo termico, chimico o termochimico. L'attivazione può essere realizzata infatti mediante trattamenti termici a 600-1200 °C in presenza di agenti gassificanti gassosi (O₂, CO₂ o vapore) per sviluppare la porosità. L'attivazione chimica viene generalmente ottenuta miscelando materiali carboniosi con agenti attivanti chimici (KOH, H₃PO₄, ZnCl₂, NaOH ecc.), prima di riscaldare a 400-900° C.

A titolo di esempio si può considerare il brevetto [US Patent # 10.170.251 per la produzione di “graphene-like carbon nanosheets” da canapa prevede un primo stadio di HTC con una soluzione di acido solforico, finalizzato alla esfoliazione e pre-carbonizzazione della cellulosa microcristallina, seguito da attivazione con KOH a circa 700°C per la generazione di una struttura altamente porosa con nano-sheets grafitizzati.

I processi riportati su scala industriale pongono alcuni problemi, quali la natura corrosiva degli agenti chimici e lo smaltimento dei reflui. Alternativamente il grado di grafitizzazione e la porosità della struttura carboniosa possono essere ottimizzati, alternando processi di ossidazione con reagenti gassosi (aria, CO₂, H₂O) con processi di annealing termico con il vantaggio di minimizzare l'uso di acidi e aumentare le possibilità di interazione con la filiera di valorizzazione di biomasse residuali.

4.2 La frazione acquosa del bio-olio

Tra le applicazioni dei bio-liquidi da pirolisi di biomasse lignocellulosiche, la letteratura riporta numerosi studi sulla possibilità di trasformare attraverso processi biologici (fermentazioni anaerobiche e aerobiche) le frazioni solubili in acqua ed in particolare il levoglucosano (Arnold et al., 2017). La frazione acquosa del liquido di pirolisi è costituita da acqua e da sostanze idrosolubili, tra le quali anche

quelle moderatamente solubili come i fenoli e i furani. Il vantaggio intrinseco di un trattamento biologico di questa frazione è che i batteri sono in grado di convertire, a bassa temperatura, una vasta gamma di composti con caratteristiche chimiche diverse in pochi o singoli prodotti con una selettività straordinariamente elevata, rispetto alle vie chimiche. D'altra parte, la sfida principale è che la fase acquosa contiene diversi composti, che sebbene in basse concentrazioni, sono tossici per i microrganismi usati per il processo di digestione. Più specificamente la frazione solubile in acqua dei bio-liquidi da pirolisi contiene le seguenti tipologie di composti:

- Zuccheri anidri (monomerici – levoglucosano; oligomerici – da identificare)
- Acidi carbossilici (acetato, acido formico, acido propionico)
- Oligomeri della lignina e fenoli
- Composti eterociclici (HMF, furfurale)

I primi tre gruppi sono potenziali substrati per la crescita di microrganismi eucarioti e procarioti. L'ultimo gruppo, insieme agli acidi oltre certe concentrazioni, possono essere inibitori delle crescite microbiche.

La conversione del levoglucosano è possibile a valle del primo step di fosforilazione della levoglucosano-chinasi (possibile nei lieviti, più raro nei batteri). Gli studi di letteratura sono per lo più basati sull'uso di ceppi ingegnerizzati. Una strategia alternativa ma non sostitutiva dell'ingegnerizzazione è l'arricchimento (Basaglia et al., 2021) di colture su substrati contenenti frazioni di bio-liquido da pirolisi. Con queste tecniche citate, le evidenze riportano la possibile produzione di etanolo da lieviti, e di poliidrossialcanoati (PHA e PHB) con ceppi batterici (Arnold et al., 2017).

Si suggerisce l'opportunità di sviluppare tecnologie basate su reattori a biofilm e compartimentalizzati (per l'uso di colture multiple) al fine di limitare l'effetto degli inibitori presenti nei bio-liquidi e di ottimizzare la produttività e il recupero/purificazione dei prodotti.

Ad oggi, il livello di avanzamento tecnologico di tali processi è limitato alla scala da laboratorio e come detto è fortemente legato alla disponibilità di ceppi opportunamente selezionati. Ciononostante, si prospetta rilevante l'ulteriore indagine delle potenzialità dei processi di *upgrading* biologico e biocatalitico dei bio-liquidi da pirolisi, e si suggerisce un ampliamento della caratterizzazione di tali intermedi con particolare riferimento alle frazioni solubili in acqua (zuccheri anidri, fenoli, acidi carbossilici). Una recente rassegna sullo stato dell'arte e le prospettive dei processi di biologici applicabili ai prodotti di pirolisi è stata condotta da Torri et al. (2022).

Altra strategia investigata negli ultimi anni e precedentemente richiamata è quella di aggiungere il biochar coprodotto durante il processo di pirolisi che funge da buffer per gli inibitori durante il processo di digestione anaerobica.

4.2.1 *Il trattamento della frazione acquosa mediante aqueous phase reforming*

Come riportato precedentemente, la fase acquosa dei liquidi di pirolisi, che può essere raccolta con una condensazione frazionata, contiene anche vari composti organici come acido acetico, idrossiacetone e fenolo. Essa pertanto non può essere smaltita senza effettuare pretrattamenti. D'altra parte, le concentrazioni modeste dei singoli composti organici possono rendere problematico e non conveniente il loro recupero. Peraltro, la frazione organica presente nella frazione acquosa presenta un contenuto energetico potenzialmente valorizzabile. In alternativa all'impiego di processi biologici, la letteratura scientifica suggerisce la possibilità di effettuare un reforming catalitico in fase liquida per produrre idrogeno o syngas (S. Zhang et al., 2011), in grado di valorizzare cumulativamente il contenuto organico della frazione acquosa.

5. Le valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo

5.1 Ricognizione dei raw feedstock avviabili alla filiera di trasformazione sotto il profilo regolatorio/normativo

Le matrici organiche rappresentano una fonte di raw feedstock di immenso potenziale sia per la *chemical platform* che per la *energy platform*. Il loro utilizzo, da un punto di vista pratico, è normato a livello nazionale a seconda se risultano classificabili come “rifiuti” o “sottoprodotti”.

In Italia un provvedimento normativo molto importante dal punto di vista dello smaltimento dei rifiuti è stato il Decreto legislativo n. 22 del 1997, conosciuto come “Decreto Ronchi”. L'aspetto più importante di questo decreto è che ha rappresentato una svolta nella legislazione di tutta la normativa riguardante i rifiuti. In sostanza, la filosofia del decreto è basata sulla convinzione che l'inquinamento prodotto dai rifiuti debba essere fronteggiato diminuendo la quantità totale di rifiuti prodotti e non solo attraverso il semplice smaltimento in discarica. Attualmente il Decreto Ronchi è stato superato e abrogato dal Decreto legislativo n. 152 del 2006. Successivamente, il decreto legislativo 3 dicembre 2010, n. 205 – in vigore dal 25 dicembre 2010 – ha recepito nell'ordinamento italiano la Direttiva Europea 2008/98/CE sui rifiuti.

La gestione dei rifiuti secondo l'impostazione normativa deve avvenire secondo un ordine di priorità di ciò che costituisce la migliore opzione ambientale, nel rispetto della seguente gerarchia:

- a. prevenzione;
- b. preparazione per il riutilizzo;
- c. riciclaggio;
- d. recupero di altro tipo, per esempio il recupero di energia;
- e. smaltimento.

Ogni processo produttivo di un'azienda origina scarti che possono essere classificati come:

- rifiuti, quindi essere smaltiti;
- sottoprodotto.

I sottoprodotti sono scarti usati come materie prime secondarie per dare vita a un prodotto diverso da quello per cui il sottoprodotto è stato originato, di conseguenza non rientrano nella gestione dei rifiuti aziendali. I sottoprodotti avranno una nuova vita attraverso il reimpiego in un'altra filiera produttiva, anche diversa da quella per cui sono stati generati, e sono normati dal Testo Unico Ambientale all'art. 184-bis. Quest'ultima definisce le condizioni per cui un residuo si può considerare un sottoprodotto: "è un sottoprodotto e non un rifiuto ai sensi dell'articolo 183, comma 1, lettera a), la sostanza o l'oggetto, che soddisfa tutte le seguenti condizioni:

1. è originato da un processo di produzione, di cui costituisce parte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale sostanza od oggetto;
2. è certo che sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;
3. può essere utilizzato direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;
4. l'ulteriore utilizzo è legale, ossia le sostanze o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana."

Affinché una sostanza od oggetto siano considerato sottoprodotti e non rifiuti, è necessaria la sussistenza contemporanea delle quattro condizioni elencate. In mancanza di anche una sola delle condizioni di cui sopra, il residuo deve essere considerato un rifiuto e come tale gestito. Inoltre dai quattro punti si evince anche che gli effluenti non devono aver subito alcun trattamento preliminare e che deve essere certificato (p.e. mediante contratto) il rapporto intercorrente tra il produttore degli effluenti e l'utilizzatore.

La norma generale, non indicando una strada preferita per la dimostrazione delle quattro condizioni, è stata affiancata dal Decreto Ministeriale n. 264/2016 *“Criteri indicativi per agevolare la dimostrazione della sussistenza dei requisiti per la qualifica dei residui di produzione come sottoprodotti e non come rifiuti”*, e successiva circolare esplicativa del MATTM del 30 maggio 2017 prot.n. 7619 *“Circolare esplicativa per l’applicazione del decreto ministeriale 13 ottobre 2016, n. 264”* che suggeriscono le modalità per costruire tali prove. La scheda sottoprodotto ed il contratto sottoprodotto sono i migliori strumenti tecnici per aiutare l’azienda a qualificare correttamente i propri sottoprodotti.

Un rifiuto cessa di essere tale quando è stato sottoposto a un’operazione di recupero, incluso il riciclaggio e la preparazione per il riutilizzo, e soddisfatti i criteri specifici, da adottare nel rispetto delle seguenti condizioni:

- a) la sostanza o l’oggetto sono destinati a essere utilizzati per scopi specifici;
- b) esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto;
- c) la sostanza o l’oggetto soddisfa i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti;
- d) l’utilizzo della sostanza o dell’oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull’ambiente o sulla salute umana.

Inoltre i criteri di end-of-waste dopo il 3/11/2019 sono stati aggiornati con la legge 128/2019 che modifica il comma 3 dell’art. 184-ter del D.Lgs 152/20063. Restano invariati i criteri per l’end-of-waste in procedura semplificata, che si rifanno ancora al DM 05/02/98, al DM 61/2002 e al DM 269/2005, ma cambiano i criteri per l’end-of-waste delle attività in procedura ordinaria (art. 208 e 209 del D.Lgs 152/06) delle attività degli impianti di ricerca e sperimentazione ordinaria (art. 211 del D.Lgs 152/06) e della attività soggette ad AIA (titolo III-bis della parte seconda del D.Lgs 152/2006).

Risultano esclusi dall’ambito dei rifiuti ai sensi del D.Lgs 152/06 reflui zootecnici, colture dedicate, scarti agricoli sfalci e paglie. In campo agricolo sottoprodotto raggruppa tutti i prodotti agricoli non destinati all’alimentazione umana D.Lsg 6/2012.

Per quanto riguarda i sottoprodotti provenienti da attività alimentari ed agro-industriali più vicini alla definizione dell’art. 184 del decreto 152/06 sono:

- sottoprodotti della trasformazione del pomodoro (bucchette, bacche fuori misura, etc.);
- sottoprodotti della trasformazione delle olive (sanse, sanse di oliva disoleata, etc.);
- sottoprodotti della trasformazione dell’uva (vinacce, graspi, etc.);

- sottoprodotti della trasformazione della frutta (condizionamento, sbucciatura, detorsolatura, pastazzo di agrumi, spremitura di pere, mele, pesche, noccioli, etc.);
- sottoprodotti della trasformazione di ortaggi vari (condizionamento, sbucciatura, confezionamento, etc.);
- sottoprodotti della trasformazione delle barbabietole da zucchero (borlande; melasso; polpe di bietola esauste essiccate, suppressate fresche, ecc.);
- sottoprodotti derivati dalla lavorazione del risone (farinaccio, pula, lolla, ecc.);
- sottoprodotti della lavorazione dei cereali (farinaccio, farinetta, crusca, tritello, glutine, amido, semi spezzati, etc.);
- sottoprodotti della lavorazione di frutti e semi oleosi (pannelli di germe di granoturco, lino, vinacciolo, etc.);
- pannello di spremitura di alga;
- sottoprodotti dell'industria della panificazione, della pasta alimentare, dell'industria dolciaria (sfridi di pasta, biscotti, altri prodotti da forno, etc.);
- sottoprodotti della torrefazione del caffè;
- sottoprodotti della lavorazione della birra.

Nel caso in cui si utilizzino biomasse, classificabili come “rifiuti” a norma del D.lgs. 152/2006, per produrre energia a partire da matrice organiche, occorre che i residui che si vogliono utilizzare siano accompagnati da FIR (Formulario di Identificazione dei Rifiuti), ai sensi del D.lgs. 152/2006.

Per l'avvio dell'impianto di trattamento occorre presentare all'Autorità Competente comunicazione o domanda di autorizzazione, rispettivamente nei casi di potenzialità dell'impianto inferiore o superiore a 10.000 t/anno; nel caso di potenzialità superiore a 100 t/giorno, lo stesso impianto dovrà essere sottoposto a procedura di VIA (Valutazione di Impatto Ambientale).

5.2 Valutazione dei bacini ottimali di approvvigionamento

Nel percorso verso la transizione energetica e la decarbonizzazione, il ricorso alle tecnologie di valorizzazione delle biomasse può fornire un contributo decisivo per il raggiungimento degli obiettivi fissati a livello nazionale di riduzione della pressione ambientale, generando al contempo riduzione dei costi, indipendenza energetica e nuove opportunità occupazionali.

In questo contesto, la visione tradizionale della “bioraffineria”, intesa come impianto centralizzato di grande scala in grado di integrare tutti gli stadi di tra-

sformazione della biomassa con throughput elevati, si giova di costi di impianto (CAPEX, OPEX) per unità di prodotto più contenuti in virtù delle economie di scala, ma risulta efficiente solo se incide su aree geografiche in cui il reperimento e l'approvvigionamento di quantitativi ingenti di biomassa è economicamente perseguibile e stabile nel tempo. Più di frequente, si registrano situazioni in cui tipologie differenti di biomassa sono disponibili in forma diffusa sui territori in quantitativi individualmente più modesti, talora con significative variabilità temporali determinate dalla stagionalità. In queste condizioni la logistica di raccolta, stoccaggio e trasporto della biomassa può rappresentare una componente rilevante, addirittura maggioritaria, dei costi di approvvigionamento della materia prima.

Una risposta possibile a questo quadro di riferimento è costituita dallo sviluppo di schemi di conversione ibridi, consistenti nella realizzazione di un *biofeedstock hub*, una rete diffusa di impianti delocalizzati di scala medio-piccola per il pretrattamento della biomassa e la produzione di intermedi biogenici, i biofeedstock. Questi ultimi sono successivamente processati per la valorizzazione finale in un numero limitato di impianti di grande scala centralizzati. I pretrattamenti effettuati in sede delocalizzata sono funzionali al miglioramento della logistica di stoccaggio e trasporto e alla equalizzazione delle proprietà degli intermedi biogenici (biofeedstock) rispetto all'ampia variabilità delle biomasse di partenza, adeguando a specifiche di prodotto prestabilite. Le possibili configurazioni alternative derivanti dalla integrazione di stadi di trasformazione delocalizzati e centralizzati sono riportate in Figura 16.

In questa visione, il processo di pirolisi si propone come una tecnologia interessante per la implementazione su scale diverse sia in ottica di *chemical platform* che quella di *energy platform*. La pirolisi presenta elevata flessibilità rispetto alle materie prime trattabili, elevata efficienza energetica e relativa semplicità impiantistica. La intrinseca scalabilità dei processi di pirolisi li rende idonei ad assumere il ruolo di tecnologia decentralizzata per la trasformazione della biomassa grezza in bio-oli di proprietà relativamente uniformi da trasformare in prodotto finito in impianti di upgrading centralizzati (bioraffinerie). Questa soluzione consente di massimizzare le rese in biofeedstock, modulando le condizioni operative degli impianti delocalizzati in funzione delle biomasse e della loro stagionalità, salvaguardando i benefici degli effetti di scala per l'impianto di upgrading, separazione e recupero dei prodotti finali, tipicamente più complesso. Inoltre, schemi ibridi delocalizzati/centralizzati possono agevolare la valorizzazione dei sottoprodotti – si pensi all'utilizzo in agricoltura del biochar e della fase acquosa come fertilizzanti - generando opportunità locali per nuovi segmenti della catena di valore di potenziale interesse. Le caratteristiche salienti delle due opzioni sono riportate in forma comparativa in Tabella 12.

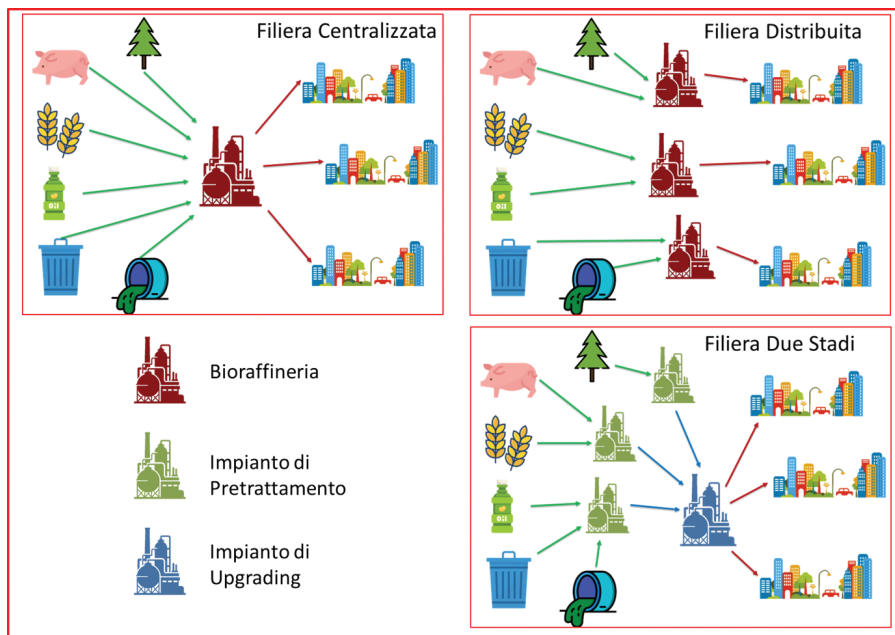


Figura 16. Opzioni alternative basate sulla combinazione di trasformazioni centralizzate (in bioraffineria) e delocalizzate per la valorizzazione della biomassa in filiera lunga, adattata da Yue et al., 2014.

Attualmente in Europa l'unico impianto di pirolisi operativo su scala industriale (TRL 9) è situato in Olanda ed è gestito dalla compagnia Twence Hengelo con una capacità di circa 24kton/anno. Esistono poi due impianti dimostrativi (TRL 6-7) in Finlandia ed in Germania gestiti da Fortum Joensuu e il KIT da 50 e 24 kton/anno rispettivamente. Sono invece in costruzione due impianti industriali da 24kton/anno in Finlandia e in Svezia, mentre sono in fase di progettazione due impianti, in Norvegia e in Germania, di cui il maggiore di 100kton/anno (quello Norvegese). Tutti gli impianti si fermano alla produzione del bio-liquido. A livello industriale non esistono ancora impianti di upgrading del bio-liquido in combustibile finale per applicazione alla produzione di biocarburanti "drop in".

Una naturale estrapolazione degli schemi di valorizzazione ibridi che prevedono stadi delocalizzati di pretrattamento della biomassa è costituita dalla realizzazione di sistemi mobili di pretrattamento, piccoli impianti tipicamente "skid mounted" che possono essere agevolmente trasportati in prossimità di differenti siti di raccolta per essere impiegati in campagne di pretrattamento dei lotti di biomassa grezza ivi disponibile per la produzione di biofeedstock. Anche in questo contesto i processi di pirolisi hanno dato ampia prova di flessibilità e scalabilità,

grazie alle diverse esperienze positive di realizzazione ed esercizio di unità mobili di piccola scala di pirolisi di biomassa da impiegare nei siti di raccolta (Kang, et al., 2021).

Tabella 12. Confronto delle opzioni centralizzata e delocalizzata per la valorizzazione di biomassa in ottica di bioraffineria.

	Pro	Contro
Centralizzato	<ul style="list-style-type: none"> • capacità di impianto • costi di impianto • costi di gestione • logistica • unica pratica per aspetti di avvio attività 	<ul style="list-style-type: none"> • utilizzo singole cariche • logistica nel caso di un ridotto grado di accessibilità e reperimento delle cariche • emissioni climalteranti
Delocalizzato	<ul style="list-style-type: none"> • versatilità delle cariche di impianto • logistica in riferimento alla intrinseca variabilità delle biomasse • mercato/logistica dei sottoprodotti • accrescimento potenziale delle attività locali • emissioni climalteranti 	<ul style="list-style-type: none"> • pratiche normative non chiare • costi di impianto più elevati • manutenzione e gestione più complessa

6. Bibliografia

- Abou-Yousef, H., & Steele, P. (2013). Increasing the efficiency of fast pyrolysis process through sugar yield maximization and separation from aqueous fraction bio-oil. *Fuel Processing Technology*, 110, 65–72.
- Aboulkas, A., Nadifiyine, M., Benchanaa, M., & Mokhlisse, A. (2009). Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry. *Fuel Processing Technology*, 90(5), 722–728.
- Aho, A., Tokarev, A., Backman, P., Kumar, N., Eränen, K., Hupa, M., Holmbom, B., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2011). Catalytic pyrolysis of pine biomass over H-beta zeolite in a dual-fluidized bed reactor: Effect of space velocity on the yield and composition of pyrolysis products. *Topics in Catalysis*, 54(13–15), 941–948. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9716-8>
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M. H., Bouzga, A., & Stöcker, M. (2006). Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, 85(14–15), 2202–2212.

- Arnold, S., Moss, K., Henkel, M., & Hausmann, R. (2017). Biotechnological perspectives of pyrolysis oil for a bio-based economy. *Trends in Biotechnology*, 35(10), 925–936.
- Arteaga-Pérez, L. E., Gómez Cápiro, O., Romero, R., Delgado, A., Olivera, P., Ronsse, F., & Jiménez, R. (2017). In situ catalytic fast pyrolysis of crude and torrefied Eucalyptus globulus using carbon aerogel-supported catalysts. *Energy*, 128, 701–712. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.024>
- Aziz, M. M. A., Rahman, M. T., Hainin, M. R., & Bakar, W. A. W. A. (2015). An overview on alternative binders for flexible pavement. *Construction and Building Materials*, 84, 315–319. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.068>
- Basaglia, M., Favaro, L., Torri, C., & Casella, S. (2021). Is pyrolysis bio-oil prone to microbial conversion into added-value products? *Renewable Energy*, 163, 783–791.
- Bell, G., Schuck, S., Jungmeier, G., Wellisch, M., Felby, C., Jørgensen, H., Stichnothe, H., Clancy, M., De Bari, I., & Kimura, S. (2014). *IEA bioenergy task42 biorefining*.
- Blanco, A., & Chejne, F. (2016). Modeling and simulation of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 105–114.
- Boroson, M. L., Howard, J. B., Longwell, J. P., & Peters, W. A. (1989). Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces. *Energy and Fuels*, 3(6), 735–740. <https://doi.org/10.1021/ef00018a014>
- Brachi, P., Migliaccio, R., Ganda, E. T., Urciuolo, M., Coppola, A., Ruoppolo, G., Scala, F., & Salatino, P. (2022). Strategies to Improve Quality and Yield of Pyrolysis Bio-oils. *International Conference on BIOMASS, IConBM2022*, vol.22 ISBN 978-88-95608-90-7; ISSN 2283-9216.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Bridgwater, Anthony V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.
- Bruni, G., Solimene, R., Marzocchella, A., Salatino, P., Yates, J. G., Lettieri, P., & Fiorentino, M. (2002). Self-segregation of high-volatile fuel particles during devolatilization in a fluidized bed reactor. *Powder Technology*, 128(1), 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00149-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00149-3)
- Burra, K. G., & Gupta, A. K. (2018). Kinetics of synergistic effects in co-pyrolysis of biomass with plastic wastes. *Applied Energy*, 220, 408–418. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.117>
- Carbon nanosheets Patent* (Patent No. 10.170.251). (n.d.). US Patent.
- Carpenter, D., Westover, T. L., Czernik, S., & Jablonski, W. (2014). Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry*, 16(2), 384–406. <https://doi.org/10.1039/c3gc41631c>
- Chai, M., He, Y., Sun, C., & Liu, R. (2020). Effect of fractional condensers on characteristics, compounds distribution and phenols selection of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis. *Journal of the Energy Institute*, 93(2), 811–821.
- Chen, W.-H., Wang, C.-W., Ong, H. C., Show, P. L., & Hsieh, T.-H. (2019). Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel*, 258, 116168.

- Chen, X., Che, Q., Li, S., Liu, Z., Yang, H., Chen, Y., Wang, X., Shao, J., & Chen, H. (2019). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, 196, 106180. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
- Chen, Z., Wang, M., Jiang, E., Wang, D., Zhang, K., Ren, Y., & Jiang, Y. (2018). Pyrolysis of Torrefied Biomass. *Trends in Biotechnology*, 36(12), 1287–1298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>
- Cheng, P., Gao, S., Zang, P., Yang, X., Bai, Y., Xu, H., Liu, Z., & Lei, Z. (2015). Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage. *Carbon*, 93, 315–324.
- Chiaromonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., & Bridgwater, A. V. (2004). Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines — Part 2: tests in diesel engines. *Fuel and Energy Abstracts*, 45(1), 48. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(04\)91617-7](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(04)91617-7)
- Christoforou, E. A., Fokaides, P. A., Banks, S. W., Nowakowski, D., Bridgwater, A. V., Stefanidis, S., & Kalogiannis, K. G. (2018). Comparative Study on Catalytic and Non-Catalytic Pyrolysis of Olive Mill Solid Wastes. *Waste and Biomass Valorization*, 9(2), 301–313. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9809-5>
- Collard, F.-X., Carrier, M., & Görgens, J. F. (2016). *Chapter 4 - Fractionation of Lignocellulosic Material With Pyrolysis Processing* (S. I. B. T.-B. F. T. for a L. F. B. B. Muscatto (Ed.); pp. 81–101). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00004-9>
- Collard, F. X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Collot, A.-G., Zhuo, Y., Dugwell, D. R., & Kandiyoti, R. (1999). Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidised bed reactors. *Fuel*, 78(6), 667–679. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00202-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00202-6)
- De Wild, P., Reith, H., & Heeres, E. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2(2), 185–208.
- Ding, T., Li, S., Xie, J., Song, W., Yao, J., & Lin, W. (2012). Rapid pyrolysis of wheat straw in a bench-scale circulating fluidized-bed downer reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 35(12), 2170–2176.
- Du, C., Liu, L., & Qiu, P. (2017). Importance of volatile AAEM species to char reactivity during volatile–char interactions. *RSC Advances*, 7(17), 10397–10406.
- Ganda, E. T., Migliaccio, R., Coppola, A., Ruoppolo, G., Urciuolo, M., Brachi, P., Scala, F., & Salatino, P. (2021). Torrefaction and catalytic pyrolysis of olive stone to produce high quality bio-oils. *Contributo Al "10th European Combustion Meeting (ECM)." <https://www.ecm2021napoli.eu/proceedings/>*
- Ganda, E. T., Urciuolo, M., Coppola, A., Migliaccio, R., Ruoppolo, G., Brachi, P., Scala, F., & Salatino, P. (2021). Catalytic co-Pyrolysis of residual biomass and waste plastics to produce drop-in alternative hydrocarbons. *29th European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE)*, ISSN :2282-5819.

- Garcia-Perez, M., Shen, J., Wang, X. S., & Li, C.-Z. (2010). Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, 91(3), 296–305.
- Gooty, A. T., Li, D., Briens, C., & Berruti, F. (2014). Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis. *Separation and Purification Technology*, 124, 81–88.
- Greenhalf, C. E., Nowakowski, D. J., Harms, A. B., Titiloye, J. O., & Bridgwater, A. V. (2013). A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. *Fuel*, 108, 216–230. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.075>
- Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134–149.
- Gunasee, S. D., Danon, B., Görgens, J. F., & Mohee, R. (2017). Co-pyrolysis of LDPE and cellulose: Synergies during devolatilization and condensation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 307–314. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.016>
- Hammer, N. L., Garrido, R. A., Starcevic, J., Coe, C. G., & Satrio, J. A. (2015). Two-Step Pyrolysis Process for Producing High Quality Bio-oils. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(43), 10629–10637. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02365>
- Hassan, H., Lim, J. K., & Hameed, B. H. (2019). Catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene over faujasite-type zeolite. *Bioresource Technology*, 284, 406–414.
- Hejazi, B., Grace, J. R., Bi, X., & Mahecha-Botero, A. (2016). Coupled reactor and particle model of biomass drying and pyrolysis in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 213–229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.002>
- Hoekstra, E., Westerhof, R. J. M., Brilman, W., Van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. A., Hogendoorn, K. J. A., & Windt, M. (2012). Heterogeneous and homogeneous reactions of pyrolysis vapors from pine wood. *AIChE Journal*, 58(9), 2830–2842.
- Hu, X., Nango, K., Bao, L., Li, T., Hasan, M. D. M., & Li, C.-Z. (2019). High yields of solid carbonaceous materials from biomass. *Green Chemistry*, 21(5), 1128–1140.
- Huang, Y., Liu, S., Akhtar, M. A., Li, B., Zhou, J., Zhang, S., & Zhang, H. (2020). Volatile–char interactions during biomass pyrolysis: Understanding the potential origin of char activity. *Bioresource Technology*, 316, 123938. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123938>
- Iannello, S., Foscolo, P. U., & Materazzi, M. (2022). Investigation of single particle devolatilization in fluidized bed reactors by X-ray imaging techniques. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133807.
- Li, K., French, R. J., Orton, K. A., Yung, M. M., Johnson, D. K., Dam, J., Watson, M. J., & Nimlos, M. R. (2016). *In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02165>
- Imran, A., Bramer, E. A., Seshan, K., & Brem, G. (2018). *An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels*.
- IRENA. (2016). Innovation Technology Outlook for Advanced Liquid Biofuels. *International Renewable Energy Agency (IRENA)*, 132. <http://www.irena.org/-/media/Files/>

IRENA/Agency/Publication/2016/IRENA_Innovation_Outlook_Advanced_Liquid_Biofuels_2016.pdf

- Jung, S., Kang, B., & Kim, J. (2008). *Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system*. 82, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.001>
- Kalogiannis, K. G., Stefanidis, S. D., & Lappas, A. A. (2019). Catalyst deactivation, ash accumulation and bio-oil deoxygenation during ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass in a cascade thermal-catalytic reactor system. *Fuel Processing Technology*, 186, 99–109.
- Kang, K., Klinghoffer, N. B., ElGhamrawy, I., & Berruti, F. (2021). Thermochemical conversion of agroforestry biomass and solid waste using decentralized and mobile systems for renewable energy and products. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 149). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111372>
- Kaushal, P., & Abedi, J. (2010). A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 748–755.
- Keown, D. M., Hayashi, J., & Li, C.-Z. (2008). Effects of volatile–char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass. *Fuel*, 87(7), 1187–1194.
- Kersten, S. R. A., Wang, X., Prins, W., & van Swaaij, W. P. M. (2005). Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(23), 8773–8785.
- Kirtay, E. (2011). Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Conversion and Management*, 52(4), 1778–1789. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.11.010>
- Koufopoulos, C. A., Papayannakos, N., Maschio, G., & Lucchesi, A. (1991). Studies on Kinetics, Thermal and Heat Transfer Effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 907–915.
- Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M., & Chiaramonti, D. (2014). Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, 116, 178–190.
- Li, C.-Z. (2013). Importance of volatile–char interactions during the pyrolysis and gasification of low-rank fuels—a review. *Fuel*, 112, 609–623.
- Li, D., Briens, C., & Berruti, F. (2015). Improved lignin pyrolysis for phenolics production in a bubbling bed reactor—effect of bed materials. *Bioresource Technology*, 189, 7–14.
- Li, H., Mahmood, N., Ma, Z., Zhu, M., Wang, J., Zheng, J., Yuan, Z., Wei, Q., & Xu, C. C. (2017). Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. *Industrial Crops and Products*, 103, 64–72.
- Lin, F., Waters, C. L., Mallinson, R. G., Lobban, L. L., & Bartley, L. E. (2015). Relationships between biomass composition and liquid products formed via pyrolysis. *Frontiers in Energy Research*, 3, 45.
- Lin, X., Kong, L., Cai, H., Zhang, Q., Bi, D., & Yi, W. (2019). Effects of alkali and alkaline earth metals on the co-pyrolysis of cellulose and high density polyethylene using TGA and Py-GC/MS. *Fuel Processing Technology*, 191, 71–78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.015>

- Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Hooshdaran, B., Cortazar, M., Haghshenasfard, M., Hosseini, S. H., & Olazar, M. (2019). Kinetic modeling and experimental validation of biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 373, 677–686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.072>
- Ly, H. V., Choi, J. H., Woo, H. C., Kim, S., & Kim, J. (2018). Upgrading bio-oil by catalytic fast pyrolysis of acid-washed *Saccharina japonica* alga in a fluidized-bed reactor. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.103>
- Ly, H. V., Park, J. W., Kim, S.-S., Hwang, H. T., Kim, J., & Woo, H. C. (2020). Catalytic pyrolysis of bamboo in a bubbling fluidized-bed reactor with two different catalysts: HZSM-5 and red mud for upgrading bio-oil. *Renewable Energy*, 149, 1434–1445.
- Meng, J., Park, J., Tilotta, D., & Park, S. (2012). The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil. *Bioresource Technology*, 111, 439–446.
- Migliaccio, R., Brachi, P., Ruoppolo, G., Coppola, A., Scala, F., Pirozzi, G., Urciuolo, M., & Salatino, P. (2019). Fast pyrolysis of spruce wood and wheat straw in a fluidized bed reactor. *42th Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute*.
- Mullen, C. A., Tarves, P. C., Raymundo, L. M., Schultz, E. L., Boateng, A. A., & Trierweiler, J. O. (2018). Fluidized Bed Catalytic Pyrolysis of Eucalyptus over HZSM-5: Effect of Acid Density and Gallium Modification on Catalyst Deactivation. *Energy and Fuels*, 32(2), 1771–1778. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02786>
- Norouzi, O., Taghavi, S., Arku, P., Jafarian, S., Signoretto, M., & Dutta, A. (2021). What is the best catalyst for biomass pyrolysis? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105280.
- Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., & Barona, A. (2000). Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. *AIChE Journal*, 46(5), 1025–1033.
- Paasikallio, V., Lindfors, C., Kuoppala, E., Oasmaa, A., Lehto, J., & Lehtonen, J. (2014). *day catalytic fast pyrolysis production run †*. 3549–3559. <https://doi.org/10.1039/c4gc00571f>
- Persson, H., Han, T., Sandström, L., Xia, W., Evangelopoulos, P., & Yang, W. (2018). Fractionation of liquid products from pyrolysis of lignocellulosic biomass by stepwise thermal treatment. *Energy*, 154, 346–351. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.150>
- Peters, J. F., Banks, S. W., Bridgwater, A. V., & Dufour, J. (2017). A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus. *Applied Energy*, 188, 595–603. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.030>
- Rocha, J. D., Coutinho, A. R., & Luengo, C. A. (2002). Biopitch produced from eucalyptus wood pyrolysis liquids as a renewable binder for carbon electrode manufacture. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19(2), 127–132.
- Ruiz, M. P., Mijnders, J., Tweehuysen, R., Warnet, L., van Drongelen, M., Kersten, S. R. A., & Lange, J. (2019). Fully Recyclable Bio-Based Thermoplastic Materials from Liquefied Wood. *ChemSusChem*, 12(19), 4395–4399.
- Salatino, P., & Solimene, R. (2017). Mixing and segregation in fluidized bed thermochemical conversion of biomass. *Powder Technology*, 316, 29–40.
- Scala, F., Chirone, R., & Salatino, P. (2006). Combustion and attrition of biomass chars in a fluidized bed. *Energy & Fuels*, 20(1), 91–102.

- Schmidt, H. P., & Wilson, K. (2014). *The 55 uses of biochar, the Biochar Journal 2014, Arbaz, Switzerland*. ISSN.
- Shen, Y. (2019). Fractionation of biomass and plastic wastes to value-added products via stepwise pyrolysis: a state-of-art review. *Reviews in Chemical Engineering*.
- Sun, Q., Yu, S., Wang, F., & Wang, J. (2011). Decomposition and gasification of pyrolysis volatiles from pine wood through a bed of hot char. *Fuel*, 90(3), 1041–1048.
- Susan; van Dyk, Jianping, S., James, D. M., & Jack (John), N. S. (2019). 'DROP-IN' BIO-FUELS: *The key role that co-processing will play in its production* (Issue January). IEA Bioenergy.
- Torri, C., Favaro, L., Facchin, A., Küçükağa, Y., Rombolà, A. G., & Fabbri, D. (2022). Could Pyrolysis Substitute Hydrolysis in 2nd Generation Biomass Valorization Strategies? A Chemical Oxygen Demand (COD) Approach. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105467.
- Troiano, M., Ianzito, V., Solimene, R., Ganda, E. T., Salatino P. (2022). Fluidized Bed Pyrolysis of Biomass: A Model-Based Assessment of the Relevance of Heterogeneous Secondary Reactions and Char Loading. *Energy Fuels*, 36, 9660–9671.
- Urrutia, R. I., Gutierrez, V. S., Stefanazzi, N., Volpe, M. A., & González, J. O. W. (2022). Pyrolysis liquids from lignocellulosic biomass as a potential tool for insect pest management: A comprehensive review. *Industrial Crops and Products*, 177, 114533.
- van Dyk, S., Su, J., Mcmillan, J. D., & Saddler, J. (John). (2019). Potential synergies of drop-in biofuel production with further co-processing at oil refineries. *Biofuels, Bio-products and Biorefining*, 13(3), 760–775. <https://doi.org/10.1002/bbb.1974>
- Vukčević, M. M., Kalijadis, A. M., Vasiljević, T. M., Babić, B. M., Laušević, Z. V., & Laušević, M. D. (2015). Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 156–165.
- Wang, J., & Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45), 23710–23725.
- Wang, X., Kersten, S. R. A., Prins, W., & van Swaaij, W. P. M. (2005). Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental validation of model results. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(23), 8786–8795.
- Wang, Z., Burra, K. G., Lei, T., & Gupta, A. K. (2021). Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 84, 100899.
- Westerhof, R. J. M., Brilman, D. W. F., Garcia-Perez, M., Wang, Z., Oudenhoven, S. R. G., & Kersten, S. R. A. (2012). Stepwise fast pyrolysis of pine wood. *Energy & Fuels*, 26(12), 7263–7273.
- Wilks, D. S. (2019). Multivariate Analysis of Vector Pairs. *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*, 669–694. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815823-4.00014-6>
- Williams, P. T., & Nugranad, N. (2000). *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*. 25, 493–513.
- Yue, D., You, F., & Snyder, S. W. (2014). Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers and Chemical Engineering*, 66, 36–56. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.11.016>

- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., & Xiao, G. (2009). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 100(3), 1428–1434. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031>
- Zhang, J., Gao, J., Chen, Y., Hao, X., & Jin, X. (2017). Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. *Results in Physics*, 7, 1628–1633.
- Zhang, S., Li, X., Li, Q., Xu, Q., & Yan, Y. (2011). Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 158–163.
- Zheng, A., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., He, F., & Li, H. (2014). Catalytic fast pyrolysis of biomass pretreated by torrefaction with varying severity. *Energy and Fuels*, 28(9), 5804–5811. <https://doi.org/10.1021/ef500892k>
- Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., & Zheng, Z. (2018). Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 185–197.
- Zhu, H., Yi, B., Hu, H., Fan, Q., Wang, H., & Yao, H. (2021). The effects of char and potassium on the fast pyrolysis behaviors of biomass in an infrared-heating condition. *Energy*, 214, 119065.

CAPITOLO SECONDO
PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA
LIQUEFAZIONE IDROTERMALE

A cura di: Alessandro Galia¹, Fabio Montagnaro²

Con contributi di: Marco Balsamo², Francesca Di Lauro², Onofrio Scialdone¹, Claudia Prestigiacomò¹, Aldo Bosetti³, Ignazio Costantino⁴, Cristian Mura⁴, Manlio Rossini⁴

1. Inquadramento della filiera tecnologica

I trattamenti idrotermici di biomasse umide sono interessanti processi di bio-raffineria che utilizzano l'acqua come solvente, reagente e catalizzatore. Questi processi permettono di trattare l'intera matrice umida evitando i costi di essiccaimento e frazionamento richiesti da altre tecnologie di valorizzazione. Il prodotto principale dipende dalla temperatura adottata: sotto 200°C si produce principalmente bio-char (carbonizzazione idrotermica HTC); tra 200°C e 400°C avviene la liquefazione idrotermica (HTL) che ha come prodotto principale un bio-olio detto anche bio-crude (BC). Sopra 400°C opera la gassificazione idrotermica (HTG) che produce prevalentemente syngas. Il BC da HTL deve essere affinato per raggiungere i requisiti normativi dei combustibili liquidi (Jet Fuel, diesel) (Tzanetis et al., (2017)) mentre il syngas da HTG può essere convertito in idrocarburi mediante sintesi di Fisher Tropsch. HTL è considerato un processo efficace per convertire la matrice in un BC molto viscoso, con un potere calorifico superiore (HHV) di 35-40 MJ/kg, leggermente inferiore ai 43 MJ/kg di un petrolio grezzo convenzionale. Tuttavia, il BC vergine ha un elevato contenuto di O che ne riduce l'HHV e ne aumenta la viscosità e la idrofilicità e, se la carica contiene proteine, anche N e S che porterebbero alla formazione di elevati tenori di NO_x e SO_x se non rimossi.

La presenza di questi eteroatomi costringe il completamento della filiera produttiva con stadi di hydrotreating che risultano tanto più costosi quanto maggiore

¹ Dipartimento di Ingegneria, Sezione Chimica Ambientale Biomedica Idraulica e dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Palermo, Italia

² Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, Italia

³ Eni-Renewable

⁴ Eni Rewind SpA

è il tenore di eteroatomi da rimuovere e quanto più complesse sono le strutture molecolari da trattare.

Un ulteriore elemento emerso dalle valutazioni tecnico-economiche effettuate sulla filiera (Giaconia et al. (2017), Ranganathan et al. (2019)) è l'importanza di usare cariche residuali caratterizzate da un costo nullo o addirittura negativo quali i fanghi prodotti dalla depurazione delle acque reflue, la frazione umida della raccolta differenziata urbana e i residui dell'industria alimentare, che comportano dei costi di smaltimento per chi li produce.

Per effetto di queste condizioni di contesto, lo sviluppo tecnologico del processo HTL richiede: l'individuazione di criteri di selezione dei parametri operativi in funzione della carica alimentata al reattore, l'individuazione di strategie di co-miscelazione e pretrattamento che permettano di selezionare e stabilizzare le caratteristiche chimico-fisiche della carica alimentata all'impianto, l'individuazione di additivi efficaci per ottenere BC con elevati *HHV* e bassi tenori di N e S.

Va inoltre considerato che il processo HTL, oltre al BC, genera una miscela gassosa principalmente costituita da CO_2 con tenori minori di CO , H_2 , CH_4 , una fase acquosa diluita contenente composti organici idrosolubili e un residuo solido di natura mista carboniosa ed inorganica. La possibile valorizzazione di queste correnti è un ulteriore aspetto da affrontare per garantire adeguata sostenibilità economica al processo.

2. Il processo di trasformazione/tipo e le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica

Mediante il processo HTL, tutti i costituenti organici della matrice (sia biogenici, quali proteine, carboidrati e molecole lipidiche che non biogenici come le plastiche) possono essere convertiti in BC senza la necessità di frazionamenti della carica. Inoltre, nel processo HTL, l'acqua viene utilizzata a temperature e pressioni nell'intervallo 250-400 °C e 5-25 MPa e, in queste condizioni, le sue proprietà chimico-fisiche cambiano sensibilmente. La costante dielettrica diminuisce a causa del decremento della densità di legami a idrogeno tra le molecole e ciò rende l'acqua calda compressa capace di solvatare molecole organiche. Il prodotto ionico K_w aumenta con la temperatura fino a circa 280°C assumendo valori due ordini di grandezza più elevati rispetto alla temperatura ambiente, per poi diminuire drasticamente nell'intorno del punto critico. L'elevato K_w dell'acqua liquida calda e compressa si traduce in una maggiore concentrazione degli ioni H_3O^+ , che catalizzano le reazioni di depolimerizzazione idrolitica dei bio-costituenti.

Il processo HTL avviene con un meccanismo molto complesso e non ancora pienamente compreso a causa della grande varietà di composti che si trovano nell'ambiente di reazione (lipidi, carboidrati, lignina, proteine, sali, ossidi e metalli) e delle possibili classi di reazioni che possono avvenire in ambiente idrotermico (idrolisi, cracking, condensazione, polimerizzazione).

La maggior parte degli studi fatti sulla liquefazione idrotermica di microalga dimostrano che lavorare in condizioni sub-critiche aumenta l'efficienza del processo. La densità relativamente elevata dell'acqua subcritica favorisce le reazioni ioniche, quali la disidratazione dei carboidrati e degli alcoli e la reazione di retro-condensazione aldolica (Sasaki et al. (2003)). In condizioni supercritiche, dominano invece le reazioni radicaliche che portano alla gassificazione della carica. Una condizione chimico-fisica che complica la gestione tecnologica dell'HTL è la forte riduzione di solubilità dei composti ionici in acqua ad alta temperatura (subcritica e supercritica).

Questo può causare la formazione di precipitati cristallini all'interno delle linee e dei reattori che aumentano le difficoltà di movimentazione della sospensione di biomassa nei sistemi continui, accrescendo la possibilità che si verifichino blocchi sulle linee. Questo fenomeno tende ad essere ancora più grave in condizioni supercritiche. Un'altra problematica è la corrosione a cui è soggetto l'impianto. In particolare, a causa della densità relativamente elevata e del carattere polare dell'acqua, soprattutto in condizioni subcritiche, si creano condizioni acide e ossidanti che possono accelerare i processi di corrosione localizzata.

Lo scopo principale del processo HTL è produrre un BC con elevate rese e con densità di energia superiore alla matrice organica di partenza. Tale caratteristica, quantificabile attraverso il potere calorifico superiore *HHV*, è essenzialmente dipendente dai valori dei rapporti H/C ed O/C come deducibile dalla seguente equazione:

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = 0.338 + 1.44(H/C - 0.125O/C) + 0.094S/C \quad (1)$$

dove C, H, O ed S sono le percentuali in peso dei diversi elementi nel BC. Il bio-crudo prodotto è una miscela complessa la cui composizione dipende sia dalla natura della carica di partenza che dalle condizioni operative adottate per HTL. I principali bio-costituenti delle matrici studiate sono proteine, polisaccaridi, lignina, e lipidi. In condizioni idrotermiche queste specie subiscono depolimerizzazione idrolitica generando aminoacidi, zuccheri semplici, acidi carbossilici e alcoli, derivati fenolici che reagiscono ulteriormente anche tra di loro seguendo schemi di reazione complessi che portano all'ottenimento di bio-oli con elevata viscosità e tenori relativamente elevati di eteroatomi.

L'analisi elementare del BC evidenzia infatti un tenore di O variabile fra l'8 ed il 20% w/w e, se la carica contiene proteine, un tenore di N che può arrivare al 10% w/w circa (Leng et al. (2020)). Il tenore di S rimane invece generalmente al di sotto del 2%.

L'elevato tenore di ossigeno incorporato in alcoli ed acidi rende il BC piuttosto igroscopico con un tenore di acqua misurato variabile fra l'1 e il 24% (Madsen et al. (2018)). La presenza di composti organici anfipatici, che possono agire da tensioattivi, induce la stabilizzazione di parte dell'acqua presente in forma micellare complicando l'anidificazione del bio-crude.

Il processo HTL può essere alimentato usando diverse matrici umide quali fanghi di depurazione, micro e macro alghe, rifiuti dell'industria alimentare e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani ma anche biomassa secca, come i residui lignocellulosi, può essere utilizzata riciclando la fase acquosa co-prodotta nel processo.

In Figura 1 è riportato l'andamento della velocità di crescita cumulativa (Cumulative Growth Rate CGR) delle pubblicazioni sulla liquefazione idrotermica di varie biomasse. Molti studi sono stati condotti su HTL di microalghe (Figura 1); tuttavia, come già evidenziato nell'introduzione, analisi tecnico-economiche del processo evidenziano l'importanza di utilizzare biomasse residuali per rendere di concreto interesse applicativo l'HTL. L'affermarsi di questa consapevolezza sembra confermata dal graduale aumento degli studi su tali matrici che si osserva negli ultimi anni (Figura 1).

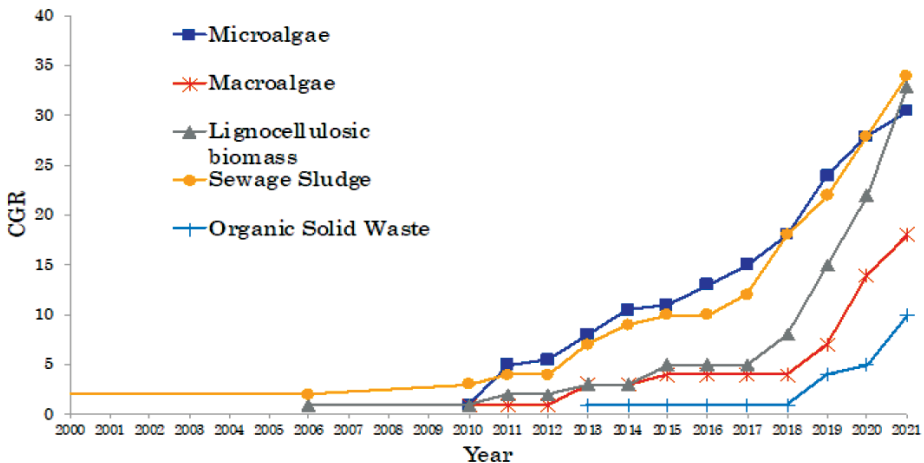


Figura 1. Interesse della ricerca scientifica nei confronti di HTL di differenti tipologie di matrici organiche. Andamento del tasso di crescita cumulativo (CGR) per anno (Prestigiaco et al. 2022).

La biomassa residuale più studiata è costituita dai fanghi prodotti negli impianti di depurazione delle acque reflue urbane come residui delle fasi di trattamento primario e secondario e il cui costo di smaltimento, ad oggi, può arrivare fino a 190.00 €/tonn⁵. L'uso dei fanghi di depurazione risulta quindi conveniente sia per la sostenibilità economica del processo HTL (che potrebbe addirittura guadagnare con l'approvvigionamento della materia prima) sia per gli impianti di trattamento delle acque reflue (che potrebbero smaltire i rifiuti con costi abbassati dall'interesse commerciale per il bio-crude).

Un'ulteriore matrice di rilevante interesse, ancora non molto studiata nella letteratura scientifica, è la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). Nel 2020, il costo medio nazionale annuo pro capite di gestione dei rifiuti urbani è stato pari a 185.6 euro/abitante in aumento di 8.8 euro ad abitante rispetto al 2019. Il costo di gestione (raccolta + trattamento) dei rifiuti organici al 2020 è risultato essere pari in Italia ad una media di 0.232 euro per kg ovvero 232 euro/tonnellata di frazione organica raccolta⁶. Sulla base di queste premesse una nuova valorizzazione della frazione organica dei rifiuti diventa importante anche economicamente oltre che a livello di sostenibilità e circolarità.

In laboratorio il processo HTL è prevalentemente studiato in reattori batch e diversi studi hanno evidenziato che una elevata velocità di riscaldamento influisce positivamente sulla resa in BC e permette di individuare valori ottimali dei parametri operativi che sembrano indipendenti dalla natura della materia prima trattata. Gli studi con cariche reali hanno consentito la definizione di modelli di reazione macroscopici e semi-empirici per correlare le rese nei principali prodotti: BC, organici solubili in acqua, gas e residuo solido (Figura 2).

Tuttavia, manca ancora una correlazione affidabile tra il livello di O, N e S nel BC e le condizioni operative e la natura della materia prima. Inoltre, non sono riportati studi sistematici delle interazioni con sostanze inorganiche come sali, ossidi basici e metalli, presenti in molte materie prime reali e che influiscono sulle prestazioni dell'HTL.

⁵ <http://www.gransassoacqua.it/pages/albo/Attached/20190637BG092926.pdf>

⁶ [Isprambiente.gov.it/files/2022/pubblicazioni/rapporti/rapportorifiutiurbani_ed-2021-n-355-co-nappendice_agg18_01_2022.pdf](https://isprambiente.gov.it/files/2022/pubblicazioni/rapporti/rapportorifiutiurbani_ed-2021-n-355-co-nappendice_agg18_01_2022.pdf)

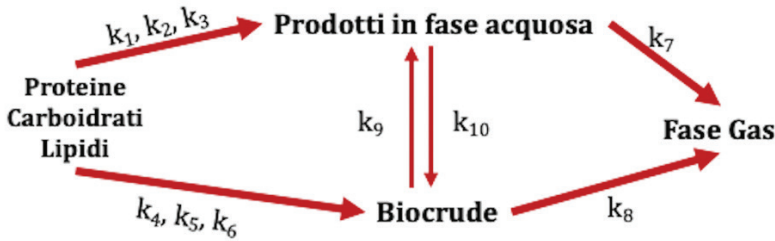


Figura 2. Schema delle reazioni coinvolte nel processo di HTL, adattata da Valdez et al., 2014.

Un aspetto rilevante per l'applicazione industriale di HTL è che le biomasse residuali sono caratterizzate da una composizione molto eterogenea e in certi casi soggetta a variazioni stagionali, aspetti che complicano la gestione su scala industriale.

Per tale ragione ad oggi la ricerca industriale si è focalizzata su due approcci che potrebbero mitigare gli effetti di questa condizione:

- la co-liquefazione idrotermica;
- il pretrattamento della materia prima;

La co-liquefazione di matrici differenti viene studiata per ridurre l'effetto della variabilità stagionale delle biomasse residuali, aumentarne la disponibilità cumulativa in prossimità dell'impianto di trasformazione e, se possibile, accrescere la resa in bio-crude.

A tal fine è pratica comune valutare gli effetti di interazione tra le matrici co-miscelate confrontando la resa effettiva in bio-crude Y_{BC} con la resa media ponderale ricavata mediando i valori ottenuti processando separatamente le matrici combinate:

$$Y_{av} = \sum_{i=1}^n \omega_i Y_i$$

Valori positivi della differenza sono considerati indicatori di effetti di interazione sinergica, valori negativi di effetti antagonisti.

Effetti sinergici con incrementi delle rese media ponderali generalmente inferiori al 10% sono stati osservati co-miscelando microalghe e scafi di riso (Gai et al. 2015). Si ritiene che le reazioni di Maillard fra proteine e carboidrati e la formazione di ammidi per frazione fra proteine e lipidi siano responsabili dell'aumento

della resa. Va comunque valutato l'effetto sulla qualità del BC. In generale, dalle informazioni attualmente disponibili emerge un quadro frammentato che richiede ulteriori approfondimenti di ricerca (Yang et al. 2019).

Per quanto riguarda i pretrattamenti, una idrolisi termica a temperature di 200-250°C permette una riduzione del tenore degli eteroatomi. Un'altra strategia possibile che porta ad una riduzione del tenore di azoto è l'estrazione delle proteine con solventi.

E' interessante citare che sono in fase di studio metodi di pretrattamento combinato, chimico e biochimico, che potrebbero aprire interessanti prospettive per la valorizzazione applicativa dell'HTL di biomasse residuali. In questo ambito si muovono parte delle attività del progetto NextGenRoadFuels che è stato finanziato nell'ambito del programma Horizon 2020⁷.

Il numero di sistemi catalitici usati nel processo HTL di biomasse è elevato. I risultati disponibili sono spesso contrastanti e non è agevole estrarre modelli interpretativi unitari. Un possibile approccio per filtrare la grande quantità di dati è individuare i sistemi catalitici che hanno permesso di ottenere sensibili miglioramenti del recupero energetico del BC generalmente associati ad elevate rese, elevati rapporti H/C e ridotti valori di O/C. In particolare usando come soglie $HHV \geq 39$ MJ/kg, $H/C \geq 1.9$ and $O/C \leq 0.09$ si ricava che alcuni sistemi catalitici sono stati in grado di migliorare la qualità del BC ottenuto dalla liquefazione di microalghe e fanghi di depurazione (Tabella 1).

Va comunque considerato che non sono ancora disponibili dati affidabili sulla sopravvivenza a lungo termine dei sistemi catalitici eterogenei e che i sistemi omogenei usati in modo sacrificale aumentano i costi del trattamento. Un aspetto critico per la valorizzazione applicativa dell'HTL è la realizzazione di un processo continuo, l'unico economicamente possibile per traguardare la produzione di *branded commodities* quali i biocombustibili.

Il passaggio da reattori batch a continui è stato sviluppato in un numero limitato di laboratori di ricerca a causa delle difficoltà tecniche da superare per movimentare ad elevate pressioni una sospensione acquosa di biomassa mantenendo stabile la pressione operativa e la portata di solidi sospesi. Il controllo della pressione è caratterizzato da un effetto di scala inverso ossia è più difficoltoso in impianti di piccola scala che richiedono pompe piccole con tolleranze ridotte negli orifizi delle valvole di non ritorno e di regolazione che possono facilmente essere ostruiti e/o danneggiati dall'impatto con le particelle di dispersione solida trascinate dal flusso (Jazrawi et al. 2013).

⁷ <https://www.nextgenroadfuels.eu/>

Tabella 1. Sintesi studi di HTL batch di biomasse in solvente acquoso in presenza di catalizzatori omogenei ed eterogenei, al variare della severità cinetica (KSF). Valori di soglia HHV \geq 39 MJ/kg, H/C \geq 1.9 e O/C \leq 0.09.

	Ref.	Catalyst	KSF	T/°C	t/min	HHV \geq 39 MJ/kg	H/C \geq 1.9	O/C \leq 0.09
Microalgae	Ross et al. (2010)	Na ₂ CO ₃	7.7	300	60	x	x	
	Ross et al. (2010)	KOH	9.1	350	60	x	x	x
	Ross et al. (2010)	CH ₃ COOH	7.7	300	60	x		
	Biller et al. (2011)	HCOOH	9.1	350	60	x		
	Duan et al. (2011)	Pt/C	9.1	350	60	x		x
	Duan et al. (2011)	CoMo/Al ₂ O ₃	9.1	350	60	x		x
Sewage sludge	Shah et al. (2020)	K ₂ CO ₃	8.5	350	15			x
	Conti et al. (2020)	K ₂ CO ₃	10.0	400	15			x
	Prestigiacomo et al. (2021)	HCOOH	8.1	325	30	x		x
	Prestigiacomo et al. (2019, 2021)	Activated carbon felt	8.1	325	30	x	x	
	Prestigiacomo et al. (2021)	CoMo/Al ₂ O ₃	8.1	325	30			x
	Marrone et al. (2018)	Ni-raney, Ru/C	9.4	350	120	x		x

Il *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) è dotato di un impianto continuo equipaggiato con una coppia di pompe a siringa in grado di movimentare sospensioni fino al 35% w/w di contenuto solido (Figura 3). Il sistema di reazione è costituito da un reattore CSTR, che assolve al preriscaldamento della carica, seguito da un reattore tubolare che completa la conversione. Una serie di filtri e decantatori permette di separare le fasi in uscita dal reattore senza ricorrere all'estrazione con solventi.

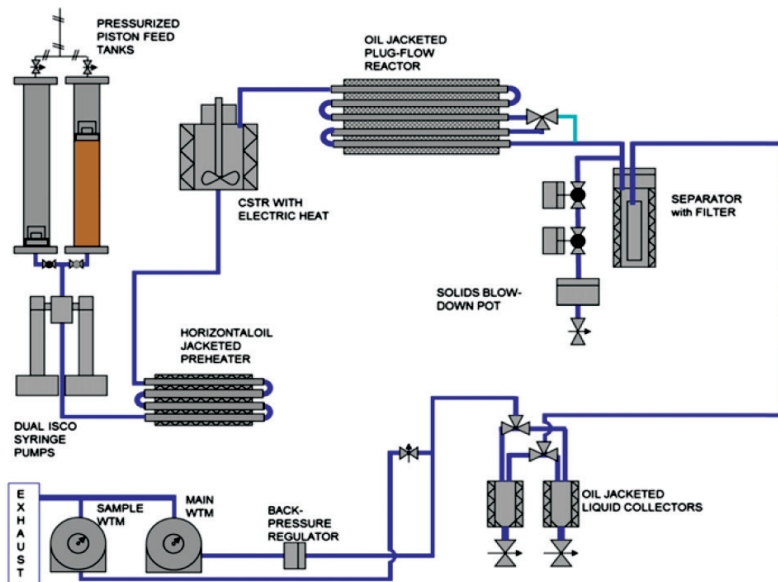


Figura 3. Schema impianto continuo del *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL). Immagine riprodotta da Elliot et al., 2015 sotto i termini di licenza CC BY 3.0.

Di particolare rilievo per le attività del progetto BIOFEEDSTOCK è l'impianto pilota sperimentale di HTL realizzato da Eni Rewind a Gela per convertire in biocrude la frazione umida dei rifiuti solidi urbani (FORSU). L'impianto, esercito da gennaio 2019 ad aprile 2022, trattava fino a 0.72 t di Forsu al giorno operando a temperature comprese fra 250 e 300°C e con tempi di reazione che variano da 60 a 180 minuti.

In Tabella 2 sono riassunte le condizioni operative adottate in una serie di impianti continui a scala di laboratorio unitamente ai risultati ottenuti in termini di resa ed HHV del BC utilizzando diverse alimentazioni sia microalgali che residuali. Dall'analisi degli studi emerge che in molti casi il reattore è gestito in regime laminare con elevati tempi di residenza e che sono limitate le analisi sul comportamento prolungato del processo.

Tabella 2. Sintesi delle condizioni operative adottate in impianti continui su scala di laboratorio e risultati ottenuti in termini di resa, qualità del bio-olio ed HHV.

Scala approssimata (L/h)	T (°C)	P (bar)	Resa in olio (wt%)	Tempo (min)	HHV olio	Il più alto contenuto in solidi (wt%)	Feedstock	Capacità del reattore (L)	Tipologia di reattore	Rif.
0.18-0.42	300-400	165	12.1-21.9	7-17	34.9	5	alghe in acque reflue	0.05	Vertical double tube	Wagner et al. (2017)
0.6	350	200	42.6-54.8	15	35.8-37.3	18.2	microalghe	0.19	CSTR	Barreiro et al. (2015)
1.44	350	250	38.9	15	35.3	20	cereali dei distillatori secchi	0.68	PFR	Mørup et al. (2015)
1.5	350	200	58.8	40	NA	21.7	macroalghe	1	PFR	Elliott et al. (2014)
1.5-2.2	350	200	38-62.6	27-60	NA	35	alghe	1	PFR	Elliott et al. (2013)
2.1	350	200	50-56	29	38.8-39.3	17	vinaccia	1	PFR	Elliott et al. (2017)
2.5	350	185	39.7, 36.8	1.4, 5.8	32.9-36.1	10	microalghe	0.098	PFR	Biller et al. (2015)
3-7.5	300-400	270	48.2-60.9	12-30	35.8-37.2	4	funghi	1.5	PFR	Suesse et al. (2016)
4.5	325-350	180	NA	3-9	NA	5	alghe in acque reflue	0.5	PFR	Cheng et al. (2019)
9 & 14 kg/h	400	300	20-33	50	34.3	16.9	legno di pioppo	10	PFR	Pedersen et al. (2016)

Scala approssimata (L/h)	T (°C)	P (bar)	Resa in olio (wt%)	Tempo (min)	HHV olio	Il più alto contenuto in solidi (wt%)	Feedstock	Capacità del reattore (L)	Tipologia di reattore	Rif.
45	260-280	110-124	NA	30-120	34.1-40.4	10-15	letame suino, scarti dell'industria alimentare	35	PFR	Chen et al. (2018) Chen et al. (2017)
60	350	220	25-33	20	26.8-33.2	16	residui lignocellulosici, fanghi di depurazione delle acque	20	PFR	Anastasakis et al. (2018)
90	300-350	120-200	25	3-5	NA	5	macroalghe	4.5-7.5	PFR	He et al. (2016)
NA	350	240	30-40	15	34-37	5	microalghe	NA	CSTR	Guo et al. (2019)
0.9-2.1	300-350	200	30-50	20-47 a	21-23	3	lignina	0.7	CSTR	Kristianto et al. (2019)

3. Le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative

3.1 Considerazioni preliminari

Nell'ambito del progetto BIOFEEDSTOCK è stata anche condotta una revisione critica della letteratura sul processo di HTL determinando, per le cariche maggiormente studiate, i parametri operativi che più influiscono sul processo.

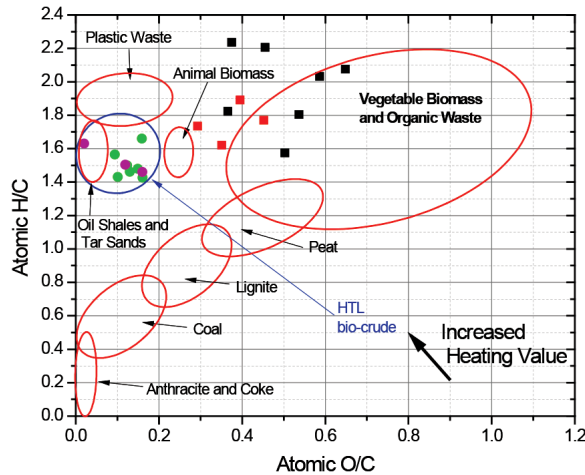


Figura 4. Diagramma di van Krevelen con indicazione delle zone caratteristiche per i principali combustibili fossili, biomasse e residui. Sono stati aggiunti i punti rappresentativi di fanghi di depurazione (quadrati neri) e microalghe (quadrati rossi). I cerchi verdi e viola sono invece rappresentativi di BC ottenuto mediante processo HTL a partire da fanghi e microalghe.

Nello studio dei processi termochimici si ricorre spesso al diagramma di van Krevelen che riporta in ascissa il rapporto atomico O/C e in ordinata quello H/C per confrontare la qualità dei bio-combustibili sintetizzati con quella dei combustibili di origine fossile. Sono riportati in grafico i punti rappresentativi di differenti microalghe e fanghi di depurazione desunti dalla letteratura (Biller et al. 2011; Bai et al. 2014; Barreiro et al. 2015; Qian et al. 2017; Anastasakis et al. 2018; Li et al. 2018; Xu et al. 2018; Su et al. 2019; Arun et al. 2020; Mishra & Mohanty, 2020; Thomsen et al. 2020). Come atteso, entrambi ricadono generalmente nella regione identificativa delle biomasse. I fanghi (quadrati neri) sono caratterizzati da un rapporto atomico O/C pari a circa 0.5 e da un rapporto H/C variabile fra 1.6 e 2. Le microalghe mostrano un valor medio del rapporto O/C pari a 0.4, ed H/C

compreso nell'intervallo 1.6–1.9. Attraverso il posizionamento su diagramma di van Krevelen è possibile sviluppare considerazioni riguardo il potere calorifico di un combustibile. Nel dettaglio, al crescere del rapporto atomico H/C e/o al diminuire di O/C il materiale presenta un aumento del potere calorifico. D'altra parte, all'aumentare dei tenori di H e O (maggiore contenuto di volatili), la reattività del materiale migliora. Alla luce di quanto detto, le biomasse risultano certamente più reattive rispetto a materiali tradizionali, pur presentando minore potere calorifico.

Grazie al processo HTL applicato a fanghi di depurazione, è possibile ottenere il BC, con potere calorifico ca. 2.5 volte superiore a quello della matrice di partenza. Il BC ottenuto attraverso HTL risulta di grande interesse per applicazioni chimiche ed energetiche, e per il potenziale inserimento in una filiera di bioraffineria. Il processo HTL determina una lieve diminuzione del rapporto H/C rispetto ai fanghi di partenza, ed una marcata riduzione del rapporto O/C (cfr. cerchi verdi in Figura 4). Analogo effetto si riscontra nel caso di BC derivante da alghe (cerchi viola). Dunque, le reazioni di deossigenazione coinvolte nel processo di HTL sono molto importanti per produrre un BC di interesse energetico.

3.2. Effetti delle variabili operative sul processo HTL

3.2.1 Recupero energetico e resa in bio-crude (BC)

I principali parametri oggetto di studio sono stati: la resa massica nei prodotti (Y_p), ovvero la massa di prodotti ottenuta per massa di matrice di partenza secca, e il recupero energetico ER (%) (equivalentemente definito come resa energetica Y_E), che rappresenta il rapporto tra l'energia sviluppabile dal BC e l'energia sviluppabile dalla matrice di partenza.

Dalle analisi sul corrente stato dell'arte è emerso, da un lato, che lo sviluppo di impianti HTL scalabili e sostenibili ha ancora molte sfide tecnologiche da superare, e che le cariche maggiormente utilizzate sono le microalghe e i fanghi prodotti dalla depurazione delle acque reflue. Tali cariche, infatti, sono anche quelle che consentono di ottenere recuperi energetici maggiori dell'80% (Prestigiacomio et al. (2022a, 2022b)). Inoltre, studiando questi sistemi sono stati individuati effetti endotermici durante il processo di HTL dei fanghi ed è stata recuperata una frazione ricca in idrocarburi che hanno consentito di ottenere un ER superiore al 100% suggerendo che il processo di HTL dei fanghi potrebbe essere alimentato da energia solare.

È possibile analizzare i dati ottenuti in prove a diversi tempi e temperature ricorrendo al fattore di severità cinetica (KSF) così come definito da Overend et al.

(1987). Diagrammando in funzione del KSF le rese in BC ottenute dall'HTL di varie matrici (microalghe, macroalghe, biomassa lignocellulosica, fanghi di depurazione e rifiuti organici urbani) si ottengono nuvole di dati la cui dispersione si riduce, indipendentemente dal tipo di biomassa utilizzato, se si isolano gli esperimenti condotti con un riscaldamento rapido ($>50^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (Figura 5).

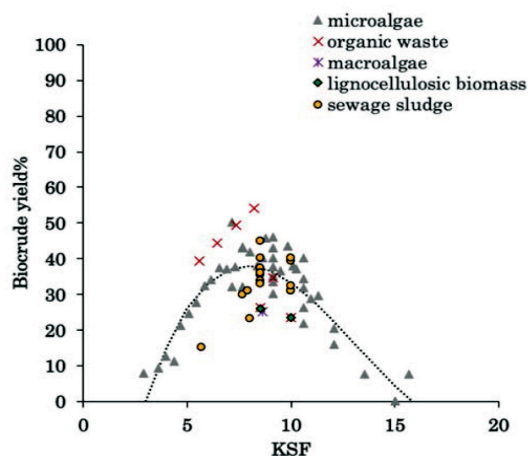


Figura 5. Effetto della severità cinetica sull'andamento delle rese in BC, negli studi condotti con diverse matrici (microalghe, macroalghe, biomassa lignocellulosica, fanghi di depurazione, rifiuti organici urbani) isolando gli esperimenti con velocità di riscaldamento $>50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Prestigiacomio et al. 2022).

Questo risultato è particolarmente evidente nel caso delle microalghe, per le quali i dati di letteratura risultano essere più abbondanti (Figura 6).

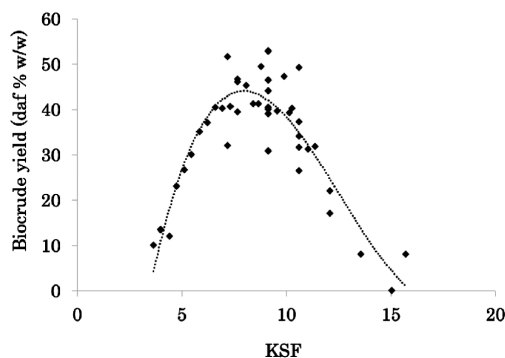


Figura 6. Andamento delle rese in BC ottenute da esperimenti di HTL di microalghe in batch con velocità di riscaldamento $>50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Prestigiacomio et al. 2022).

Dall'analisi della letteratura condotta nell'ambito del progetto BIOFEED-STOCK, si è visto che i fanghi provenienti dalla depurazione delle acque reflue sono la matrice residuale che presenta la maggiore criticità rispetto alle problematiche di smaltimento e di costi energetici connessi all'essiccamento. Pertanto, essa risulta molto promettente ai fini di una valorizzazione energetica mediante HTL. Per questa matrice al fine di valutare gli effetti del tempo e della temperatura sulla resa in BC e su ER, sono stati costruiti dei diagrammi $ER (Y_E)$ vs. Y_{bc} , con linee la cui pendenza rappresenta il parametro r (ovvero il rapporto energetico HHV_{BC}/HHV_{ϕ}). In particolare, la Figura 7 si concentra sull'effetto della temperatura T , e si osserva anche che, maggiore è r , cioè più ci si sposta verso l'alto a sinistra, maggiore è il potere calorifico del BC.

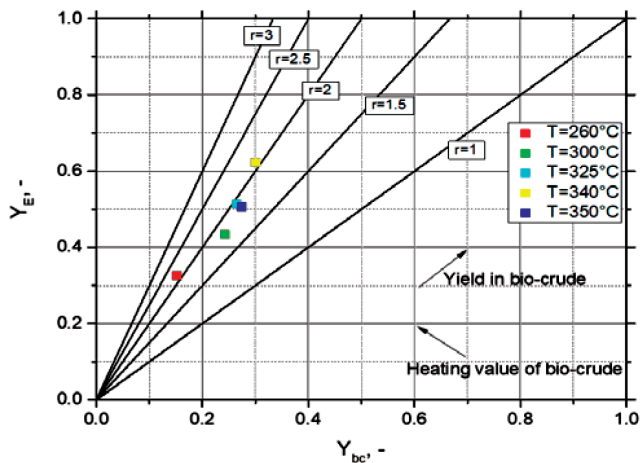


Figura 7. Grafico della resa energetica Y_E in funzione della resa in BC Y_{bc} , al variare della temperatura, su rette parametriche nel rapporto energetico r (Di Lauro et al. 2021).

Si è indagato l'intervallo 260–350°C. Il dato a $T=260^\circ\text{C}$ è stato ottenuto per pressione $P=177$ atm e tempo $t=10$ min (Xu et al. 2018). Aumentando la temperatura a 300°C (mantenendo inalterate le condizioni di P e t) (Xu et al. 2018), si osserva un effetto benefico sia sulla resa Y_{bc} che sul ER. I due parametri aumentano, rispettivamente, da 15.2% a 24.2%, e da 32.6% a 43.4%. Si ottiene un valore di $r=2$ –2.5 se $T=260^\circ\text{C}$, $r=1.5$ –2 se $T=300^\circ\text{C}$. I fenomeni cinetico-diffusivi caratteristici del processo e del *network* reattivo risultano quindi migliorati dall'incremento di T in quest'intervallo, determinando un incremento nella resa materiale in BC. I valori ottenuti per il potere calorifico del BC, in uno ai valori di resa materiale, portano ad un incremento di resa energetica ma a spese di una diminuzione

nel rapporto energetico. Incrementando ulteriormente T a 325°C (in questo caso, va segnalato che c'è una variazione sia dei tempi caratteristici che della pressione rispetto alle condizioni discusse fin ora, ca. 20–30 min, ca. 250 atm) (Prestigiacommo et al. (2019)), il *trend* precedente viene confermato: $Y_{bc}=26.5\%$ (aumenta), $ER=51.3\%$ (aumenta), e si ottiene un valore di r pari a ca. 2. I valori in aumento per ER ed Y_{bc} vengono ribaditi a $T=340^{\circ}\text{C}$ ($P=177$ atm, $t=10\text{--}20$ min, analogamente ai primi due riferimenti): è possibile osservare un notevole aumento per $ER=62.2\%$ ed un lieve incremento per $Y_{bc}=30.0\%$ (Li et al. (2018); Xu et al. (2018)). Il valore di r si attesta nell'intervallo 2–2.5. Aumentando infine T a 350°C ($P=170\text{--}220$ atm, $t=5\text{--}15$ min) (Anastasakis et al. (2018); Xu et al. (2018)), si osserva una diminuzione sia della resa materiale ($Y_{bc}=27.4\%$) che energetica ($Y_E=50.6\%$); r ricade qui nell'intervallo 1.5–2. Valori più alti di T , pertanto, possono orientare il *network* reattivo verso la produzione di sottoprodotti (principalmente bio-gas e bio-char) piuttosto che verso il desiderato BC. È evidente, in altre parole, che valori troppo spinti di T favoriscono maggiormente i processi indesiderati, sia in termini di resa materiale che di composizione chimica del BC (che, a sua volta, influenza direttamente il suo potere calorifico e quindi il rapporto energetico). Per comprendere l'influenza della temperatura sulla qualità/quantità del BC ottenuto, è possibile, a titolo di esempio, fare riferimento al contenuto di lipidi nella matrice di partenza (Ellersdorfer, (2020)). A temperature al di sotto dei 300°C , la trasformazione di sostanze ad alto peso molecolare, come i lipidi, risulta essere limitata. Temperature moderatamente più alte favoriscono la decomposizione dei lipidi in idrocarburi alifatici, consentendo di ottenere rese in BC più elevate. Infine, alte temperature promuovono da un lato reazioni di gassificazione e decomposizioni secondarie a dare specie gassose, dall'altro la ricombinazione di radicali liberi a formare bio-char; ciò si traduce in una diminuzione della resa di BC (Akhtar & Amin (2011); Kapusta (2018)). Pertanto, temperature intorno a 340°C risultano maggiormente favorevoli sia in termini di potere calorifico (ciò si riflette in valori molto alti sia per Y_E che per r) sia in termini di resa materiale del BC.

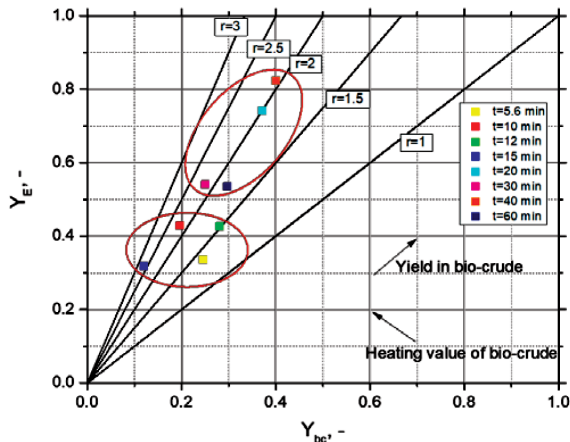


Figura 8. Grafico della resa energetica ER in funzione della resa in BC Y_{bc} , al variare del tempo, su rette parametriche nel rapporto energetico r (Di Lauro et al. 2021).

La Figura 8, simmetricamente, investiga l'effetto del tempo. È possibile identificare due “nuvole”:

- “la nuvola dei tempi brevi”, fino a 15 min (Xu et al. 2018; Thomsen et al. 2020), con T variabili tra 260–350°C e P tra 170–220 atm. Qui i valori di Y_{bc} variano tra 12.0–28.1%, e i valori di ER tra 31.8–42.8%. I punti operativi restituiscono un ampio intervallo per i valori di r , tra 1.4 e 2.6;
- “la nuvola dei tempi lunghi”, tra 20 e 60 min (Li et al. 2018; Prestigiacomo et al. 2019), con T variabili tra 300–340°C e P tra 88–395 atm. L'aumento del tempo di prova determina un marcato aumento nella resa energetica (ora tra 53.5–82.3%) e nella resa materiale (25–40%), con valori di r ca. 2.

Tale suddivisione temporale può essere interpretata considerando che, in una prima fase, l'aumento dei tempi di residenza influenza positivamente ER ed Y_{bc} . Quindi, il range di tempi appartenente alla “nuvola dei tempi lunghi” (20–60 min) sembra essere ottimale per il raggiungimento di valori soddisfacenti per le funzioni obiettivo. È ragionevole prevedere che tempi ancora maggiori, come precedentemente osservato con le microalghe, condurrebbero a decrementi nelle rese di processo, data la natura serie-parallelo della rete reattiva coinvolta; infatti, tempi di residenza troppo elevati aumentano la probabilità di reazioni di condensazione, ciclizzazione e ripolimerizzazione tra i prodotti intermedi, portando alla formazione di bio-char a discapito della resa in BC.

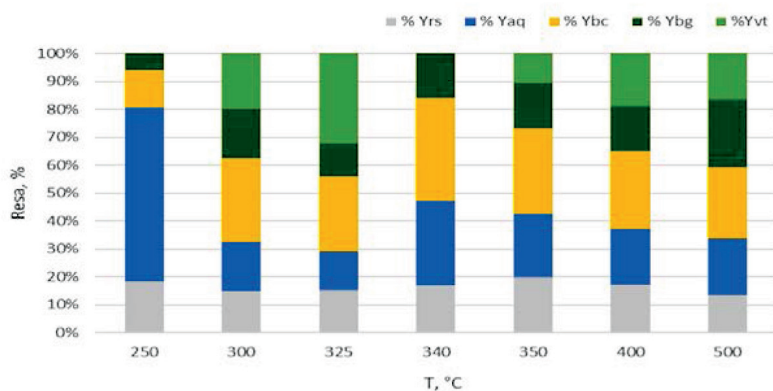


Figura 9. Effetto della temperatura di reazione sulla resa Y dei prodotti generati nel processo di liquefazione idrotermale di fanghi (rs=residuo solido; aq=fase acquosa; bc=bio-crude; bg=bio-gas; vt=volatili).

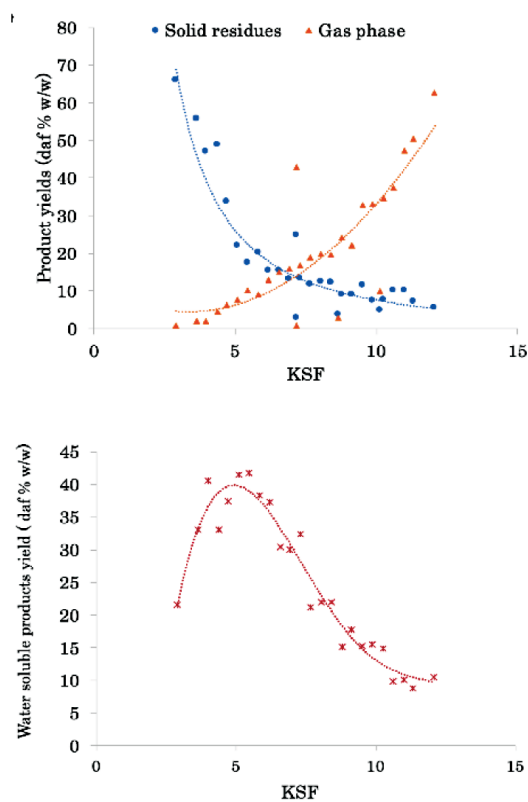


Figura 10. Effetto del KSF sulla resa Y dei prodotti generati nel processo di liquefazione idrotermica di microalghe (Prestigiacomo et al. 2022).

3.2.2 Distribuzione dei prodotti di reazione

Gli effetti della temperatura di reazione (nell'intervallo 250–550°C) sulla resa dei prodotti del processo HTL sono mostrati in Figura 9 per i fanghi e nella Figura 10 nel caso delle microalghe. In Figura 9, i prodotti sono stati suddivisi in 5 correnti, come indicato in legenda. Per quanto riguarda la resa in prodotti gassosi, si deve notare la distinzione utilizzata per la resa in bio-gas e in sostanze volatili (cioè la massa non rintracciata). Ciò è dovuto al fatto che si indica con bio-gas la fase gassosa effettivamente isolata e quindi direttamente utilizzabile, rispetto alla fase indicata come “volatili”, che si riferisce invece a quella tipologia di sostanze che non sono state rintracciate ed impediscono la chiusura del bilancio di massa.

A 250°C, si osservano valori di Y_{rs} e Y_{aq} pari, rispettivamente, a 18% e 63%, mentre Y_{bc} e Y_{bg} sono pari a 13% e 6%, rispettivamente. È possibile osservare come, incrementando T nel range 250–325°C, si abbia una marcata diminuzione di Y_{aq} (da 63% a 14%) ed una lieve riduzione di Y_{rs} (da 18% a 15%). Viceversa, si nota un netto aumento sia della resa in BC Y_{bc} (da 13% a 27%, il parametro desiderato) sia di quella in bio-gas Y_{bg} (da 6% a 12%). Incrementando ulteriormente T fino a 340°C, vi è un aumento della resa delle fasi liquide e solida a discapito di una marcata riduzione della resa in bio-gas.

Tra 340 e 500°C, Y_{bc} e Y_{aq} diminuiscono all'aumentare della temperatura, passando rispettivamente da 37% a 26% e da 30% a 20%, mentre la resa del bio-gas aumenta dal 16% al 24%. La resa in bio-char passa per un massimo a 350°C (pari al circa 20%) e diminuisce per incrementi ulteriori di T .

Facendo riferimento alla resa in BC, si è osservato che essa aumenta da 250 a 340°C per poi decrescere a temperature superiori. L'incremento fino a 340°C può essere spiegato considerando che l'aumento di T fino a tale livello favorisce la decomposizione dei composti organici (ad es. lipidi) che compongono il fango di partenza. D'altro canto, a temperature superiori, ad es. la reazione di Boudouard può portare alla formazione preferenziale di prodotti gassosi a discapito del BC target (Akhtar & Amin, (2011)). Pertanto, si può ritenere che il range di T operativo 300–350°C sia ottimale per la decomposizione della biomassa mediante HTL a dare elevate rese in BC (in linea con quanto precedentemente osservato).

Data la complessità del processo di HTL e la frammentarietà dei risultati riportati in letteratura, sono state fatte ulteriori considerazioni sui dati acquisiti da esperimenti di HTL di microalghe (la biomassa maggiormente studiata) in cui è stato utilizzato una velocità di riscaldamento $>50^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figura 10). Analizzando l'andamento delle rese al variare della severità cinetica (KSF) è stato possibile osservare effetti complementari che possono consentire di controllare le prestazioni del processo. Infatti, ad un valore

di KSF inferiore a 9, si nota una elevata resa in residuo solido, probabilmente causata da una bassa conversione. In queste condizioni sembra che prevalgano le reazioni di decomposizione della biomassa microalgale in prodotti solubili in acqua. Con valori di KSF da 9 a 10, la selettività in BC aumenta (Figura 6), mentre al di sopra di 10, prevalgono le reazioni di gassificazione sia dei prodotti solubili in acqua che del BC.

L'effetto del tempo di reazione sulla distribuzione di prodotti durante il processo HTL di fanghi viene investigato nell'intervallo 4–60 min, sulla base di differenti prove sperimentali condotte nel *range* di T 300–350°C e P 86–395 atm. Sono state considerate, nel grafico in Figura 11, le medie di tali risultati a fissato tempo di prova.

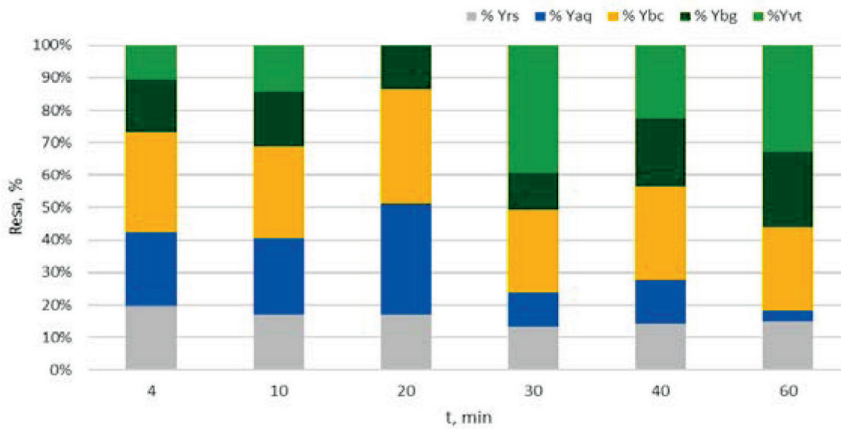


Figura 11. Effetto del tempo di reazione sulla resa Y dei prodotti generati nel processo di liquefazione idrotermale di fanghi (rs=residuo solido; aq=fase acquosa; bc=bio-crude; bg=bio-gas; vt=volatili).

Richiamando la distinzione tra le due “nuvole” di tempi discusse precedentemente, si identificano due intervalli temporali:

- *range* dei tempi “brevi”, da 4 a 20 min (Li et al. 2018; Qian et al. 2020). Qui è possibile osservare un aumento sia per Y_{aq} , che passa dal 23% al 34%, che per Y_{bc} , che passa dal 31% al 35%. Contrariamente, si nota un lieve decremento sia per Y_{rs} sia per Y_{bg} ;
- *range* dei tempi “lunghi”, da 20 a 60 min (Qian et al. 2017; Prestigiacoemo et al. 2019; Qian et al. 2020). In questo caso le tendenze per Y_{bc} e Y_{aq} risultano opposte a quanto visto per tempi “brevi”; Y_{bc} diminuisce dal 35% a 20 min al 26% a 60 min, e Y_{aq} diminuisce dal 34% a 20 min al 3% a 60 min. Y_{bg} è soggetto ad un marcato aumento, 14% a 20 min e 23% a 60 min. Infine, Y_{rs} complessivamente diminuisce ulteriormente, assumendo un valore pari a 15% a 60 min.

Quindi, nel *range* di tempi “brevi”, da questa analisi si osserva che abbiamo maggiori valori per Y_{bc} , che decrescono per tempi di processo superiori a 20 min. Per tempi troppo elevati avvengono reazioni di condensazione, ciclizzazione e ripolimerizzazione tra prodotti intermedi (lieve aumento di Y_{rs} tra 30 e 60 min) e di frammentazione delle macromolecole a formare principalmente bio-gas (netto aumento della resa della fase gassosa nell’intervallo tempi “lunghi”) (Malins et al. 2015; Li et al. 2018).

In conclusione, intersecando questi risultati con quelli trovati in Figura 8, si può notare che tempi di residenza intorno a 20 min risultano ottimali per massimizzare la resa in BC, benché ulteriori indagini saranno necessarie in futuro per approfondire in particolare questo aspetto.

3.2.3. Analisi elementari del bio-crude (BC)

Una analisi delle composizioni elementari del BC ottenuto in 63 esperimenti con biomassa ligno-cellulosica (Seehar et al. 2020), macroalghe (Anastasakis et al. 2015), rifiuti organici (Kohansal et al. 2021, Yang et al. 2019), fanghi di depurazione (Conti et al. 2020, Qian et al. 2020, Shah et al. 2020, Xu et al. 2018) e, in misura prevalente, microalghe (Bai et al. 2014, Biller et al. 2011; Biller et al. 2011; Brown et al. 2010, Garcia Alba et al. 2012, Guo et al. 2019) adottando velocità di riscaldamento della miscela di reazione superiori a 15 °C/min suggerisce che sia il rapporto H/C che quello O/C si riducano con il crescere della severità del processo (Figura 12).

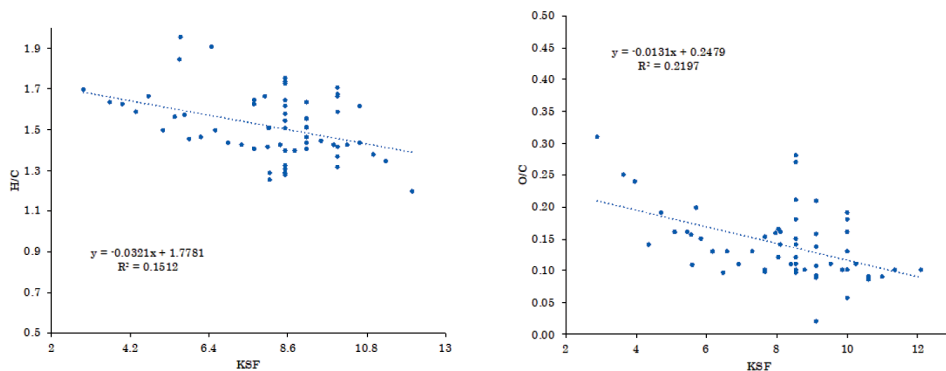


Figura 12. Andamenti del rapporto H/C ed O/C al variare della severità cinetica del processo (KSF) per esperimenti di HTL di biomasse in reattori batch con velocità di riscaldamento >15°C/min in solvente acquoso in assenza di catalizzatori. (Prestigiacomo et al. 2022).

È stata condotta una analisi più approfondita dell'effetto della temperatura sulla composizione chimica del BC ottenuto da HTL di fanghi di depurazione, nell'intervallo di T compreso tra 260 e 350°C (Figura 13). Tutti i dati relativi ad una singola temperatura, escludendo quelli a 260°C, derivano dalla media di più prove sperimentali.

Come punto di partenza, è stata considerata la composizione di un BC ottenuto ad una temperatura di processo pari a 260°C ($P=177$ atm, $t=10$ min) (Xu et al. 2018) avente HHV pari a 34.84 MJ/kg. Aumentando la temperatura a 300°C ($P=177$ atm, $t=10$ min) (Xu et al. 2018; Thomsen et al. 2020), si nota una lieve riduzione della %C da 71.0% a 68.9%, della %H da 9.3% a 8.6% e della %N da 4.4% a 3.5%; al contrario, la %O aumenta dal 14.1% al 17.3%, mentre la %S denota un aumento molto meno marcato. Tale variazione di composizione del BC, soprattutto correlata all'incremento della %O, giustifica la diminuzione del potere calorifico superiore medio che passa da 34.84 a 32.77 MJ/kg.

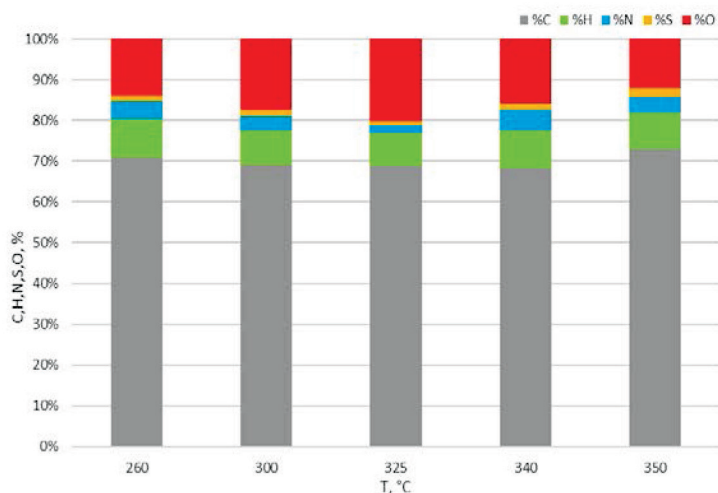


Figura 13. Analisi delle percentuali ponderali di C, H, N, S e O nel BC ottenuto da HTL di fanghi al variare della temperatura di processo.

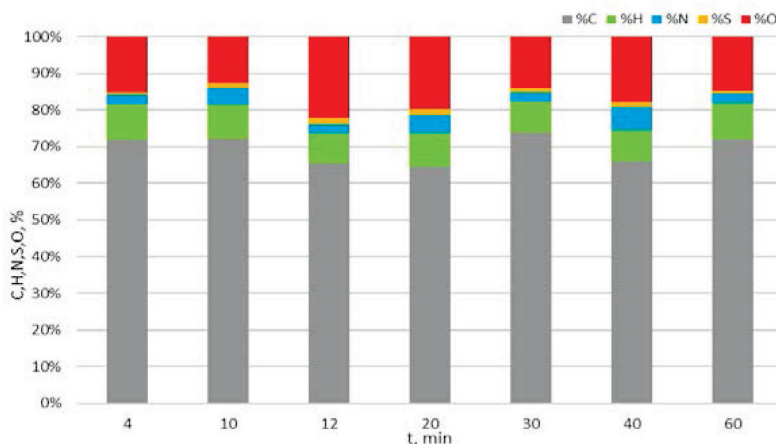


Figura 14. Analisi delle percentuali ponderali di C, H, N, S e O nel BC ottenuto da HTL di fanghi al variare del tempo di reazione.

Nel *range* operativo 300–340°C ($P=177\text{--}247$ atm, $t=0\text{--}30$ min) (Li et al. 2018; Prestigiacomio et al. (2019)) la %C resta pressoché costante, mentre le %S e %N sperimentano una diminuzione a 325°C (%S=1.0, %N=1.9), seguita da un aumento passando a 340°C (%S=1.6, %N=5.0). Le variazioni più significative si ottengono per quanto riguarda il contenuto di O, che subisce un aumento da 300°C (%O=17.3) a 325°C (%O=20.2) ed una marcata diminuzione da 325°C a 340°C (%O=15.9). La composizione del BC ottenuto a 300°C (minore contenuto di eteroatomi e contenuto di carbonio lievemente superiore) fa sì che questo abbia un valore medio $HHV=32.77$ MJ/kg leggermente superiore rispetto al BC ottenuto a 325°C ($HHV=31.48$ MJ/kg) e 340°C ($HHV=31.96$ MJ/kg).

A 350°C, la %C e la %S risultano le più alte (%C=72.98, %S=2.10), mentre la %O presenta il valore più basso (%O=12.12) nell'intero *range* di temperature studiato (Xu et al. 2018; Thomsen et al. 2020). La %N invece ha subito una lieve riduzione (%N=3.78) rispetto al valore ottenuto a 340°C.

Complessivamente, con l'aumentare di T , il valore di HHV e del contenuto di %C aumenta debolmente mentre il contenuto di %O si riduce significativamente dopo un notevole aumento da 250 a 325°C. Questo andamento dimostra che alti valori di T nel processo HTL promuovono reazioni di deossigenazione, probabilmente via decarbossilazione, deidratazione e decarbonilazione.

Apparentemente, gli alti valori di T promuovono la qualità del BC e così il migliore tra questi è proprio quello mostrato a T operativa di 350°C, dove abbiamo il più alto valore di %C + %H, il più alto valore di $HHV=35.27$ MJ/kg ed il minore

contributo totale di eteroatomi (somma di %O, %N e %S). Vale la pena sottolineare che i tenori di S e N risultano, rispettivamente, generalmente inferiori e maggiori rispetto a quelli di un tipico petrolio greggio caratterizzato da %S e %N dell'ordine di 0.05–6% e 0.1–2%, rispettivamente (Speight, 2014). Sembra utile precisare che le lievi variazioni percentuali delle composizioni elementari prese in considerazione non permettono di definire un *trend* netto al variare della temperatura e potrebbero anche essere originate dalla variabilità, in termini di composizione, del fango di partenza. Ulteriori studi risultano quindi necessari al fine di ottenere una chiara correlazione tra la composizione elementare del BC ottenuto e quella dei fanghi trattati, ma restano confermati i valori suggeriti di temperatura.

In relazione all'effetto del tempo (Figura 14), è stato analizzato l'intervallo di t compreso tra 4 e 60 min. Non è possibile derivare *trend* sulle composizioni del BC, fatto probabilmente dovuto, nuovamente, alla differente composizione delle matrici di partenza piuttosto che all'effetto stesso del tempo. Tuttavia, come già fatto precedentemente, dove erano state definite due “nuvole” dei tempi, è possibile determinare due intervalli temporali in cui possiamo definire andamenti complessivi:

- intervallo tempi “brevi”, fino a 20 min (Li et al. 2018; Xu et al. 2018; Qian et al. 2020; Thomsen et al. 2020), con T variabili tra 260–350°C e P tra 88–395 atm. In tale *range* è possibile osservare una diminuzione significativa della %C dal 71.8% a 4 min al 64.5% a 20 min, ed un aumento del contenuto di eteroatomi, più marcato per O ed N (rispettivamente 15.2–19.8% e 2.5–5.1%) e più lieve per S (1.5% a 20 min). Quanto appena detto si traduce in un decremento di HHV , che passa da 35.92 MJ/kg a 4 min a 28.52 MJ/kg a 20 min;
- intervallo tempi “lunghi”, tra 20 e 60 min (Prestigiacomio et al. 2019; Li et al. 2018; Qian et al. 2020), con T variabili tra 300–350°C e P tra 88–395 atm. In questo *range* di tempi avviene l'inverso di quello che accade per tempi brevi. È possibile osservare un notevole aumento della %C dal 64.5% a 20 min al 72.1% a 60 min, ed una diminuzione del contenuto di eteroatomi, più marcata per O ed N (rispettivamente 19.8–14.7% e 5.1–2.8%) e più lieve per S (0.64% a 60 min). Quanto appena detto si traduce in un aumento di HHV che passa da 28.52 MJ/kg a 20 min a 35.84 MJ/kg a 60 min.

Data la diversa provenienza dei fanghi di partenza e data una certa variabilità dei parametri operativi, risulta più opportuno fare considerazioni di carattere generale. Alla luce delle precedenti osservazioni, il BC ottenuto per $t=4$ min e $t=60$ min risulta essere qualitativamente migliore rispetto a quello ottenuto a tempi dif-

ferenti, presentando valori di HHV pari a ca. 36 MJ/kg. D'altro canto, la resa di BC è maggiore intorno a 20 min per quanto osservato in precedenza.

3.2.4 Utilizzo di catalizzatori ed altre proprietà del bio-crude (BC)

L'effetto dell'utilizzo di catalizzatori sulla resa massica e sul potere calorifico superiore del BC derivante da HTL di fanghi è riassunto in Tabella 3.

Tabella 3. Effetto dell'utilizzo di catalizzatori sulle proprietà di BC ottenuto da HTL di fanghi di depurazione.

Catalizzatore	Condizioni del processo HTL	Y_{bc} in assenza di catalizzatore (%)	Y_{bc} in presenza di catalizzatore (%)	HHV_{bc} in assenza di catalizzatore (MJ/kg)	HHV_{bc} in presenza di catalizzatore (MJ/kg)	Rif.
Na_2CO_3	300°C, 40 min	40	39	31.4	33.9	Malins et al. 2015
MoS_2			42.1		32.5	
$FeSO_4$			45.7		35.8	
$CuSO_4$	270°C, 30 min	38.8	47.5	35.1	35.2	Wang et al. 2018
$CuCl_2$			47.4		35.1	
$Cu(NO_3)_2$			47.9		35.1	
KF 851 (Ni/Mo su allumina)	325°C, 30 min	27	24	34.6	37.3	Prestigiacomo et al. 2019
KF 1022 (Co/Mo su allumina)			21		35.6	
ACF1600 (feltro di carbone attivo)			23		38.2	

Tabella 4. Principali parametri che influenzano il processo HTL (analisi di letteratura) (Di Lauro et al. 2020).

Input (I)	Output (O) ed effetto I→O	Osservazioni
$Y_{bc} \uparrow$	$r = \frac{HHV_{bc}}{HHV_0} = \frac{Y_E}{Y_{bc}} \otimes$	dato $Y_E = \frac{HHV_{bc} Y_{bc}}{HHV_0}$
$Y_{bc} \uparrow$	$Y_E = \frac{HHV_{bc} Y_{bc}}{HHV_0} \ominus$	dato $r = \frac{HHV_{bc}}{HHV_0} = \frac{Y_E}{Y_{bc}}$
$Y_E = \frac{HHV_{bc} Y_{bc}}{HHV_0} \uparrow$	$r = \frac{HHV_{bc}}{HHV_0} = \frac{Y_E}{Y_{bc}} \ominus$	dato Y_{bc}
Temperatura \uparrow	Cinetica delle reazioni (dimensione impianto) \ominus Diffusione \ominus $Y_{bc} \ominus$ Pressione operativa \otimes Rilascio di sostanze organiche nella fase acquosa \otimes	Gli stadi di reazione sono tipicamente controllati dalla diffusione; i profili di temperatura regolano il corso del <i>network</i> reattivo serie/parallelo e la distribuzione/resa dei prodotti. <i>Range</i> ottimale 300–350°C.
Umidità fango \uparrow	$Y_{bc} \ominus$ Qualità BC \ominus Facilità di pompaggio \ominus Richiesta di energia e trattamento dell'acqua \otimes	Contrasto tra efficacia del processo e quantità effettiva di sostanze organiche.
Solvente organico (es. EtOH) invece di acqua	Condizioni operative più "leggere" \ominus Insolubilità del BC in acqua \ominus $HHV_{bc} \ominus$ Costi e impatto ambientale \otimes Rimozione sostanze inorganiche \otimes	(Huang et al., 2013)
Catalizzatore	$Y_{bc} \ominus$ Qualità BC \ominus	Catalizzatori eterogenei possono essere separati più facilmente dal sistema di reazione.
Tempo \uparrow	$Y_{bc} \ominus$	Tempi di reazione di 20 min risultano ottimali per massimizzare la resa in BC.

In generale, l'utilizzo di catalizzatori determina un effetto benefico su HHV_{bc} , mentre l'influenza su Y_{bc} è funzione del sistema catalitico in esame. L'utilizzo di un catalizzatore a base di solfato di ferro determina un incremento del 14% sia per la resa che per il potere calorifico di BC rispetto al sistema non catalitico (Malins et al. 2015). Similmente, Y_{bc} aumenta dal 39% al 47–48% utilizzando catalizzatori a base di sali di rame, mentre l'effetto sul potere calorifico risulta trascurabile (Wang et al. 2018). Un miglioramento delle proprietà energetiche del BC si riscontra anche nel caso di applicazione di sistemi catalitici a base di Ni/Mo e Co/Mo

supportati su allumina attivata e nel caso di feltro di carbone attivo: il catalizzatore ACF1600 consente di aumentare del 10% il potere calorifico del BC (Prestigiacommo et al. 2019). Tali catalizzatori eterogenei producono un decremento di Y_{bc} , che nel peggiore dei casi risulta del 22% per il catalizzatore KF 1022 (Prestigiacommo et al. 2019). Un miglioramento della qualità del BC in presenza di catalizzatore è anche testimoniato da un decremento dei rapporti O/C e S/C (Prestigiacommo et al. 2019).

Oltre alle caratteristiche energetiche e composizionali del BC da HTL, altre proprietà influenzano significativamente la processabilità dello stesso e le condizioni operative ottimali per il suo *upgrade* (ad es. mediante *hydrotreating* catalitico) a combustibile per applicazione nel settore dei trasporti (Ramirez et al. 2015). Ad esempio, combustibili ad alta viscosità non sono adeguatamente atomizzati in camera di combustione, aumentano i depositi sul motore e determinano elevati oneri energetici per il pompaggio dello stesso. L'indice di acidità totale (*Total Acid Number*, TAN) è un indice dell'acidità del combustibile, parametro di riferimento per evitare il rischio di corrosione di macchinari e dei serbatoi di stoccaggio. Nel caso di BC derivante da trattamento idrotermale di fanghi, si riportano valori tipici di viscosità dinamica dell'ordine 570–820 mPa s (a $T=40-50^{\circ}\text{C}$), mentre i valori di TAN ricadono nell'intervallo 17–65 mg KOH/g combustibile (Huang et al. (2013); Jarvis et al. 2018; Mujahid et al. 2020). Come riferimento, gli standard richiesti per combustibili commerciali come diesel e biodiesel sono: viscosità dinamica nel *range* 3–4 mPa s e valori di TAN <0.5 mg KOH/g combustibile (Haarlemmer et al. 2016).

La Tabella 4 riporta sinotticamente la correlazione causa-effetto in relazione ad alcuni parametri, come derivato da un'originale analisi di letteratura. Bisogna notare che le informazioni estrapolate per la composizione macromolecolare dei fanghi (cellulosa, emicellulosa, proteine, lipidi) sono soltanto a titolo qualitativo, poiché dall'analisi effettuata la letteratura risulta carente di dati sperimentali.

4. I sottoprodotti e gli effluenti

Come illustrato nella Sezione 3, il processo HTL determina, oltre alla formazione del prodotto *target* BC, anche la produzione di fasi acquosa, solida e gassosa, le cui rese sono funzione delle condizioni operative del processo di HTL (cfr. Figure 9 e 11) oltre che della tipologia di carica adottata. Nel seguito vengono illustrate le principali proprietà di tali fasi e le opzioni di valorizzazione delle stesse, finalizzate sia all'aumento di redditività del processo HTL che ad uno sviluppo eco-sostenibile dello stesso.

4.1 Fase acquosa

La corrente acquosa derivante da HTL contiene sia composti organici che inorganici. Alla prima classe appartengono essenzialmente acidi carbossilici, alcoli, chetoni, glicerolo, aldeidi, fenoli, esteri, eteri, ammidi, pirazine, piridine, e composti eterociclici contenenti N e O (Basar et al. 2021).

La presenza di composti organici nell'effluente acquoso in alte concentrazioni si traduce in elevati valori di domanda chimica di ossigeno (*Chemical Oxygen Demand*, COD), tipicamente dell'ordine di 50–400 g/L; anche i livelli di ammoniaca risultano piuttosto elevati e dell'ordine di 1.9–7 g/L (Watson et al. 2017).

Ciò pone l'accento sulla necessità di adeguati processi di trattamento di tale fase prima della sua immissione in corpi idrici recettori. D'altro canto, opzioni di riutilizzo/valorizzazione della fase acquosa sono da preferirsi sia per ridurre gli impatti ambientali del processo HTL oltre che per ovvie ragioni economiche (ad es. per evitare costosi *step* di depurazione). I processi di valorizzazione della fase acquosa ottenuta da HTL sono generalmente raggruppati in due macrocategorie, ovvero conversione biologica e termochimica (Sundarrajan et al. 2021).

Nell'ambito dei processi biologici, la fase acquosa può essere utilizzata come mezzo di crescita per la produzione di biomassa. Ad esempio, l'ampia disponibilità di N (in forma organica o ammoniacale) e P nella fase acquosa consente la coltivazione di microalghe: differenti studi hanno dimostrato efficienze di rimozione di ammoniaca e di fosforo ricadenti nei *range* 35–100% e 45–100%, rispettivamente (Sundarrajan et al. 2021). D'altro canto, composti eterociclici e fenolo, prodotti durante il processo HTL, agiscono da inibitori della crescita di microalghe; tale effetto indesiderato può essere alleviato incorporando uno stadio di pretrattamento a base di materiali adsorbenti. La fase acquosa può anche essere adottata come mezzo ricco di nutrienti per la crescita eterotrofica di differenti microorganismi quali *Escherichia coli*, *Pseudomonas putida* e *Saccharomyces cerevisiae*, in grado di rimuovere in maniera efficace i composti organici. Una promettente alternativa di valorizzazione della fase acquosa da HTL è rappresentata dalla digestione anaerobica per la produzione di metano. Un'analisi tecno-economica ha evidenziato che tale processo richiede un *input* energetico inferiore ed è economicamente più conveniente rispetto alla liquefazione catalitica idrotermale, quando applicato alla fase acquosa ottenuta da processo HTL di microalghe (Zhu et al. 2019). La resa di CH₄ conseguita in letteratura ricade nell'intervallo 22–313 mL/g COD, mentre il recupero energetico varia in un ampio intervallo 6–89% (Sundarrajan et al. 2021). Un altro interessante approccio è la fermentazione a due stadi c.d. *dark* che consente la produzione sia di H₂ che di

CH_4 . In tale processo i monosaccaridi estratti dai carboidrati della fase acquosa sono considerati il principale substrato per la produzione fermentativa di idrogeno; a valle della produzione di H_2 , specie risultanti quali acidi grassi volatili ed alcoli possono essere convertiti in CH_4 (Sundarrajan et al. 2021). Questo processo consente potenzialmente di incrementare del 10–12% il recupero energetico teorico rispetto alla digestione anaerobica a singolo stadio. Ulteriori approcci promettenti per la degradazione biologica della matrice organica presente nella fase acquosa da HTL prevedono l'adozione di sistemi bio-elettrochimici per la produzione di H_2 (celle elettrolitiche microbiche) e per la generazione di corrente elettrica (*fuel cells* microbiche) (Kelly et al. 2014).

La gass. idrotermica (i.e. in acqua supercritica) della fase acquosa derivante da processo HTL rappresenta un trattamento termochimico efficace per la riduzione del carbonio organico totale e per la degradazione di differenti inquinanti organici, consentendo la produzione di un *syngas* ricco in idrogeno (Sundarrajan et al. 2021). H_2 prodotto può essere impiegato per l'idrotrattamento catalitico (*upgrade*) del BC ottenuto nel processo HTL. La gass. idrotermale è generalmente condotta in presenza di catalizzatori (ad es., Ni, Ru e Pt) per incrementare la resa di H_2 e ridurre la formazione di CO_2 . Valori tipici di concentrazione di idrogeno nel gas di sintesi ricadono nell'intervallo 21–71% con efficienze di gasificazione di 35–97%. Una strategia di recente concezione per la conversione termochimica della fase acquosa consiste nel ricircolo della stessa nell'ambiente HTL adottato per la produzione di BC (Sundarrajan et al. 2021). In tale opzione, la fase acquosa può agire da agente diluente per la biomassa consentendo di incrementare la resa di BC. La maggior parte degli studi sul tema riscontrano un effetto benefico del ricircolo di fase acquosa su Y_{bc} , con un aumento che varia da 8% a 283%; incrementi della resa in BC per effetto del ricircolo sono stati ascritti alla migrazione parziale di composti organici polari a basso peso molecolare dalla fase acquosa di ricircolo a quella BC (Ramos-Tercero et al. 2015). Rispetto ad altre strategie di gestione della fase aquosa da HTL, il ricircolo della stessa presenta benefici in termini di semplicità operativa, di installazione e di *scale-up*, e consente una riduzione dei consumi di acqua associati al processo HTL (Sundarrajan et al. 2021).

Attualmente gli sforzi della ricerca sono focalizzati sullo sviluppo di sistemi integrati (ad es., accoppiamento della digestione anaerobica con la coltivazione di microalghe) al fine di sfruttare in maniera sinergica i benefici delle differenti opzioni di valorizzazione della fase acquosa da HTL, con l'obiettivo di incrementare la produzione energetica e ridurre gli oneri economici e gli impatti ambientali del processo di liquefazione idrotermale.

4.2 Fase solida

Il bio-char prodotto da HTL di biomasse si forma attraverso meccanismi che dipendono fortemente dal substrato di partenza. Ad esempio, nel caso di biomasse lignocellulosiche la produzione di bio-char è influenzata significativamente dal contenuto di lignina: attraverso un primo stadio, la lignina si dissolve nel mezzo acquoso via idrolisi ed è successivamente convertita in differenti composti fenolici mediante reazioni di idrolisi e dealchilazioni; gli intermedi fenolici formano il prodotto solido mediante reazioni di polimerizzazione (Ponnusamy et al. 2020). Nel caso di biomasse algali, i polisaccaridi sono prima idrolizzati a monosaccaridi ed oligosaccaridi; il materiale idrolizzato è successivamente convertito (mediante reazioni di ossidazione, decarbonatazione e decarbossilazione) in una frazione gassosa ed una solubile in acqua, ed il residuo in quest'ultima fase è convertito in bio-char mediante reazioni di aromatizzazione e polimerizzazione (Hu et al. 2019).

Le proprietà chimico-fisiche ed energetiche del bio-char indirizzano in maniera cruciale le possibili opzioni di valorizzazione di tale residuo (Ponnusamy et al. 2020). Da un punto di vista microstrutturale, il bio-char da HTL risulta prevalentemente mesoporoso con valori di superficie specifica dell'ordine 2–17 m²/g, diametro medio dei pori generalmente compreso nell'intervallo 18–36 nm e volume specifico dei pori appartenente al *range* 0.06–0.08 cm³/g. Il tenore di ceneri varia in un ampio intervallo 0.02–71% in peso, e risulta generalmente molto elevato nel bio-char derivante da HTL di fanghi civili a causa della presenza nel substrato di partenza di ossidi metallici ed altri composti inorganici (Leng et al. 2015). Il contenuto di metalli pesanti in bio-char da HTL di fanghi risulta generalmente maggiore rispetto a quello desunto nel residuo solido da trattamento idrotermale di altre biomasse. Da un punto di vista chimico, il bio-char da HTL mostra rapporti H/C e O/C generalmente inferiori a 0.2 e 1.2, rispettivamente. Alcuni bio-char da HTL mostrano valori dei rapporti H/C e O/C inferiori rispetto a quelli di lignite e carbone bituminoso. Le frazioni ponderali di N (generalmente maggiore per bio-char da HTL di microalghe) e S risultano generalmente inferiori al 9% e 18%, rispettivamente (Ponnusamy et al. 2020). I gruppi funzionali ossigenati sono prevalentemente di tipo fenolico, lattonico, carbossilico e carbonilico. Da un punto di vista energetico, in letteratura si riportano valori di *HHV* per bio-char da HTL che appartengono all'intervallo 4–32 MJ/kg (Ponnusamy et al. 2020).

Un possibile campo applicativo del bio-char riguarda il suo utilizzo in qualità di combustibile solido, grazie ai valori generalmente soddisfacenti di *HHV* e proprietà simili a quelle del carbone. D'altro canto, l'opzione di valorizzazione

energetica è applicabile solo per residui solidi derivanti da specifiche biomasse. Ad esempio, il bio-char prodotto da HTL di carcasse di suini è caratterizzato da $HHV=21.3$ MJ/kg e presenta bassi tenori di N (1.2%) e S (0.2%), ed è potenzialmente applicabile in tale settore in quanto non determinerebbe rilevanti problematiche di emissioni di ossidi di zolfo e NO_x per combustione del residuo (Zheng et al. 2015). Di contro, il bio-char da HTL di fanghi presenta scarse proprietà energetiche a causa dell'elevato tenore di ceneri, che comporterebbero anche problematiche di corrosione e *fouling* durante la combustione. Il bio-char da HTL di biomasse può essere anche valorizzato in qualità di materiale adsorbente per la rimozione di differenti tipologie di inquinanti da fase acquosa, grazie alla presenza sia di una favorevole struttura porosimetrica che di numerosi gruppi funzionali superficiali. Ad esempio, i gruppi funzionali ossigenati del bio-char consentono buone prestazioni nella rimozione di metalli pesanti quali il piombo (Liu & Zhang 2009). Inoltre, il bio-char può essere applicato, in alternativa ai più costosi carboni attivi commerciali, per l'adsorbimento di coloranti quali il blu di metilene (Leng et al. 2015). Il residuo solido da liquefazione idrotermica può anche essere impiegato in qualità di additivo in processi di digestione anaerobica, in quanto esso rappresenta un *habitat* altamente favorevole per la crescita di microrganismi grazie alla sua struttura porosa, alla presenza di gruppi funzionali ed all'alto contenuto di micro e macronutrienti, comportando generalmente un incremento della produzione di CH_4 (Shanmugam et al. 2018); Ponnusamy et al. 2020). Un ulteriore potenziale campo applicativo di bio-char da HTL riguarda il suo utilizzo in qualità di supplemento alimentare per animali, al fine di migliorarne il metabolismo e l'adsorbimento di tossine (Ponnusamy et al. 2020).

4.3 Fase gassosa

Le specie gassose nel processo HTL sono principalmente prodotte dalle reazioni di decarbossilazione, decarbonilazione e deamminazione. A temperature superiori di 350 e 340°C, rispettivamente, avvengono anche reazioni di *water-gas shift* con generazione di H_2 e di formazione del metano (Basar et al. 2021). La fase gassosa è costituita principalmente da CO_2 (generalmente 80–95%), H_2 , CH_4 , CO ed idrocarburi leggeri quali etano, etilene, iso-butano, *n*-butano, 1-butano, isopentano e 1-pentene. La composizione tipica della fase gassosa derivante da HTL è riportata in Figura 15. Tale fase può essere applicata per la crescita di alghe grazie all'elevato contenuto di anidride carbonica (Basar et al. 2021). In alternativa, il recupero di specie con valore energetico richiede un idoneo trattamento finalizzato principalmente alla rimozione di CO_2 .

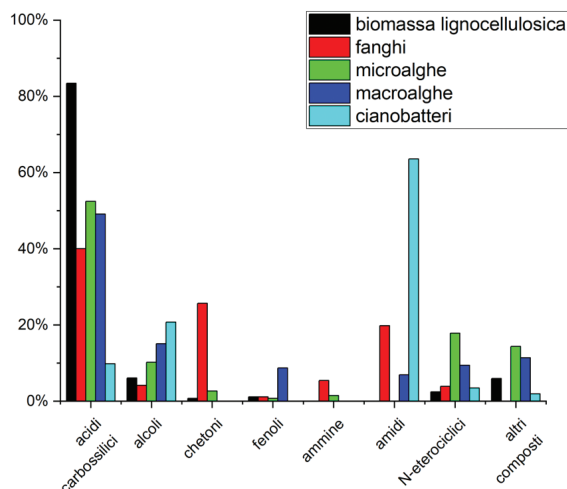


Figura 15. Composizione tipica della fase gassosa da HTL condotto a 350°C, adattato da Basar et al. 2021).

5. Le valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo

Un numero crescente di governi sta annunciando obiettivi di neutralità carbonica entro il 2050 e alcuni di essi, tra cui la UE, hanno già trasposto tale obiettivo in legge. L'UE ha infatti pubblicato a dicembre 2019 l'*European Green Deal*, un insieme di iniziative volte a raggiungere la neutralità carbonica al 2050, obiettivo trasposto in legge con la *Climate Law*. In tale contesto, l'UE ha rivisto al rialzo il proprio obiettivo di riduzione delle emissioni al 2030 fissando il target di riduzione al -55% vs 1990 e sta procedendo all'aggiornamento di gran parte della legislazione connessa; tra i temi regolatori più significativi dell'attuale dibattito europeo vanno annoverati, in particolare, l'allargamento dell'*EU Emissions trading system* ad altri settori, l'introduzione di un dazio carbonico sulle merci importate (c.d. *carbon border adjustment mechanism*) e la *Green Taxonomy*. La Direttiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'11 dicembre 2018 (RED II) sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, fissa al 32% l'obiettivo vincolante dell'Unione per la quota complessiva di energia da fonti rinnovabili sul consumo finale lordo di energia dell'Unione nel 2030. La direttiva RED II -detta anche norme relative all'uso di energia da fonti rinnovabili nel settore del riscaldamento e raffrescamento e nel settore dei trasporti- fissa altresì criteri di sostenibilità e di riduzione delle emissioni di gas a effetto serra per i biocarburanti, i bioliquidi e i combustibili da biomassa.

Le bioraffinerie hanno così un ruolo centrale nella transizione energetica perché contribuiscono a raggiungere la decarbonizzazione di tutti i prodotti e processi (ipotizzata totale entro il 2050). Fra i biocarburanti, quelli denominati avanzati sono fondamentali per ridurre le emissioni di gas serra nel settore dei trasporti e la RED II stabilisce che rappresentino fino al 2.2% del consumo di energia del settore dei trasporti nel 2030. Per biocarburanti avanzati si intendono quelli prodotti a partire da una serie di sostanze elencate nell'allegato IX, Parte A della RED II. Tra queste sostanze sono ricomprese: la frazione organica dei rifiuti solidi urbani da raccolta differenziata urbana (FORSU), sottoprodotti agroalimentari, reflui zootecnici, concime animale e fanghi di depurazione, paglia e altri residui colturali, vinacce, glicerolo, sfalci d'erba, ecc..

I biocarburanti (avanzati e non) nel 2021 hanno rappresentato circa il 10% dei carburanti messi al consumo (fonte Unione Petrolifera). È pertanto di particolare interesse l'analisi e lo sviluppo delle potenzialità dei rifiuti urbani differenziati ovvero della parte organica FORSU che si conferma la frazione più raccolta in Italia. Rappresenta il 39.3% del totale. Il 68.4% della frazione organica è costituito dalla frazione umida da cucine e mense (4.9 milioni di tonnellate), il 27.1% (1.9 milioni di tonnellate) dai rifiuti biodegradabili provenienti dalla manutenzione di giardini e parchi, il 3.8% (275 mila tonnellate) dai rifiuti avviati al compostaggio domestico e lo 0.7% (circa 49 mila tonnellate) dai rifiuti dei mercati (https://www.isprambiente.gov.it/files2021/area-stampa/comunicati-stampa/comunicato_stampa_rapporto_rifiuti_urbani_2021.pdf).

Il mercato dei potenziali biocarburanti derivanti dalla valorizzazione energetica dei rifiuti organici rientra nello stesso settore. In più i carburanti avanzati possono beneficiare del contributo dei Certificati di Immissione al Consumo (CIC) da parte del GSE. I CIC vengono rilasciati dal GSE ai soggetti che immettono i biocarburanti sostenibili nel sistema di distribuzione nazionale. Ogni singolo Certificato attesta l'immissione in consumo di un quantitativo di biocarburanti pari a 10 Gcal. Per particolari tipologie di biocarburanti sono previste maggiorazioni che si concretizzano in un maggior numero di certificati ottenibili a parità di Gigacalorie immesse nel sistema. In caso di immissione in consumo di biocarburanti avanzati, il singolo certificato attesta l'immissione in consumo di un quantitativo di biocarburanti pari a 5 Gcal.

Il bio-olio ottenuto con processi di termoliquefazione a partire da rifiuti urbani è un biocarburante avanzato. Per i biocarburanti avanzati è previsto un *double counting* e l'incentivo risulta pari a 750 € x 10 Gcal (= 41840 MJ). Il bio-olio ha un potere calorifico di 35 MJ/kg, perciò 1 CIC corrisponde a 1195 kg (630 €/t).

Inoltre, utilizzando il bio-olio come prodotto di raffinazione questo può essere usato come tale nel mercato dei *marine bunker fuels* ovvero dei LSFO (*low-sulphur*

fuel oil)/BTZ che hanno avuto nel 2020 un prezzo medio nell'area europea pari a circa 43.9 \$/barile⁸ ovvero circa 285 €/ton. Tale valore, di riferimento medio e senza incentivi, è da considerarsi come valore di partenza per il bio-olio come utilizzo diretto nel campo *marine bunker fuel*. Considerando anche il valore degli incentivi previsti dalle normative di cui sopra il bio-olio potrebbe pertanto arrivare ad avere una quotazione pari a circa 915 €/ton.

Nell'ambito degli studi alla base degli sviluppi della progettazione su scala industriale, Eni Rewind, in collaborazione con consulenti esterni, ha elaborato un'analisi delle tariffe della FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani) su base nazionale, al fine di supportare le proprie valutazioni economiche sull'iniziativa. Le tariffe analizzate sono state riferite a 48 impianti di trattamento dell'organico, pari al 31% degli impianti che nel 2017 in Italia hanno trattato FORSU. In termini di quantitativi trattati, gli impianti del campione analizzato rappresentano il 63% della FORSU trattata a livello nazionale (base dati 2017 rapporto ISPRA). I 48 impianti censiti sono rappresentati da:

- 28 impianti di Compostaggio che hanno trattato nel 2017 in media 29 mila tonnellate di FORSU, per un totale complessivo di 814 mila tonnellate di FORSU;
- 18 impianti di Trattamento Integrato che hanno trattato nel 2017 in media 102 mila tonnellate di FORSU, pari complessivamente a circa 1.8 milioni di tonnellate di FORSU;
- 2 impianti di Digestione Anaerobica che hanno trattato nel 2017 24 mila tonnellate di FORSU, per un totale complessivo di 47 mila tonnellate.

La tariffa di trattamento della FORSU, in riferimento alle diverse macroaree geografiche d'Italia (Nord-Est; Nord-Ovest; Centro; Sud; Isole), è risultata mediamente pari ad 80 €/t, oscillando da un minimo di 65 €/t ad un massimo di 150 €/t.

Tabella 5. Valori di peso secco, contenuto in C e resa in olio ottenuta dal processo di liquefazione di FORSU, Fanghi di depurazione acque urbane e scarti grande distribuzione

Biomassa	Peso secco (%)	Contenuto C (%)	Resa olio su secco (%)
FORSU	25-35	38-44	25-42
Fanghi di depurazione acque urbane	22-30	39	23-38
Scarti grande distribuzione	50-53	62	60-65

⁸ dati Unione petrolifera del 2021-<https://www.unem.it/wp-content/uploads/2021/07/unem-Relazione-annuale-2021-copertina.pdf>

È stata evidenziata una maggiore differenza tra le aree settentrionali e le aree meridionali: gli impianti presenti nei territori del Mezzogiorno hanno praticato tariffe di trattamento più elevate, con tariffa media intorno ai 100 euro a tonnellata per il Sud e 89 €/t per le Isole, rispetto agli 80 €/t rilevati per il Nord Est, 77 €/t del Centro e i 74 €/t del Nord Ovest. I dati economici sono da intendersi al netto dei contributi dovuti al trasporto della FORSU dalla zona di produzione all'impianto di trattamento. L'impatto delle tariffe di trasporto è stato valutato da analisi statistica suddivisa in funzione delle distanze di conferimento. I valori medi ottenuti sono stati 0.110 €/km/t per distanze inferiori ai 100 km, 0.056 €/km/t per distanze comprese tra i 100 e i 300 km, e 0.042 €/km/t per distanze superiori a 300 km.

Le politiche di sostenibilità e circolarità e i parametri economici di cui sopra sono i principali *driver* degli sviluppi progettuali e sperimentali che vedono coinvolta Eni nello sviluppo dei processi di termoliquefazione che permettono di ottenere biocarburanti avanzati. Il bio-olio è ottenibile attraverso il processo di liquefazione da diverse tipologie di rifiuti umidi. La sperimentazione ha evidenziato che la resa è direttamente dipendente dal contenuto in carbonio della materia prima su base secca come da Tabella 5.

Per uno scenario di valutazione elaborato per l'area del Nord-est Italia, dall'esame del Rapporto Ispra 2020 in riferimento ai dati riportati per l'anno 2017, si è desunto che la produzione pro capite di Rifiuti Differenziati nella macroarea del Nord-est si attesta ad un valore di 145.7 kg all'anno per abitante. La medesima fonte consente di ricavare la percentuale di ripartizione della raccolta differenziata nazionale della frazione organica, ovvero circa 67.6% rifiuti da cucine e mense (FORSU); 28.2% rifiuti dalla manutenzione di giardini parchi; 3.3% rifiuti avviati a compostaggio domestico e in 0.9% rifiuti da mercati. Per cui si ricava un valore di produzione media pro capite di sola FORSU pari a circa 100 kg/ab. anno.

Per quanto sopra riportato, stimando il bacino d'utenza dell'area metropolitana che andrebbe servita dall'impianto in 1.500.000 di abitanti, si ottiene un valore di potenzialità di trattamento necessaria di 150.000 ton/anno.

In Figura 16 è riportato uno schema di flusso per un impianto a scala industriale della potenzialità di circa 150.000 ton/anno per la produzione di bio-olio da FORSU.

Lo schema di progetto rappresentato prevede una sezione di selezione, pre-trattamento e omogeneizzazione dei rifiuti organici in ingresso per la rimozione delle componenti non utili alla reazione, che sono naturalmente presenti in varie percentuali nel rifiuto organico da raccolta differenziata (e.g. plastiche rigide, morbide, metalli, legno).

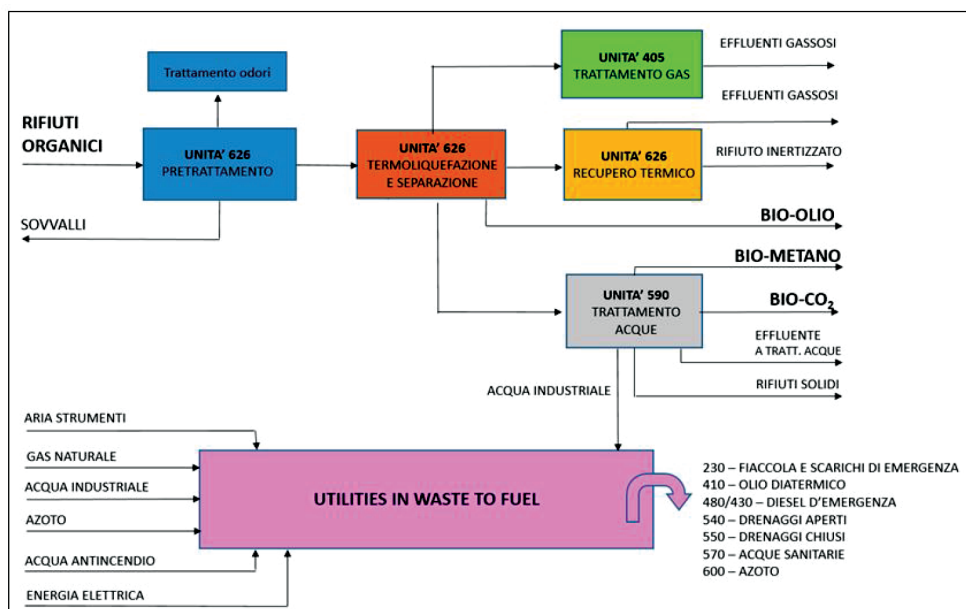


Figura 16. Schema di flusso per un impianto a scala industriale per la produzione di bio-olio da FORSU.

Le sezioni di pretrattamento e le unità di stoccaggio della carica sono previste con idonee coperture e sistemi di aspirazione e convogliamento delle potenziali emissioni odorigene alle sezioni di trattamento per la rimozione odori.

La carica di rifiuto omogeneizzato passa poi al sistema di riscaldamento e reazione, dal quale si ricava una corrente multifasica costituita da:

- una fase organica oleosa (bio-olio);
- una fase gassosa, costituita principalmente da CO₂;
- una fase solida dispersa nelle fasi condensate (oleosa ed acquosa);
- una fase acquosa in cui sono disciolti i sali solubili e larga parte delle proteine e dei carboidrati non convertiti.

La corrente multifase viene, quindi, inviata alla sezione di separazione per ricavare i diversi prodotti di reazione:

- 1) il bio-olio, da inviare allo stoccaggio;
- 2) la fase gassosa, inviata ad un sistema di trattamento prima della sua emissione in atmosfera;
- 3) la fase acquosa, ulteriormente trattata in un impianto di depurazione per la riduzione della carica inquinante residua, un suo parziale recupero e la produzione di bio-metano e CO₂;

- 4) la fase solida residua invece, è inviata a un sistema di recupero termico per ottimizzazione utilities d'impianto.

Un impianto di questo tipo si configura quale impianto di trattamento di rifiuti non pericolosi, ed è quindi assoggettato alle autorizzazioni ambientali di cui al Capo IV della normativa di riferimento (Testo Unico Ambientale, D.Lgs.152/2006 e s.m.i) e a quanto previsto per le varie tipologie d'intervento di cui agli Allegati alla parte seconda dello stesso TUA.

6. Bibliografia

- Akhtar J., Amin N.A.S., 2011. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1615–1624.
- Anastasakis K., Ross A.B., 2015. Hydrothermal liquefaction of four brown macro-algae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods. *Fuel*, 139, 546–553.
- Anastasakis K., Biller P., Madsen R.B., Glasius M., Johannsen I., 2018. Continuous hydrothermal liquefaction of biomass in a novel pilot plant with heat recovery and hydraulic oscillation. *Energies*, 11, 2695.
- Arun J., Gopinath K. P., SundarRajan P., Malolan R., Adithya S., Jayaraman R., 2020. Hydrothermal liquefaction of *Scenedesmus obliquus* using a novel catalyst T derived from clam shells: Solid residue as catalyst for hydrogen production. *Bioresource Technology*, 310, 123443.
- Bai X., Duan P., Xu Y., Zhang A., Savage P.E., 2014. Hydrothermal catalytic processing of pretreated algal oil: A catalyst screening study, *Fuel*, 120, 141–149.
- Basar I.A., Liu H., Carrere H., Trably E., Eskicioglu C., 2021. A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications. *Green Chemistry*. 23, 1404–1446.
- Barreiro D.L., Gómez B.R., Hornung U., Kruse A., 2015. Prins W: Hydro- thermal li- quefaction of microalgae in a continuous stirred- tank reactor. *Energy & Fuels*, 29, 6422–6432.
- Biller P., Ross A.B., 2011. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology*, 102, 215–225.
- Biller P., Riley R., Ross A.B., 2011. Catalytic hydrothermal processing of microalgae: De- composition and upgrading of lipids. *Bioresource Technology*, 102, 4841–4848.
- Biller P., Sharma B.K., Kunwar B., Ross A.B., 2015. Hydroprocessing of bio-crude from continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel*, 159, 197–205.
- Brown T. M., Duan P., Savage P.E., 2010. Hydrothermal Liquefaction and Gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy Fuels*, 24, 3639–3646.

- Chen W.T., Zhang Y., Lee T.H., Wu Z., Si B, Lee C.F.F., 2018. Renewable diesel blendstocks produced by hydrothermal liquefaction of wet biowaste, *Nature Sustainability*, 1, 702–710.
- Chen W.T., Upgrading hydrothermal liquefaction biocrude oil from wet bio-waste into transportation fuel. *PhD Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign*.
- Cheng F., Le Doux T., Treftz B., Woolf S., Yu J., Miller, Jena U., Brewer C.E., 2019. Modification of a pilot-scale continuous flow reactor for hydrothermal liquefaction of wet biomass. *MethodsX*, 6, 2793–2806.
- Conti F., Toor S.S., Pedersen T.H., Seehar T.H., Nielsen A.H., Rosendahl L.A., 2020. Valorization of animal and human wastes through hydrothermal liquefaction for biocrude production and simultaneous recovery of nutrients. *Energy Conversion and Management*, 216, 112925.
- Di Lauro F., Balsamo M., Solimene R., Montagnaro F., Salatino P., 2020. Hydrothermal liquefaction for the production of energetic vectors from residual materials: literature analysis and characterisation of a tannery sludge. *Proceedings of the 8th International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Virtual Conference.
- Di Lauro F., Balsamo M., Solimene R., Migliaccio R., Caracciolo D., Salatino P., Montagnaro F., 2021. Outline of a process for the hydrothermal liquefaction of a tannery sludge for biofuel production. *Proceedings of the 10th European Combustion Meeting*, 274, Naples, Italy.
- Duan P., Savage P.E., 2011. Hydrothermal liquefaction of a microalga with heterogeneous catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 50, 52–61.
- Ellersdorfer M., 2020. Hydrothermal co-liquefaction of *Chlorella vulgaris* with food processing residues, green waste and sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, 142, 105796.
- Elliott D.C., Biller P., Ross A.B., Schmidt A.J., Jones S.B., 2015. Hydrothermal liquefaction of biomass: development from batch to continuous process. *Bioresource Technology*, 178, 147–156.
- Elliott D.C., Hart T.R., Neuenschwander G.G., Rotness L.J., Roesijadi G., Zacher A.H., Magnuson J.K., 2014. Hydrothermal processing of macroalgal feedstocks in continuous-flow reactors. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2207–215.
- Elliott D.C., Hart T.R., Schmidt A.J., Neuenschwander G.G., Rotness L.J., Olarte M.V., Zacher A.H., Albrecht K.O., Hallen R.T., Holladay J.E., 2013. Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor. *Algal Res*, 2, 445–454.
- Elliott D.C., Schmidt A.J., Hart T.R., Billing J.M.J.B.C., 2017. Conversion of a wet waste feedstock to biocrude by hydrothermal processing in a continuous-flow reactor: Grape pomace, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7, 455–465.
- García Alba L., Torri C., Samorì C., Spek J., Fabbri D., Kersten S.R.A., Brilman D.W.F., 2012. Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept. *Energy Fuels*, 26, 642–657.
- Gai C, Li Y, Peng N, Fan A, Liu Z., 2015. Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water. *Bioresour. Technol.*, 185, 240–5.
- Giaconia A., Caputo G., Ienna A., Mazzei D., Schiavo B., Scialdone O., Galia A., 2017. Biorefinery process for hydrothermal liquefaction of microalgae powered by solar plant: a conceptual study. *Applied Energy*, 208, 1139–1149.

- Gollakota A.R.K., Kishore N., Gu S., 2018. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392.
- Guo B., Walter V., Hornung U., Dahmen N., 2019. Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and *Nannochloropsis gaditana* in a continuous stirred tank reactor and hydrotreating of bio-crude by nickel catalysts. *Fuel Process Technol.*, 191, 168 – 180.
- Guo B., Yang B., Silve A., Akaberi S., Scherer D., Papachristou I., Frey W., Hornung U., Dahmen N., 2019. Hydrothermal liquefaction of residual microalgae biomass after pulsed electric field-assisted valuables extraction. *Algal Research*, 43, 101650.
- Jarvis J.M., Albrecht K.O., Billing J.M., Schmidt A.J., Hallen R.T., Schaub T.M., 2018. Assessment of hydrotreatment for hydrothermal liquefaction biocrudes from sewage sludge, microalgae, and pine feedstocks. *Energy & Fuels*, 32, 8483–8493.
- Haarlemmer G., Guizani C., Anouti S., Déniel M., Roubaud A., Valin S., 2016. Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood. *Fuel*, 174, 180–188.
- He Y., Liang X., Jazrawi C., Montoya A., Yuen A., Cole A.J., Neveux N., Paul N.A., Nys R., Mashmeyer T., Haynes B., 2016. Continuous hydrothermal liquefaction of macroalgae in the presence of organic co-solvents. *Algal Research*, 17, 185–195.
- Hu Y., Gong M., Feng S., Xu C.C., Bassi A., 2019. A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for biocrude oil production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 476–492.
- Huang H., Yuan X., Zhu H., Li H., Liu Y., Wang X., Zeng G., 2013. Comparative studies of thermochemical liquefaction characteristics of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. *Energy*, 56, 52–60.
- Jazrawi C., Biller P., Ross A.B., Montoya A., Maschmeyer T., Haynes B. S., 2013. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal Research*, 2, 268–277.
- Kapusta K., 2018. Effect of ultrasound pretreatment of municipal sewage sludge on characteristics of bio-oil from hydrothermal liquefaction process. *Waste Management*, 78, 183–190.
- Kelly P.T., He Z., 2014. Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresource Technology*, 153, 351–360.
- Kohansal K., Toor S., Sharma K., Chand R., Rosendahl L., Helmer Pedersen T., 2021. Hydrothermal liquefaction of pre-treated municipal solid waste (biopulp) with recirculation of concentrated aqueous phase. *Biomass and Bioenergy*, 148, 106032.
- Kristianto I., Limarta S.O., Park Y.K., Ha J.M., Suh D.J., Jeong Y., Jae J., 2019. Hydrothermal liquefaction of concentrated acid hydrolysis lignin in a bench-scale continuous stirred tank reactor. *Energy & Fuels*, 33, 6421–6428.
- Leng L.J., Yuan X.Z., Huang H.J., Wang H., Wu Z.B., Fu L.H., Peng X., Chen X.H., Zeng G.M., 2015. Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, 129, 8–14.
- Leng L., Zhang W., Peng H., Li H., Jiang S., Huang H., 2020. Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review, *Chemical Engineering Journal*, 401, 126030.

- Li R., Ma Z., Yang T., Li B., Wei L., Sun Y., 2018. Sub-supercritical liquefaction of municipal wet sewage sludge to produce bio-oil: Effect of different organic-water mixed solvents. *The Journal of Supercritical Fluids*, 138, 115–123.
- Liu Z., Zhang F.S., 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 933–939.
- Madsen R. B., Anastasakis K., Biller P., Glasius M., 2018. Rapid determination of water, total acid number, and phenolic content in bio-crude from hydrothermal liquefaction of biomass using FT-IR. *Energy & Fuels*, 32, 7660–7669.
- Ross A.B., Biller P., Li K.H., Lea-Langton A., Jones J.M., 2010. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. *Fuel*, 89, 2234–2243.
- Malins K., Kampars V., Brinks J., Neibolte I., Murnieks R., Kampare R., 2015. Bio-oil from thermo-chemical hydro-liquefaction of wet sewage sludge. *Bioresource Technology*, 187, 23–29.
- Marrone P.A., Elliott D.C., Billing J.M., Hallen R.T., Hart T.R., Kadota P., Moeller J.C., Rande, 2018. Bench-scale evaluation of hydrothermal processing technology for conversion of wastewater solids to fuels. *Water Environment Research*, 90 329–342.
- Mishra S., Mohanty K., 2020. Co-HTL of domestic sewage sludge and wastewater treatment derived microalgal biomass - An integrated biorefinery approach for sustainable biocrude production. *Energy Conversion and Management*, 204, 112312.
- Mørup A.J., Becker J., Christensen P.S., Houlberg K., Lappa E., Klemmer M., Madsen R.B., Glasius M., Iversen B.B., 2015. Construction and commissioning of a continuous reactor for hydrothermal liquefaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 5935–5947.
- Mujahid R., Riaz A., Insyani R., Kim J., 2020. A centrifugation-first approach for recovering high-yield bio-oil with high calorific values in biomass liquefaction: A case study of sewage sludge. *Fuel*, 262, 116628.
- <https://www.nextgenroadfuels.eu/>
- Overend R. P., Chornet E., Gascoigne J. A., 1987. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society London A*, 321, 523–536.
- Pedersen T.H., Grigoras I.F., Hoffmann J., Toor S.S., Daraban I.M., Jensen C.U., Iversen S.B., Madsen R.B., Glasius M., Arturi K.R., Nielsen R.P., Søgaaard E.G., Rosendahl L.A., 2016. Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation. *Applied Energy*, 162, 1034–1041.
- Ponnusamy V.K., Nagappan S., Bhosale R.R., Lay C.H., Nguyen D.D., Pugazhendhi A., Chang S.W., Kumar G., 2020. Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications. *Bioresource Technology*, 310, 123414.
- Prestigiaco C., Costa P., Pinto F., Schiavo B., Siragusa A., Scialdone O., Galia A., 2019. Sewage sludge as cheap alternative to microalgae as feedstock of catalytic hydrothermal liquefaction processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 143, 251–258.
- Prestigiaco C., Proietto F., Laudicina V.A., Siragusa A., Scialdone O., Galia A., 2021. Catalytic hydrothermal liquefaction of municipal sludge assisted by formic acid for the production of next-generation fuels. *Energy*, 232, 121086.

- Prestigiacomio C., Galia A., Scialdone O., 2022a. Hydrothermal liquefaction of wet biomass in batch reactors: Critical assessment of the role of operating parameters as a function of the nature of the feedstock. *The Journal of Supercritical Fluids*, 189, 105689.
- Prestigiacomio C., Zimmermann J.; Hornung U., Raffelt K., Dahmen N., Scialdone O., Galia A., 2022b. Effect of transition metals and homogeneous hydrogen producers in the hydrothermal liquefaction of sewage sludge. *Fuel Processing & Technology*, 237, 107452.
- Qian L., Wang S., Savage P.E., 2017. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions. *Bioresource Technology*, 232, 27–34.
- Qian L., Wang S., Savage P.E., 2020. Fast and isothermal hydrothermal liquefaction of sludge at different severities: Reaction products, pathways and kinetics. *Applied Energy*, 260, 114312.
- Ramirez J.A., Brown R.J., Rainey T.J., 2015. A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels. *Energies*, 8, 6765–6794.
- Ramos-Tercero E.A., Bertucco A., Brilman D.W.F., 2015. Process water recycle in hydrothermal liquefaction of microalgae to enhance bio-oil yield. *Energy & Fuels*, 29, 2422–2430.
- Ranganathan P., Savithri S., 2019. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. *Bioresource Technology*, 284, 256–265.
- Sasaki M., Hayakawa T., Arai K., Adschiri T., 2003. Measurement of the rate of retro-aldol condensation of D-xylose in subcritical and supercritical water, in *Hydrothermal Reactions and Techniques: The Proceedings of the Seventh International Symposium on Hydrothermal Reactions*. ed. S. Feng, J. Chen and Z. Shi, *World Scientific Publishing Co.*, Singapore, 169–176.
- Seehar T. H., Toor S.S., Shah A. A., Pedersen T.H., Rosendahl L. A., 2020. Biocrude Production from Wheat Straw at Sub and Supercritical Hydrothermal Liquefaction. *Energies*, 13, 3114.
- Shah A.A., Toor S.S., Conti F, Nielsen A.H., Rosendahl L.A., 2020. Hydrothermal liquefaction of high ash containing sewage sludge at sub and supercritical conditions. *Biomass and Bioenergy*, 135, 105504.
- Shanmugam S.R., Adhikari S., Nam H., Sajib S.K., 2018. Effect of bio-char on methane generation from glucose and aqueous phase of algae liquefaction using mixed anaerobic cultures. *Biomass and Bioenergy*, 108, 479–486.
- Speight J.G., 2014. *The chemistry and technology of petroleum*, CRC Press, New York.
- Su Y., Liu D., Gong M., Zhu W., Yu Y., Gu H., 2019. Investigation on the decomposition of chemical compositions during hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 26933–26942.
- Suesse A.R., Norton G.A., Leeuwen J., 2016. Pilot-scale continuous-flow hydrothermal liquefaction of filamentous fungi. *Energy & Fuels*, 30, 7379–7386.
- Sundarrajan P., Gopinath K.P., Arun J., Gracepavithra K., Joseph A.A., Manasa S., 2021. Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 111019.

- Thomsen L.B.S., Carvalho P.N., Souza dos Passos J., Anastasakis K., Bester K., Biller P., 2020. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge; energy considerations and fate of micropollutants during pilot scale processing. *Water Research*, 183, 116101.
- Tzanetis K.F., Posada J.A., Ramirez A., 2017. Analysis of biomass hydrothermal liquefaction and biocrude-oil upgrading for renewable jet fuel production: The impact of reaction conditions on production costs and GHG emissions performance. *Renewable Energy*, 113, 1388–1398.
- Valdez P.J., Tocco V. J., Savage P.E., 2014. A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. *Bioresource Technology*, 163, 123–127.
- Wagner J.L., Le C.D., Ting V.P., Chuck C.J., 2017. Design and operation of an inexpensive, laboratory-scale, continuous hydrothermal liquefaction reactor for the conversion of microalgae produced during wastewater treatment. *Fuel Processing Technology*, 165, 102–111.
- Wang W., Yu Q., Meng H., Han W., Li J., Zhang J., 2018. Catalytic liquefaction of municipal sewage sludge over transition metal catalysts in ethanol-water co-solvent. *Bioresource Technology*, 249, 361–367.
- Watson J., Si B., Li H., Liu Z., Zhang Y., 2017. Influence of catalysts on hydrogen production from wastewater generated from the HTL of human feces via catalytic hydrothermal gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20503–20511.
- Watson J., Si B., Wang Z., Wang T., Valentine A., Zhang Y., 2021. Towards transportation fuel production from food waste: Potential of biocrude oil distillates for gasoline, diesel, and jet fuel. *Fuel*, 301, 121028.
- Xu D., Lin G., Liu L., Wang Y., Jing Z., Wang S., 2018. Comprehensive evaluation on product characteristics of fast hydrothermal liquefaction of sewage sludge at different temperatures. *Energy*, 159, 686–695.
- Yang C., Wang S., Ren M., Li Y., Song W., 2019. Hydrothermal Liquefaction of an Animal Carcass for Biocrude Oil. *Energy Fuels*, 33, 11302–11309.
- Yang J., He Q., Yang L., 2019. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. *Applied Energy*, 250, 926–945.
- Zheng J.L., Zhu M.Q., Wu H.T., 2015. Alkaline hydrothermal liquefaction of swine carcasses to bio-oil. *Waste Management*, 43, 230–238.
- Zhu Y., Jones S.B., Schmidt A.J., Albrecht K.O., Edmundson S.J., Anderson D.B., 2019. Techno-economic analysis of alternative aqueous phase treatment methods for microalgae hydrothermal liquefaction and biocrude upgrading system. *Algal Research*, 39, 101467.

CAPITOLO TERZO
PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA
DIGESTIONE ANAEROBICA

A cura di: Giovanni Esposito¹

Con contributi di: Alessandra Cesaro¹, Santo Fabio Corsino², Francesco Di Capua³, Daniele Di Trapani², Silvio Matassa¹, Stefano Papirio¹, Francesco Pirozzi¹, Salvatore Polichetti⁴, Luca Pucci⁴, Michele Torregrossa², Gaspare Viviani²

1. La digestione anaerobica delle biomasse: inquadramento della filiera tecnologica

In un contesto nel quale le prospettive future di crescita e prosperità a livello globale sono minacciate da dinamiche complesse e interconnesse quali l'incremento della popolazione, il cambiamento climatico e la crescente richiesta di cibo ed energia, la digestione anaerobica (DA) di rifiuti organici e biomasse residuali offre molteplici spunti e potenziali di sostenibilità. Al giorno d'oggi, infatti, la DA non rappresenta più un mero trattamento biologico volto alla minimizzazione e allo smaltimento finale dei rifiuti e delle biomasse trattate, e pertanto inquadrato principalmente in un'ottica di economia lineare e di riduzione dell'inquinamento da essa inevitabilmente generato. Discostandosi gradualmente, ma inesorabilmente, da un tale approccio, la DA viene infatti concepita sempre più come un passaggio chiave all'interno di una filiera di conversione biochimica, volta a recuperare i principali costituenti delle biomasse trattate sia in termini di energia che di elementi quali carbonio e nutrienti, integrandosi pertanto nel più ampio quadro delle bioraffinerie a supporto della bioeconomia circolare e della transizione ecologica.

La forte espansione e diffusione della DA nell'arco degli scorsi decenni è stata principalmente legata a politiche di incentivazione nei confronti della produzione di bioenergia da biomasse agricole cosiddette di prima generazione, ovvero tutte

¹ Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale, Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, Italia

² Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Palermo, Palermo, Italia

³ Scuola di Ingegneria, Università degli Studi della Basilicata, Potenza, Italia

⁴ GORI SpA, Ercolano (NA), Italia

quelle colture energetiche quali mais, sorgo e triticale, la cui produzione entra in diretto conflitto con la produzione alimentare, sottraendovi risorse quali terreni, fertilizzanti, acqua e carburanti (Scoma et al., 2016). Da alcuni anni, la produzione di bioenergia da biomasse di prima generazione viene sempre più scoraggiata, come provano, ad esempio, gli obiettivi e le priorità imposte a livello Europeo dal Green Deal (Usmani et al., 2021). Allo stesso tempo, viene invece promossa la valorizzazione di tutte quelle biomasse di scarto o di rifiuto generate dalle attività legate alla bioeconomia, e quindi anche alla produzione di alimenti, che non sottraggono risorse limitate o non rinnovabili. Tali biomasse, denominate di seconda generazione, insieme a quelle di terza generazione prodotte al di fuori del contesto agricolo (ad es. le microalghe), rappresentano il futuro della DA, ed è proprio su queste che la ricerca sta concentrando i propri sforzi (Hassan et al., 2019). La gamma di biomasse di scarto o di rifiuto potenzialmente utilizzabili in DA comprende i rifiuti e i residui delle attività agricole e zootecniche, quelli della produzione o del consumo di alimenti, nonché i fanghi da depurazione provenienti dagli impianti di trattamento delle acque reflue di origine sia civile che industriale.

Uno dei maggiori punti di forza della DA sta proprio nella possibilità di trattare e valorizzare tipologie di biomasse caratterizzate da proprietà fisico-chimiche anche molto diverse tra loro, come sono ad esempio le biomasse lignocellulosiche o gli effluenti delle attività casearie (Papirio et al., 2020). La versatilità del processo e le innumerevoli tipologie di biomasse di scarto o di rifiuto trattabili fanno poi sì che il processo di DA possa essere implementato secondo molteplici schemi operativi. Ciò permette, ad esempio, di progettare e gestire la DA in funzione di quelle che sono le biomasse di scarto o di rifiuto disponibili in loco, sia sviluppando un processo che tratti una singola tipologia di biomassa (mono-digestione), che combinando tra di loro le diverse biomasse disponibili (co-digestione) (Mata-Alvarez et al., 2000). Inoltre, il processo biologico di DA si presta ad essere manipolato al fine di produrre intermedi biogenici diversi da quello che è il prodotto principale, ovvero il biogas composto principalmente da metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2). In questo caso, infatti, la fermentazione in assenza di luce (*dark fermentation*, DF) permette di ottenere la produzione non più di biometano ma di bioidrogeno, e allo stesso tempo di recuperare parte della sostanza organica in ingresso sotto forma di acidi grassi volatili (*volatile fatty acids*, VFAs) (Lee et al., 2014). Tali intermedi biogenici possono a loro volta essere ulteriormente valorizzati sotto forma di bioprodotto ad elevato valore aggiunto, espandendo il campo di applicazione della DA oltre quelli convenzionali della bioenergia e dei biocarburanti, andando ad includere i *biochemicals*, i biomateriali e gli additivi proteici da utilizzare in campo alimentare.

Infine, la gestione dei sottoprodotti e degli effluenti generati durante la DA, quali ad esempio il digestato e gli altri composti gassosi diversi dal biometano e dal bioidrogeno, offrono la possibilità di incrementare ulteriormente il potenziale di circolarità del processo, recuperando ed eventualmente valorizzando il carbonio (C) residuo insieme a nutrienti fondamentali quali azoto (N) e fosforo (P).

2. Il processo di trasformazione/tipo e le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica

2.1 Generalità sul processo di digestione anaerobica

La DA è un processo biologico naturale che si realizza in assenza di ossigeno libero, e determina la trasformazione della sostanza organica in una miscela di gas (c.d. biogas), i cui costituenti più abbondanti sono CH_4 e CO_2 . La DA è svolta da diversi gruppi microbici interagenti tra loro: i batteri idrolitici, i batteri acidogeni, i batteri acetogeni e, infine, i batteri metanigeni. Questi ultimi occupano, quindi, solo la posizione finale della catena trofica anaerobica e sono responsabili della produzione di CH_4 e CO_2 . Il componente prevalente della miscela è, solitamente, il metano che può costituire fino al 70% in volume del gas prodotto. Il biogas, stante la prevalente presenza di metano, ha un rilevante valore energetico ed economico, pertanto, esso viene solitamente impiegato come combustibile di motori endotermici o caldaie dalle quali si può ricavare energia elettrica o termica (Metcalf & Eddy, 2014).

2.1.1 Fasi del processo di digestione anaerobica

La conversione di substrati organici complessi in metano avviene attraverso una catena trofica anaerobica. Ad essa partecipano almeno tre gruppi metabolici distinti di microrganismi, che si differenziano sia per i substrati utilizzati, sia per i prodotti del loro metabolismo. Il processo biodegradativo si compone delle seguenti fasi (Gómez et al., 2006):

- o *Idrolisi*: mediante l'idrolisi, si ha la degradazione di substrati organici complessi particolati o solubili, quali proteine, grassi e carboidrati, con formazione di composti semplici, quali aminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi in forma solubile;
- o *Acidogenesi*: a partire dai substrati formati nel corso della fase di idrolisi, avviene l'acidogenesi, con la formazione di acidi volatili, essenzialmente propionato e butirrato, ma anche alcoli;

- o *Acetogenesi*: in questa fase, i batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO_2 ed H_2 a partire dai substrati accumulati durante l'idrolisi e l'acidogenesi;
- o *Metanogenesi*: la produzione del metano può avvenire essenzialmente attraverso due differenti vie di reazioni: una via prevede la metanogenesi ad opera dei batteri idrogenotrofi, che operano l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno, mentre la seconda via, la cosiddetta via acetoclastica, prevede la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di metano e biossido di carbonio. La maggior parte della produzione di metano avviene attraverso questo secondo meccanismo (Vavilin et al., 1996).

2.1.2 Incidenza dei parametri operativi sul processo

Nella DA il mantenimento di condizioni operative ottimali e stabili diviene particolarmente efficace per la conservazione di condizioni di processo ottimali. I fattori di controllo chimico-fisici del processo sono: la temperatura, il pH, l'alcalinità, la concentrazione di acidi grassi volatili e l'eventuale presenza e concentrazione di sostanze inibenti o tossiche (Metcalf & Eddy, 2014).

- *Temperatura*

La temperatura influenza fortemente i processi di digestione in un ampio intervallo entro cui i batteri anaerobici svolgono la propria attività biodegradativa. All'interno di questo campo sono quindi individuabili tre distinti range di temperatura, ognuno caratterizzato da ben distinti gruppi batterici:

- o Campo psicrofilo: 4-15 °C;
- o Campo mesofilo: 20-40 °C (ottimale 35-37 °C);
- o Campo termofilo: 45-70 °C (ottimale 54-55 °C).

La temperatura influenza fortemente i processi di digestione in un ampio intervallo entro cui i batteri anaerobici svolgono la propria attività biodegradativa. Una digestione in campo termofilo determinerebbe una più favorevole cinetica di processo, maggiori rese di biogas ed un miglior abbattimento di eventuali agenti patogeni presenti. Tuttavia, la termofilia comporta degli svantaggi rispetto alla mesofilia per via delle maggiori instabilità del processo, l'accumulo di acido propionico che può inibire le attività dei batteri metanigeni e, infine, l'elevato fabbisogno energetico. Pertanto, la maggior parte degli attuali digestori anaerobici in esercizio operano in campo mesofilo, in cui si ha una maggiore stabilità del processo (Levén et al., 2007).

- *pH*

Il pH è un parametro fondamentale, in quanto i batteri metanigeni sono molto sensibili a esso. In particolare, la loro attività metabolica si riduce per bassi valori di pH, mentre, al contrario, un pH elevato può portare alla formazione di inibenti tossici (ammoniaca libera). La metanogenesi, considerata la fase più sensibile, ha un range ottimale tra 6.5 e 7.8; la fermentazione acida è invece meno sensibile, ed è favorita a pH acidi dell'ordine di 5-5.5. Valori di pH inferiori rispetto all'intervallo ottimale indicano un accumulo di acidi grassi volatili, causato generalmente da sovralimentazione del reattore, che può determinare l'arresto della fase di metanogenesi. Valori più basici sono invece indici di un accumulo di ammoniaca, sostanza che, se presente in concentrazioni superiori ai 3000 mg/L, inibisce sia i batteri acidogeni che i metanigeni (Fang and Liu, 2002).

- *Alcalinità*

L'alcalinità rappresenta notoriamente il potere tampone del mezzo: maggiore è l'alcalinità in digestione e minore è il rischio di inacidimento. Valori tipici di reattori stabili sono dell'ordine di 3.000-5.000 mg CaCO₃/L. I benefici di un'elevata alcalinità del mezzo si manifestano soprattutto in occasione di significativi incrementi del carico organico in ingresso al digestore, che determinano un forte aumento delle attività idrolitiche e acidificanti, con alta produzione di acidi grassi volatili e rallentamento delle attività metanogene (Rincón-Pérez et al., 2021).

- *Acidi grassi volatili*

Gli acidi grassi volatili sono prodotti dalle fasi idrolitiche e di fermentazione acida. Come parametro di stabilità e di controllo gestionale è utile fare riferimento non tanto alla loro concentrazione assoluta, ma alle variazioni di questa: incrementi repentini di concentrazione indicano che il processo sta sbilanciandosi verso la fase acida piuttosto che alcalina. Poiché in caso di problemi la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare mentre l'alcalinità diminuisce in maniera molto più rapida rispetto ad altri parametri, un utile indice da prendere in considerazione è il rapporto tra queste due grandezze. Valori del rapporto intorno a 0.3 indicano un'operatività stabile del digestore, mentre valori superiori possono indicare l'insorgenza di problemi di stabilità.

- *Rapporto carbonio/azoto (C/N)*

Il carbonio e l'azoto sono fonti essenziali di energia e di sviluppo di una nuova struttura cellulare. Per un efficace processo di DA è richiesto un rapporto ottimale tra le quantità di carbonio e azoto presenti nel substrato. Un appropriato rapporto carbonio/azoto (C/N) è necessario per mantenere un buon equilibrio nutritivo per la crescita batterica, la stabilità del processo e quindi per ottenere una maggiore produzione di metano. Valori ottimali del rapporto C/N sono compresi tra 20 e

35. Rapporti C/N superiori a 30 determinano l'instabilità del processo a causa dalla carenza di nutrienti e con conseguente scarsa rimozione del substrato e generazione di metano. Tuttavia, anche rapporti C/N inferiori a 6 possono influire negativamente sul processo di digestione, a causa dell'elevata presenza dell'ammoniaca, che ha un effetto inibitorio per la fase metanigena. Il rapporto C/N dipende dalle frazioni contenute all'interno dei substrati, per cui un rapporto C/N ottimale può necessitare di un'opportuna miscelazione, ad esempio mediante co-digestione (vedi sezione 2.2) (Bose et al., 2020).

- *Carico organico volumetrico (OLR)*

Il carico organico volumetrico (*Organic Loading Rate*, OLR) è un indicatore della quantità di materiale biodegradabile alimentata a un digestore anaerobico nell'unità di tempo. Il processo di co-digestione può operare in un ampio intervallo di OLR, da 0.78 a 8 kg SV/(m³·d). Un carico organico volumetrico troppo basso può provocare una carenza di substrato per i microrganismi e influisce negativamente sulla DA; al contrario, all'aumentare dell'OLR aumenta la concentrazione degli acidi grassi volatili, provocando un potenziale accumulo di acidi grassi volatili durante il processo di fermentazione che può inibire l'attività batterica, causando il conseguente collasso del processo e la diminuzione della resa di biogas (Zhang et al., 2019).

- *Pezzatura del rifiuto*

La pezzatura del rifiuto comporta importanti effetti sulle rese del processo. Infatti, in generale, maggiore è la superficie esposta all'azione microbica, più rapida risulta la cinetica di biodegradazione. Una granulometria più fine delle particelle può portare a formazione di schiume nella digestione ad umido, mentre in quella a secco aumenta il rischio di acidificazione a causa della produzione e accumulo di acidi durante la fermentazione del substrato solubile. Al contrario, una dimensione maggiore riduce le rese della fase idrolitica, il che implica una trasformazione limitata della matrice organica particellare in carboidrati, proteine e lipidi; la riduzione della disponibilità di substrati per le successive fasi del processo comporta di conseguenza una minore produzione di metano. Un aumento della produzione di metano del 20% è stato ottenuto riducendo la dimensione delle particelle da 50 mm a 0.35 mm. La dimensione ottimale delle particelle per la DA è all'incirca pari a 0.6 mm per i rifiuti alimentari e 0.35 mm per la FORSU (Esposito et al., 2012).

- *Rapporto inoculo/substrato*

Il rapporto inoculo/substrato (*Inoculum to Substrate Ratio*, ISR) è un parametro essenziale nel processo di DA. L'ISR indica la quantità di biomassa batterica disponibile per la digestione di una certa quantità di substrato. Un

corretto valore dell'ISR è cruciale per il bilanciamento tra le popolazioni acidogene (a rapida crescita) e quelle metanigene (più lente), allo scopo di evitare l'accumulo di acidi grassi volatili che potrebbero portare all'arresto dell'intero processo. Il parametro ISR può influenzare sia l'entità, sia la velocità del processo di biodegradazione; esso, in particolare, regola l'attività enzimatica e gli equilibri microbici della fermentazione acida e metanigena. Generalmente, ISR maggiori di 4-5 in termini di SV garantiscono un'alta attività microbica, un basso rischio di sovraccarico e un basso rischio di inibizione, mentre valori minori di 3 comportano un rallentamento delle cinetiche degradative (Raposo et al., 2011).

- *Composti inibenti o tossici*

I parametri che possono influenzare negativamente l'intero processo di DA sono rappresentati dal substrato stesso e da eventuali elementi che, in concentrazioni eccessive, possono dar luogo a problemi d'inibizione dell'attività batterica (APAT, 2005). Tra i composti che possono quindi inibire il normale decorso del processo di biometanazione, si evidenziano:

- o zolfo: la formazione di acido solfidrico nei reattori anaerobici è il risultato della riduzione di composti dello zolfo ossidati e della dissimilazione degli aminoacidi a base di zolfo. I batteri metanigeni possono tollerare concentrazioni di acido solfidrico fino a 1000 mg/kg ST (ST: Solidi Totali), anche se l'effettiva capacità di produrre metano è seriamente compromessa anche a 200 mg/kg ST;
- o ammoniacale: essa è derivata dalla degradazione anaerobica dei substrati organici e può essere presente come ammoniacale libera sotto forma di gas disciolto (NH_3) o come ione ammonio (NH_4^+) in soluzione. Si evidenzia che concentrazioni di azoto ammoniacale tra 1.500 e 3.000 mg/L sono inibenti per pH inferiori a 7.4, mentre valori oltre 3.000 mg/l comportano una inibizione completa del processo;
- o salinità: l'instaurarsi di un ambiente di reazione ad elevata salinità può influenzare negativamente il processo di DA. In particolare, per valori di conducibilità elettrica superiori a 60.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la concentrazione di sali disciolti raggiunge un livello di tossicità per i batteri tale da bloccare la produzione di biogas;
- o metalli pesanti: essi sono necessari, a basse concentrazioni, come micronutrienti per la flora batterica presente, mentre a valori elevati diventano inibenti. La tossicità degli ioni metallici è dovuta alla loro interazione con il gruppo solfidrilico, in modo da determinare la disattivazione di un grande numero di enzimi.

2.1.3 Pretrattamenti

I pretrattamenti dei substrati organici sono finalizzati al raggiungimento di diversi obiettivi, tra i quali preservare i materiali organici nelle biomasse, accelerare la fase di idrolisi, evitare la formazione di sostanze tossiche e/o composti inibitori. I pretrattamenti possono essere di tipo fisico, termico, chimico, biologico e combinato (Derman et al., 2018; Zanetti e Campo, 2018).

- *Pretrattamenti fisici*

I pretrattamenti fisici comprendono:

- o pretrattamento meccanico: esso è solitamente finalizzato a separare le eventuali frazioni estranee (plastica, metalli, etc.) e a sminuzzare ed omogeneizzare la rimanente frazione organica. Il pretrattamento meccanico è tecnicamente semplice e non produce sottoprodotti nocivi. Tale pretrattamento aumenta la cinetica dei processi biologici attraverso la diminuzione della granulometria delle particelle, l'aumento della superficie specifica e il conseguente aumento del rilascio di materia organica disciolta;
- o omogeneizzazione ad alta pressione: prevede la miscelazione, il riscaldamento, e la depolimerizzazione della sostanza organica con conseguente effetto sull'aumento della produzione di biogas;
- o pretrattamento con elettroidrolisi: l'elettroidrolisi è un processo di solubilizzazione della materia organica mediante rottura dei legami tra i polimeri, ottenuta facendo passare corrente diretta nel liquido.

- *Pretrattamenti termici*

Il pretrattamento termico migliora il processo di DA mediante la solubilizzazione delle sostanze più refrattarie. Il trattamento termico può essere di due tipi:

- o pretrattamento termico, in cui viene controllata solo la temperatura, facendo uso di forno ad aria calda, microonde, bagno di acqua calda;
- o pretrattamento idrotermale, in cui vengono controllate sia la temperatura sia la pressione, mediante l'uso di autoclave.

- *Pretrattamenti chimici*

Tra i pretrattamenti chimici si possono distinguere:

- o pretrattamento acido, adatto per i substrati ricchi di componenti lignocellulosiche. L'obiettivo principale del pretrattamento acido è la solubilizzazione dell'emicellulosa, la riduzione della cellulosa e l'idrolisi dell'emicellulosa nei rispettivi monosaccaridi;
- o pretrattamento alcalino, il quale rompe il legame tra lignina e carboidrati (cellulosa e emicellulosa);

- o pretrattamento ossidativo, che accelera le velocità di reazione applicando ossigeno o aria ad alta temperatura (superiore a 260 °C) e pressione (10 MPa) alla materia prima. I metodi ossidativi più frequentemente utilizzati sono il trattamento con ozono e perossido di idrogeno.
- *Pretrattamenti biologici*

L'obiettivo principale del pretrattamento biologico è quello di migliorare la digeribilità dei rifiuti complessi rompendo il legame tra emicellulosa e lignina. Inoltre, il pretrattamento biologico è adatto per un'ampia varietà di materie prime, tra cui legno ed erba, carta, residui agricoli e residui alimentari.

2.1.4 Scelta delle condizioni ottimali di processo: i test di biometanazione

Affinché gli impianti di DA possano funzionare con buona efficienza e redditività è però cruciale che, sia in fase di progettazione sia in fase di gestione, siano analizzate le biomasse che si intendono utilizzare. L'elemento di base che maggiormente influenza qualunque tipo di analisi, e dal quale gli studi di fattibilità per la realizzazione di un impianto di DA devono partire, è rappresentato dalla conoscenza del "Potenziale Metanigeno Massimo" o BMP (*Biochemical Methane Potential*). Le prove BMP sono finalizzate a valutare la massima quantità di metano producibile a partire da un substrato, tramite un processo di DA convenzionale a singolo stadio. Questo parametro esprime la quantità massima di biogas/metano potenzialmente ottenibile dalla degradazione di una biomassa, ed è espresso in Nm³/kg SV (Holliger et al., 2016).

- *Potenziale metanigeno con analisi chimiche*

Questa metodologia tiene conto della composizione elementare del substrato, ovvero delle moli di carbonio, ossigeno, idrogeno, azoto e zolfo in esso presenti. Da questa, attraverso l'applicazione di relazioni stechiometriche è possibile stimare la quantità di metano che si può produrre dal processo di DA. Tuttavia, tale metodo non tiene conto di altri fattori che possono incidere sull'effettiva capacità della flora microbica presente nel digestore di degradare la matrice organica nel suo complesso, che potrebbero ridurre ulteriormente l'efficienza calcolata (APAT, 2005).

- *Potenziale metanigeno con metodo statico*

L'analisi del BMP statico (analisi in batch o in discontinuo) viene condotta in laboratorio cercando di simulare in un ambiente controllato quanto avviene in un digestore anaerobico. La biomassa da valutare viene dapprima analizzata e poi miscelata ad un inoculo e ad una soluzione di sali per tamponare la produzione di acidi e fornire i micronutrienti essenziali al corretto sviluppo del consorzio batte-

rico. La predisposizione dell'inoculo avviene senza aggiungere nessun nutriente, a 35 °C per una durata di circa 7 giorni. Per evitare un'inibizione dell'inoculo nella fase di avviamento, la quantità di solidi volatili del substrato non deve essere eccessiva rispetto alla quantità di solidi volatili dell'inoculo.

La miscela viene posta in un piccolo digestore, tipicamente una bottiglia da 1.000-1.500 mL la cui forma dipende dalla tipologia di prodotto da analizzare, e posizionata in un ambiente termostato in cui viene mantenuta costante la temperatura di processo. La curva di produzione cumulativa di biogas presenta, normalmente, una prima parte di crescita intensa per poi ridurre la velocità di produzione, in una seconda fase, sino a tendere nell'ultima parte ad un asintoto orizzontale, che rappresenta il valore massimo di produzione. Le metodologie per misurare la quantità di biogas prodotto sono principalmente volumetriche e manometriche e hanno diversi livelli di approssimazione (APAT, 2005).

- *Potenziale metanigeno con metodo dinamico*

Il test dinamico consente di ottenere risultati diversi rispetto al test statico. La metodologia, che utilizza mini-digestori da laboratorio alimentati in continuo, è quella che maggiormente permette di valutare le rese effettivamente ottenibili in impianti in scala reale. Questa metodologia prevede l'uso di piccoli digestori di volume pari a 10-50 L, miscelati e riscaldati, che possono essere caricati e scaricati con elevata frequenza (giornaliera o anche maggiore). Ovviamente la possibilità di scaricare ogni giorno parte del digestato permette di controllare numerose condizioni di processo, come l'equilibrio fra acidità e alcalinità, la composizione acida e i relativi rapporti tra i diversi acidi volatili, la composizione chimica e la presenza di eventuali fattori inibenti (ammoniacale, idrogeno solforato, micronutrienti, metalli pesanti, etc.) (APAT, 2005).

2.2 La co-digestione anaerobica

Per co-digestione si è soliti considerare qualunque metodologia di DA che preveda l'utilizzo simultaneo di differenti substrati, o co-substrati simultaneamente utilizzati, indipendentemente dalla loro percentuale. Il successo della co-digestione è determinato dall'aumento del tasso di produzione di biogas, dalla resa di metano e dalla riduzione dei solidi volatili (Bolzonella et al., 2006). La pratica della co-digestione anaerobica (Co-DA) consente di ottenere diversi vantaggi, in quanto fornisce una migliore disponibilità ed equilibrio di macro e micronutrienti (per una buona crescita microbica), una diluizione di composti tossici o inibitori ed un migliore equilibrio di umidità e permette di compensare eventuali fluttuazioni stagionali della singola matrice organica. Inoltre, è possibile conseguire effetti sinergici positivi sull'efficienza del processo, un aumento della componente biode-

gradabile, un aumento della comunità microbica coinvolta nel processo e maggiori concentrazioni di biomassa attiva. Ciò determina una migliore stabilità del processo e una conseguente maggiore produzione di biogas. Il co-substrato selezionato deve quindi favorire il sinergismo positivo bilanciando i componenti carenti, superando l'inibizione e aumentando la resa di metano (Mata-Alvarez et al., 2011).

L'industrializzazione biotecnologica di questo processo ha consentito lo sviluppo di veri e propri processi industriali per la produzione di biogas. I substrati organici utilizzabili per la DA sono differenti. Tra questi, si citano le acque derivanti dall'industria agro-alimentare, i fanghi di supero degli impianti di trattamento delle acque reflue, le deiezioni animali, le biomasse di natura agricola, i residui organici industriali e la frazione organica dei solidi rifiuti urbani (FORSU). Tra i substrati studiati per la Co-DA, i fanghi di depurazione sono i più utilizzati (62%), seguiti da letami (16%), rifiuti alimentari e agro-industriali (15%) e altri substrati come alghe, residui agricoli e acque reflue (7%) (APAT, 2005).

2.2.1 Matrici organiche da attività agroalimentari

I sottoprodotti di origine agricola e agroindustriale sono materie prime residuali diffuse e abbondanti. Esistono destinazioni multiple dei prodotti residuali (impiego diretto in agricoltura o zootecnica, altri usi bioenergetici). Le materie prime di scarto si prestano ad essere impiegate in co-digestione con biomasse provenienti da colture dedicate. Possono convenientemente essere utilizzate per la produzione di biogas le deiezioni animali quali, in particolare, il liquame suino e quello bovino, mentre la pollina è meno adatta per il suo alto contenuto di ammoniaca, che può inibire il processo di digestione. Altri substrati validi sono le colture non alimentari ad uso energetico (in particolare, insilati di mais e sorgo zuccherino), i residui colturali (foraggi, frutta e vegetali di scarsa qualità, percolati da silos e paglia), gli scarti organici e le acque reflue dell'agroindustria, ad esempio siero di latte e reflui liquidi dall'industria che processa succhi di frutta o che distilla alcool, scarti organici liquidi e/o semisolidi dell'industria della carne, quali grassi, sangue, contenuto stomacale, budella, i fanghi di depurazione delle acque reflue urbane e industriali e le frazioni organiche di rifiuti urbani (Paina et al., 2010).

2.2.2 Frazione organica dei rifiuti solidi urbani

La FORSU ha tipicamente un alto contenuto di umidità ed è altamente biodegradabile a causa della grande frazione di rifiuti alimentari in essa contenuta, composta da rifiuti di cucina e di lavorazione degli alimenti. Pertanto, la FORSU

è altamente biodegradabile con una concentrazione di inerti relativamente bassa e in genere ha una resa energetica elevata fino a 200 m³ di biogas per tonnellata di FORSU trattata o una resa in metano fino a 330 L/kg SV (APAT, 2005). Tuttavia, l'applicazione della DA della sola FORSU è ancora relativamente limitata, probabilmente a causa delle caratteristiche della FORSU che potrebbero limitare l'efficacia del processo, come l'elevata concentrazione di solidi totali, le grandi dimensioni delle particelle, la presenza di componenti lentamente biodegradabili (lignina), e la natura eterogenea dei rifiuti, che rende il controllo del processo difficoltoso. A ciò contribuisce anche l'usuale avvio di tale frazione a impianti aerobici finalizzati alla produzione di compost, necessari per garantire la qualità del prodotto per l'uso agronomico, anche se ormai sempre più numerosi sono gli esempi di integrazioni di tali impianti con una preventiva fase di DA, anche per ridurre il consumo energetico tipico dei soli impianti di compostaggio (vedi sezione 2.4.3).

2.2.3 I fanghi di depurazione di origine urbana e industriale

I fanghi prodotti negli impianti di depurazione sono generati a seguito dei processi fisici, chimici e biologici a cui sono sottoposte le acque e sono ricchi di sostanza organica e agenti patogeni nocivi per la salute umana. Con il fine di ridurre i volumi e abbatterne il carico patogeno, i fanghi sono sottoposti a stabilizzazione attraverso un processo di digestione. Il processo di digestione anaerobico si attua negli impianti di potenzialità media/grande (in generale oltre 100.000 abitanti serviti), al di sotto della quale può venir meno la convenienza dell'utilizzazione del biogas prodotto a fronte di un maggior costo di costruzione degli impianti.

I fanghi di depurazione sono il substrato più studiato per la Co-DA; il loro uso in modo combinato presenta numerosi vantaggi, quali l'elevato contenuto di umidità e la presenza di micro e macronutrienti utili ai microrganismi coinvolti nel processo; inoltre, il fango è un substrato ricco di proteine, con elevato contenuto di sostanza organica biodegradabile (Krupp et al., 2005). Infine, non va trascurato il fatto che spesso i digestori anaerobici previsti negli impianti di trattamento delle acque reflue sono sovradimensionati o sottoalimentati, circostanza questa che offre buone opportunità per la co-digestione dei fanghi di depurazione con altre matrici organiche.

2.2.4 La co-digestione tra FORSU e fanghi di depurazione

La Co-DA di FORSU con fanghi di depurazione è stata ampiamente studiata e applicata con successo su vasta scala, e ha mostrato il potenziale per un aumen-

to della produzione di biogas. Essa fornisce, infatti, una migliore disponibilità ed equilibrio di macro e micronutrienti (per una buona crescita microbica), una diluizione di composti tossici o inibitori ed un migliore equilibrio di umidità; si ottengono inoltre effetti sinergici positivi sull'efficienza del processo, per l'aumento della componente biodegradabile e della comunità microbica coinvolta nel processo per via delle maggiori concentrazioni di biomassa attiva (Mattioli et al., 2017).

Ciò determina una migliore stabilità del processo e una maggiore produzione di biogas, anche se è necessaria un'ottimizzazione del rapporto di miscelazione del substrato per una migliore efficienza del processo in termini di stabilità nel funzionamento e una maggiore resa di biogas (Aichinger et al., 2015).

2.2.5 Determinazione dell'effetto sinergico

La co-digestione di diverse matrici può determinare un aumento o una riduzione della produzione di metano ottenibile dal processo di DA della singola matrice, a causa dell'instaurarsi di reazioni biochimiche che coinvolgono le diverse componenti delle specifiche matrici stesse. Queste reazioni possono determinare degli effetti sinergici o competitivi, che potrebbero risultare, rispettivamente, favorevoli o sfavorevoli in termini di rese di processo.

Gli effetti sinergici possono scaturire dal contributo di alcalinità aggiuntiva, oligoelementi, nutrienti, enzimi o qualsiasi altro miglioramento del substrato che comporta un aumento della sua biodegradabilità e quindi della produzione potenziale di metano. Gli effetti competitivi invece possono derivare da diversi fattori, come l'inibizione del pH, la tossicità dell'ammoniaca o un'alta concentrazione degli acidi grassi volatili (Nielfa et al., 2015).

Per valutare l'influenza di ciascun substrato nelle diverse miscele e calcolare i possibili effetti sinergici che potrebbero scaturire durante il processo di biodegradazione, si utilizza il seguente rapporto:

$$\alpha = \frac{\textit{Produzione sperimentale}}{\textit{Produzione teorica}}$$

La "produzione sperimentale" è il risultato del test di BMP ottenuto per una specifica miscela di co-digestione, mentre la "produzione teorica" è il valore teorico che si ottiene considerando i risultati dei BMP relativi ai singoli substrati ponderato sulla massa di solidi volatili di ciascun substrato contenuto nella miscela di co-digestione corrispondente.

A seconda del valore ottenuto di α si identificano le seguenti situazioni:

- $\alpha > 1$: la miscela ha un effetto sinergico nella produzione finale;
- $\alpha = 1$: i substrati lavorano indipendentemente dalla miscela;
- $\alpha < 1$: la miscela ha un effetto competitivo nella produzione finale.

La determinazione dell'effetto sinergico risultante dal processo di Co-AD della FORSU e dei fanghi è stato, anche, oggetto delle attività sperimentali svolte nell'ambito del progetto Biofeedstock. Tale effetto è stato studiato mediante l'esecuzione di test di biometanazione effettuati in differenti condizioni, riguardanti il rapporto di miscelazione tra le due matrici organiche e il rapporto inoculo/substrato. Tale attività è stata finalizzata all'individuazione delle migliori condizioni da attuare per il processo di DA. In particolare, sono stati condotti 4 test, ciascuno caratterizzato da un differente ISR, rispettivamente pari a 0.05, 0.5, 1 e 2, e nell'ambito di ciascuno di essi sono state riprodotte diverse miscele in peso dei due substrati (FORSU-fanghi) con rapporti variabili e pari a 0-100, 20-80, 40-60, 60-80, 80-20, e 100-0. La produzione specifica di biometano più elevata (655 mL CH₄/g SV) è stata ottenuta per un rapporto di miscelazione pari al 60% di FORSU e il 40% di fanghi di depurazione, con un rapporto inoculo/substrato pari a 1. I valori più elevati di sinergia sono stati osservati per valori di ISR pari a 1 e per valori della percentuale di FORSU pari al 60% (Corsino et al., 2021). In generale si è osservato che l'effetto sinergico aumentava al crescere della percentuale di FORSU e dell'ISR sebbene l'incremento non risulti lineare quanto asintotico. I risultati ottenuti indicano che la miscelazione dei due substrati determina un buon equilibrio dei nutrienti, sicuramente più congeniale al processo di DA attuato sulle singole frazioni. Inoltre, la scelta dei parametri di processo indagati è di cruciale importanza ai fini dell'ottimizzazione del processo di DA.

2.3 Tecnologie per la digestione anaerobica

2.3.1 Criteri di classificazione dei processi di digestione anaerobica

Gli impianti di DA possono essere distinti in funzione del contenuto dei solidi, della temperatura di processo, del regime idraulico e della modalità di caricamento (Zanetti e Campo, 2018).

Sulla base del regime termico in cui avviene il processo biologico, si distinguono processi di digestione:

- o psicrofili (per temperature inferiori a 20 °C);
- o mesofili (per temperature comprese tra 20 °C e 40 °C);
- o termofili (per temperature superiori a 45 °C).

Sulla base del tenore di solidi che caratterizza il rifiuto trattato, i processi di DA possono essere classificate in tre gruppi principali:

- *Digestione anaerobica a umido (wet)*

Il rifiuto di partenza viene opportunamente trattato e diluito al fine di raggiungere un tenore in solidi totali inferiore al 10%, ideale nell' utilizzo di reattori completamente miscelati (*Completely Stirred Tank Reactor*, CSTR). I pretrattamenti, tuttavia, comportano la perdita di una parte di sostanza volatile biodegradabile utile al processo; inoltre, l'elevata diluizione richiede maggiori volumetrie e costi superiori per quanto riguarda il regime termico applicato e il trattamento dell'acqua in post-processo. I sistemi *wet* operano generalmente con carichi organici piuttosto bassi, inferiori a 6 kg SV/(m³·d), tipicamente nell'intervallo compreso tra 2 e 5 kg SV/(m³·d).

- *Digestione anaerobica a secco (dry)*

Il tenore in solidi è generalmente compreso nell'intervallo 25 – 40% e, pertanto, solamente particolari matrici con elevato tenore di solidi (>50%) necessitano di essere diluite per poter essere convenientemente trattate. L'unico pretrattamento richiesto è una preliminare vagliatura al fine di rimuovere il materiale con dimensioni superiori ai 40 mm; ciò permette la minima perdita di materiale organico biodegradabile utile al processo rispetto ad altri sistemi. A causa della elevata densità e viscosità dei flussi trattati, i reattori utilizzati sono del tipo a flusso a pistone (*Plug Flow Reactor*, PFR). I sistemi *dry* operano generalmente con carichi organici dell'ordine di 12-15 kg SV/(m³·d), definendo così volumetrie molto più ridotte rispetto ai sistemi *wet*. Tali sistemi sono in grado di tollerare fenomeni di instabilità del processo di digestione quali, ad esempio, shock derivanti da carichi eccessivi di ammoniacale. Di contro, però, richiedono particolari metodi di pompaggio e miscelazione che fanno salire i costi di investimento. Inoltre, potrebbero instaurarsi eccessivi gradienti di concentrazione, con problemi di distribuzione omogenea dei substrati e degli inibenti, inficiando le rese del processo.

- *Digestione anaerobica a semi-secco (semi-dry)*

In questo caso il contenuto di sostanza solida che caratterizza il rifiuto trattato si pone in un intervallo intermedio rispetto ai processi *wet* e *dry*. Dal punto di vista impiantistico i reattori hanno volumetrie minori rispetto ai sistemi *wet*, ma comunque superiori rispetto ai sistemi *dry*. Complessivamente, i costi d'investimento per i sistemi *semi-dry* e *dry* risultano confrontabili. I sistemi *semi-dry* operano generalmente con carichi organici fino a 18 kg SV/(m³·d) in regime termofilo.

- *Tipologia di reattori*

Sulla base del regime idraulico si distinguono due categorie:

- o Reattori completamente miscelati (CSTR);
- o Reattori a flusso a pistone (PFR).

A seconda della modalità di caricamento si distinguono:

- o Reattori con caricamento in continuo (24h/24 o per alcune ore al giorno), che prevede l'alimentazione giornaliera di una certa portata cui corrisponde un'analoga quantità di digestato scaricato.
- o Reattori con caricamento in discontinuo, detti anche reattori batch, nei quali il substrato da sottoporre a digestione è introdotto una sola volta all'interno del digestore previa sua miscelazione con un digestato (inoculo), ricco di microorganismi necessari ad avviare il processo.

Nel caso del processo continuo il sistema viene alimentato in modo continuo o semicontinuo con un tempo di permanenza medio del substrato nel reattore espresso dal tempo di residenza idraulico (*hydraulic retention time*, HRT) e quello dei microrganismi dal tempo di residenza dei solidi (*solid retention time*, SRT). I processi in reattore continuo completamente miscelato possono avvenire con o senza ricircolo.

Il ricircolo viene generalmente inserito per intensificare l'efficienza dei processi di stabilizzazione. Il ricircolo di parte dell'effluente, dopo una operazione di separazione della frazione liquida da quella solida, consente di reintrodurre nel reattore parte della biomassa attiva estratta con l'effluente, garantendo quindi maggiori concentrazioni della stessa all'interno del reattore ed un tempo di residenza dei solidi (microrganismi) superiore a quello idraulico. La separazione solido/liquido può essere ottenuta con sistemi più o meno sofisticati a partire dalla semplice sedimentazione.

2.3.2 Schemi di processo per la digestione anaerobica

Le due configurazioni impiantistiche più diffuse e utilizzate prevedono:

- o DA in reattori monostadio;
- o DA in reattori a doppio stadio (bi-stadio).

Nel primo caso le diverse reazioni metaboliche avvengono nello stesso ambiente di reazione, in cui è possibile creare un delicato equilibrio che, a fronte di una maggiore semplicità gestionale, consente rese produttive inferiori. Negli ultimi anni, invece, sono state sviluppate soluzioni tecnologiche alternative con finalità di incrementare il carico e ottimizzare il processo in termini di resa di biogas prodotto. Particolare interesse è stato rivolto, quindi, ai processi "a doppio-stadio", che sfruttano la possibilità di realizzare due ambienti distinti di reazione, il primo in cui avviene l'acidificazione ed il secondo in cui avviene la metanizzazione.

Una soluzione che accoppia i sistemi di DA monostadio e quelli funzionanti a flusso a pistone è quella "multistadio" con o senza ricircolo. Il più comune

dei sistemi multistadio è il bistadio, in cui ciascuno stadio è costituito da reattori CSTR; meno di frequente un sistema bistadio può comprendere un primo reattore a flusso a pistone seguito da un secondo completamente miscelato. Inoltre, tutte le applicazioni industriali della DA in condizioni dry e alimentate in continuo prevedono un regime idrodinamico a flusso a pistone. Al fine di rendere possibile la digestione, in questi casi è necessario il ricircolo di parte del digestato che costituisce l'inoculo necessario all'avvio del processo biologico.

La scelta della migliore soluzione impiantistica dipende da molti fattori tra i quali: il tipo e la quantità di substrato da sottoporre a DA, la maturità ed affidabilità delle tecnologie disponibili sul mercato nonché l'esperienza e il know-how maturato dai tecnici gestori dell'impianto.

La DA della FORSU in condizioni wet è stata la prima ad essere implementata a scala industriale, stante la pluriennale conoscenza della DA dei fanghi di depurazione. Poiché la FORSU presenta tenori di secco maggiori intorno al 10-12% è necessario diluire il substrato prima di avviarlo a digestione. Il fluido di diluizione può essere acqua di rete eventualmente miscelata alla frazione liquida del digestato parzialmente ricircolato. Al fine di prevenire l'intasamento del digestore sono sempre necessari pretrattamenti meccanici del substrato. Le principali unità poste a monte della DA *wet* sono: lacera sacchetti, vaglio, sistema di presso-estrazione o pulper, vasca di sedimentazione. In molti impianti è stato introdotto un sistema di lavaggio del materiale rimosso dal *mainstream* tramite vagliatura, con lo scopo di recuperare parte della sostanza organica presente nello scarto. Inoltre, è possibile prevedere una vasca di compenso tra la linea di pretrattamento e la DA.

Per evitare corto-circuitazioni idrauliche del reattore dovute a elevate variazioni del tenore di secco e di temperatura tra l'alimento e il fango contenuto nel digestore, si adoperano spesso vasche di pre-miscelazione. Tali bacini, adoperati per miscelare l'alimento con fango di ricircolo o con concentrato, possono essere realizzati in unità esterne o in vasche poste all'interno del digestore.

Il digestato prima di essere avviato a smaltimento o ad una seconda fase di maturazione per la produzione di compost viene sottoposto a disidratazione meccanica. Il concentrato liquido in eccesso deve essere opportunamente trattato. Ciò implica costi rilevanti nella DA della FORSU. Al fine di ridurre l'acqua di processo, il volume necessario alla digestione, i pretrattamenti posti a monte della digestione, nonché l'energia termica necessaria al processo, sono stati sperimentati e applicati diversi sistemi di digestione in condizioni dry. Il principale svantaggio di questi sistemi è l'elevato costo di investimento e di manutenzione sia degli impianti che delle macchine necessarie per la miscelazione del fango all'interno del reattore. Sono presenti sul mercato digestori dry alimentati sia in continuo che in batch.

Tutti i sistemi batch prevedono il ricircolo del percolato all'interno del reattore. Particolari configurazioni impiantistiche prevedono il ricircolo del percolato in reattori posti in parallelo; tali configurazioni vengono definite batch a multistadio o sequenziali. Il percolato "vecchio", ovvero prodotto da un digestore batch giunto verso la fine del processo di digestione, è inviato a un altro reattore caricato da pochi giorni, e quindi "giovane", e viceversa. Il vantaggio di tale soluzione gestionale è che il percolato acido di un digestore "giovane" viene avviato a un reattore batch "vecchio" dove l'attività biologica è in esaurimento, mentre l'alcalinità presente nel percolato prodotto da un digestore "vecchio" è ricircolata su un reattore anaerobico "giovane" caratterizzato da una prevalente attività acidogenica. L'implementazione di tale tecnica permette di ridurre i tempi di digestione.

Un'ulteriore possibilità è costituita dagli schemi ibridi. Essi prevedono l'effetto sinergico di reattori batch monostadio/multistadio con reattori UASB (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*). I digestori UASB sono impiegati per la DA del percolato (Zanetti e Campo, 2018).

Relativamente ai principali sistemi di DA maggiormente applicati a livello industriale, con riferimento sia alla configurazione *wet* che a quelle *dry*, è possibile ricordare:

- o applicazioni industriali del processo *wet*:
 - ✓ BTA (International GmbH);
 - ✓ LARAN® loop digester (Strabag);
 - ✓ WASSA (CITEC Environment International Ltd);
 - ✓ BIMA-Digester System (Entec BioPower).
- o applicazioni industriali del processo *dry*:
 - ✓ Dranco (Organic Waste System);
 - ✓ Valorga (Valorga International);
 - ✓ Kompogas (Hitachi Zosen INOVA);
 - ✓ LARAN® plug-flow digester (Stabag);
 - ✓ Bekon (Bekon GmbH).

2.3.3 Sistemi combinati con digestione anaerobica e compostaggio

Un impianto completo anaerobico/aerobico per la stabilizzazione di matrici organiche prevede le seguenti sezioni:

- o sezione di ricezione e linea di pretrattamento
- o sezione di DA
- o sezione di compostaggio
- o sezione di stoccaggio e purificazione del biogas

- o centrale energetica per la produzione di calore e/o energia elettrica
- o schema di ventilazione e trattamento aria
- o sezione di upgrading del biogas a biometano
- o sezione di compressione finale e di controllo della qualità del metano
- o sezione di stoccaggio finale del compost e degli scarti

A fronte del consolidamento dei ruoli del compostaggio aerobico e della DA nell'ambito delle tecnologie per il trattamento dei rifiuti solidi organici, in questi ultimi anni crescente interesse si riscontra per l'applicazione di un'integrazione dei due processi al fine di ottimizzarne i rispettivi pregi e minimizzarne gli svantaggi. I principali vantaggi e svantaggi dei due processi presi singolarmente possono essere così sintetizzati (Centro Ricerche Produzione Animali - CRPA, 2006):

- o la DA produce energia rinnovabile (biogas), a fronte del compostaggio aerobico che consuma energia;
- o gli impianti anaerobici sono in grado di trattare tutte le tipologie di rifiuti organici indipendentemente dalla loro umidità, a differenza del compostaggio che richiede un certo tenore di sostanza secca nella miscela di partenza;
- o gli impianti anaerobici sono reattori chiusi e quindi non vi è rilascio di emissioni gassose maleodoranti in atmosfera, come può avvenire durante la prima fase termofila del compostaggio;
- o nella DA si ha acqua di processo in eccesso che necessita di uno specifico trattamento, mentre nel compostaggio le eventuali acque di percolazione possono essere riciclate come agente umidificante nei cumuli in fase termofila;
- o gli impianti di DA richiedono investimenti iniziali maggiori rispetto a quelli di compostaggio;
- o la qualità del digestato, in uscita dalla DA, comporta un suo uso agronomico diverso rispetto a quello del compost aerobico.

Di contro, l'integrazione dei due processi può portare dei notevoli vantaggi, quali in particolare:

- o si migliora nettamente il bilancio energetico dell'impianto, in quanto nella fase anaerobica si ha la produzione di un surplus di energia rispetto al fabbisogno dell'intero impianto;
- o si possono controllare meglio e con costi minori i problemi olfattivi; le fasi maggiormente odorogene sono gestite in reattore chiuso e le "arie esauste" sono rappresentate dal biogas (utilizzato e non immesso in atmosfera). Il digestato è già un materiale semi-stabilizzato e, quindi, il controllo degli impatti olfattivi durante il post-compostaggio aerobico risulta più agevole;

- o si ha un minor impegno di superficie a parità di rifiuto trattato, pur tenendo conto delle superfici necessarie per il post-compostaggio aerobico, grazie alla maggior compattezza dell'impiantistica anaerobica;
- o si riduce l'emissione di CO₂ in atmosfera; l'attenzione verso i trattamenti dei rifiuti a bassa emissione di gas serra è un fattore che assumerà sempre più importanza in futuro;
- o il compostaggio "lega" meglio l'azoto del digestato, ed il compost è una buona fonte di azoto a lento rilascio, il che diminuisce la perdita di azoto in falda per lisciviazione e in atmosfera come N₂O (altro potente gas serra);
- o infine, il compostaggio del digestato consente di acquisire lo "status" legale e commerciale di prodotto (ai sensi della legge nazionale sui fertilizzanti) (Piccinini, 2006).

2.4 BAT (Best Available Techniques)

Relativamente alle BAT (*Best Available Techniques*) nel campo della DA di matrici organiche, il documento ufficiale è rappresentato dal "*Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment*" della Comunità Europea (Pinasseau et al., 2018), nell'ambito del quale è possibile individuare le caratteristiche che deve possedere la tecnologia da implementare ai fini della DA sia di matrici liquide, sia di matrici solide. Come già discusso in precedenza, le tecnologie più comuni per la DA citate dal "*BAT Reference Document*" sono di seguito elencate:

- ✓ *Wet digestion*
- ✓ *Dry continuous digestion*
- ✓ *Dry batch digestion*

Le principali tipologie di digestori adottabili sono:

- ✓ Digestori verticali con agitatore (tipicamente utilizzati nei processi di wet digestion);
- ✓ Digestori orizzontali con un lento agitatore basati su tecnologia plug flow (utilizzati nella dry digestion);
- ✓ Digestori verticali senza agitatore basati su tecnologia plu-flow (utilizzati nella dry digestion);
- ✓ Digestori a cassone o percolazione (utilizzati nella dry digestion).

La miscelazione nei digestori può essere effettuata con sistemi di diverso tipo:

- ✓ Meccanica, per mezzo di agitatori;
- ✓ Idraulica, per mezzo di pompe di ricircolo dei substrati
- ✓ Pneumatica, previo ricircolo di biogas nel digestore.

2.5 Soluzioni impiantistiche per la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione

Gli schemi di processo usualmente utilizzati sono alquanto semplici e relativamente poco numerosi; le principali varianti sono generalmente legate alle soluzioni adottate per la miscelazione, l'ispessimento del fango e il recupero di biogas. La scelta del sistema più idoneo è mirata fundamentalmente ad evitare la concomitanza di reazioni concorrenti che possano inficiare il processo globale. I digestori possono essere fundamentalmente classificati in base al numero di stadi e all'eventuale riscaldamento, ovvero al fattore di carico volumetrico applicato. Nel primo caso i digestori possono essere ulteriormente distinti in: monostadio non riscaldato, monostadio riscaldato e doppio stadio. Nel secondo caso i digestori sono usualmente classificati in: digestori a basso carico, digestori a medio carico e digestori ad alto carico. Di seguito si riportano le principali modalità di DA per i fanghi:

- *Digestione monostadio psicofila*

La digestione monostadio psicofila, o digestione fredda, rappresenta la più semplice alternativa di DA, ed era ampiamente utilizzata in passato. In tali digestori, non riscaldati, il fango è sottoposto ad una agitazione molto ridotta, o nulla, che porta alla formazione di strati caratterizzati da diversa densità.

- *Digestione monostadio riscaldata*

Il digestore monostadio riscaldato è costituito da un'unica unità coibentata, in cui viene immerso il fango da digerire. Il sistema è munito di adeguati sistemi di miscelazione, al fine di evitare stratificazioni aventi caratteristiche molto diverse tra loro e potenzialmente antagoniste. Per il corretto funzionamento, occorre assicurare la massima uniformità della massa di fango; in particolare, occorre alimentare fanghi pre-ispessiti al fine di ridurre i volumi da caricare, in modo da evitare sensibili riduzioni della temperatura nella massa in digestione; inoltre, la miscelazione deve essere adeguata al mantenimento delle condizioni di omogeneità in tutto il volume del digestore.

- *Digestione bi-stadio senza ricircolo*

Il digestore bi-stadio senza ricircolo rappresenta la prima variante della versione precedente. Il sistema è costituito da un primo stadio (analogo a quello descritto al punto precedente) seguito da un secondo stadio, non riscaldato, che funge anche da ispessitore. Il secondo stadio può essere dotato, inoltre, di una campana gasometrica flottante per l'accumulo del biogas prodotto. A differenza dello schema precedente, in questa configurazione si produce un surnatante che deve essere ricircolato alla linea liquami.

- *Digestione separata di fanghi primari e secondari*

Nella maggior parte dei casi, la digestione dei fanghi primari e secondari avviene in modalità combinata; tuttavia, tale soluzione può generare un fango digerito con caratteristiche di disidratabilità inferiori a quelle del solo fango primario. Pertanto, in alcuni casi, è possibile ipotizzare una digestione separata di fango primario e secondario, in modo da ottenere un fango digerito con buone caratteristiche di disidratabilità e poter stabilire condizioni operative differenti nei due sistemi. Crescono in tal caso costi di impianto e gestionali che, solitamente, ne giustificano la convenienza solamente per installazioni di grandi potenzialità.

- *Digestione a due stadi con ricircolo*

Nel caso di carichi elevati e/o concentrati nel tempo, si possono avere dei sovraccarichi che possono spostare l'equilibrio verso la fase acida, con inibizione della produzione di biogas; in tal caso, la presenza di un doppio stadio con ricircolo consente di ottenere migliori rendimenti e costanza di funzionamento, anche in presenza di punte di carico organico.

- *Digestione con stadi a diversa temperatura*

L'uso di un digestore a doppio stadio può consentire di operare anche a diverse temperature, accoppiando digestione mesofila e termofila. Come discusso in precedenza, la digestione termofila è caratterizzata da maggiore velocità di degradazione e maggiore produzione di biogas, mentre quella mesofila è caratterizzata da una maggiore stabilità di processo e migliore stabilizzazione del fango, con riduzione dei cattivi odori. In generale, si ricorre ad una prima fase termofila, con tempi di detenzione idraulica di 3-5 giorni, seguita da una seconda fase mesofila, caratterizzata da tempi di detenzione superiori ai 10 giorni.

- *Digestione con fase acida e metanigena separate*

La presenza di un sistema a doppio stadio consente, inoltre, di separare le due fasi principali della DA, la fase acida e quella metanigena. Nella prima fase è possibile operare la digestione a pH acido, con bassi tempi di ritenzione. La seconda fase, invece, è caratterizzata da tempi più lunghi e con un pH leggermente alcalino, dove si instaurano le condizioni idonee per la metanogenesi.

2.5.1 La digestione anaerobica di reflui ad elevato carico organico

Nel campo del trattamento anaerobico dei liquami caratterizzati da carichi organici medio-alti, si ritrovano molteplici tecnologie ormai consolidate a livello mondiale. Tra queste è possibile ricordare:

- o Filtri biologici
- o UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

- o Reattori EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed*)
- o AnMBR (*Aerobic Membrane Bioreactor*)

- *Filtri biologici*

I filtri anaerobici sono stati sviluppati a partire dagli anni '60 dello scorso secolo e sono attualmente applicati sia per reflui a elevato carico organico, che per quelli a basso carico. I filtri sono in genere costituiti da uno o più reattori verticali in serie contenenti un supporto rigido (filtro). Il filtro, generalmente realizzato in materiale plastico, funge da supporto di attecchimento e crescita della popolazione microbica anaerobica. Il refluo grezzo è alimentato dal basso e, attraversando il filtro, entra in contatto con le pellicole biologiche adese al materiale di riempimento.

Tale tecnologia è usualmente applicata per il trattamento di reflui industriali a basso carico organico in impianti non centralizzati. I principali vantaggi sono: più elevata efficienza di rimozione del substrato a parità di tempo di detenzione idraulico; minore sensibilità a variazioni di carico organico; minori ingombri. Altri aspetti positivi risiedono nei bassi costi di realizzazione e manutenzione. Tra i principali problemi va menzionato il possibile clogging che può manifestarsi dopo prolungata attività e la difficoltà di assicurare il rispetto dei limiti allo scarico quando previsti come unica unità di trattamento.

- *Processo UASB*

Il processo UASB è stato sviluppato a partire dagli anni '70 dello scorso secolo nei Paesi Bassi dal gruppo guidato da Lettinga (Lettinga e Vinken, 1980). Con particolare riferimento alle matrici liquide, i processi UASB sono attualmente le tecnologie anaerobiche più diffuse al mondo e fungono anche da fase di sedimentazione. I principali concetti che hanno portato al principio di funzionamento del processo UASB sono di seguito elencati (val Lier et al., 2008):

- ✓ l'alimentazione dal basso dei reattori, con separazione sia dell'acqua trattata che del biogas nella parte alta;
- ✓ l'insieme delle attività biologiche, che si sviluppa nel denso letto di fango posto sul fondo del reattore;
- ✓ il fango anaerobico caratterizzato da buona sedimentabilità, a seguito di opportuni accorgimenti implementati nella fase di start-up del processo;
- ✓ il fango presente all'interno del reattore in forma granulare quindi caratterizzato da ottime caratteristiche di sedimentabilità;
- ✓ l'applicazione, grazie all'ottima sedimentabilità, di carichi organici anche elevati senza particolare rischio di perdite per trascinarsi verso l'alto del fango;
- ✓ la miscelazione all'interno del reattore, garantita sia dalla velocità ascensionale dell'acqua trattata che del biogas prodotto;

- ✓ l'adozione usuale, per il trattamento di reflui caratterizzati da scarsa concentrazione di sostanza organica biodegradabile, di elevati valori del rapporto altezza/diametro del reattore.

- *Reattori EGSB*

A partire dall'esperienza maturata con i reattori UASB, a partire dagli anni '90 dello scorso secolo sono state sviluppate configurazioni impiantistiche innovative che hanno portato alla nascita della configurazione EGSB (Metcalf and Eddy, 2013). Lo sviluppo di tale configurazione nasce dall'esigenza di ottimizzazione del tempo di contatto tra fango granulare e refluo da sottoporre a trattamento. Infatti, i reattori EGSB hanno consentito di superare la problematica legata alla formazione di zone morte che portano a una riduzione dell'effettivo tempo di contatto.

Tali configurazioni si caratterizzano per una maggiore velocità ascensionale del refluo nel reattore; tale aumento è ottenuto incrementando il valore del rapporto tra altezza e diametro del reattore, ovvero previo parziale ricircolo del refluo (anche se tale opzione non è applicabile per reflui diluiti).

I reattori EGSB si basano su fango granulare, caratterizzato generalmente da ottime caratteristiche di sedimentabilità e da elevata attività metanigena. Grazie alle buone caratteristiche di sedimentabilità, è possibile applicare elevati valori del carico superficiale, superiori a 6 m/h. Per alcune tecnologie presenti sul mercato, come ad esempio il processo Biopaques IC®, le velocità ascensionali del refluo possono raggiungere valori di 20-30 m/h. I corrispondenti valori del carico organico applicabili a questa tecnologia di processo sono di conseguenza particolarmente elevati, pari anche a 40-45 kg COD/(m³ d) (Stazi e Tomei, 2018).

Nel recente passato, i reattori EGSB si sono dimostrati in grado di poter trattare particolari tipologie di reflui non trattabili con il più convenzionale processo UASB. Applicazioni a piena scala, in esercizio già da diversi anni, hanno evidenziato la fattibile applicabilità per le seguenti condizioni:

- o reflui contenenti formaldeide in concentrazioni anche di 10 g/L;
- o temperature di processo inferiori a 10 °C;
- o concentrazioni di COD inferiori a 1 g/L;
- o problematiche legate al *foaming*; i reattori EGSB consentono il trattamento di reflui particolarmente carichi di proteine e lipidi; tali sostanze, infatti, promuovono l'instaurarsi del fenomeno del *foaming* in impianti UASB.

- AnMBR (Anaerobic Membrane Bioreactors)

Nel campo della DA delle acque reflue, di recente è stato molto incoraggiato lo studio di processi MBR anaerobici in configurazione sommersa, stante gli ottimi

risultati conseguiti dagli analoghi sistemi MBR in modalità aerobica nelle ultime due decadi.

L'interesse nei confronti dei processi AnMBR, sia da parte del mondo scientifico/accademico che tecnico/industriale è rivolto al trattamento sia di reflui industriali (in genere caratterizzati da elevati valori del carico organico), che civili, tradizionalmente caratterizzati da più basse concentrazioni di sostanza organica biodegradabile. In confronto con i tradizionali MBR aerobici, i sistemi AnMBR presentano tutti i vantaggi dei processi anaerobici, quali la minore produzione di fango di supero, la minore richiesta energetica, la produzione di biogas (fonte energetica rinnovabile). Storicamente, la prima applicazione di un processo anaerobico a membrana è stata proposta nel 1978 da Grethlein; i risultati ottenuti a scala pilota furono soddisfacenti. La rimozione del BOD₅ dal refluo fu infatti dell'ordine di 85-95%.

La prima applicazione a scala reale di un sistema AnMBR risale invece all'inizio degli anni '80 dello scorso secolo, per il trattamento di reflui ad alto carico provenienti da un'industria lattiero-casearia. Da allora, molteplici configurazioni impiantistiche sono state sviluppate e proposte sul mercato. Le principali attività di studio e ricerca hanno focalizzato l'attenzione sulle seguenti problematiche: sporcamento (*fouling*) della membrana legato al deposito di sostanza organica e inorganica nei pori e sulla superficie delle membrane, materiali e configurazione delle membrane, caratteristiche del permeato e ottimizzazione dei consumi energetici. Da un punto di vista impiantistico, i reattori AnMBR sono in genere configurati in maniera simile ai corrispondenti MBR (*Membrane Bioreactor*) aerobici. Inoltre, le membrane utilizzate sono in genere di ultra- o microfiltrazione.

Le possibili configurazioni adottate per i sistemi AnMBR sono: esterna al reattore principale (side-stream), immersa nel reattore principale (submerged), sommersa in un reattore esterno al reattore principale (submerged side-stream). Nonostante i considerevoli vantaggi, i processi AnMBR presentano alcune limitazioni che finora ne hanno limitato la diffusione: il *fouling* è il principale ostacolo all'utilizzo in piena scala di tale tecnologia. Infatti, esso limita l'operatività e la produttività del sistema poiché sono richieste frequenti operazioni di pulizia delle membrane sia fisica che chimica. Tali operazioni riducono sensibilmente la vita utile delle membrane, aumentando al contempo i costi operativi del processo depurativo. Diversi metodi sono stati proposti al fine di limitare il *fouling*, tra cui l'insufflazione di biogas è risultato il più applicato. Per contenere lo sporcamento delle membrane possono essere previsti i seguenti interventi:

- o introduzione di pretrattamenti, che modificano le caratteristiche chimico-fisiche dell'influenza;
- o adozione di tecniche mirate alla modifica delle caratteristiche chimico-fisiche dei fiocchi di fango e dei prodotti del metabolismo batterico;
- o modifiche delle proprietà chimico-fisiche dei materiali costituenti le membrane.

2.5.2 Processi innovativi per la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione

L'incremento significativo a livello mondiale di scarti organici, con particolare riferimento ai fanghi di depurazione, ha spinto il mondo tecnico-scientifico a prestare particolare attenzione alle fasi di gestione e trattamento degli stessi. Infatti, il fango prodotto deve essere stabilizzato prima di essere avviato a recupero/smaltimento. In tale ottica, appare cruciale l'ottimizzazione del processo di trasformazione della sostanza organica in energia rinnovabile.

Notevoli sforzi sono stati profusi nell'ottica di aumentare la produzione di biogas diminuendo contestualmente i tempi necessari per la DA, al fine di incrementare l'energia rinnovabile prodotta e ridurre le quantità di sostanza secca da avviare a smaltimento/recupero. In tale contesto, l'implementazione di processi innovativi di pre-trattamento della matrice organica risulta centrale al fine dell'ottimizzazione del processo. Allo scopo di accelerare l'idrolisi della matrice organica, migliorare la degradabilità e ridurre il tempo di detenzione idraulica, aumentando la produzione di metano, una serie di pretrattamenti sono stati studiati nel recente passato:

- o trattamenti volti alla rottura dei macro fiocchi costituenti i fiocchi di fango e le macromolecole presenti al loro interno;
- o trattamenti volti a rompere le membrane cellulari con conseguente rilascio del materiale intracellulare;
- o trattamenti volti a rendere anaerobicamente degradabile il COD precedentemente non biodegradabile.

Tra le diverse tipologie di pretrattamento testate a livello sperimentale (Climent et al., 2007; Appels et al., 2008; Abelleira-Pereira et al., 2015), quelli che hanno suscitato maggiore interesse sono quelli termici, meccanici e biologici (enzimatici). Ovviamente, al fine di valutare la potenziale applicabilità di un pretrattamento, bisogna accuratamente analizzarne non soltanto i benefici connessi al miglioramento del processo, ma anche i costi di investimento e di gestione.

2.5.3 Pre-trattamenti meccanici

Negli studi condotti sui fenomeni di lisi cellulare mediante trattamento meccanico sono stati proposti diversi sistemi di disintegrazione fisica tra cui: ultrasuoni, alta pressione, omogeneizzazione ad alta pressione, collisione su piastra, sistemi rotore-statore, macinazione con mulini a sfere. In particolare, il trattamento a ultrasuoni si basa sull'utilizzo di onde meccaniche alla frequenza degli ultrasuoni, producendo periodiche compressioni e dilatazioni del mezzo trattato. I principali fenomeni che ne derivano sono rappresentati dalla cavitazione, maggiormente favorita alle basse frequenze, e le reazioni chimiche con formazione di radicali OH, favorite alle alte frequenze. Nei trattamenti meccanici di omogeneizzazione ad alta pressione, il fango viene portato a pressioni dell'ordine di 900 bar e quindi fatto passare attraverso valvole di omogeneizzazione. La disintegrazione cellulare è quindi favorita dalla elevata turbolenza causata dal brusco calo di pressione, gli sforzi di taglio e l'elevata temperatura, generata dall'implosione di bolle generate per cavitazione. Il trattamento di collisione su piastra avviene mediante collisione del fango contro una piastra metallica ad alta pressione (50 bar), che promuove la rottura delle membrane cellulari. I sistemi rotore-statore sono costituiti da un rotore e da uno statore fisso. Il rotore, inserito all'interno dello statore, urta il fango ad alta velocità, generando elevate tensioni tangenziali in grado di promuovere la lisi cellulare. La macinazione con mulini a sfera avviene ad opera di un rotore all'interno del quale sono poste delle sfere macinanti; le collisioni con il fango promuovono i fenomeni di lisi cellulare.

2.5.4 Pre-trattamenti biologici

I principali trattamenti biologici sono quelli enzimatici e quelli di idrolisi biologica accelerata. L'idrolisi biologica accelerata include processi aerobici e anaerobici. L'obiettivo comune è quello di intensificare e accelerare i fenomeni di idrolisi a monte della digestione, mediante utilizzo di appositi microorganismi. Il processo più comune è denominato TPAD (*Temperature Phase Anaerobic Digestion*).

2.5.5 Pre-trattamento termico dei fanghi

I trattamenti termici possono essere suddivisi in termici ad alta temperatura (>100 °C) o a bassa temperatura (<100 °C). I trattamenti ad alta temperatura sono quelli maggiormente applicati a livello mondiale. Il primo impianto di idrolisi termica ad alta temperatura, denominato Cambi, è stato realizzato in Norve-

gia nel 1996. L'azienda Veolia ha sviluppato e commercializzato due tecnologie di trattamento termico ad alta temperatura dei fanghi, denominate rispettivamente Biothelys® e Exelysi®.

Un'altra tecnologia di lisi termica ad alta temperatura applicata ai fanghi è la Turbotec®, di cui esistono almeno due applicazioni in piena scala. Le condizioni più usuali prevedono una temperatura compresa nel range 160-180 °C, tempo di trattamento di 20-30 min e pressione di esercizio compresa tra 6 e 11 bar.

Nelle ultime due decadi il pretrattamento termico dei fanghi ha riscosso un notevole successo; tuttavia, nel caso in cui il fango non sia destinato ad un utilizzo in agricoltura, soluzioni alternative al pretrattamento del fango possono risultare più vantaggiose.

Nell'ultimo decennio sono stati sviluppati sistemi di lisi che prevedono un trattamento intermedio del fango, ovvero del trattamento di un fango già parzialmente digerito. Particolare esempio è il processo noto con il nome commerciale di SolidStream® di Cambi, in cui il fango digerito è avviato ad un post trattamento e successiva disidratazione meccanica. Solamente il concentrato, cioè la componente solubile ed idrolizzata del fango, viene ricircolata a monte del reattore anaerobico.

2.6 Interventi di post-trattamento del digestato

Uno dei prodotti finali del processo di DA, oltre il biogas, risulta essere il digestato, che trova il suo maggiore utilizzo come fertilizzante. Il D.M. 25/02/2016 sulle politiche agricole alimentari e forestali stabilisce le condizioni attraverso le quali il digestato può essere considerato un sottoprodotto, escludendolo dalla disciplina dei rifiuti, disciplinandone i requisiti di qualità in base ai valori assunti da specifici parametri. Le tematiche relative al trattamento e alla gestione del digestato verranno approfondite nella sezione 4.

2.7 Modalità di utilizzazione energetica del biogas

Il biogas rappresenta probabilmente il prodotto più interessante del processo di DA, per il quale sono disponibili alcune soluzioni vantaggiose, soprattutto dal punto di vista del rientro economico e del recupero energetico. Il biogas prodotto dalla DA è in genera caratterizzato da un contenuto di metano dell'ordine del 60-65% con potere calorifico inferiore di 23.000-25.0000 kJ/m³. L'utilizzo più semplice è la generazione di calore attraverso la combustione. Se viene richiesto un calore costante, il biogas può essere utilizzato in bruciatori per gas naturale modificato, senza richiesta di grandi capacità di stoccaggio. I costi per l'installa-

zione di tali impianti sono moderati e l'efficienza è soddisfacente. Se è richiesto un calore non costantemente alto, i costi sono superiori perché è necessario un deposito di stoccaggio per il gas ad hoc. La combinazione di calore ed energia (co-generazione) può essere vantaggiosa sia in termini di costi, sia poiché il calore prodotto può essere utilizzato in maniera più efficiente. Nella co-generazione l'energia del biogas viene convertita principalmente in calore mentre un'aliquota minore viene recuperato come elettricità dai co-generatori commerciali. Un'efficienza maggiore potrà ricavarsi dalle micro-turbine e dalle celle combustibili (*fuel cells*), una volta che entrambe le tecniche, ancora oggetto di sviluppo sperimentale, saranno stabilmente disponibili sul mercato. I sistemi energetici più comunemente utilizzati al fine di sfruttare il potenziale energetico del biogas sono i seguenti: motori volumetrici a combustione interna; turbine a gas: microturbine a gas; cicli Rankine organici. In molti casi di combustione o di cogenerazione non è richiesto un pre-trattamento spinto del biogas. Bisogna assicurare sempre la rimozione dell'acqua dalle tubature del gas. In uscita dal reattore di digestione, infatti, il gas è saturo di vapore acqueo. L'acqua tende a condensare e, unita a ossidi di zolfo, può causare corrosione. Aumentando la pressione e diminuendo la temperatura l'acqua si condenserà rispetto al biogas ed è quindi possibile rimuoverla. Il raffreddamento può essere realizzato utilizzando la temperatura ambiente (aria, suolo) o per raffreddamento elettrico (refrigerazione). L'acqua può anche essere rimossa mediante lavaggio con glicole o mediante adsorbimento su silicati, carbone attivo o setacci molecolari (zeoliti). L'ammoniaca viene solitamente separata quando il biogas viene essiccato mediante raffreddamento visto che la sua solubilità in acqua liquida è alta. Il biogas può inoltre contenere tracce di silossani, utilizzati in prodotti quali deodoranti e shampoo, e può quindi essere trovato nel biogas da impianti a fanghi di depurazione e gas di discarica. Queste sostanze possono creare seri problemi durante la combustione nei motori a gas o impianti di combustione. È possibile rimuovere i silossani per raffreddamento del gas, mediante adsorbimento su carbone attivo, alluminio attivato o gel di silice o per assorbimento in miscele di idrocarburi liquidi. Infine, va sempre rispettata la concentrazione massima di H_2S contenuta dai bruciatori, così come devono essere rispettati i parametri UE circa le emissioni gassose dagli impianti di combustione. Il solfuro di idrogeno è un gas pericoloso e corrosivo che deve essere rimosso dal gas prima di qualsiasi ulteriore utilizzo, che si tratti di immissione in rete o di produzione di metano-combustibile. I principali trattamenti di desolfurazione attualmente impiegati sono: precipitazione con sali metallici, scrubbing biologico, scrubbing chimico con ossidazione, adsorbimento su ossidi di metallo o carboni attivi.

2.7.1 *Upgrading del biogas*

Nel caso di diversi utilizzi del biogas e, in particolare, di immissione direttamente in rete di distribuzione, lo stoccaggio in alta pressione o la liquefazione del metano, è necessario prevederne un ulteriore trattamento di affinamento per la rimozione della CO₂. Questa fase comprende l'essiccazione del biogas grezzo e la rimozione del biossido di carbonio, e quindi, il miglioramento del potere calorifico del gas prodotto.

I principali processi per l'upgrading del biogas prodotto sono rappresentati da: assorbimento, adsorbimento, processi a membrana. Il principio fisico dell'assorbimento si basa sulla differente solubilità dei vari componenti del gas in una soluzione liquida di scrubbing. In un impianto di upgrading che utilizza questa tecnica il biogas grezzo è intensamente a contatto con un liquido di lavaggio all'interno di una colonna di scrubbing. Le principali alternative tecnologiche di assorbimento sono: assorbimento fisico (scrubbing ad acqua pressurizzata), assorbimento fisico con composti organici, assorbimento chimico (scrubbing con ammine). Relativamente ai processi di adsorbimento, la principale tecnologia adottata è rappresentata dalla Pressure Swing Adsorption (PSA); tale processo si basa sul diverso comportamento di adsorbimento che i vari componenti del gas assumono su una superficie solida sotto pressione elevata. Solitamente, vari tipi di carbone attivo o setacci molecolari (zeoliti) sono utilizzati come materiale adsorbente. I trattamenti su membrana (gas-permeation) prevedono l'utilizzo di moduli di membrana costituite da materiali permeabili all'anidride carbonica, acqua e ammoniaca. Il solfuro di idrogeno, l'ossigeno e l'azoto passano attraverso la membrana in considerevole misura, mentre il metano passa solo in misura molto ridotta. Membrane tipiche per l'upgrading del biogas sono costituite da materiali polimerici, come polisolfone, poliammide o polidimetilsilossano.

Il confronto tra le diverse tecnologie non è semplice ed inoltre non è possibile effettuare un paragone universalmente valido, stante che molti dei parametri in gioco sono legati al contesto locale.

3. Le rese e le caratteristiche qualitative di intermedi biogenici e bioprodotto finali

Il recupero di energia elettrica e di calore dal biogas, attraverso cui la DA si è evoluta da un semplice processo di stabilizzazione e riduzione volumetrica dei rifiuti organici (ad es. fanghi da depurazione) ad una vera e propria piattaforma di

recupero e valorizzazione di biomasse e rifiuti di vario genere, non rappresenta più l'unico output possibile, e di certo non quello a più elevato valore aggiunto. Oltre al biometano da utilizzare come combustibile alternativo al gas naturale, come già discusso nella sezione 2, la DA e le sue principali variabili di processo quali la DF, permettono infatti il recupero e la valorizzazione dei substrati trattati sottoforma di ulteriori intermedi biogenici quali il bioidrogeno e i VFA. La continua ricerca scientifica in campo ambientale, caratterizzata da un sempre crescente approccio multidisciplinare, sta poi dimostrando come tali intermedi biogenici possano essere utilizzati, nell'ottica di una bioraffineria "multiprodotta", per la sintesi di beni ad elevato valore aggiunto. Infine, oltre ai principali vettori energetici (biometano e bioidrogeno) e agli intermedi a base di carbonio (VFA) già menzionati, la DA permette di concentrare nutrienti fondamentali quali azoto e fosforo nel digestato, rendendoli disponibili ad ulteriori processi di recupero e valorizzazione (sezione 4).

3.1. Correlazioni quantitative tra caratteristiche della biomassa e rese di biogas e biometano da digestione anaerobica

Come già discusso nella precedente sezione 2, oltre ai molteplici fattori operativi e ambientali che influenzano le prestazioni della DA, le rese finali in termini di biogas, e quindi di biometano, sono principalmente influenzate dal quantitativo di sostanza organica biodegradabile presente nel substrato trattato, nonché dalla sua composizione macromolecolare. Una raffigurazione schematica delle principali caratteristiche delle biomasse di scarto o di rifiuto che influenzano le rese degli intermedi biogenici è riportata in Figura 1.

Il parametro maggiormente utilizzato per stimare le potenziali rese di biogas e biometano, in quanto in grado di fornire una rapida indicazione del quantitativo di sostanza organica potenzialmente biodegradabile, è rappresentato dai SV. A partire dalla percentuale di SV disponibili nel substrato di partenza, e in funzione delle caratteristiche della frazione organica stessa, quest'ultima verrà idrolizzata e convertita sotto forma di molecole via via più semplici, accumulandosi in intermedi biogenici quali i VFA (sezione 3.2), ovvero evolvendo sotto forma di biogas (composto da anidride carbonica e metano). Tale grado di idrolisi e conversione in intermedi biogenici liquidi o gassosi, fortemente legato alla biodegradabilità della sostanza organica, che viene spesso indicata in termini di solidi volatili biodegradabili (SVB), sarà quindi nuovamente non solo funzione delle condizioni ambientali e degli specifici parametri operativi del processo di DA o DF, ma verrà condizionato dalla composizione macromolecolare della frazione organica biodegradabile

all'interno del substrato di partenza che varia in funzione della tipologia di *raw feedstock* trattato.

Una principale distinzione in tal senso è individuabile tra i materiali lignocellulosici (ML) e le altre tipologie di substrati organici normalmente sottoposti a DA o DF. In virtù della sua natura fortemente biorecalcitrante, la maggiore o minore presenza di lignina rappresenta per i ML il principale ostacolo alla loro biodegradabilità. Cellulosa ed emicellulosa, a loro volta, saranno invece le porzioni macromolecolari dei ML le quali, una volta idrolizzate, concorreranno alla formazione del biogas. Per quanto concerne le altre tipologie di substrati organici, le principali porzioni macromolecolari da cui dipenderanno le rese finali degli intermedi biogenici sono da individuarsi nelle frazioni di carboidrati, proteine e lipidi.

Una serie di esempi relativi alle principali caratteristiche qui discusse, ai valori che tipicamente queste possono assumere in relazione alle diverse biomasse utilizzate in DA, e alle relative rese di biogas e biometano, sono riportati in Tabella 1. Per quanto concerne le massime rese di biometano ottenibili da DA, in funzione dell'energia chimica a disposizione nel substrato di partenza misurata come COD equivalente, il limite teorico pari a $0.35 \text{ L CH}_4/\text{g COD}$, nella pratica non può essere mai raggiunto (Filer et al., 2019). Oltre al fatto che una porzione della sostanza organica biodegradabile non verrà digerita e convertita in biometano per limitazioni dovute principalmente al processo di idrolisi, il quale influenza il grado finale di disintegrazione della biomassa, parte dell'energia a disposizione servirà a sostenere i processi anabolici propri dei microorganismi che operano la DA. Pertanto, considerando l'insieme di tali perdite, vari studi scientifici hanno indicato come un'efficienza di conversione in termini di COD prossima all'80%, corrispondente quindi a rese di $0.80 \text{ g CH}_4\text{-COD}/\text{g COD}$, ovvero pari a $0.28 \text{ L CH}_4/\text{g COD}$, sia indice di un processo operante in condizioni pressoché ottimali (Cassidy et al., 2008; Dionisi et al., 2018).

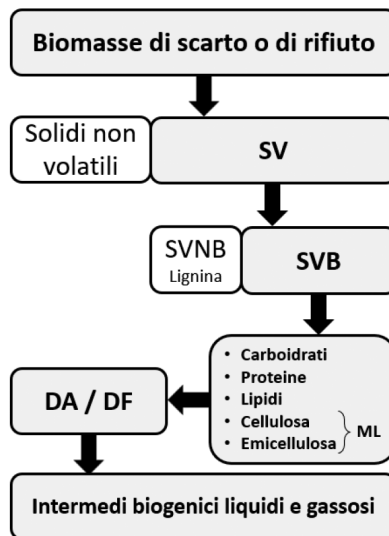


Figura 1. Schema raffigurante le principali caratteristiche dei substrati organici che influenzano in maniera diretta le rese degli intermedi biogenici. SVNB: Solidi volatili non biodegradabili.

A partire dai molteplici dati disponibili in letteratura scientifica in merito alle rese di biogas ottenute da biomasse di varia natura, è possibile derivare delle correlazioni empiriche, qui denominate funzioni di trasferimento, che permettono di prevedere il potenziale finale di biometanazione (BMP) sulla base della conoscenza dei principali componenti fin qui discussi, ovvero ST, SV e composizione macromolecolare. Un esempio di tali funzioni di trasferimento, ottenute dall'analisi di numerosi dati di letteratura, è riportato in Tabella 2.

3.2. Gli intermedi biogenici da dark fermentation

La complessa catena di reazioni biochimiche che supportano la produzione di biometano offre la possibilità di essere controllata e alterata al fine di massimizzare la produzione di alcuni specifici intermedi biogenici a discapito del biometano normalmente prodotto mediante DA. I principali intermedi biogenici ottenibili in condizioni di DF sono bioidrogeno e VFA.

Dal punto di vista operativo, una delle differenze fondamentali che contraddistinguono il processo di DF rispetto alla classica configurazione di DA, sono i tempi caratteristici del processo, ovvero HRT e SRT, nonché il fattore di carico organico volumetrico OLR (vedi sezione 2). L'esclusione della fase finale di meta-

nogenesi, caratterizzata da valori di cinetiche biologiche tra i più bassi nell'intera catena della DA, nonché dalla più elevata suscettibilità alle variazioni di parametri operativi quali, ad esempio, il pH e la temperatura, permette infatti di ridurre fortemente i tempi del processo e di incrementarne la robustezza. Per quanto concerne HRT e SRT, il fatto di poter operare il processo con tempi anche 7-10 volte inferiori a quelli necessari alla DA classica, permette quindi di ridurre sensibilmente i volumi necessari. Tale vantaggio è ulteriormente rafforzato dal fatto che, potendo operare con valori di pH anche al di fuori del range di 6-8, tipico della DA, l'OLR può essere incrementato senza preoccuparsi di evitare di raggiungere valori di pH eccessivamente acidi conseguenti all'accumulo di VFA.

Tabella 1. Rese di biogas da digestione anaerobica di vari scarti e residui organici.

Tipologia di biomassa		ST (%)	SV (%)	SV/ST (%)	Carboidrati (%ST)	Proteine (%ST)	Lipidi (%ST)	BMP (mL CH ₄ /g SV)	CH ₄ (%)	
Alimentare	Rifiuti alimentari	23.7	21.7	91.5	41.4	21.5	13.8	450.5	60.7	(Zhang et al., 2012)
	Scarti di frutta e verdura	9.5	8.7	92.0	67.2	11.7	3.7	377.0	68.0	(Edwiges et al., 2018)
Casearia	Siero caseario	6.7	6.0	90.3	-	-	-	450.0	61.4	(Skripsts et al., 2011)
	Latte scaduto	11.0	10.6	96.4	-	-	-	218	48.5	(Fantozzi et al., 2015)
Fanghi	Fanghi da depurazione	3.5	2.3	65.4	10.6	33.8	11.4	248.8	68.1	(Cabbai et al., 2013)
		3.2	2.1	66.9	-	-	-	278.0	63.0	(Luostari-nen et al., 2009)
Tipologia di biomassa		ST (%)	SV (%)	SV/ST (%)	Cellulosa (%ST)	Emicellulosa (%ST)	Lignina (%ST)	BMP (mL CH ₄ /g SV)	CH ₄ (%)	
Zootechnica	Letame bufalino	16.6	13.5	82.1	42.0	20.0	19.5	269.1		(Chuan-chai & Ramaraj, 2018)
	Letame bovino	19.9	16.3	81.8	-	-	-	322.9	-	(Anjan K. Kalita, 2001)

Agricola	Gambi di mais	95.8	88.2	92.0	37.2	25.5	8.4	163.2	-	(Guan et al., 2018)
	Paglia di rapa	90.4	86.5	95.7	46.5	21.8	17.1	171.9	62.6	(Gaballah et al., 2020)
Agro-industriale	Gusci di nocciole	93.2	92.6	99.4	18.0	17.2	39.1	40.0	-	(Shen et al., 2018b)
	Gusci di noce	91.1	90.3	99.1	19.6	16.9	26.6	46.3	-	(Shen et al., 2018a)

Tabella 2. Esempio di possibili funzioni di trasferimento che mettono in correlazione le caratteristiche della biomassa con la resa di biogas

Tipologia di biomasse	BMP (mL CH ₄ /g SV)
Biomasse agricole residuali	2.365 Emi + 1.370 Lig - 1797.475 SV + 1413.263
Rifiuti agro-industriali	-0.665 Cell - 7.109 Emi - 5.472 Lig + 13.444 ST - 11.142 SV + 187.612
Effluenti caseari	196.954 ST - 202.900 SV + 262.360
Rifiuti alimentari	1.369 Carb + 5.361 Lip - 1.709 Prot + 353.651
Fanghi di depurazione	-18.601 ST + 29.708 SV + 264.651
Effluenti zootecnici (bovini)	-24.435 ST + 37.065 SV + 153.156

Emi: emicellulosa, Cell: cellulosa, Lig: lignina, Carb: carboidrati, Lip: lipidi, Prot: proteine

Tabella 3. Rese di bioidrogeno ottenuto dalla dark fermentation di varie biomasse di scarto o di rifiuto. Adattato da Ghimire et al. (2015)

Tipologia di biomassa	Tipologia di reattore	Temp. (°C)	pH	Massima resa di H ₂	Massimo tasso di produzione di H ₂	Contenuto di H ₂ nel biogas (%)
Rifiuti alimentari	Letto percolatore	37	5.5-7	310 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	151.3 mL H ₂ /L/h	10-55
Rifiuti alimentari	Batch	55	4.5	46 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	3.0 mL H ₂ /g SSV/h	23
Rifiuti alimentari vegetali	CSTR intermittente	55	6.0	38 mL H ₂ /g COD	1.0 L H ₂ /L/d	40
Rifiuti alimentari e fango da depurazione	Batch	35	5.0-6.0	123 mL H ₂ /g COD	111.2 mL H ₂ /g SSV/h	-
FORSU	CSTR semi-continuo	55	6.4	360 H ₂ /g VS rimossi	-	58
FORSU	A letto fisso	38	5.6	99 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	-	47
Paglia di grano	Batch	36	6.5	68 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	10.1 mL H ₂ /g SSV/h	52
Paglia di riso	Batch CSTR	55	6.5	25 mL H ₂ /g ST		-
Gambi di mais pretrattati (acidificazione)	Batch CSTR	50	7	150 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	7.6 mL H ₂ /h	45-56
Residui di riso	Batch	37	4.5	346 H ₂ /g carboidrati	2.1 L/g SSV/d	45-56
Siero caseario	Batch	55	7	111 H ₂ /g zuccheri tot.	3.5 mL H ₂ /L/h	-
Fanghi da allevamenti suini	CSTR	70	6.7	4 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	-	-
Residui di biomassa algale da estrazione olio	Batch	29	6	66 H ₂ /g biomassa algale	0.1 mL H ₂ /h	-
Residui di zucca e patate	Batch	35	7.4	171 mL H ₂ /g SV _{aggiunti}	-	-

3.2.1 Produzione di bioidrogeno

Come per le condizioni classiche di DA, quindi, anche in DF è possibile ottenere del biogas. Quest'ultimo, oltre alla CO₂, è caratterizzato da concentrazioni variabili tra circa il 10 e il 60% di idrogeno molecolare H₂, configurandosi pertanto come un vero e proprio processo di produzione di idrogeno biogenico e rinnovabile (Moussa et al., 2022). In termini di rese, oltre alle condizioni ambientali e operative che caratterizzano la DF rispetto alla DA, la produzione di bioidrogeno

da biomasse di scarto o di rifiuto è sostanzialmente influenzata dai medesimi parametri e caratteristiche propri dei substrati, sia in termini di sostanza organica biodegradabile (SVB), che di composizione macromolecolare, già discussi nella precedente sezione 3.1. In particolare, la massimizzazione delle rese dei percorsi metabolici fermentativi che portano alla produzione di idrogeno passa attraverso l'utilizzo di substrati naturalmente ricchi, o arricchiti attraverso opportuni pretrattamenti fisici, chimici o enzimatici, di composti molecolari altamente biodegradabili, come ad esempio i composti zuccherini (Ghimire et al., 2015).

Inoltre, essendo la DF una particolare condizione di DA che viene raggiunta mediante l'inibizione della fase finale di metanogenesi, le effettive rese di bioidrogeno che è possibile ottenere mediante DF sono generalmente funzione non solo della quantità e della tipologia di composti organici somministrati e successivamente convertiti durante il processo di fermentazione, ma anche della tipologia delle specie microbiche che operano il processo, e di quanto queste siano in grado di massimizzare le rese finali del biogas ricco in bioidrogeno a scapito degli altri percorsi metabolici fermentativi, quali ad esempio quelli che portano al contemporaneo accumulo di VFA (vedi successiva sezione 3.2.2) o di alcoli (e.g. etanolo e butanolo).

La Tabella 3 riporta alcuni esempi di rese di bioidrogeno ottenute da vari substrati mediante l'applicazione di diverse condizioni operative. In generale, la produzione di bioidrogeno è condizionata da rese energetiche più basse rispetto a quanto visto per il biometano nella sezione 3.1. Un recente articolo scientifico, nel quale sono stati valutati i risultati ottenuti da circa 340 test sperimentali effettuati in studi precedenti, ha evidenziato un rendimento medio in termini di COD pari $0.065 \text{ g H}_2\text{-COD/g COD}$, mentre nelle condizioni migliori tale rendimento si è attestato a valori intorno a circa $0.16 \text{ g H}_2\text{-COD/g COD}$ (Moussa et al., 2022).

Tabella 4. Rese di acidi grassi volatili da dark fermentation di vari scarti e residui organici. Adattato da Kumar et al. (2019)

Tipologia di substrato	Tipologia di reattore	Temp. (°C)	pH	Resa di VFA	Unità di misura	Speciazione (mol)
Effluente da siero caseario	Continuo	37	6	0.93	g COD/ g COD	31C ₂ :41C ₃ :10C ₄
Effluente dell'industria cartaria	Continuo	-	-	0.75	g VFA/g SV	33C ₂ :61C ₃ :2C ₄
Bagassa da canna da zucchero e letame avicolo	Batch	55	7	0.55	g VFA/g SV	91C ₂ :2C ₃ :7C ₄ :0.6 VC ₅
Fanghi da depurazione	Batch	28	10	302.40	mg COD/ g SSV	53C ₂ :24C ₃ :9C ₄ :9Iso-C ₄ :9Iso-VC ₅
Fanghi da depurazione	Batch	35	-	129.21	mg VFA/g SV	31C ₂ :41C ₃ :10C ₄
Fanghi da depurazione e scarti di riso	Batch	21	8	520.10	mg COD/ g SSV	35C ₂ :50C ₃
Fanghi da depurazione e gambi di mais pretrattati	Batch	35	10	11939.00	mg COD/L	52C ₂ :22C ₃ :10n-C ₄ :8Iso-VC ₅
Fanghi da depurazione	Semi-continuo	21	10	118.40	mg COD/g SSV	10C ₂ :7C ₃ :4C ₄ :5 VC ₅
Letame suino	Batch/ semi-continuo	38	5.3-6.6	2002.25	mg/L/d	31C ₂ :41C ₃ :10C ₄
Fanghi da depurazione pretrattati	Batch/ semi-continuo	35	10	712.00	mg COD/g SSV	46C ₂
Sottoprodotti di macellazione	Fed-batch	38	6.8	0.38	g VFA/g SS	63C ₂ :43C ₃ :59C ₄ :13Iso-C ₄ :24 VC ₅

3.2.2 Produzione di acidi grassi volatili

Come discusso nella precedente sezione 3.2.1, la DF permette la produzione di un altro importante gruppo di intermedi biogenici: i VFA. Tra i principali VFA ottenibili mediante DF di biomasse di scarto o di rifiuto, troviamo molecole caratterizzate da uno (C₁) fino a sei (C₆) atomi di carbonio, ovvero acidi organici quali il formico, l'acetico, il propionico, il butirrico, il valerico e il caproico. I VFA rappresentano un insieme di intermedi biogenici dalle elevate potenzialità e dall'elevato valore commerciale. La loro produzione e successiva estrazione e purificazione consente infatti di ottenere composti chimici biogenici e rinnovabili, i cosiddetti *biochemicals*, o *biobased chemicals*, con un potenziale applicativo che spazia dall'industria chimica a quella alimentare e farmaceutica (Lee et al., 2014).

Oltre che dalle condizioni operative e dai parametri ambientali (vedi Tabella 4), le rese dei VFA sono principalmente condizionate, analogamente a quanto visto per la produzione del biometano da DA e del bioidrogeno da DF, dal quantitativo e dalla

biodegradabilità della frazione organica presente, nonché dalla composizione macromolecolare del substrato sottoposto a DF. Tuttavia, la varietà e la flessibilità dei percorsi metabolici coinvolti nella generazione dei VFA permettono, a differenza della produzione di biometano e bioidrogeno, di adottare molteplici strategie operative volte a influenzare non solo le rese finali, ma anche la presenza relativa dei singoli acidi nel mix finale di VFA, ovvero la cosiddetta speciazione degli acidi (vedi Tabella 4).

La Tabella 4 riporta alcuni esempi concernenti le rese di VFA in funzione del substrato e delle condizioni operative utilizzate. Come già discusso per le rese energetiche di produzione di biometano in condizioni di DA, anche la generazione di VFA è potenzialmente in grado di recuperare, all'interno degli intermedi biogenici finali, percentuali molto elevate dell'energia chimica disponibile sotto forma di COD. In presenza di substrati estremamente biodegradabili, come ad esempio gli effluenti caseari, la Tabella 4 dimostra come rese energetiche pari o anche superiori a 0.8-0.9 g VFA-COD/g COD sono possibili nella pratica, rendendo pertanto il processo estremamente efficiente da questo punto di vista.

A fare da contraltare ai numerosi vantaggi individuati per la produzione di VFA in condizioni di DF, la difficoltà di estrarre e purificare i VFA dal fermentato liquido rappresenta forse il principale ostacolo alla scalabilità del processo stesso. L'elevata solubilità degli acidi organici di natura carbossilica (e quindi fortemente polari), la speciazione dei VFA accumulati, spesso variabile e di difficile gestione, unitamente alla varietà di composti e di caratteristiche fisico-chimiche (contenuto di solidi, alcalinità, pH, ecc.) che caratterizzano il fermentato liquido, rendono l'estrazione dei singoli VFA spesso tecnicamente troppo complessa ed eccessivamente onerosa dal punto di vista economico.

3.2.3. Fotofermentazione di VFA per la produzione di bioidrogeno

Una delle possibili strategie utili ad incrementare il potenziale di produzione di bioidrogeno da DF, riguarda l'utilizzo dei processi basati sulla fotofermentazione (*photofermentation*, PF). In specifiche condizioni di luce, infatti, microorganismi fotoeterotrofi quali i batteri viola non sulfurei (*purple non-sulfur bacteria*, PNSB), sono in grado di convertire i VFA presenti nel fermentato liquido proveniente dalla DF in ulteriore bioidrogeno (Assawamongkholsiri & Reungsang, 2015). In questo caso, quindi, è stato dimostrato come l'integrazione di un successivo step di PF possa reindirizzare all'interno del flusso gassoso di bioidrogeno parte dell'energia chimica che si è accumulata nei VFA (Ghimire et al., 2015).

Una delle principali limitazioni all'applicazione su larga scala dei processi biologici in serie di DF e PF è rappresentata dalla qualità degli effluenti che dal pri-

mo dei due stadi vengono adottati al processo fotofermentativo. Tipicamente, un effluente di DF è caratterizzato infatti da elevate concentrazione di composti di natura organica (acidi organici, alcoli e altri composti organici biodegradabili) che vengono accumulati nella fase liquida. Tali effluenti, sono caratterizzati da elevata torbidità, che ovviamente non favorisce la diffusione della luce nei tradizionali fotobioreattori, limitando l'energia luminosa in ingresso e condizionando negativamente le specie fototrofe coinvolte nel processo di PF (Ghimire et al., 2015).

3.3. I processi anaerobici nel contesto delle bioraffinerie multiprodotto

La produzione di vettori energetici quali biometano e bioidrogeno dal biogas, ottenuto rispettivamente da DA o DF, ovvero la sintesi e l'estrazione di VFA da DF costituiscono un interessante portfolio di intermedi biogenici, in grado di soddisfare la crescente richiesta sia in termini di bioenergie rinnovabili (biometano e bioidrogeno) che di additivi chimici *bio-based* (VFA). Tuttavia, le potenzialità offerte dalla DA e dalla DF si estendono ulteriormente, coinvolgendo campi quali quelli relativi alla produzione di bioplastiche e di additivi proteici alternativi per uso sia animale che umano, configurando un tipico quadro di bioraffinerie cosiddette "multiprodotto", caratterizzate da elevate potenzialità anche in termini di ritorno economico.

3.3.1. Produzione di biopolimeri: i poliidrossialcanoati

La necessità di sviluppare delle alternative valide alle plastiche derivate dalla raffinazione del petrolio ha stimolato la ricerca sulla produzione di biopolimeri alternativi, tra cui quelli prodotti dai microorganismi: i poliidrossialcanoati (PHA). I PHA, che racchiudono altri polimeri quali il poliidrossibutirrato (PHB), poliidrossivalerato (PHV) e altri vari co-polimeri, trovano nella DF una piattaforma ideale per il recupero dell'energia, del carbonio e dei nutrienti necessari alla loro produzione (de Donno Novelli et al., 2021). I VFA prodotti in condizioni di DF sono stati infatti oggetto, in molteplici recenti studi, di test per la produzione di PHA, raggiungendo in alcuni casi rese superiori a 0.55 g PHA-COD/g VFA-COD utilizzato (Munir & Jamil, 2020). Alla stessa maniera, la percentuale di PHA accumulata all'interno della biomassa microbica ha raggiunto, in alcuni studi, percentuali molto elevate e prossime a quasi il 90% del peso secco della biomassa microbica (Szacherska et al., 2021). Oltre ai VFA, la fonte di carbonio e di energia necessaria alla produzione di PHA può essere individuata anche nel biometano attraverso l'utilizzo di colture di batteri ossidanti metano, anche noti come *methane-oxidizing*

bacteria (MOB). Recenti studi hanno infatti dimostrato come sia possibile ottenere rendimenti di 0.55 g PHA/g CH₄ (Pérez, Mota, et al., 2020) che, considerando un fattore di conversione medio di circa 1.80 g COD/g PHA (Colombo et al., 2017), corrispondono a circa 0.25 g PHA-COD/g CH₄-COD.

La possibilità di utilizzare gli intermedi biogenici della DF quali i VFA, ovvero il biogas da DA, direttamente come substrati per la produzione di PHA, offre il principale vantaggio di non dover sottoporre il fermentato da DF o il biogas da DA ai processi di estrazione o purificazione necessari per la loro commercializzazione come bio-chemicals (VFA) o come biometano per autotrazione. In questo caso, infatti, gli oneri di processo e raffinazione si spostano sui bioprodotto finali, ovvero sui PHA, i quali vanno estratti e purificati dalla biomassa microbica residuale. Questo aspetto, insieme alle ulteriori fasi di processo richieste (selezione della coltura microbica mista o pura, accumulo di PHA e fasi finali di raccolta ed estrazione), incrementano i costi di investimento e operativi, che sono tuttavia giustificati per alcune applicazioni di nicchia nell'industria chimica e in campo medico, dove i PHA raggiungono prezzi di mercato anche superiori ai 4-5 €/kg (Pérez, Lebrero, et al., 2020). Una potenziale alternativa per ovviare agli elevati costi di estrazione e purificazione dei PHA, come verrà discusso nella prossima sottosezione, è quella dell'utilizzo della biomassa microbica arricchita di PHA direttamente come additivo alimentare proteico (Matassa et al., 2016).

3.3.2. Produzione di proteine microbiche

Proseguendo verso il vertice della tipica piramide del valore delle bioraffinerie, dove incontriamo prodotti ad uso alimentare sia animale che umano, notiamo nuovamente come la DA e la DF offrano potenzialità estremamente interessanti. Queste si sostanziano nella possibilità di supportare la produzione di fonti proteiche alternative quali le proteine microbiche, anche note come proteine da cellula singola (*single cell protein*, SCP). Le SCP, che vengono prodotte attraverso la coltivazione intensiva di biomassa microbica di batteri, lieviti, funghi filamentosi o alghe, rappresentano un'eccellente risorsa proteica alternativa, caratterizzate da un elevato contenuto proteico (fino all'80% in peso), un profilo bilanciato di amminoacidi essenziali, vitamine e nutrienti fondamentali per l'applicazione in campo alimentare (Matassa et al., 2016; Ritala et al., 2017). In virtù di tali caratteristiche, le SCP si prestano a sostituire le proteine di origine vegetale come la soia, utilizzate in maniera massiccia nella preparazione del mangime per allevamenti o per acquacoltura, ma anche per la nutrizione umana. Oltre che in campo alimentare, le SCP possono infine costituire la materia prima per la fabbricazione di materiale plastico

a base di proteine, completamente biodegradabile e compostabile, configurandosi pertanto come una potenziale alternativa alle plastiche monouso derivanti dalla raffinazione del petrolio, al pari dei PHA (vedi sezione 3.3.1) (Singha et al., 2021). Infine, in virtù dell'elevato contenuto di azoto organico (il principale componente delle proteine), le SCP si sono dimostrate un eccellente fertilizzante biologico a lento rilascio, in grado di sostituire i fertilizzanti di origine chimica comunemente utilizzati in agricoltura (Pikaar et al., 2018).

Alla stessa maniera dei PHA, anche le SCP possono essere prodotte a partire sia da biogas che da VFA. Nel caso del biogas, gli attori principali di tale processo sono nuovamente i MOB, che in condizioni aerobiche convertono il metano in biomassa microbica caratterizzata da un elevato contenuto di proteine (fino al 70% in peso) (Matassa et al., 2020). A differenza delle condizioni di limitazione di nutrienti (ad esempio azoto) o di ossigeno, che favoriscono l'accumulo di PHA nella biomassa di MOB, la produzione di SCP viene raggiunta garantendo un opportuno bilanciamento dei nutrienti, in particolare dell'azoto, rispetto al carbonio fornito sotto forma di metano. Per quanto riguarda le rese, in base alla stechiometria dei MOB, circa 0.45 g SCP/g CH₄ possono essere prodotti (Matassa et al., 2020). Quest'ultimo valore corrisponde ad un'efficienza energetica misurata in termini di COD pari a 0.16 g SCP-COD/g CH₄-COD.

Come già anticipato, oltre che dal biometano, le SCP possono essere sintetizzate anche a partire dal fermentato ricco di VFA ottenuto dalla DF. In tal caso, i più recenti studi si sono focalizzati sulla possibilità di ottenere SCP mediante colture di funghi filamentosi, ottenendo un prodotto finale con caratteristiche in linea con gli standard richiesti in zootecnia (Ibarruri et al., 2021; Wainaina et al., 2020). In tali studi, è stato dimostrato come la produzione di SCP da VFA possa essere realizzata con rese pari a circa 0.21 g SCP/g VFA-COD che, considerando un contenuto medio di circa 1.42 g COD/g SCP, corrispondono a 0.30 g SCP-COD/g VFA-COD. A differenza del processo basato sul biogas, la produzione mediante VFA offre il principale vantaggio di poter sfruttare un substrato completamente solubile, a differenza dell'utilizzo di un substrato gassoso estremamente poco solubile e potenzialmente esplosivo (quando usato in condizioni aerobiche), come il biometano. Oltretutto, l'utilizzo del fermentato liquido derivante dalla DF rende disponibile alla produzione di SCP anche nutrienti fondamentali quali azoto e fosforo. Tuttavia, nonostante la natura tecnicamente più complessa, il fatto che la produzione di SCP da biometano avvenga a partire da un substrato gassoso, permette di disconnettere fisicamente il bioprodotto finale, ovvero le SCP, dalla matrice organica di partenza, potenzialmente contaminata. In tal senso, quindi, l'utilizzo per scopi alimentari delle SCP ottenute mediante l'utilizzo di VFA è li-

mitato al trattamento e al recupero solo di alcune specifiche tipologie di substrati, che conservino proprietà e caratteristiche che ne consentano l'utilizzo in campo alimentare. Un tipico esempio, in tal senso, è offerto dagli effluenti delle attività casearie.

Infine, sia per quanto riguarda le SCP prodotte da biogas che quelle prodotte da VFA, come anticipato nella precedente sottosezione 3.3.1, la possibilità di arricchire la biomassa di SCP, per una certa percentuale, anche in PHA e PHB, permette di ottenere un additivo alimentare ricco in proteine di elevata qualità e con potenzialità prebiotiche quando usato, ad esempio, in acquacoltura (Matassa et al., 2016). In tale scenario applicativo sorge quindi la possibilità di combinare produzione di SCP e PHA in un unico prodotto, il quale richiede delle fasi di lavorazione finale (separazione solido-liquido ed essiccazione) più semplici rispetto all'estrazione e alla purificazione richieste nel caso dei PHA.

3.3.3 Esempio di possibili flussi di energia e di valore nell'ambito delle bioraffinerie anaerobiche

La Figura 2 offre una panoramica dei differenti percorsi di produzione e valorizzazione degli intermedi biogenici in bioprodotti discussi nelle precedenti sezioni. Com'è possibile notare dai flussi espressi in termini di equivalenti di COD, ovvero in termini di energia chimica che dalle biomasse di scarto o di rifiuto viene recuperata e trasferita agli intermedi biogenici o ai bioprodotti finali, in uno scenario ottimizzato di DA circa l'80% dell'energia iniziale può essere convertita in biogas contenente biometano. Quest'ultimo andrà quindi ad inserirsi nel quadro della produzione di bioenergie rinnovabili sotto forma sia di elettricità che di calore (co-generazione), ovvero di biocarburanti. Rimanendo nell'ambito della DA, è possibile notare come la valorizzazione di biometano sotto forma di bioprodotti quali PHA e SCP, durante la quale avvengono ulteriori perdite energetiche dovute all'ossidazione del substrato gassoso, viene realizzata con rese energetiche finali pari a solo circa il 13-20% dell'energia inizialmente disponibile. A controbilanciare tale dissipazione energetica, tuttavia, troviamo l'incremento di valore economico che si ottiene andando a sintetizzare bioprodotti applicabili nel campo dei biomateriali o dell'alimentazione, quali PHA e SCP, che offrono maggiori potenzialità rispetto al minor valore ottenibile nel campo delle bioenergie e dei biocarburanti.

Nel contesto della DF è possibile, invece, notare come la produzione di biidrogeno, anche in presenza delle migliori rese osservate in letteratura scientifica, non riesce ad intercettare più di circa il 16% dell'energia a disposizione, mentre un processo ottimizzato per la produzione dei VFA garantisce potenzialità di recupero

energetico molto più elevate, raggiungendo nel caso di substrati particolarmente biodegradabili rese energetiche anche superiori all'80%. In virtù di tale elevati potenziali di recupero dei substrati di scarto e di rifiuto sotto forma di VFA, e grazie alle migliori rese energetiche della successiva fase di valorizzazione del fermentato in termini di PHA e SCP, come discusso nelle sottosezioni 3.3.1 e 3.3.2, tra il 24 e il 44% dell'energia presente nelle biomasse iniziali può essere potenzialmente recuperata sotto forma di bioprodotto finali ad elevato valore.

In conclusione, la produzione di intermedi biogenici quali VFA e la loro eventuale valorizzazione in PHA e SCP garantisce rese energetiche maggiori rispetto agli altri possibili percorsi di bioraffineria qui esaminati, inserendosi in un quadro di bioprodotto ad elevato valore aggiunto. Tuttavia, molteplici ostacoli tecnici limitano sia il potenziale di produzione di VFA che di PHA puri (problematiche di estrazione e purificazione), che quella di SCP per applicazioni alimentari (problematiche di contaminazione da parte delle biomasse di rifiuto). In questo senso, un'alternativa interessante potrebbe essere quella di valutare le possibilità offerte dalla produzione di SCP non solo per scopi alimentari, ma anche per applicazioni nel campo dei biomateriali quali le bioplastiche. Per quanto concerne il bioidrogeno, invece, gli sforzi futuri dovranno concentrarsi sull'incremento delle rese, anche attraverso combinazioni con altre tipologie di processo (ad esempio DF e PF).

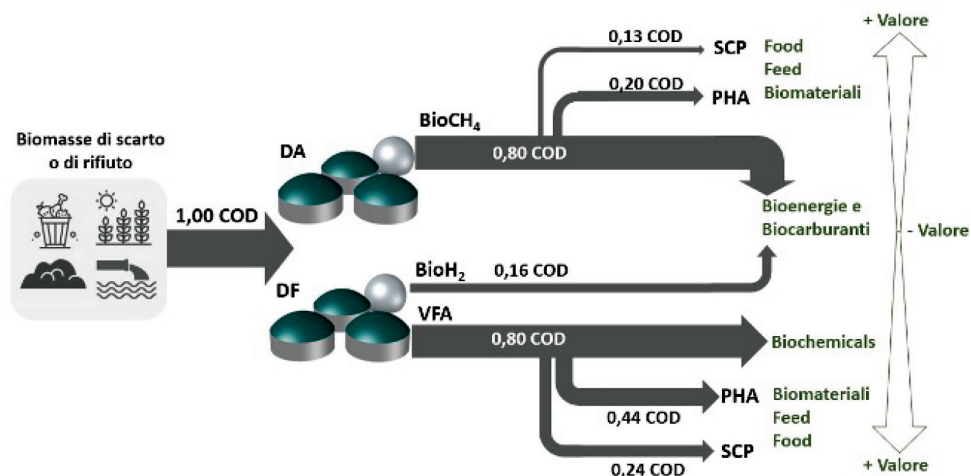


Figura 2. Schema riassuntivo dei possibili flussi energetici della DA e della DF, con indicazione dei campi di applicazione dei vari bioprodotto. Il bilancio energetico è espresso in termini di unità di COD disponibili al processo biologico, considerando per ogni intermedio biogenico o bioprodotto le massime rese ottenibili da un processo ottimizzato per quello specifico intermedio e/o bioprodotto finale.

Infine, in merito al biometano come principale intermedio biogenico della DA, la consolidata capacità di generazione di biogas, insieme alla crescente maturità tecnologica dei processi volti alla sua purificazione a partire dal biogas grezzo, rende tale intermedio di assoluto rilievo e destinato a trainare la diffusione su grande scala della DA, come la co-generazione da biogas ha fatto durante i decenni scorsi. Alla stessa maniera che per la DF, la sintesi di bioprodotto ad elevato valore quali PHA e SCP dal biometano offre ulteriori spunti e potenzialità future, in linea anche con i più stringenti criteri che derivano, ad esempio, dalle applicazioni in campo alimentare per le SCP.

4. I sottoprodotti e gli effluenti

La produzione di intermedi biogenici mediante la DA delle biomasse di scarto o di rifiuto pone una serie di sfide di natura sia tecnica che gestionale, relative ai principali effluenti e sottoprodotti che vengono generati. Tra questi troviamo effluenti di natura sia liquida che solida, ovvero il digestato anaerobico, che gassosa, ovvero l'anidride carbonica e gli altri gas, potenzialmente presenti nel biogas, diversi da metano e idrogeno molecolare. Nella presente sezione verranno analizzate le principali caratteristiche, le criticità nonché le potenzialità di recupero e valorizzazione offerte da tali effluenti e sottoprodotti.

4.1. Il digestato anaerobico: da residuo a risorsa

Il principale sottoprodotto della DA, il digestato anaerobico, rappresenta sostanzialmente l'insieme dei prodotti liquidi e solidi che non vengono convertiti in biogas o altri intermedi biogenici quali i VFA. Sebbene sia da considerarsi prettamente come un residuo, il digestato anaerobico è dotato di un ottimo potere fertilizzante e ammendante, il che lo rende un prodotto utilizzabile in campo agronomico in sostituzione dei tradizionali concimi sintetici di origine industriale. Le caratteristiche fertilizzanti di questo materiale sono dovute all'elevato contenuto di macronutrienti (azoto, fosforo, potassio e zolfo) e micronutrienti (ferro, zinco, selenio, rame, manganese), elementi indispensabili per la crescita e la vita delle specie vegetali (Lukehurst et al., 2010; Makdi et al., 2012). Le sue capacità ammendanti, invece, sono dovute al contenuto di sostanza organica recalcitrante, costituita principalmente da materiali lignocellulosici, proteine complesse, steroidi e acidi umici. Tali composti, precursori dell'humus, contribuiscono al miglioramento e al mantenimento delle proprietà biologiche, chimiche e fisiche dei terreni (Tambone et al., 2009).

La ricchezza di sostanze nutritive all'interno del digestato deriva dall'abbondanza di nutrienti nelle biomasse sottoposte al trattamento di DA, che si concentrano all'interno delle frazioni liquide e solide residue. Vi è però una differenza sostanziale tra il materiale digerito e quello non digerito: durante il processo di digestione, gli elementi nutritivi, contenuti nel substrato iniziale in forma organica, vengono mineralizzati dai microrganismi e resi, quindi, immediatamente disponibili per l'assorbimento da parte delle specie vegetali. In altre parole, la presenza di macronutrienti e micronutrienti in forma minerale rende il potere fertilizzante del digestato superiore a quello della materia organica non digerita, favorendo così l'impiego in campo agronomico del primo rispetto al substrato non trattato (Lukehurst et al., 2010).

Tabella 5. Composizione media del digestato tal quale e delle frazioni solida e liquida (Moller & Muller, 2012)

	Digestato tal quale	Frazione liquida	Frazione solida
pH	7.3-9.0	7.9	8.5
Sostanza secca (SS) [%]	1.5-13.2	4.5-6.6	19.3-24.7
Sostanza organica [% SS]	63.8-75.0	-	40-86
N totale [% SS]	3.1-14.0	7.7-9.2	2.2-3.0
N-NH₄⁺ [% N]	44-81	40-80	26.0-49.4
C totale [% SS]	36.0-45.0	48	39.6-40.0
Rapporto C:N	3.0-8.5	3.7-4.8	11.2-19.3
P totale [% SS]	0.6-1.7	0.4-0.7	1.9
K totale [% SS]	1.9-4.3	3.9	3.6

Oltre alla tipologia di substrato, anche le condizioni operative del processo di DA incidono sulle caratteristiche del digestato in uscita: i parametri di maggiore influenza sono temperatura, HRT e tenore di solidi. Per quanto riguarda la temperatura, nonostante il maggior dispendio energetico richiesto, le condizioni termofile (50-55°C) garantiscono l'abbattimento della maggior parte degli organismi patogeni, rispettando così i requisiti di igiene richiesti per le applicazioni agronomiche del digestato (Makdi et al., 2012). In condizioni mesofile, invece, la temperatura più bassa non garantisce un'adeguata igienizzazione del materiale in uscita dal bioreattore anaerobico, il quale necessita di trattamenti aggiuntivi volti all'abbattimento della carica patogena (Makdi

et al., 2012; Nkoa, 2014). L'HRT incide invece sull'efficienza di degradazione del substrato (Fabbri & Piccinini, 2011). Aumentando il tempo di permanenza all'interno del reattore, aumenta infatti anche l'aliquota di materia organica convertita dai microrganismi in biogas e nutrienti in forma minerale. Di conseguenza la concentrazione di materia organica nel digestato effluente si riduce, a beneficio della stabilità biologica e delle proprietà ammendanti del prodotto finale, mentre la concentrazione di sostanze nutrienti mineralizzate aumenta, incrementando il valore fertilizzante dell'effluente (Tambone et al. 2009). Infine, il tenore dei solidi a cui viene operato il processo, e quindi il maggiore o minore contenuto d'acqua del processo, che permettono di distinguere tra DA in condizioni *wet*, *semi-dry* e *dry* (vedi sezione 2), influenzano fortemente le caratteristiche del digestato finale, con un accumulo e una maggiore concentrazione di nutrienti solubili nella frazione liquida del digestato ottenuto in condizioni *semi-dry* o *dry*, rispetto a quelle *wet*.

Numerosi studi hanno analizzato la composizione media di digestati anaerobici di diversa origine, oltre che l'efficacia della loro applicazione in campo agronomico. La Tabella 5 offre una panoramica delle principali caratteristiche del digestato anaerobico.

Affinché il digestato possa essere valorizzato per un suo successivo utilizzo, a causa del suo elevato contenuto di umidità, è necessario separare la frazione liquida da quella solida. Tale separazione può essere condotta in modalità parziale o completa. Tra i principali processi di separazione parziale, si ricordano: i separatori a coclea e i separatori a centrifuga. La frazione solida può quindi essere sottoposta ad ulteriore trattamento in modo da poterne consentire un successivo utilizzo come ammendante/fertilizzante; tra i principali trattamenti si ricordano il compostaggio e l'essiccamento. Inoltre, diversi studi condotti sull'ottimizzazione del processo di digestione dei fanghi biologici hanno dimostrato come la presenza di strutture polimeriche extracellulari, note con l'acronimo EPS, influenzano negativamente la riuscita della digestione (Urbain et al, 1993; Laspidou and Rittmann, 2002).

Nel corso degli ultimi anni diversi autori hanno studiato l'impatto di trattamenti sul fango digerito sfruttando quanto noto riguardo i pretrattamenti, ma ricercando condizioni che favoriscano la conversione delle EPS in SMP; i principali studi riguardano l'analisi di post-trattamenti chimici e termici (Li et al., 2013; Takashima e Tanaka, 2014; Zhang et al., 2016). La frazione liquida può essere ricircolata in testa al trattamento di digestione per regolare la concentrazione di sostanza secca, oppure, entro certi limiti, dato l'elevato tenore di azoto, può essere utilizzata come fertilizzante liquido.

4.1.1. Trattamento e recupero di nutrienti da digestato

Come già discusso, e come evidenziato anche in Tabella 5, il digestato anaerobico risulta essere caratterizzato da concentrazioni di elementi nutrienti particolarmente elevate, specialmente in termini di azoto. In virtù di ciò, la normativa nazionale (ultimo provvedimento è il Decreto Interministeriale n. 5046 del 25 febbraio 2016 che riprende quanto già stabilito della Direttiva Nitrati 91/676/CEE) ha imposto limiti sempre più stringenti per il suo riutilizzo agronomico. In particolare, in molte aree del territorio nazionale, le cosiddette “zone vulnerabili ai nitrati” (ZVN), i digestati possono essere sottoposti a spandimento agricolo solo se rispettano, come limite massimo sull’azoto totale, un valore pari a 170 kg N per ettaro all’anno, il che spinge verso l’implementazione di soluzioni innovative per la rimozione dell’azoto dalla frazione liquida. Tali trattamenti non solo consentono il rispetto dei limiti sull’apporto di azoto imposti dalla normativa, ma permettono anche di recuperare l’azoto e altri nutrienti in esso contenuti quali, ad esempio, il fosforo.

I principali processi di trattamento del digestato liquido sono quindi fondamentalmente mirati alla riduzione del carico di azoto ammoniacale. Per la rimozione dell’ammonio dal refluo, gli schemi di trattamento tradizionali utilizzano processi combinati di nitrificazione-denitrificazione. Spesso, però, tali processi non risultano in grado di garantire il raggiungimento dei limiti previsti in caso di carichi di azoto molto alti. C’è quindi un crescente interesse a sviluppare processi ottimizzati dal punto di vista energetico ed efficienti dal punto di vista delle risorse, ed il processo di nitrificazione parziale-Anammox (in breve PN/A, partial nitrification/Anammox), introducendo un percorso più breve nel ciclo dell’azoto, viene considerato come una delle più promettenti alternative al processo di rimozione dell’ammonio in modo tradizionale.

Oggi il trattamento Anammox sui surnatanti della digestione di fanghi di depurazione, pure caratterizzati da forti carichi di azoto, è una tecnologia provata con un centinaio di impianti su scala mondiale. Tra le principali tecnologie adottabili si ricordano il processo Demon® e il processo Anita™Mox. Il processo Demon®, basato su un sistema granulare SBR, utilizza un sistema brevettato di controllo della portata di ingresso basato sul pH. Un idrociclone permette di regolare l’età del fango in maniera indipendente per i batteri ammonio ossidanti e per i batteri Anammox. Questa separazione selettiva della biomassa permette di dilavare i batteri NOB, aggregati in fiocchi più piccoli e leggeri, e di trattenere invece i batteri Anammox, aggregati in granuli più grandi e pesanti. Il processo ANITA™Mox, concepito dalla collaborazione tra Veolia e la società svedese AnoxKaldnes,

prevede un'alimentazione in continuo del reattore; i batteri crescono su supporti plastici dedicati ("carriers") in libero movimento nel reattore, che consentono una ritenzione della biomassa anammox e un conseguente contenimento dei volumi del reattore. Il primo impianto realizzato, l'IDA di Sjölanda situato a Malmö, in Svezia, è anche sede di una Biofarm utilizzata per la coltivazione di batteri Anammox sui supporti plastici, che possono poi essere prelevati per l'inoculazione di altri impianti simili.

Per quanto concerne invece i trattamenti mirati al recupero combinato di N e P, troviamo la precipitazione di struvite, i processi a membrana e lo strippaggio. La precipitazione di struvite rappresenta un processo chimico da cui si ottiene un minerale costituito da magnesio, cristalli di ammonio e fosfato idrato. In virtù dell'elevato contenuto di nutrienti, la struvite possiede un buon potere fertilizzante. Tuttavia, il fatto che fosforo e magnesio siano in netto difetto stechiometrico rispetto all'azoto, per far sì che la struvite cristallizzi, precipiti e possa essere quindi recuperata, si rende necessario un elevato apporto di reattivi chimici, con conseguenti elevati costi operativi (Drosg et al., 2015; Zhao et al., 2015).

Un'altra grande categoria di processi atti al recupero dei nutrienti, e in particolare modo dell'azoto dal digestato, è quella dei processi a membrana. In tali processi fisici di separazione, al diminuire della dimensione dei pori si va verso un processo di separazione sempre più spinto, fino alla possibilità di rimuovere anche ioni metallici e i sali disciolti (Drosg et al., 2015). Tuttavia, per evitare che la membrana venga sottoposta ad un numero eccessivamente elevato di lavaggi chimici che possano deteriorare il materiale di cui è costituita, è necessario pretrattare il digestato liquido mediante una separazione liquido-solido molto spinta, con un conseguente incremento dei già elevati costi del processo (Fuchs and Drosg, 2013).

Oltre alla precipitazione di struvite e alla rimozione mediante membrane, uno dei processi per il recupero dell'azoto dall'elevata maturità tecnologica è certamente quello dello strippaggio gassoso. Tale processo chimico-fisico consente, tramite l'insufflazione di una corrente gassosa, la rimozione dell'azoto ammoniacale presente nel digestato. Passando per la volatilizzazione dell'azoto ammoniacale sotto forma di ammoniaca, che nelle tecniche di strippaggio convenzionalmente adottate è favorita dall'incremento della temperatura del digestato oltre i 70 °C e dall'innalzamento del pH mediante l'aggiunta di reattivi chimici alcalini, il gas ammoniacale può essere poi recuperato sotto varie forme. Nel caso di strippaggio con vapore acqueo, il prodotto finale sarà rappresentato da una soluzione acquosa di ammonio al 25-35%.

Alternativamente, nel caso in cui venga adoperata aria come agente di strippaggio, l'azoto viene recuperato sotto forma di una soluzione chimica mediante

l'utilizzo di torri di scrubbing acido (Drosg et al., 2015). In presenza di particolari condizioni operative, come quelle rappresentate dalla DA ad alto tenore di solidi (*dry digestion*), l'utilizzo delle comuni colonne di strippaggio a riempimento non è consentito in virtù dell'elevata viscosità del digestato. In questi casi, la rimozione dell'ammoniaca può avvenire sfruttando tecniche innovative quali quella dell'evaporatore a film sottile (*thin film evaporator*, TFE), tipicamente utilizzato nell'industria alimentare e farmaceutica per purificare soluzioni altamente viscosi da composti volatili mediante evaporazione. Come per i sistemi convenzionali, anche l'ammoniaca strippata nei sistemi TFE può essere recuperata sotto forma di una soluzione chimica acida in seguito ad uno scrubbing finale (Di Capua et al., 2021).

4.1.2. *La valorizzazione dei nutrienti in bioprodotto ad elevato valore*

Indipendentemente dalla maturità tecnologica raggiunta dalle tecniche di recupero di nutrienti fin qui discusse, un grosso fattore limitante in termini di fattibilità economica è individuabile nel basso valore di mercato che i fertilizzanti a base di azoto o di azoto e fosforo hanno sul mercato. In tal senso, quindi, la possibilità di utilizzare i nutrienti recuperati per la generazione di bioprodotto ad elevato valore aggiunto quali i PHA o le SCP (vedi sezione 3.3) potrebbe far rientrare tali processi di recupero all'interno del quadro delle bioraffinerie "multiprodotto" precedentemente discusso, pertanto incentivandone la fattibilità e la diffusione.

Tra i vari possibili scenari applicativi, recenti studi hanno quindi valutato la possibilità di valorizzare l'azoto recuperato come nutriente per la produzione di SCP da varie fonti, come il biometano o anche l'idrogeno verde (Khoshnevisan et al., 2019, 2020). In tal senso, l'utilizzo di tecniche, che prevedono la transizione del substrato azotato attraverso una fase gassosa, permette di ottenere un prodotto finale caratterizzato da maggiore purezza, e pertanto anche da un potenziale di mercato più elevato (Figura 3).

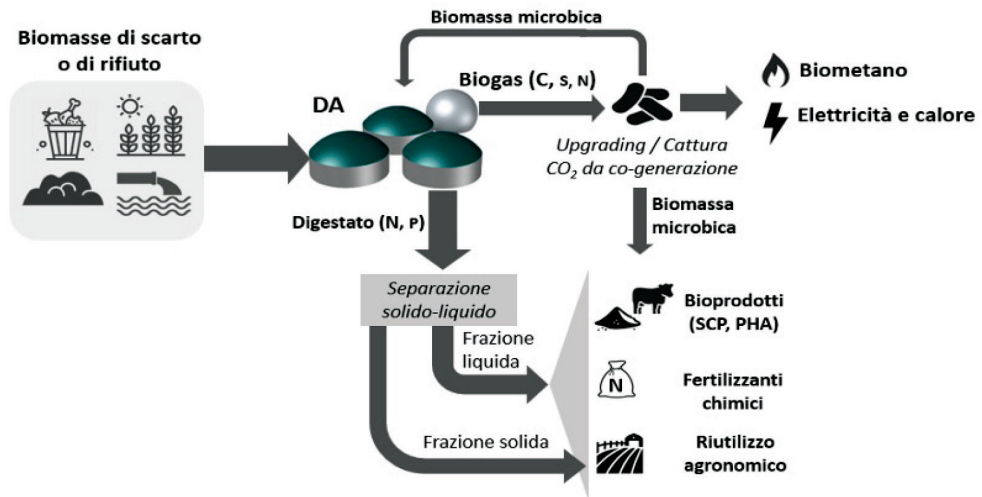


Figura 3. Panoramica dei principali sottoprodotti generati della digestione anaerobica, con indicazione dei possibili trattamenti volti a recuperare e potenzialmente valorizzare i flussi di carbonio e nutrienti.

4.2. Dal biogas al biometano: cattura e recupero di carbonio e altri gas

La valorizzazione del biogas sotto forma di energia e calore mediante co-generazione, ovvero attraverso il cosiddetto *upgrading* a biometano per la sintesi di un biocarburante alternativo al gas naturale (vedi sezione 2), richiede una corretta gestione di tutti quei composti gassosi rimossi, o che si generano, durante tali processi. In tal senso, la rimozione o la cattura del più abbondante componente del biogas, ovvero l'anidride carbonica (CO_2), o di altri gas in traccia quali l'idrogeno solforato (H_2S) o l'ammoniaca (NH_3), offrono opportunità di recupero e valorizzazione, in particolar modo in relazione all'implementazione di processi biologici (Figura 3).

Tra le alternative maggiormente studiate, troviamo l'utilizzo di processi biologici fotosintetici, operati quindi da microalghe, in grado di catturare sia la CO_2 eventualmente prodotta durante la combustione del biogas in co-generazione, sia di effettuare l'*upgrading* del biogas a biometano (Bose et al., 2019; Nagarajan et al., 2019). Tali processi si prestano quindi ad operare sia un pretrattamento del biogas grezzo, andando a depurarlo dalla CO_2 e dagli altri gas in traccia a base di zolfo (H_2S) e azoto (NH_3) che, se non si accumulano raggiungendo concentrazioni potenzialmente inibenti, possono invece essere utilizzati dai microrganismi stessi come fonte di nutrien-

ti per la loro crescita. In questa maniera, durante l'utilizzo di tali processi biologici fotosintetici per l'upgrading del biogas a biometano, viene prodotta della biomassa microalgale che può essere raccolta e nuovamente digerita anaerobicamente, generando biogas aggiuntivo, ovvero utilizzata per applicazioni a più elevato valore come quelle già discusse per le SCP (vedi sezione 3.3). Lo stesso approccio può essere perseguito nel caso del trattamento dei fumi ricchi di CO₂ che si generano durante la combustione del biogas, andando a catturare la CO₂ sotto forma di biomassa microalgale da utilizzare come substrato in DA o da raffinare ulteriormente.

Tra i processi biologici non fotosintetici utilizzati per il pretrattamento del biogas, si annovera la desolforazione biologica, che viene operata mediante l'utilizzo di microorganismi chemoautotrofi in grado di ossidare l'idrogeno solforato presente nel biogas grezzo e potenzialmente recuperarlo sotto forma di zolfo elementare (Khoshnevisan et al., 2017). Inoltre, specifici processi biologici chemoautotrofi basati sui batteri idrogeno-ossidanti (*hydrogen-oxidizing bacteria*, HOB) possono essere utilizzati, in maniera simile a quanto già descritto per quelli fotosintetici, per la cattura delle emissioni di CO₂ che si generano durante la co-generazione del biogas. In questo caso il substrato energetico necessario alla loro crescita e alla conseguente cattura del carbonio potrebbe essere fornito da idrogeno verde, prodotto in loco mediante elettrolisi alimentata da energie rinnovabili (Matassa et al., 2015; Matassa, Verstraete, et al., 2016). Anche in questo caso, la biomassa microbica prodotta, qualora caratterizzata da un sufficiente contenuto in proteine e da un buon profilo di aminoacidi, può essere utilizzata nel campo delle applicazioni alimentari.

5. Le valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo

La normativa che regola il recupero di energia e materia dalle frazioni organiche biodegradabili presenta profonde differenze, a seconda che le stesse siano identificabili come rifiuti, EoW (End of Waste) o sottoprodotti.

Anche per quanto riguarda gli aspetti economici, differenti sono gli atti normativi emanati, anche in questo caso differenziabili in base all'origine delle matrici organiche trattate.

5.1 Recuperi da sottoprodotti, rifiuti e EoW

È noto che la definizione di "sottoprodotto" comporta il rispetto delle quattro condizioni citate dall'art. 184bis del D.lgs. 152/2006:

- a) la sostanza o l'oggetto è originato da un processo di produzione, di cui costituisce parte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale sostanza od oggetto;
- b) è certo che la sostanza o l'oggetto sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;
- c) la sostanza o l'oggetto può essere utilizzato direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;
- d) l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana.

Quindi da ciò deriva che le matrici interessate non devono aver subito alcun trattamento preliminare e che deve essere certificato (ad es. mediante contratto) il rapporto intercorrente tra il produttore delle matrici e l'utilizzatore.

Qualora venga meno anche una sola delle quattro condizioni prima richiamate, si è in presenza di un "rifiuto", che può essere destinato al recupero o allo smaltimento definitivo.

Nel primo caso, il rispetto di particolari standard di qualità, generalmente a seguito di idoneo trattamento, può far cessare lo stato di rifiuto e conferire a questo il rango di prodotto (End of Waste, *EoW*), ai sensi dell'art. 184ter del D.lgs. 152/2006. Un esempio di tale ultimo caso è il compost.

Il quadro normativo che regola il recupero di energia da matrici organiche biodegradabili fa quindi distinzione tra le matrici aventi il rango giuridico di "rifiuto" e quelle definibili come "sottoprodotti" di attività produttive, anche se la frequente somiglianza di molte matrici come composizione e modalità di trasformazione rende spesso non facile l'identificazione univoca del più corretto regime normativo a cui fare riferimento.

In particolare, molte matrici di origine organica, avente origine produttiva (ad es. scarti di attività agroalimentari, zootecniche, agricole) sono spesso classificate come "sottoprodotti", per cui il regime normativo a cui le stesse devono sottostare è del tutto diverso (e generalmente più semplificato) da quello che riguarda i rifiuti.

5.2 Recupero da FORSU

Le attività di gestione delle matrici organiche derivanti dai rifiuti urbani (FOR-SU: frazione organica da rifiuti solidi urbani), costituenti circa il 35-40% del rifiuto

tal quale, devono sottostare a quanto previsto dalle norme che regolano la gestione dei rifiuti; tali frazioni sono dotati di codice CER 200108 (“rifiuti biodegradabili di cucine e mense”), 200201 (“rifiuti biodegradabili”) e 200203 (“rifiuti dei mercati”); a questi si aggiungono i rifiuti organici conferiti in modo non differenziato, classificati col codice 200301, relativo ai rifiuti indifferenziati.

La FORSU, in quanto classificata come rifiuto, deve essere “tracciabile” e quindi, qualora movimentata, va registrata nei registri di carico e scarico (RCS) e accompagnata dal formulario di identificazione dei rifiuti (FIR), ai sensi del D.lgs. 152/2006.

Le norme che regolano la gestione di tali tipi di rifiuti sono:

- a) D.M. 5 febbraio 1998 (*Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22*); s.o. G.U.R.I. n.88 del 16 aprile 1998 n. 88;
- b) D.lgs. 152/2006 (*Norme in materia ambientale*); G.U.R.I. n. 88 del 14 aprile 2006;
- c) D.lgs. 29 aprile 2010, n.75 (*Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88*); G.U.R.I. n.126 del 26 maggio 2010.

L'esame combinato delle norme citate conduce all'individuazione dei seguenti derivati dalle attività di trasformazioni di frazioni organiche dei rifiuti urbani, conferiti in forma differenziata o indifferenziata:

- “rifiuto biostabilizzato” (art. 183 lett. dd del D.lgs. 152/2006): rifiuto ottenuto dal trattamento biologico aerobico o anaerobico dei rifiuti indifferenziati, nel rispetto di apposite norme tecniche, da adottarsi a cura dello Stato, finalizzate a definirne contenuti e usi compatibili con la tutela ambientale e sanitaria e, in particolare, a definirne i gradi di qualità;
- “compost” (art. 183 lett. ee del D.lgs. 152/2006, aggiornato dal D.lgs. 116 del 3/9/2020): prodotto ottenuto dal compostaggio, o da processi integrati di DA e compostaggio, dei rifiuti organici raccolti separatamente, di altri materiali organici non qualificati come rifiuti, di sottoprodotti e altri rifiuti a matrice organica che rispetti i requisiti e le caratteristiche stabilite dalla vigente normativa in tema di fertilizzanti e di compostaggio sul luogo di produzione.

Il compost non è un rifiuto, potendo come tale rispettare la condizione di “EoW”, prima citate; invece, il biostabilizzato mantiene i connotati giuridici di “rifiuto”, essendo dotato di codice CER 190503 “*compost fuori specifica*”.

Va aggiunto che le caratteristiche del compost possono essere ricavate dal D.lgs 75/2010, che, disciplinando la materia dei *fertilizzanti*, identifica il compost come “ammendante compostato verde” (ACV) se derivante principalmente dalla raccolta differenziata di rifiuti ligneo-cellulosici (erbe, ramaglie, sfalci di potatura, etc.), o “ammendante compostato misto” (ACM) nel caso in cui derivi da FORSU anche mista a fanghi e rifiuti di origine animale.

Ulteriori procedure obbligatorie a cui gli impianti di trattamento di FORSU vanno obbligatoriamente sottoposti sono quelle di VIA (Valutazione di Impatto Ambientale), riguardante gli impianti aventi potenzialità superiore a 10 t/d, ai sensi dell’Allegato IV alla parte seconda del D.lgs. 152/2006, punto 7-z.b (c.d. screening per VIA regionale), nonché quella di AIA (Autorizzazione Integrata Ambientale), riguardante gli impianti di potenzialità di trattamento superiore a 75 t/d, nel caso di rifiuti non pericolosi, e 10 t/d, nel caso di rifiuti pericolosi, ai sensi dell’Allegato VIII punto 5 alla parte seconda del D.lgs. 152/2006. Giova ricordare che, nel caso dell’AIA, occorre che venga dimostrata, per la tecnologia impiantistica prevista in progetto, l’adozione e il rispetto delle BAT definite dalle Bref emanate dall’UE.

5.3 Recuperi da fanghi di depurazione

Un’altra matrice di natura prevalentemente organica di interesse per eventuali recuperi è quella dei fanghi di depurazione, derivante dal trattamento delle acque reflue di origine urbana e industriale.

La normativa che regola le attività di recupero dei fanghi di depurazione è sintetizzabile nei seguenti atti:

- a) D.lgs. 27 gennaio 1992, n. 99 (*Attuazione della direttiva n. 86/278/CEE concernente la protezione dell’ambiente, in particolare del suolo, nell’utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura*); s.o. n.28 della G.U.R.I. n.38 del 15/02/1992;
- b) D.M. 5 febbraio 1998 (*Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22*); s.o. G.U.R.I. n.88 del 16 aprile 1998 n. 88;
- c) D.lgs. 152/2006 (*Norme in materia ambientale*); G.U.R.I. n. 88 del 14 aprile 2006;
- d) L. 16 novembre 2018, n. 130 (*Disposizioni urgenti per la città di Genova, la sicurezza della rete nazionale delle infrastrutture e dei trasporti, gli eventi sismici del 2016 e 2017, il lavoro e le altre emergenze*); s.o. n.55 della G.U.R.I. n.269 del 19/11/2018.

I fanghi sono differenziati a seconda della provenienza, assumendo CER 19 08 05 se di provenienza urbana, mentre hanno codice “a specchio” 19 08 11 e 19 08 12 nel caso di reflui industriali, a seconda rispettivamente se contengano sostanze pericolose o ne siano privi.

Va detto che i fanghi prodotti dagli impianti di depurazione di attività produttive sono spesso non idonei per forme di riutilizzo, quali quelle a scopo agronomico, ciò a causa della loro composizione che ne rende difficile il rispetto dei limiti tabellari imposti per tali forme di riuso.

Per quanto riguarda invece quelli di origine urbana, il loro utilizzo per scopo agronomico richiede la loro preventiva stabilizzazione.

Tuttavia, la qualità dei fanghi per il riutilizzo è stata spesso oggetto di discussione; ne è testimone la recente sentenza della Cassazione del 2017 relativa alla presenza di HC nei fanghi, che ha richiesto l'integrazione del quadro normativo introdotta con la L. 130/2018, prima citata; si è in attesa di una nuova normativa che regolerà il settore, in sostituzione del decreto del 1992, che tuttavia stenta ad essere approvata.

Anche per i fanghi vale quanto prima richiamato sulla “tracciabilità” e quindi sulla necessità di registrazione nei registri di carico e scarico (RCS) e accompagnamento con formulario di identificazione dei rifiuti (FIR), ai sensi del D.lgs. 152/2006.

Anche per i fanghi di depurazione può essere necessario sottoporre l'impianto alla procedura di VIA, che in questo caso riguarda gli impianti di depurazione aventi potenzialità superiore a 100.000 abitanti, ai sensi dell'Allegato III alla parte seconda del D.lgs. 152/2006 (c.d. VIA regionale).

5.4 Recuperi da biomasse

Del tutto differente è il quadro normativo che regola le biomasse di origine differente da quelle derivanti dal circuito di gestione dei rifiuti urbani e dei fanghi.

Le principali norme sin qui emanate che regolano tale settore sono:

- a) D.lgs. n.387 del 29 dicembre 2003 (*Attuazione della direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricità*); s.o. n.17 della G.U.I.T. n. 25 del 31 gennaio 2004;
- b) Decreto 7 aprile 2006 del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (*“Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento, di cui all'articolo 38 del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152”*);

- c) D.lgs. 152/2006 (*Norme in materia ambientale*); G.U.R.I. n. 88 del 14 aprile 2006;
- d) D.lgs. n.28 del 3 marzo 2011 (*Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE*); G.U.R.I. n. 71 del 28 marzo 2011;
- e) D.M. 23/6/2016 (*Incentivazione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili diverse dal fotovoltaico*); G.U.R.I. n.150 del 29/06/2016;
- f) D.M. n.264 del 13/10/2016 (*Regolamento recante criteri indicativi per agevolare la dimostrazione della sussistenza dei requisiti per la qualifica dei residui di produzione come sottoprodotti e non come rifiuti*); G.U.R.I. n.38 del 15/02/2017.

In tali casi, l'obiettivo di agevolare il riutilizzo delle biomasse, a scopo di recupero di materia o di energia, nonché la maggiore garanzia di omogeneità di composizione e quindi di qualità alla fonte che esse generalmente offrono, ha comportato l'emanazione di diverse norme che escludono tali matrici dal regime dei rifiuti, per cui le stesse possono essere classificate come "sottoprodotti", ai sensi dell'art. 184bis del D.lgs. 152/2006, o persino come "prodotti", quindi con totale esclusione dal regime di tale decreto.

Le norme chiariscono modalità e procedure perché l'utilizzo di particolari categorie di biomasse possa essere considerato come una forma di recupero di energia da fonti "rinnovabili", nonché la possibilità di godimento di agevolazioni.

5.5 Il recupero energetico da biogas e biometano

Il recente D.lgs. 199/2021 ricomprende tra le "energie rinnovabili" quelle originate dal trattamento di "biomassa, gas di discarica, gas residuati dai processi di depurazione e biogas", facendo così ricadere, tra gli impianti a tale scopo utilizzabili, sia quelli specificatamente previsti per la produzione di energia da biogas facenti uso di sottoprodotti derivanti da attività agroalimentari e zootecniche, sia gli impianti di trattamento della FORSU, sia infine i digestori anaerobici facenti parte degli impianti di trattamento delle acque di scarico di origine urbana e/o industriale o dei rifiuti (solidi o liquidi).

In particolare, per gli impianti di trattamento finalizzati alla produzione energetica occorre fare riferimento al D.lgs. n.387 del 29/12/2003 e ss.mm.ii., che, inserendo le fonti energetiche prodotte da biomasse tra quelle "rinnovabili", le avvia a tutte le procedure agevolate a queste concesse, per le quali il soggetto a cui avviare

la documentazione per la necessaria autorizzazione per l'impianto previsto è il Gestore dei Servizi Energetici (GSE); l'impianto così concepito acquisisce la qualifica di "impianto alimentato da fonti rinnovabili" (IAFR).

Ovviamente tale equiparazione mantiene inalterate le modalità di gestione delle matrici organiche alimentate agli impianti, che saranno fortemente differenziate a seconda che si tratti di sottoprodotti, rifiuti o EoW, nei modi prima descritti.

Quindi, per le forme di recupero energetico dal trattamento dei fanghi prodotti all'interno di impianti di trattamento di acque di scarico o rifiuti (solidi o liquidi), l'impianto di recupero energetico fa parte dell'impianto di trattamento, risultando quindi ricompreso tra le autorizzazioni necessarie per quest'ultimo ai sensi del D.lgs. 152/2006 e ss.mm.ii. (autorizzazione allo scarico, ex artt. 124 e 125 del D.lgs. 152/2006, per le acque reflue; ex art.208 dello stesso decreto, per i rifiuti).

5.6 Il destino del digestato

Un ulteriore aspetto rilevante dal punto di vista procedurale è il destino del digestato solido, prodotto a seguito del trattamento a cui il sottoprodotto o il rifiuto è stato sottoposto per la produzione energetica.

Nel caso in cui se ne voglia prevedere un uso agronomico (spandimento su terreno agrario), la sua modalità di gestione come sottoprodotto o rifiuto coincide con quella relativa alla matrice alimentata all'impianto.

In pratica, nel caso di alimentazione con biomasse definibili come sottoprodotti, il digestato sarà anch'esso un sottoprodotto, per cui il limite di uso da rispettare sarà quello del dosaggio massimo per unità di superficie e di tempo, pari a 170 o 340 kg/ha per anno, a seconda che lo spandimento avvenga su suolo classificato o meno come "vulnerabile ai nitrati" ai sensi della Direttiva Nitrati recepita in Italia dal D.lgs. 152/1999 e successivamente dal D.M. 7/4/2006 (vedi sezione 4).

Invece, qualora il digestato venga prodotto dal trattamento di impianti alimentati da rifiuti, anch'esso sarà considerato un rifiuto e dotato di CER, per cui il suo spandimento sul suolo sarà considerato come una forma di recupero (operazione R10 dell'All.C della parte IV del D.lgs. 152/2010), soggetta ad autorizzazione ai sensi dell'art. 208 del D.lgs. 152/2006. Tale condizione vale pure per i fanghi prodotti all'interno di un impianto di depurazione di scarichi di origine urbana o industriale.

Il digestato solido uscente dall'impianto può anche essere destinato a spandimento sul suolo, ai sensi dell'art. 208 del D.lgs. 152/2006; tuttavia, nel caso che esso derivi prevalentemente dall'utilizzo di fanghi di depurazione, occorre rispettare i contenuti del D.lgs. 99/1992 (*Attuazione della direttiva 86/278/CEE con-*

cernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura").

Infine, nel caso in cui il digestato venga avviato a un trattamento di compostaggio, con destinazione finale agronomica, la qualità del prodotto così recuperato (che assume il rango di EoW, perdendo così quella di rifiuto) è definita dal D.lgs 75/2010 e ss.mm.ii., che regola la produzione e l'uso dei fertilizzanti; in particolare, il decreto cita il compost prodotto da rifiuti a matrice organica e/o fanghi tra gli "ammendanti", riportando le caratteristiche limite della composizione, l'origine e la possibile destinazione.

5.7 Valutazioni economiche

Una precisa valutazione sulla convenienza economica derivante da interventi di recupero di energia, in una delle forme sin qui citate (biomasse, fanghi, FORSU) è molto variabile in funzione sia dei costi di impianto e di esercizio necessari a tale scopo, sia dei potenziali ritorni economici che ne possono derivare.

Peraltro, tali costi vanno ulteriormente differenziati a seconda che le matrici alimentate all'impianto necessitino di trattamento a prescindere dall'obiettivo di recupero energetico (tipico per fanghi e FORSU) o che esse trovino possibilità di utilizzo alternative a quella del recupero energetico o che siano prodotte esclusivamente a tale scopo (caso di numerose biomasse vegetali).

In particolare, l'acquisizione delle matrici alimentate all'impianto può comportare un aggravio economico per l'impianto, nel caso di biomasse che possano avere altre finalità (p.e. biomasse vegetali utilizzabili per l'alimentazione in zootecnia), oppure essere un introito anche maggiore di quello di recupero di energia, nel caso di uso di matrici destinate allo smaltimento (tipico il caso della FORSU e dei fanghi).

A tali costi o ricavi va ovviamente aggiunto il ricavo derivante dalla cessione dell'energia recuperata, corrispondente all'applicazione della tariffa agevolata riconosciuta dal GSE e/o all'acquisizione di "certificati verdi" commercializzabili, a seconda della taglia dell'impianto di produzione di energia.

6. Bibliografia

Aichinger, P., Wadhawan, T., Kuprian, M., Higgins, M., Ebner, C., Fimml, C., Murthy, S., Wett, B., 2015. Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction. *Water Res.* 87, 416–423. doi:10.1016/j.watres.2015.07.033

- Angelidaki, I., Ellegaard, L., 2003. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants: Status and future trends. *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.* 109, 95–105. doi:10.1385/ABAB:109:1-3:95
- Anjan K. Kalia, S. P. S. (2001). Effect of Mixing Digested Slurry on the Rate of Biogas Production from Dairy Manure in Batch Fermenter. *Energy Sources*, 23(8), 711–715. <https://doi.org/10.1080/009083101316862462>
- APAT, 2005. Manuali e linee guida - Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi: aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impianto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue.
- Assawamongkholsiri, T., & Reungsang, A. (2015). Photo-fermentational hydrogen production of *Rhodobacter* sp. KKU-PS1 isolated from an UASB reactor. *Electronic Journal of Biotechnology*, 18(3), 221–230. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2015.03.011>
- Bolzonella, D., Battistoni, P., Susini, C., Cecchi, F., (2006). Anaerobic codigestion of waste activated sludge and OFMSW: The experiences of Viareggio and Treviso plants (Italy). *Water Sci. Technol.* 53, 203–211. doi:10.2166/wst.2006.251
- Bose A., O'shea R., Lin R., Murphy F.J.D., (2020). A perspective on novel cascading algal biomethane biorefinery systems. *Bioresour. Technol.* 304.
- Bose, A., Lin, R., Rajendran, K., O'Shea, R., Xia, A., & Murphy, J. D. (2019). How to optimise photosynthetic biogas upgrading: a perspective on system design and microalgae selection. *Biotechnology Advances*, 37(8), 107444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107444>
- Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E., & Goi, D. (2013). BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste Management*, 33(7), 1626–1632. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.020>
- Cassidy, D. P., Hirl, P. J., & Belia, E. (2008). Methane Production from the Soluble Fraction of Distillers' Dried Grains with Solubles in Anaerobic Sequencing Batch Reactors. *Water Environment Research*, 80(6), 570–575. <http://www.jstor.org/stable/40575249>
- Centro Ricerche Produzione Animali - CRPA, 2006. Stato dell'arte delle tecnologie di trattamento di tipo anaerobico e aerobico degli scarti organici 1–106.
- Chuanchai, A., & Ramaraj, R. (2018). Sustainability assessment of biogas production from buffalo grass and dung: biogas purification and bio-fertilizer. *3 Biotech*, 8(3). <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1170-x>
- Colombo, B., Favini, F., Scaglia, B., Sciarria, T. P., D'Imporzano, G., Pognani, M., Alekseeva, A., Eisele, G., Cosentino, C., & Adani, F. (2017). Enhanced polyhydroxyalkanoate (PHA) production from the organic fraction of municipal solid waste by using mixed microbial culture. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0888-8>
- Cooney, C. L., Rha, C., & Tannenbaum, S. R. (1980). Single-cell protein: Engineering, economics, and utilization in foods. In *Advances in Food Research* (Vol. 26, Issue C). [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60317-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60317-1)
- Corsino, S.F., Torregrossa, M., Viviani, G., 2021. Biomethane production from anaerobic co-digestion of selected organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with sewage sludge: Effect of the inoculum to substrate ratio (ISR) and mixture composi-

- tion on process performances. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18. doi:10.3390/ijerph182413048
- de Donno Novelli, L., Moreno Sayavedra, S., & Rene, E. R. (2021). Polyhydroxyalkanoate (PHA) production via resource recovery from industrial waste streams: A review of techniques and perspectives. In *Bioresource Technology* (Vol. 331). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124985>
- Derman, E., Abdulla, R., Marbawi, H., Sabullah, M.K., 2018. Oil palm empty fruit bunches as a promising feedstock for bioethanol production in Malaysia. *Renew. Energy* 129, 285–298. doi:10.1016/j.renene.2018.06.003
- Di Capua F., Adani, F., Pirozzi F., Esposito G., & Giordano A. (2021) Air side-stream ammonia stripping in a thin film evaporator coupled to high-solid anaerobic digestion of sewage sludge: Process performance and interactions. *Journal of Environmental Management* (Vol. 295). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113075>
- Dionisi, D., Bolaji, I., Nabbanda, D., & Silva, I. M. O. (2018). Calculation of the potential production of methane and chemicals using anaerobic digestion. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 12(5), 788–801. <https://doi.org/10.1002/bbb.1884>
- Drosg, B., Fuchs, W., Al, T., Madsen, S. M., & Linke, B. (2015). Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing. In *IEA Bioenergy*.
- Edwiges, T., Frare, L., Mayer, B., Lins, L., Mi Triolo, J., Flotats, X., & de Mendonça Costa, M. S. S. (2018). Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. *Waste Management*, 71, 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.030>
- Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., 2012. Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 11, 325–341. doi:10.1007/s11157-012-9277-8
- Fabbri, C., & Piccinini, S. (2011). BIOGAS - Metodi di valutazione del potenziale metanigeno. In *Opuscolo C.R.P.A. 6.23* (Vol. 5, pp. 1-4. ISSN 0393-5094).
- Fang, H.H.P., Liu, H., 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour. Technol.* 82, 87–93. doi:10.1016/S0960-8524(01)00110-9
- Fantozzi, F., Pistolesi, V., Massoli, S., Pugliese, A., & Bidini, G. (2015). Anaerobic Digestion of Spoiled Milk in Batch Reactors: Technical and Economic Feasibility. *Energy Procedia*, 81, 309–318. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.101>
- Filer, J., Ding, H. H., & Chang, S. (2019). Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research. *Water*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/w11050921>
- Gaballah, E. S., Abomohra, A. E. F., Xu, C., Elsayed, M., Abdelkader, T. K., Lin, J., & Yuan, Q. (2020). Enhancement of biogas production from rape straw using different co-pretreatment techniques and anaerobic co-digestion with cattle manure. *Bioresource Technology*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123311>
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2015). A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. *Applied Energy*, 144, 73–95. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.045>

- Gómez, X., Cuetos, M.J., Cara, J., Morán, A., García, A.I., 2006. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes. Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renew. Energy* 31, 2017–2024. doi:10.1016/j.renene.2005.09.029
- Guan, R., Yuan, H., Wachemo, A. C., Li, X., Zuo, X., Zou, D., Liu, Y., & Gu, J. (2018). Effect of Narrow Feeding Regimes on Anaerobic Digestion Performance and Microbial Community Structure of Rice Straw in Continuously Stirred Tank Reactors. *Energy & Fuels*, 32(11), 11587–11594. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02533>
- Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2019). Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 590–599. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.041>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., De Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.C., De Lacos, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Paus, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Pfund, F.R., Strömberg, S., Torrijos, M., Van Eekert, M., Van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522. doi:10.2166/wst.2016.336
- Ibarruri, J., Cebrián, M., & Hernández, I. (2021). Valorisation of fruit and vegetable discards by fungal submerged and solid-state fermentation for alternative feed ingredients production. *Journal of Environmental Management*, 281, 111901. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111901>
- Khoshnevisan, B., Dodds, M., Tsapekos, P., Torresi, E., Smets, B. F., Angelidaki, I., Zhang, Y., & Valverde-Pérez, B. (2020). Coupling electrochemical ammonia extraction and cultivation of methane oxidizing bacteria for production of microbial protein. *Journal of Environmental Management*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110560>
- Khoshnevisan, B., Tsapekos, P., Alfaro, N., Díaz, I., Fdz-Polanco, M., Rafiee, S., & Angelidaki, I. (2017). A mini review on prospects and challenges of biological H₂S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization A review on prospects and challenges of biological H₂S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. *Biofuel Research Journal*, 16, 741–750. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.4.4.6>
- Khoshnevisan, B., Tsapekos, P., Zhang, Y., Valverde-Pérez, B., & Angelidaki, I. (2019). Urban biowaste valorization by coupling anaerobic digestion and single cell protein production. *Bioresource Technology*, 290. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121743>
- Krupp, M., Schubert, J., Widmann, R., 2005. Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany. *Waste Manag.* 25, 393–399. doi:10.1016/j.wasman.2005.02.009
- Kumar, G., Ponnusamy, V. K., Bhosale, R. R., Shobana, S., Yoon, J. J., Bhatia, S. K., Rajesh Banu, J., & Kim, S. H. (2019). A review on the conversion of volatile fatty acids to polyhydroxyalkanoates using dark fermentative effluents from hydrogen produc-

- tion. In *Bioresource Technology* (Vol. 287). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121427>
- Lee, W. S., Chua, A. S. M., Yeoh, H. K., & Ngho, G. C. (2014). A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 235, pp. 83–99). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.002>.
- Lettinga, G., Vinken, J.N. (1980). Feasibility of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process for the treatment of low strength wastes. *Proceedings of the 35th Industrial Waste Conference*, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.
- Levén, L., Eriksson, A.R.B., Schnürer, A., 2007. Effect of process temperature on bacterial and archaeal communities in two methanogenic bioreactors treating organic household waste. *FEMS Microbiol. Ecol.* 59, 683–693. doi:10.1111/j.1574-6941.2006.00263.x
- Lukehurst, C. T., Frost, P., & Al, T. (2010). *Utilisation of Digestate as Biofertiliser*. IEA Bioenergy.
- Luostarinen, S., Luste, S., & Sillanpää, M. (2009). Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. *Bioresource Technology*, 100(1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.029>
- Makdi, M., Tomcsik, A., & Orosz, V. (2012). Digestate: A New Nutrient Source - Review. *Biogas*. <https://doi.org/10.5772/31355>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S., 2011. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Crit. Rev. Biotechnol.* 31, 99–111. doi:10.3109/07388551.2010.525496
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74(1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- Matassa, S., Boon, N., & Verstraete, W. (2015). Resource recovery from used water: The manufacturing abilities of hydrogen-oxidizing bacteria. *Water Research*, 68, 467–478. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.028>
- Matassa, S., Boon, N., Pikaar, I., & Verstraete, W. (2016). Microbial protein: future sustainable food supply route with low environmental footprint. *Microbial Biotechnology*, 9(5), 568–575. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12369>
- Matassa, S., Papirio, S., Pikaar, I., Hülsen, T., Leijenhörst, E., Esposito, G., Pirozzi, F., & Verstraete, W. (2020). Upcycling of biowaste carbon and nutrients in line with consumer confidence: the “full gas” route to single cell protein. *Green Chemistry*, 22(15), 4912–4929.
- Matassa, S., Verstraete, W., Pikaar, I., & Boon, N. (2016). Autotrophic nitrogen assimilation and carbon capture for microbial protein production by a novel enrichment of hydrogen-oxidizing bacteria. *Water Research*, 101, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.077>
- Mattioli, A., Gatti, G.B., Mattuzzi, G.P., Cecchi, F., Bolzonella, D., 2017. Co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste and sludge improves the energy balance of wastewater treatment plants: Rovereto case study. *Renew. Energy* 113, 980–988. doi:10.1016/j.renene.2017.06.079
- Metcalf & Eddy, 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, 5th ed. McGraw-Hill.

- Moussa, R. N., Moussa, N., & Dionisi, D. (2022). Hydrogen Production from Biomass and Organic Waste Using Dark Fermentation: An Analysis of Literature Data on the Effect of Operating Parameters on Process Performance. *Processes*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/pr10010156>
- Munir, S., & Jamil, N. (2020). Polyhydroxyalkanoate (PHA) production in open mixed cultures using waste activated sludge as biomass. *Archives of Microbiology*, 202(7), 1907–1913. <https://doi.org/10.1007/s00203-020-01912-0>
- Möller, K., & Müller, T. (2012). Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 242–257. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>
- Nagarajan, D., Lee, D.-J., & Chang, J.-S. (2019). Biogas Upgrading by Microalgae: Strategies and Future Perspectives. In Md. A. Alam & Z. Wang (Eds.), *Microalgae Biotechnology for Development of Biofuel and Wastewater Treatment* (pp. 347–395). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2264-8_15
- Nielfa, A., Cano, R., Fdz-Polanco, M., 2015. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnol. Reports* 5, 14–21. doi:10.1016/j.btre.2014.10.005
- Nkoa, R. (2014). Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34(2), 473–492. <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0196-z>
- Paina, A., Piccinini, S., Rossi, L., 2010. Studio sull'utilizzo di biomasse combustibili e biomasse ri_uto per la produzione di energia. ISPRA, Rapp. Ispra 111/2010.
- Papirio, S., Matassa, S., Pirozzi, F., & Esposito, G. (2020). Anaerobic co-digestion of cheese whey and industrial hemp residues opens new perspectives for the valorization of agri-food waste. *Energies*.
- Pérez, V., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2020). Comparative Evaluation of Biogas Valorization into Electricity/Heat and Poly(hydroxyalkanoates) in Waste Treatment Plants: Assessing the Influence of Local Commodity Prices and Current Biotechnological Limitations. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(20), 7701–7709. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01543>
- Pérez, V., Mota, C. R., Muñoz, R., & Lebrero, R. (2020). Polyhydroxyalkanoates (PHA) production from biogas in waste treatment facilities: Assessing the potential impacts on economy, environment and society. *Chemosphere*, 255, 126929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126929>
- Piccinini, S., 2006. La digestione anaerobica di effluenti zootecnici , culture energetiche e scarti agroindustriali : situazione e prospettive 1–7.
- Pikaar, I., Vrieze, J. de, Rabaey, K., Herrero, M., Smith, P., & Verstraete, W. (2018). Carbon emission avoidance and capture by producing in-reactor microbial biomass based food , feed and slow release fertilizer : Potentials and limitations. *Science of the Total Environment*, 644, 1525–1530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.089>
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., de la Rubia, M.A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uelendahl, H., Wierinck, I., de Wilde, V., 2011. Biochemical methane potential (BMP)

- of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* doi:10.1002/jctb.2622
- Rincón-Pérez, J., Celis, L.B., Morales, M., Alatríste-Mondragón, F., Tapia-Rodríguez, A., Razo-Flores, E., 2021. Improvement of methane production at alkaline and neutral pH from anaerobic co-digestion of microalgal biomass and cheese whey. *Biochem. Eng. J.* 169. doi:10.1016/j.bej.2021.107972
- Ritala, A., Häkkinen, S. T., Toivari, M., & Wiebe, M. G. (2017). Single cell protein-state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001-2016. *Frontiers in Microbiology*, 8(OCT). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02009>
- Rossi, L., & Mantovi, P. (2012). Il digestato, un utile sottoprodotto del biogas. *Conoscere per Competere*, 1, 3–6.
- Scoma, A., Rebecchi, S., Bertin, L., & Fava, F. (2016). High impact biowastes from South European agro-industries as feedstock for second-generation biorefineries. *Critical Reviews in Biotechnology*, 36(1), 175–189. <https://doi.org/10.3109/07388551.2014.947238>
- Shen, J., Yan, H., Zhang, R., Liu, G., & Chen, C. (2018a). Characterization and methane production of different nut residue wastes in anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 116, 835–841. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.018>
- Shen, J., Yan, H., Zhang, R., Liu, G., & Chen, C. (2018b). Characterization and methane production of different nut residue wastes in anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 116, 835–841. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.018>
- Singha, S., Mahmutovic, M., Zamalloa, C., Stragier, L., Verstraete, W., Svagan, A. J., Das, O., & Hedenqvist, M. S. (2021). Novel Bioplastic from Single Cell Protein as a Potential Packaging Material. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(18), 6337–6346. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00355>
- Skripsts, E., Dubrovskis, V., Jasko, J., Zabarovskis, E., & Kotelenecs, V. (2011). Investigation of biogas production of cheese whey in processing with ozone before anaerobic digestion. *Engineering for Rural Development*, 377–381.
- Szacherska, K., Oleskowicz-Popiel, P., Ciesielski, S., & Mozejko-Ciesielska, J. (2021). Volatile fatty acids as carbon sources for polyhydroxyalkanoates production. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 3, pp. 1–21). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym13030321>
- Tambone, F., Genevini, P., D'Imporzano, G., & Adani, F. (2009). Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresource Technology*, 100(12), 3140–3142. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.012>
- Tambone, F., Scaglia, B., D'Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., & Adani, F. (2010). Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere*, 81(5), 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.034>
- Usmani, Z., Sharma, M., Awasthi, A. K., Lukk, T., Tuohy, M. G., Gong, L., Nguyen-Tri, P., Goddard, A. D., Bill, R. M., Nayak, S. C., & Gupta, V. K. (2021). Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercial-

- ization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, 111258. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111258>
- Vavilin, V.A., Rytov, S. V., Lokshina, L.Y., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour. Technol.* 56, 229–237. doi:10.1016/0960-8524(96)00034-X
- Wainaina, S., Kisworini, A. D., Fanani, M., Wikandari, R., Millati, R., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2020). Utilization of food waste-derived volatile fatty acids for production of edible *Rhizopus oligosporus* fungal biomass. *Bioresource Technology*, 310, 123444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123444>
- Zanetti, M., Campo, G., 2018. La digestione anaerobica: stato dell'arte e problematiche di gestione degli impianti, in: *Trattamenti Biologici Avanzati - BioMAc 2018*. pp. 193–220.
- Zhang, L., Loh, K.C., Zhang, J., 2019. Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects. *Bioresour. Technol. Reports* 5, 280–296. doi:10.1016/j.biteb.2018.07.005
- Zhang, Y., Banks, C. J., & Heaven, S. (2012). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. *Journal of Environmental Management*, 104, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.043>

CAPITOLO QUARTO
PRODUZIONE DI INTERMEDI BIOGENICI DA DESTRUTTURAZIONE/
IDROLISI DI BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE

A cura di: Maria Elena Russo^{1,2}, Marco Barbanera³

Con contributi di: Francesca Raganati², Antonio Marzocchella², Danilo Monarca³, Tiziana Laureti³, Maurizio Petruccioli³, Gianluca Rubino³, Stefano Ubertini³, Alvaro Marucci³, Sonia Castellucci³, Salvatore Grimaldi³, Marco Marconi³, Enrico Maria Mosconi³, Stefano Rossi³

1. Inquadramento della filiera tecnologica

La sottofiliera ‘Destutturazione/idrolisi’ analizzata nell’ambito del progetto *Biofeedstock* fa riferimento ai principali processi della bioraffineria *sugar-based*. Questa tipologia di processi si è tradizionalmente sviluppata per la produzione di bio-etanolo a partire da colture di biomasse dedicate. Uno schema a blocchi rappresentativo dei processi fondamentali della bioraffineria *sugar-based* è riportato in Figura 1.

¹ Istituto di Scienze e Tecnologie per l’Energia e la Mobilità Sostenibili (STEMS), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Napoli, Italia

² Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli, Italia

³ Dipartimento di Economia, Ingegneria, Società, Impresa, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo, Italia

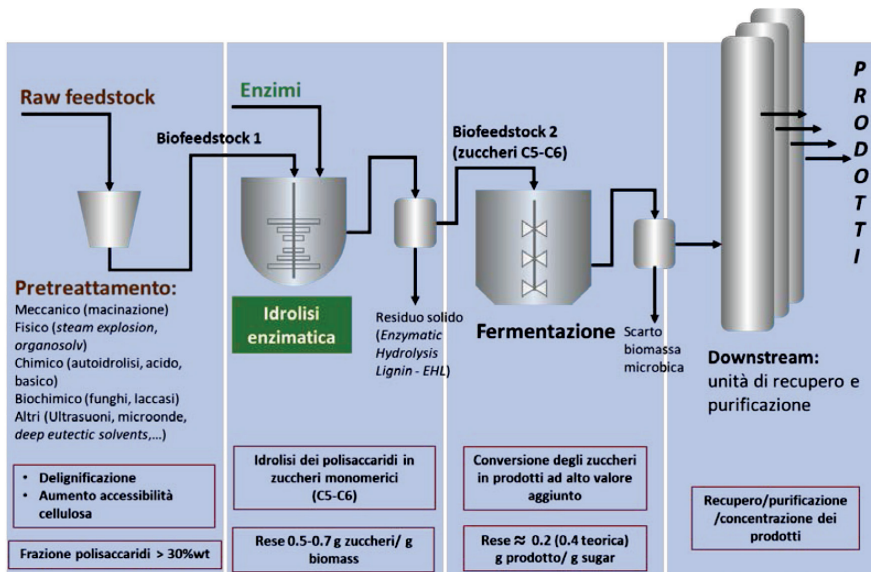


Figura 1. Schema a blocchi di una bioraffineria *sugar-based*

Tale approccio di bioraffinazione prevede:

- il **pretrattamento** e il frazionamento della biomassa (destrutturazione del *raw feedstock*)
- l'**idrolisi enzimatica** della biomassa pretrattata (*biofeedstock 1*) (eventualmente integrato con la produzione di enzimi cellulolitici)
- la **fermentazione** dell'idrolizzato enzimatico (*biofeedstock 2*) da parte di opportuni microrganismi
- la **separazione** dei prodotti *bio-based* (ad es. etanolo, butanolo) nella sezione di *downstream*.

Lo scopo del processo è quindi la trasformazione della frazione di polisaccaridi della biomassa in zuccheri monomerici solubili in acqua e utilizzabili dai microrganismi (lieviti o batteri) per la fermentazione e quindi la produzione di composti *bio-based*. Tra questi composti il bio-etanolo è quello per cui il processo è stato sviluppato in origine (bioraffinerie di prima generazione) a partire da colture dedicate. L'attuale impiego delle bioenergie (fino al 70% delle energie rinnovabili) (IRENA 2020), e quindi lo sviluppo dei processi di bioraffineria, ha spinto la ricerca scientifica e industriale ad interessarsi delle biomasse residuali come materie prime di seconda generazione (*multi-feedstock*) e la produzione (*multi-product*) di

ulteriori *commodities* in aggiunta ai bio-combustibili a base di alcoli ($99.8 \cdot 10^6$ ton/anno) tra cui gli acidi carbossilici ($2.9 \cdot 10^6$ ton/anno) e i biopolimeri ($0.2 \cdot 10^6$ ton/anno) (de Jong et al., 2020).

Nelle sezioni successive sono discussi gli aspetti processistici e le tecnologie impiegate nei principali passaggi elencati in Figura 1. La sezione 2 affronta la problematica della variabilità della composizione dei *raw feedstock*, la molteplicità delle soluzioni sviluppate per il processo di pretrattamento o ‘delignificazione’, e le strategie per la massimizzazione delle rese e delle concentrazioni di zuccheri a valle dell’idrolisi enzimatica. Le caratteristiche del prodotto liquido ottenuto –l’idrolizzato- sono discusse nella sezione 3 con riferimento sia alle concentrazioni di zuccheri sia alla presenza di composti ‘inibitori’ derivati dalla decomposizione dell’emicellulosa e della lignina. Nella sezione 4 si riporta una panoramica delle possibili soluzioni in fase di sviluppo su scala di laboratorio o pilota per la valorizzazione degli scarti a base di lignina derivati dal processo di frazionamento della biomassa. Infine, nella sezione 5 si fa cenno ad alcune analisi tecnico-economiche di casi di studio pertinenti alla filiera *sugar-based* e al quadro normativo vigente nella prospettiva di fornire ulteriore supporto allo sviluppo e implementazione di nuovi siti delocalizzati e centralizzati di bioraffinazione delle biomasse residuali.

2. Il processo di saccharificazione delle biomasse lignocellulosiche, le sue varianti, la scalabilità, la maturità tecnologica

Il concetto di bioraffineria corrisponde alla produzione integrata di energia, prodotti chimici e biomateriali. In letteratura sono stati definiti tre tipi di bioraffineria (Patel e Shah, 2021): tipo I) trattamento di un solo *feedstock* con singolo processo e singolo prodotto; tipo II) singolo *feedstock*, processo articolato e più prodotti; tipo III) *feedstock* multipli, processo articolato, più prodotti. Le bioraffinerie di tipo III sono le più avanzate ed articolate: oltre alla produzione di energia e sostanze chimiche come nelle bioraffinerie di tipo II è anche previsto l’utilizzo di diversi tipi di biomasse e di tecnologie di lavorazione per ottenere una varietà di prodotti industriali impiegabili in diversi settori. In particolare, la bioraffineria di tipo III basata su biomasse lignocellulosiche residuali prevede per la piattaforma *sugar-based* lo schema di processo presentato nella sezione precedente (vedi Figura 1). Alcuni esempi di impianti industriali di questo tipo sono riportati in Tabella 1. Le criticità emerse in queste realtà sono legate all’approvvigionamento irregolare della biomassa ed il relativo costo, all’inefficienza e alla complessità delle tecnologie di pretrattamento e di saccharificazione e agli elevati costi di investimento e

operativi (Ashokkumar et al., 2022). Alcuni di queste criticità possono essere risolte attraverso ricerche mirate all'ottimizzazione dei processi di destrutturazione e idrolisi come quelle condotte nell'ambito del progetto *Biofeedstock*.

Di seguito, si riportano e si discutono le strategie di ottimizzazione applicate ai processi di pretrattamento (delignificazione) e di idrolisi enzimatica delle biomasse residuali con riferimento allo stato dell'arte riportato nella letteratura scientifica e alle risultanze delle attività condotte nel progetto *Biofeedstock*.

Tabella 1. Elenco delle principali bioraffinerie basate sull'utilizzo di biomasse lignocellulosiche (Reshmy et al., 2022)

Azienda	Paese	Pretrattamento	Capacità produttiva	Prodotto	Stato
Abengoa	USA	<i>Steam explosion</i> catalizzata con acido solforico	325.000 ton/anno	Bioetanolo	Inattivo
Borregaard	Norvegia	Acido	15.800 ton/anno (impianto pilota)	Bioetanolo	Operativo
Chempolis	Finlandia	<i>Organosolv</i>	25.000 ton/anno (impianto dimostrativo)	Bioetanolo, acido acetico, furfurale	Operativo
Versalis	Italia	<i>Steam explosion</i>	40.000 ton/anno	Bioetanolo	Inattivo
DuPont	USA	AFEX	4500 ton/anno	1.3-propandiolo	Operativo
Iogen	Canada	<i>Steam explosion</i>	70.000 ton/anno	Bioetanolo	Operativo
Inbicon	Danimarca	Auto-idrolisi	4.000 ton/anno	Bioetanolo	Operativo
Verenium Process	USA	<i>Steam explosion</i> catalizzata con acido solforico	4.200 ton/anno	Bioetanolo	Operativo
Weyland	Norvegia	Acido	75 kg/h (impianto pilota)	Bioetanolo	Operativo

2.1 Processi di pretrattamento di biomasse residuali

Le biomasse lignocellulosiche sono composte da cellulosa (40-50%), emicellulosa (20%-30%), lignina (10%-25%) e da una piccola frazione di proteine e pectine. Cellulosa ed emicellulosa sono le possibili fonti di zuccheri fermentabili. La lignina, in natura, permette di proteggere la biomassa da patogeni e consente di rafforzare la struttura delle piante. Con riferimento al processo industriale di saccarificazione, la lignina, per le sue proprietà strutturali, ostacola la conversione dei polisaccaridi in zuccheri solubili. Le proprietà e i fenomeni responsabili della limitazione della progressione della saccarificazione sono:

- limitata accessibilità da parte degli enzimi idrolitici - biocatalizzatori dell'idrolisi dei polisaccaridi - alla cellulosa dovuta dalla struttura della biomassa e principalmente alla presenza della lignina;

- parziale adsorbimento degli enzimi sulla lignina;
- formazione di prodotti della degradazione della lignina inibitori l'attività degli enzimi e della crescita dei microrganismi nel successivo processo fermentativo.

Tali fenomeni richiedono che la biomassa lignocellulosica sia sottoposta a pretrattamenti che riducano o modifichino la lignina al fine di incrementare la resa in zuccheri dell'idrolisi enzimatica. In ogni caso, prerequisiti del pretrattamento sono:

- evitare la degradazione aspecifica dei carboidrati;
- risultare economicamente ed ambientalmente sostenibile;
- minimizzare la produzione di inibitori.

I prerequisiti richiamati sono caratteristici di un'ampia gamma di processi di pretrattamento sviluppati negli ultimi anni.

Un altro aspetto chiave da tener presente nella selezione/ottimizzazione dei processi di pretrattamento è connesso alla variabilità stagionale dei *raw feedstock* disponibili che influenza sia la composizione sia la disponibilità della materia prima. Tali aspetti emergono in misura incisiva quando si impiegano biomasse residuali.

Alla luce di queste osservazioni, non è possibile selezionare un unico processo di pretrattamento idoneo per qualunque biomassa destinata alla bioraffineria *sugar-based*. Una strategia recente prevede di incrementare la versatilità dei processi di nuova generazione mediante opportune modifiche delle condizioni di esercizio o combinazioni di pretrattamenti (Usmani et al., 2021).

La Tabella 2 riporta una panoramica degli aspetti processistici dei principali processi di pretrattamento ad oggi sviluppati.

2.1.1 Pretrattamenti fisici

I metodi di pretrattamento fisico sono generalmente utilizzati per ridurre la dimensione delle particelle della biomassa, mediante l'impiego di trituratori, macinatori, estrusori e dispositivi a radiazioni ultraviolette o microonde. In alcuni casi, possono essere utilizzati anche additivi chimici, solventi o enzimi per facilitare il processo.

Triturazione

La triturazione è un metodo di pretrattamento impiegato per ridurre la dimensione delle particelle di biomassa fino ad una granulometria che dipende dal tipo di apparecchiatura (0.2-2 mm macinatori, 10-30 mm cippatrici). I principali

vantaggi ottenuti mediante questo tipo di pretrattamento sono l'incremento della superficie specifica del solido e riduzione della cristallinità e del grado di polimerizzazione della cellulosa. Tutti queste modifiche concorrono ad agevolare l'accessibilità degli enzimi nel processo eterogeneo di idrolisi. L'impiego di tecnologie innovative di triturazione *ultrafine (ball milling)*, basate sull'impiego di sfere di acciaio, ossido di zirconio e vetro di diversi diametri poste in rotazione con diverse velocità, consente di ridurre la cristallinità della cellulosa dell'80-90% (Mankar et al., 2021). Il principale svantaggio di questa tecnica è rappresentato dall'elevato consumo energetico che rappresenta circa un terzo del fabbisogno energetico dell'intero processo.

Estrusione

Il processo di tipo termo-meccanico permette il pretrattamento del *raw feedstock* attraverso estrusori a singola o doppia vite in rotazione all'interno di un contenitore chiuso ermeticamente. Si raggiungono elevate pressioni e temperature a causa degli sforzi di taglio, la presenza di tali condizioni modifica le caratteristiche chimico-fisiche della biomassa, portando ad un incremento dell'area superficiale che facilita il successivo step di idrolisi enzimatica.

Radiazione

Esistono diversi metodi di pretrattamento che impiegano radiazioni quali microonde, ultrasuoni e fascio di elettroni al fine di delignificare la biomassa e incrementare la resa del processo di saccarificazione. In particolare, il trattamento con microonde comporta delle piccole esplosioni all'interno della matrice lignocellulosica facilitandone la rottura. Infatti, la presenza di gruppi polari nella cellulosa porta alla formazione di *hot-spot* all'interno delle particelle di biomassa a causa del calore generato dalle microonde.

Tabella 2. Vantaggi e svantaggi delle principali tecnologie di pretrattamento delle biomasse ligno-cellulosiche

Pretrattamento	Vantaggi	Svantaggi	Maturità tecnologica
Triturazione/ Estrusione	<ul style="list-style-type: none"> • Riduzione della granulometria • Riduzione dell'indice di cristallinità della cellulosa • Incremento del grado di fibrillazione della cellulosa • Incremento della porosità • Bassi costi di investimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Impossibilità di degradare la lignina • Poco efficace nell'incrementare la resa in zuccheri • Necessità di accoppiamento con altri pretrattamenti • Elevati consumi energetici 	Scala commerciale
Radiazione	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilità di raggiungere un riscaldamento uniforme del materiale • Riduzione dei tempi di reazione fino a pochi minuti o secondi 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficile scalabilità • Scarsa conoscenza del meccanismo di interazione tra biomassa e radiazioni • Elevati costi di investimento 	Scala pilota
Idrolisi Acida	<ul style="list-style-type: none"> • Bassi costi • Elevati tassi di destrutturazione della matrice lignocellulosica 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficoltà di recupero degli acidi • Inquinamento ambientale • Corrosione delle apparecchiature • Formazione di prodotti di degradazione • Rilascio di inibitori per la fase di fermentazione 	Scala commerciale
Idrolisi Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizzo di condizioni operative meno severe • Elevati tassi di delignificazione • Rimozione di acetili e acidi uronici dall'emicellulosa 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevati tempi di reazione • Elevati consumi di solventi alcalini • Ridotta economicità 	Scala commerciale
Solventi organici	<ul style="list-style-type: none"> • Semplicità di processo • Ridotto impatto ambientale • Ridotto consumi energetici • Possibilità di produrre sottoprodotti di elevata purezza • Riduzione della produzione di inibitori 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevati costi operativi • Elevati consumi energetici • Elevati costi di investimento 	Scala di laboratorio
Liquidi ionici/ DES	<ul style="list-style-type: none"> • Bassa volatilità dei solventi • Elevata stabilità termica e chimica • Elevata capacità di solubilizzazione della biomassa • Possibile recupero della lignina • Uso di solventi <i>green</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo molto elevato dei solventi • Difficile recupero dei solventi • Ridotta biodegradabilità • Elevata tossicità 	Scala laboratorio/ pilota

Pretrattamento	Vantaggi	Svantaggi	Maturità tecnologica
<i>Steam explosion/</i> Autoidrolisi	<ul style="list-style-type: none"> • Ridotti costi di investimento • Ridotto consumo di sostanze chimiche • Ridotti tempi di reazione • Molto efficace su biomasse lignocellulosiche 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevati consumi energetici • Elevate pressioni di esercizio • Elevati consumi di acqua 	Scala commerciale
<i>AFEX</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Ridotti consumi di acqua • Ridotta produzione di inibitori 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevato costo dell'ammoniaca • Necessità di sviluppare tecnologie per il recupero dell'ammoniaca 	Scala commerciale
Biologici	<ul style="list-style-type: none"> • Ridotti costi operativi • Ridotti impatti ambientali • Ridotta produzione di inibitori • Assenza di additivi e solventi 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficoltà di controllo del processo • Ridotti tassi di delignificazione • Elevati tempi di reazione 	Scala di laboratorio

L'uso di microonde presenta numerosi vantaggi, tra cui ridotti tempi di reazione, riscaldamento rapido e uniforme, assenza di prodotti inibitori, ridotto impatto ambientale, ma anche numerosi svantaggi come l'elevato consumo di energia, alti costi di investimento, elevati costi operativi per alti carichi di biomassa e pressioni. Ai fini di supportare lo *scale-up* industriale è necessario incrementare la conoscenza delle proprietà dielettriche delle biomasse, ottimizzando le condizioni di processo.

Il trattamento con ultrasuoni (10-100 kHz) è responsabile della cavitazione acustica che porta alla formazione di micro-bolle. Le micro-bolle collassano e generano onde d'urto che comportano l'aumento della temperatura e della pressione all'interno della struttura cristallina della biomassa con la conseguente rottura. Diversi fattori entrano in gioco nella definizione dell'efficienza del processo di sonicazione, quali la frequenza, il tempo di residenza, il solvente utilizzato, la tipologia di biomassa e la configurazione del reattore. Analogamente al trattamento con microonde, la tecnologia ad ultrasuoni è stata applicata soltanto su scala pilota e necessita di ulteriori approfondimenti per lo *scale-up*.

2.1.2 Pretrattamenti chimici

I pretrattamenti chimici si basano sull'impiego di acidi, basi, solventi organici e liquidi ionici per frazionare la biomassa lignocellulosica ed allontanare la lignina recuperando un solido ricco in polisaccaridi da destinare all'idrolisi enzimatica. Alcuni di questi pretrattamenti sono impiegati già a livello industriale, grazie alla

semplicità del processo e all'elevata efficienza. I principali svantaggi sono l'elevata produzione di inibitori e l'elevato impatto ambientale (consumo di acqua, solventi, catalizzatori ecc).

Idrolisi acida

Il processo consente di solubilizzare l'emicellulosa e parte della lignina, per rendere la cellulosa più accessibile agli enzimi. Possono essere impiegati sia acidi inorganici (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl) che organici (acido acetico, acido formico, acido maleico e acido ossalico) in due configurazioni: acido diluito (circa 0.1% a temperature superiori a 200°C) e acido concentrato (30-70% a temperature inferiori a 50 °C). Nel primo caso si ha un ridotto consumo di acido a scapito dei consumi energetici. Nel secondo caso, l'elevata acidità porta alla formazione di inibitori (furfurale, HMF) dell'attività enzimatica e della crescita dei microrganismi utilizzati negli step successivi, oltre a un elevato rischio di corrosione dei reattori impiegati. Inoltre, il pretrattamento acido è caratterizzato da un ridotto recupero di intermedio solido e rimane ancora da studiare il possibile riciclo della soluzione acida utilizzata che potrebbe migliorare la sostenibilità economica del processo.

Idrolisi alcalina

Il pretrattamento consente la rimozione della lignina e una parziale solubilizzazione dell'emicellulosa. I principali reagenti alcalini utilizzati sono $NaOH$, KOH e $Ca(OH)_2$ in un intervallo di temperatura 90-160 °C. Il pretrattamento può essere condotto in condizioni diluite (0.5-4%) o concentrate (6-20%), variando opportunamente le condizioni di temperatura e pressione. Rappresenta sicuramente il pretrattamento più utilizzato anche se la sua scalabilità è influenzata da alcuni limiti quali le formazioni di inibitori (sebbene spesso inferiori al pretrattamento acido), gli elevati costi per la neutralizzazione ed il recupero della soluzione alcalina. All'interno del progetto *Biofeedstock*, il pretrattamento con soda diluita è stato utilizzato come riferimento negli studi condotti sull'idrolisi di biomasse residuali (*coffee silverskin*, paglia di riso, cardo) poiché ampiamente riportato in letteratura.

Pretrattamento con solventi organici

Il pretrattamento prevede l'impiego di soluzioni di acqua e solventi organici, come metanolo, etanolo, alcool tetraidrofurfurilico, glicole etilenico, acetone, talvolta insieme a catalizzatori acidi (ossalico, salicilico) o basici (idrossido di sodio). Nel corso del pretrattamento avviene la rottura dei legami di lignina ed emicellulosa che incrementa la superficie complessiva della cellulosa per l'idrolisi enzimatica. Le proprietà chimico-fisiche dei solventi organici (punto di ebollizione, solubilità in acqua) insieme alla facilità di recupero, grado di delignificazione e sostenibilità ambientale rappresentano fattori chiave per valutare l'efficacia e la fattibilità del pretrattamento. Nel progetto *Biofeedstock* si è utilizzato il γ -valerolattone (GVL)

poiché offre buona stabilità termica, ridotta produzione di prodotti di degradazione dei monosaccaridi e soprattutto un ridotto impatto ambientale poiché può essere ottenuto direttamente da biomasse lignocellulosiche. Ad oggi la scalabilità del processo è limitata dagli elevati costi per la produzione del GVL e per il suo recupero, in genere eseguito mediante CO₂ liquida.

Pretrattamento con liquidi ionici e deep eutectic solvents

L'utilizzo di liquidi ionici (LI) come solventi consente di frazionare la cellulosa e la lignina attraverso la rottura dei legami idrogeno (intermolecolari e intramolecolari) nella matrice lignocellulosica. Le proprietà chimico-fisiche dei LI includono bassa tensione di vapore, elevata stabilità termica e chimica, e bassa infiammabilità. Inoltre, la produzione è caratterizzata da un ridotto impatto ambientale. Tuttavia, la scalabilità del processo è principalmente condizionata dai costi di produzione (dovrebbero essere inferiori a 1 \$/kg), dalla tossicità, dalla compatibilità con il processo di idrolisi enzimatica e dalla possibilità di recuperare il solvente (recupero consigliabile intorno al 97%).

Analogamente ai LI, anche i *deep eutectic solvents* (DES) rientrano nella categoria dei solventi *green* impiegati per solubilizzare la lignina nei processi di pretrattamento. I DES si ottengono dalla miscelazione di due o tre componenti - tipicamente solidi a temperatura ambiente - che formano legami idrogeno. Le specie maggiormente impiegate sono il cloruro di colina (specie accettore), il glicerolo, il glicole etilenico, l'urea (specie donatore). La miscela eutettica così ottenuta può solubilizzare parte della lignina. In molti casi è riportato il recupero della lignina e la rigenerazione del DES con un contro-solvente organico. Le condizioni operative prevedono una temperatura variabile tra 80 e 150°C, pressione atmosferica, tempi di contatto tra 1 e 24 h, e concentrazioni di biomassa dal 5 al 10% in peso (Procentese et al., 2018).

La compatibilità dei DES e dei liquidi ionici con l'attività biocatalitica degli enzimi ha permesso di sviluppare processi combinati (*one-pot*) di pretrattamento e idrolisi della cellulosa che darebbero l'opportunità di risparmiare sui costi fissi delle apparecchiature e sul consumo di acqua (Gunny et al., 2015).

2.1.3 Pretrattamenti chimico-fisici

Tali pretrattamenti sono più efficienti rispetto a quelli fisici e ambientalmente più sostenibili rispetto a quelli chimici. Tuttavia, i processi sono più complessi e i consumi energetici possono essere più significativi.

Steam explosion

Rappresenta il processo più diffuso su scala industriale per il pretratta-

mento di biomasse lignocellulosiche e prevede l'esposizione del materiale a vapore ad alta pressione, seguito da una rapida decompressione che consente di destrutturare la matrice in fibre separate. I prodotti del processo sono una frazione liquida, ricca di zuccheri emicellulosici, e una frazione solida, composta prevalentemente da cellulosa e lignina. I principali svantaggi di questo metodo sono rappresentati dalla produzione di inibitori (furfurale e HMF) che possono richiedere un successivo processo di detossificazione dello *slurry* con ulteriori costi di processo, dall'incompleta rottura della matrice lignocellulosica e dalla degradazione di alcuni xilani. Al fine di migliorare l'idrolisi dell'emicellulosa e la digeribilità della cellulosa, è possibile prevedere l'impiego di catalizzatori acidi per ridurre il tempo di residenza, la temperatura e la formazione di inibitori. Pertanto, nonostante il processo abbia già una maturità industriale, è necessario ottimizzare i parametri operativi al variare della biomassa per ridurre la produzione di inibitori e massimizzare la resa di idrolisi enzimatica. A tale riguardo, all'interno del progetto *Biofeedstock* si è deciso di indagare questi aspetti sui residui di cardo, una biomassa che di recente è stata proposta come *raw feedstock* per processi di bioraffineria.

Ammonia Fiber Expansion (AFEX)

Il processo prevede il trattamento con ammoniaca liquida (circa 1 kg NH₃/kg di biomassa secca) ad elevate temperature (60-100 °C) e pressioni (circa 0.7-2.7 MPa). Nel corso del trattamento si assiste al rigonfiamento della struttura della biomassa, con parziale riduzione della cristallinità cellulosa, aumento della superficie specifica, solubilizzazione dell'emicellulosa e modifica della struttura della lignina. Il processo *AFEX* non richiede lavaggio con acqua e neanche processi aggiuntivi di detossificazione del liquido per rimuovere gli inibitori. Tuttavia il processo è poco efficace per il trattamento di biomasse con elevati contenuti di lignina (> 25%). Il principale limite di questo pretrattamento è rappresentato dalla difficoltà di recuperare e riciclare l'ammoniaca con conseguente ricaduta sui costi operativi.

Autoidrolisi

La biomassa è soggetta all'azione di acqua liquida e vapore ad elevate temperature (160-240 °C) e pressioni che favorisce il frazionamento della biomassa lignocellulosica. La lignina è solubilizzata ed è separata dalla frazione solida ricca in cellulosa che risulta quindi più facilmente accessibile agli enzimi anche grazie ad un rigonfiamento della struttura. In questo processo non sono utilizzati acidi o altri catalizzatori pertanto, la formazione di inibitori è ridotta. Il pretrattamento rientra tra quelli *green* ma presenta tra gli svantaggi un elevato consumo di acqua e rilevanti consumi energetici.

2.1.4 *Pretrattamenti biologici*

I pretrattamenti utilizzano funghi, batteri o enzimi (laccasi) per degradare emicellulosa e lignina, mentre la cellulosa è lasciata intatta per i successivi processi. I principali vantaggi rispetto agli altri pretrattamenti sono bassi consumi energetici e ridotto consumo di sostanze chimiche. Pertanto, non è richiesto il recupero e il riciclo di solventi, non si ha la formazione di inibitori ed il processo può essere considerato a basso impatto ambientale. Tra gli svantaggi si annoverano i lunghi tempi di pretrattamento (24h circa) e una resa di idrolisi generalmente bassa. Gli svantaggi rendono difficile la scalabilità di questi pretrattamenti, anche se i costi di investimento sono bassi. Per tali ragioni questi metodi possono essere applicati in combinazione con altri processi di pretrattamento. È da segnalare la possibilità di combinare il pretrattamento enzimatico con l'idrolisi grazie alla compatibilità dei biocatalizzatori con opportuni accorgimenti per evitare la disattivazione degli enzimi (Niglio et al., 2019).

2.1.5 *Pretrattamenti combinati*

Dall'analisi dei processi di pretrattamento riportata emerge che sono necessari ulteriori sforzi per sviluppare un processo di pretrattamento economico e rispettoso dell'ambiente che possa garantire la 'delignificazione' di diversi tipi di *raw feedstock* per facilitarne la conversione in zuccheri fermentabili. Pertanto, gli sforzi di ricerca futuri dovrebbero essere diretti verso una solida comprensione dei fenomeni chimico-fisici coinvolti nei processi proposti al fine di sviluppare strategie di pretrattamento su misura che tengano conto della diversa composizione della biomassa lignocellulosica. Inoltre, la ricerca dovrebbe essere indirizzata anche verso la valutazione di metodi di pretrattamento combinati per un più efficace frazionamento della biomassa con minore produzione di composti indesiderati.

A tale riguardo, nell'ambito del progetto *Biofeedstock*, è stato valutato con interessanti risultati un pretrattamento combinato di *steam explosion* e *organosolv* con GVL catalizzato da acido solforico. Come descritto nel seguito, la presenza di elevati quantitativi di lignina nel substrato solido esplosivo e le modifiche chimiche della lignina esplosa (aumentata idrofobicità a causa delle reazioni di depolimerizzazione/condensazione) rendono la successiva fase di idrolisi enzimatica più complessa con una riduzione significativa della resa. L'ulteriore step di delignificazione mediante l'utilizzo di solventi organici permette di incrementare la percentuale di cellulosa nel substrato da idrolizzare favorendo l'idrolisi enzimatica. Inoltre, il primo pretrattamento di *steam explosion* consente di ridurre significativamente la severità del processo di *organosolv*, con minori consumi di solvente e di energia.

2.2 Il processo di idrolisi enzimatica

Il processo di saccarificazione della cellulosa ed emicellulosa presenti nelle biomasse è il passaggio chiave dell'intera bioraffineria *sugar-based* e ha grande impatto sulla sostenibilità economica di dell'intero processo. L'impiego di enzimi (cellulasi ed emicellulasi) come biocatalizzatori delle reazioni di idrolisi dei polisaccaridi è una soluzione ambientalmente sostenibile che evita l'utilizzo di catalizzatori acidi e permette l'impiego di temperature blande (50°C) garantendo al tempo stesso una elevata specificità e quindi l'assenza di composti indesiderati nel prodotto liquido, l'idrolizzato. Su scala industriale, lo step di idrolisi enzimatica è condotto in reattori discontinui ad agitazione meccanica. Qui il processo ha luogo grazie alle reazioni eterogenee solido-liquido tra il substrato solido (biomassa delignificata ottenuta dal processo di pretrattamento) e gli enzimi (biocatalizzatori solubili in fase liquida) con formazione degli zuccheri monomerici (i prodotti solubili nella fase liquida).

In generale, la resa del processo di idrolisi enzimatica e il contenuto di zuccheri nell'idrolizzato dipendono da fattori legati alla tipologia di substrato da idrolizzare, alla tipologia di enzimi impiegati nonché dalle modalità di esercizio del processo e dalla tipologia di reattore.

Come già richiamato nelle sezioni precedenti, i fattori relativi al substrato includono il grado di cristallinità e di polimerizzazione della cellulosa, l'area superficiale specifica del substrato, il contenuto di lignina ed emicellulosa, la granulometria delle particelle e lo spessore della parete delle cellule vegetali. La frazione di lignina, ed in particolare le sue proprietà chimico-fisiche e i gruppi funzionali che la caratterizzano, agisce non solo da barriera per l'accesso alla cellulosa (ad es. limitano il rigonfiamento delle fibre) ma causa l'adsorbimento non produttivo delle cellulasi sulla lignina stessa (tramite interazioni idrofobiche, elettrostatiche e ponti idrogeno). Nell'ambito degli effetti dovuti alle caratteristiche del substrato, oltre all'accessibilità della cellulosa ed al contenuto e tipo di lignina, la porosità della biomassa e la distribuzione granulometrica delle particelle di biomassa influenzano la velocità globale di rilascio degli zuccheri. La distribuzione granulometrica delle particelle influenza, inoltre, la viscosità dello *slurry* e i risultati ottenuti nell'ambito del progetto *Biofeedstock* hanno confermato quanto riportato in letteratura. In particolare, la diminuzione del diametro delle particelle di biomassa è dovuta all'incipiente idrolisi dei polisaccaridi (non si osserva frammentazione nei campioni di *slurry* in assenza di enzimi) ed evolve nelle prime fasi dell'idrolisi (da 1 a 4 ore rispettivamente per *coffe silverskin* e cardo) (Posilipo e Russo, 2022; Russo et al., 2022). Il fenomeno 'si interrompe' nelle ore successive anche in presenza

di un'ulteriore conversione dei polisaccaridi e relativo incremento degli zuccheri solubili nel liquido.

È opportuno sottolineare come la progettazione di nuove e più efficaci configurazioni reattoristiche (vedi par.2.2.3) nonché l'ottimizzazione delle condizioni operative può beneficiare degli strumenti quantitativi messi a disposizione dall'ampia letteratura scientifica. Una possibilità è offerta dai modelli semi-meccanicistici (Zhang et al., 2021; Russo et al., 2022) che possono essere sviluppati per i singoli casi di *raw feedstock* e *biofeedstock* con opportune procedure sperimentali e di validazione.

Gli enzimi impiegati per l'idrolisi della cellulosa sono dei *cocktail* contenenti (vedi Figura 2) (Lynd et al., 2002):

1) endoglucanasi o β -1.4-D-glucano-4-glucanoidrolasi che agiscono sui legami glicosidici all'interno della cellulosa amorfa producendo oligosaccaridi con diverse lunghezze di catena e generando nuove estremità di catena;

2) esoglucanasi (includono β -1.4-D-glucano glucanoidrolasi e β -1.4-D-glucano cellobioidrolasi) che agiscono sulla porzione terminale non riducente della cellulosa liberando glucosio e cellobiosio;

3) β -D-Glucosidasi o β -D-glucoside glucoidrolasi che idrolizzano il cellobiosio in glucosio.

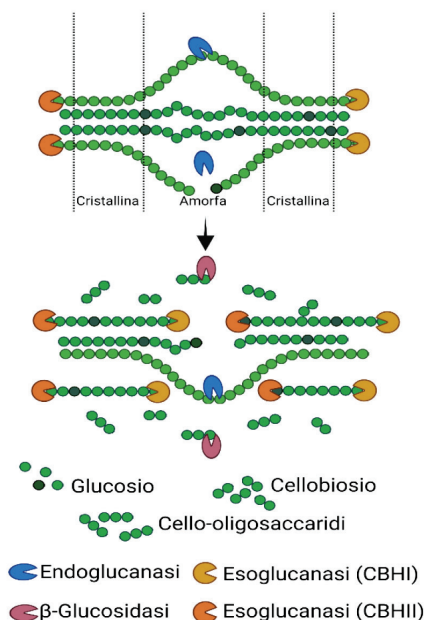


Figura 2. Rappresentazione schematica dell'azione delle cellulasi nell'idrolisi della cellulosa.

I *cocktail* enzimatici devono prevedere anche una miscela di emicellulasi che include xilosidasi, mannanasi, xilanasi e arabinofuranosidasi per l'idrolisi dell'emicellulosa. L'azione delle emicellulasi consente di migliorare l'accessibilità della cellulosa grazie alla depolimerizzazione dell'emicellulosa che agisce da barriera all'accesso alla cellulosa stessa.

Lo sviluppo di *cocktail* enzimatici efficienti e a basso costo rappresenta ad oggi una delle sfide principali per garantire la sostenibilità economica del processo. Le performance dei *cocktail* dipendono sia dal rapporto dei singoli enzimi all'interno della miscela sia dalle proprietà degli enzimi stessi (ad es. termostabilità). I *cocktail* di enzimi commerciali (ad esempio Cellic® Ctec 2 della Novozymes impiegato nel progetto *Biofeedstock*) disponibili ad oggi per la saccarificazione di biomasse lignocellulosiche sono formulati con grande attenzione rispetto alla miscela enzimatica ancor più importante del dosaggio di enzimi da adottare per massimizzare la resa in zuccheri (Li et al., 2022). Infatti, è noto l'effetto sinergico delle varie componenti di cellulasi con le β -glucosidasi (per evitare l'accumulo di cellobiosio), le xilanasi e le β -xilosidasi (per evitare l'accumulo di xilooligosaccaridi) e le monoossigenasi con attività litica verso i polisaccaridi (*lytic polysaccharides monooxygenase* – LPMO) (per incrementare la velocità di idrolisi). Sebbene tale aspetto non sia stato oggetto di studio nell'ambito del progetto *Biofeedstock*, è opportuno segnalare quanto la ricerca accademica e industriale sia attenta a sviluppare *cocktail* di enzimi sempre più stabili ed attivi per migliorare le rese e ridurre i costi del processo di idrolisi.

È opportuno menzionare il ricorso ad additivi (polisorbato, albumina, lignosolfonato e glicole polietilenico) per incrementare l'efficienza dell'idrolisi enzimatica nel caso di elevate concentrazioni di solidi. Tali additivi permettono di: (i) prevenire la disattivazione della cellulasi all'interfaccia aria-liquido riducendo la superficie disponibile per gli enzimi e/o (ii) diminuire l'adsorbimento 'non produttivo' delle cellulasi sulla lignina aumentando la disponibilità delle cellulasi e riducendone il quantitativo richiesto. In particolare, con l'aggiunta di ridotte concentrazioni di tali additivi (2-5 g/L) si può ottenere la stessa resa di idrolisi enzimatica utilizzando la metà del carico enzimatico (Li et al., 2022).

2.2.1 Approfondimento sul processo eterogeneo di idrolisi enzimatica delle biomasse lignocellulosiche

Durante la conversione dei polisaccaridi in zuccheri monomerici solubili, gli enzimi processivi 'traslano' lungo la catena di cellulosa scindendo i legami β -glucosidici. La formazione del complesso enzima-substrato consente l'avanzamento delle molecole di enzima da un sito all'altro sulla superficie del substrato solido. Per rendere possibile questa interazione tra enzimi e substrato si deve assicurare un contatto ottimale tra la biomassa

solida e la fase liquida in cui sono inizialmente disciolti gli enzimi. La limitata accessibilità alla cellulosa rappresenta il principale ostacolo allo step di idrolisi da un punto di vista della cinetica globale del processo. Tale limitazione è dovuta sia a problemi di trasferimento di materia dell'enzima nella struttura porosa sia all'adsorbimento sui siti di reazione della biomassa. La letteratura scientifica su questi aspetti è molto ampia (Jeoh et al., 2017; Bansal et al., 2009), sebbene lo scopo del presente documento esula dall'espone i dettagli degli studi sui meccanismi biochimici e fisici alla base del processo, si segnala l'opportunità di consolidare e sviluppare ulteriormente le tecnologie ad oggi disponibili per tali processi sulla base delle ampie conoscenze di base ad oggi disponibili.

Un esempio di come le conoscenze acquisite nell'ambito di studi scientifici possano contribuire allo sviluppo ulteriore dei processi *sugar-based* è relativo alla possibilità di ridurre i costi associati al consumo di biocatalizzatore. Infatti, i costi del processo di idrolisi enzimatica sono prevalentemente legati al costo di produzione e al consumo degli enzimi quindi, è fondamentale conoscere gli step del meccanismo di idrolisi che ne controllano la cinetica globale al fine di minimizzare il consumo degli enzimi (Olivieri et al., 2021). Le principali fasi sono le seguenti (Zhang et al., 2021): 1) trasporto dell'enzima dalla fase liquida alla superficie delle particelle di biomassa attraverso meccanismi convettivi e diffusivi, 2) adsorbimento dell'enzima sulla superficie della biomassa, 3) idrolisi dei polisaccaridi da parte degli enzimi adsorbiti, 4) trasporto del prodotto in fase liquida, 5) idrolisi omogenea degli oligomeri solubili nella fase liquida (ad es. idrolisi del cellobiosio catalizzata dalla β -glucosidasi), 6) desorbimento dell'enzima dalla superficie della biomassa. Le prime tre fasi, schematizzate in Figura 3, sono descritte di seguito.

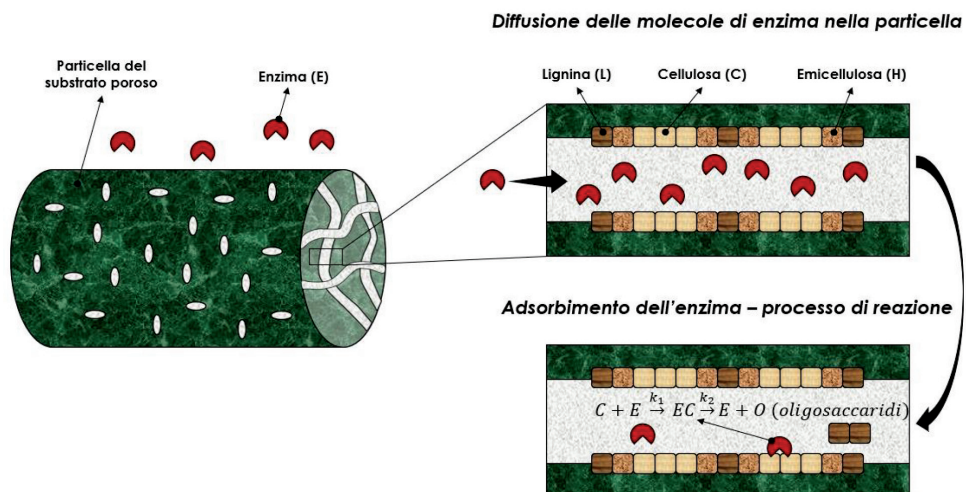


Figura 3. Diagramma schematico del processo di idrolisi enzimatica: 1. diffusione dell'enzima, 2. adsorbimento, 3. Idrolisi.

La diffusione delle molecole di enzima nelle particelle di biomassa è influenzata dalla porosità e quindi dalla microstruttura del solido prodotto nel processo di pretrattamento (*Biofeedstock 1*). La diffusione degli enzimi verso la superficie interna delle particelle di biomassa può risultare limitante per particelle di grandi dimensioni. Luterbacher et al. (2013) riportano che, si possono escludere effetti della diffusione intra-particellare sulla velocità di idrolisi solo nel caso di particelle di dimensione media inferiore a $5 \cdot 10^{-3}$ cm.

A seguito della diffusione delle molecole di enzima dal liquido alla superficie esterna ed interna dei granuli di biomassa possono avvenire in sequenza l'adsorbimento e la complessazione dell'enzima con le catene di polisaccaridi attraverso il *carbohydrate binding module*. Come già detto, l'adsorbimento può avvenire anche su frazioni 'inerti' di biomassa (la lignina o pseudo-lignina) impedendo così la formazione dei complessi enzima-substrato (adsorbimento non-produttivo).

Lo studio dell'adsorbimento degli enzimi sulla biomassa è ampiamente riportato in letteratura sebbene il fenomeno sia reso ancor più complesso dalla continua modifica del substrato con l'avanzamento della conversione dei polisaccaridi. La stima dell'adsorbimento degli enzimi sulla biomassa all'inizio del processo può comunque essere un valido supporto alla progettazione delle unità di idrolisi e al loro esercizio ad alti carichi di solido. Nell'ambito del progetto *Biofeedstock* si è stimata la massima capacità di adsorbimento di proteine (dal *cocktail* enzimatico Cellic® CTec2) per tre biomasse pretrattate con idrolisi alcalina: *Coffee silverskin*, paglia di riso, cardo. I valori hanno mostrato una capacità variabile tra 11 e 20 mg proteine/ g biomassa e il cardo è risultato il *biofeedstock* con la maggiore capacità di adsorbimento. Inoltre, prove di idrolisi in modalità discontinua e semi-continua sul *coffee silverskin* hanno mostrato come il dosaggio degli enzimi basato sulla conoscenza degli equilibri di adsorbimento riduce le differenze in termini di rese tra le due modalità di esercizio. Numerosi studi indicano che la lignina è una barriera contro l'accessibilità alle catene di polisaccaridi e genera l'adsorbimento 'non produttivo' delle cellulasi su di essa (Agrawal et al., 2021). Inoltre, a seconda del tipo di pretrattamento della biomassa, la struttura della lignina può essere modificata e distribuita in modo diverso nella rimanente biomassa solida con diverse effetti sulle prestazioni degli enzimi. Ad esempio, è sicuramente negativo il ruolo della cosiddetta 'pseudo-lignina' che include polimeri aromatici con una struttura simile a quella della lignina che derivano dalla polimerizzazione dei prodotti di degradazione dei carboidrati a seguito del processo di pretrattamento. La pseudo-lignina rappresenta una barriera fisica che ostacola l'accesso degli enzimi alla cellulosa favorendo anche l'adsorbimento non produttivo degli enzimi alla propria struttura, a causa della sua natura idrofobica.

2.2.2 *L'idrolisi enzimatica dei biofeedstock: considerazioni sul processo e le tecnologie*

L'efficienza del processo di idrolisi è influenzata dalle condizioni operative adottate nonché dalla tipologia e la taglia del reattore e dal carico di solido (tra il 10 e il 20%). Il processo è generalmente condotto in reattori discontinui ad agitazione meccanica ma altre configurazioni sono in fase di studio come riportato dalla letteratura scientifica (Olivieri et al., 2021). Il processo si può condurre con un elevato contenuto di solidi e cioè con una percentuale di biomassa nel reattore non inferiore al 15% in peso (circa 150 g biomassa/L soluzione). Dalle esperienze sulla produzione di bio-etanolo è noto che è necessario massimizzare la concentrazione finale di zuccheri (circa 100 g/L) nell'idrolizzato al fine di sostenere la fermentazione ed ottenere concentrazioni di alcoli (circa 8-14%vol) tali da rendere economicamente sostenibile il recupero/purificazione per distillazione/disidratazione del prodotto. La massimizzazione della concentrazione di zuccheri a valle dell'idrolisi enzimatica è possibile se si massimizza la concentrazione di biomassa iniziale nello *slurry*. Questa concentrazione è limitata (fino a massimo 15-25%w/v) dalla pronunciata viscosità degli *slurry* che ne rende onerosa la miscelazione meccanica necessaria anche a garantire l'ottimale distribuzione del biocatalizzatore su tutta a biomassa. Operare ad elevate concentrazioni di biomassa consente anche di ottenere dei benefici economici grazie alla riduzione dei costi di investimento e dei costi operativi per effetto della ridotta dimensione delle apparecchiature e del ridotto consumo di acqua. Tuttavia, ad oggi la conduzione del processo di idrolisi enzimatica con queste concentrazioni di solidi presenta ancora dei limiti che riducono in maniera significativa la resa del processo. Ciò è dovuto principalmente alla difficile distribuzione del biocatalizzatore nello *slurry* concentrato che richiede quindi un elevato eccesso di enzimi.

La cinetica degli enzimi (cellulasi ed emicellulasi) utilizzati è caratterizzata da inibizione da prodotto. Pertanto, la produzione di un idrolizzato ad alte concentrazioni di zuccheri (in particolare cellobiosio e glucosio) comporta una diminuzione della velocità di idrolisi e quindi della resa finale a parità di tempo di esercizio del reattore. Altri composti inibitori solubili, come derivati del furano, sono ottenuti dalla degradazione dell'emicellulosa e della lignina durante il pretrattamento o sono rilasciati dalla biomassa come estrattivi aromatici. Ad oggi non c'è ancora consenso esteso sull'inibizione degli enzimi dovuta a questi composti in condizioni di elevato carico di solidi. Pertanto è necessario in futuro identificare quali concentrazioni di fenoli, derivati del furano e acidi organici inibiscono l'attività delle cellulasi, nonché approfondire i meccanismi coinvolti. Il problema degli ini-

bitori ad oggi è risolto, come discusso nella sezione precedente, detossificando lo *slurry* (distillazione, adsorbimento, biodegradazione, pervaporazione o fotodecomposizione) oppure minimizzando la loro produzione durante il processo di pretrattamento. Nel progetto *Biofeedstock* è stata dedicata particolare attenzione a quest'ultimo aspetto, determinando le condizioni ottimali del processo di pretrattamento del cardo, mediante *steam explosion* catalizzata da acido solforico, tali da consentire contemporaneamente la massimizzazione del recupero di cellulosa nella frazione solida degli zuccheri pentosi nella liquida e la minimizzazione della produzione di inibitori.

Il raggiungimento di rese elevate (>60%) durante il processo di idrolisi enzimatica ad alte concentrazioni di solidi richiede lo sviluppo di strategie per superare le criticità evidenziate. In particolare, l'attenzione deve essere posta non solo sulla formulazione di opportuni *cocktail* enzimatici e sull'aggiunta di additivi allo *slurry* ma anche sulla progettazione dei reattori di idrolisi e sulla selezione delle condizioni operative da adottare durante il loro esercizio.

Le attività condotte nell'ambito del progetto *Biofeedstock* hanno interessato aspetti di ingegneria dei processi e di ingegneria delle reazioni biochimiche anche in relazione al processo di idrolisi enzimatica. A tale riguardo, si è già citato nella sezione precedente lo studio relativo all'ottimizzazione delle condizioni operative dei processi di pretrattamento al fine di minimizzare la produzione di inibitori e di ottenere un substrato solido 'facilmente' idrolizzabile.

L'analisi della letteratura ha inoltre evidenziato come alcune configurazioni reattoristiche alternative ai reattori discontinui ad agitazione meccanica possano favorire l'utilizzo di alte concentrazioni di solido e l'incremento della resa in zuccheri.

Tra queste, i bioreattori *fed-batch* consentono di superare le difficoltà di miscelamento nel caso di elevate concentrazioni di solido e di mantenere bassi valori di viscosità dello *slurry*, con evidenti vantaggi dal punto di vista dei consumi energetici e del trasferimento di massa. Nei bioreattori *fed-batch* la biomassa è alimentata in modalità semicontinua, il valore ottimale del carico di biomassa deve essere ottimizzato caso per caso in base al tipo di pretrattamento eseguito. Un valore compreso tra 8 e 15% in peso può essere considerato accettabile per avere uno *slurry* a bassa viscosità e una fase di 'liquefazione' sufficientemente rapida (circa 2 ore). Altro parametro da ottimizzare caso per caso nell'esercizio dei bioreattori *fed-batch* è la frequenza dei caricamenti di biomassa pretrattata, anch'esso influenza la durata della fase iniziale di liquefazione dello *slurry* e permette di controllare la viscosità del sistema (Zhang et al., 2021).

Analogamente, lo sviluppo di reattori continui è all'attenzione del mondo accademico e industriale come ulteriore soluzione tecnica on grado di limitare gli effetti

negativi dell'inibizione da prodotto. In Figura 4 è schematizzato un allestimento di impianto che prevede l'uso di una serie di reattori agitati (Gonzales Quiroga et al., 2015). L'elevata viscosità dello *slurry* nelle fasi iniziali del processo richiede l'uso di una unità 'di liquefazione' (ad es. un reattore a coclea) prima di inviare lo *slurry* alla serie di reattori agitati. Inoltre, è possibile eseguire l'ottimizzazione della fase di adsorbimento degli enzimi attraverso una prima unità in cui lo *slurry* è esercito in condizioni diluite per tempi brevi (<1 ora) e a bassa temperatura, successivamente lo *slurry* è concentrato e una parte della fase acquosa ancora ricca di enzimi può essere riciclata nell'unità di adsorbimento (Xue et al., 2010; Russo et al., 2022).

Il miglioramento dell'interazione tra substrato ed enzima può garantire un incremento della velocità di liquefazione dello *slurry* nelle prime ore di idrolisi.

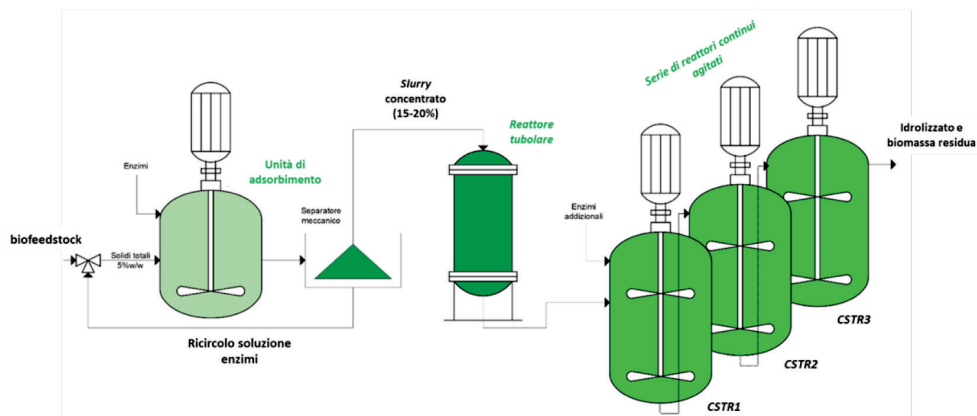


Figura 4. Schema di idrolisi enzimatica con reattori agitati in serie.

3. Le rese in intermedi biogenici e le caratteristiche qualitative dell'idrolizzato

Il principale intermedio (*Biofeedstock 2*) dei processi di pretrattamento e idrolisi enzimatica descritti è l'idrolizzato: una soluzione acquosa ad alto contenuto (≥ 50 g/L) di zuccheri monomerici esosi e pentosi (glucosio, xilosio, arabinosio) (Wagemann e Tippkotter, 2019). L'idrolizzato da biomasse lignocellulosiche di prima (colture dedicate) e seconda (biomasse residuali) generazione può contenere anche altri composti che inibiscono la fermentazione microbica a cui l'idrolizzato è destinato come principale substrato di crescita. I principali inibitori sono elencati in Tabella 3.1. Gli inibitori si formano a valle dello step di pretrattamento che, infatti, è ottimizzato anche al fine di minimizzare le concentrazioni di tali composti.

Gli inibitori comprendono, composti fenolici, acidi carbossilici e furani e sono prodotti, e loro successive modificazioni, della decomposizione e dell'emicellulosa e della lignina (Rajendran et al., 2018). In alcuni casi è possibile che tali composti inibiscano anche l'attività degli enzimi cellulolitici.

Tabella 3. Tipologie di inibitori presenti nei liquor post-pretrattamento di biomasse lignocellulosiche (Agrawal et al., 2021).

Derivati dalla lignina		Derivati da cellulosa ed emicellulosa	
Fenoli	Aromatici	Acidi	Aldeidi
Vanillina	Acido benzoico	Acido acetico	Furfurale
Acido ferulico	Acido cinnamico	Acido formico	Idrossimetilfurfurale
Acido 4-idrossibenzoico		Acido levulinico	
Coniferil-aldeide			

Sebbene nella pratica di laboratorio la biomassa pretrattata è separata dal liquor prima di essere posta in contatto con la soluzione di enzimi per l'idrolisi dei polisaccaridi, nella progettazione ed esecuzione del processo industriale è necessario evitare tale separazione per minimizzare il consumo di acqua e per recuperare anche gli zuccheri idrolizzati durante il pretrattamento (principalmente pentosi). Pertanto, numerosi studi sono rivolti alla comprensione degli effetti degli inibitori sui ceppi di lieviti e batteri utilizzati negli step di fermentazione e all'individuazione delle condizioni operative per il pretrattamento che minimizzano le concentrazioni di inibitori (Cavalaglio et al., 2021; Niglio et al., 2020). Tali concentrazioni possono variare da 5-1 g/L fino a 10^3 g/L a seconda del *raw feedstock* e del tipo di pretrattamento.

È bene sottolineare che a parità di concentrazioni degli inibitori è necessario valutare caso per caso i livelli di inibizione sugli specifici ceppi microbici utilizzati per i processi di bioraffineria. Tale passaggio è ancor più rilevante nell'ottica di bioraffinerie *multi-product*, dove l'idrolizzato può essere destinato a più di un processo fermentativo (Wagle et al., 2022).

Una volta che i *raw feedstock* sono opportunamente pretrattati per ridurre il contenuto di lignina, si può procedere all'idrolisi enzimatica con i *cocktail* di enzimi come illustrato nella sezione 2. La biomassa pretrattata ha un ridotto contenuto di lignina rispetto alla biomassa originaria e le catene di cellulosa ed emicellulosa sono rese maggiormente accessibili al biocatalizzatore che si trova disciolto in fase acquosa (in genere soluzione acquosa a pH 5).

Dalle esperienze sulle bioraffinerie di prima generazione per la produzione di bio-etanolo è noto che è necessario massimizzare la concentrazione finale di

zuccheri (maggiore di circa 50 g/L) nell'idrolizzato al fine di sostenere la fermentazione ed ottenere concentrazioni di etanolo (da 7-8%v a 10-12%v, Bai et al. (2008)) tali da rendere economicamente sostenibile l'ultimo passaggio di recupero per distillazione e ulteriore disidratazione della miscela azeotropica (purezza finale etanolo 99.6%v) (Duwe et al., 2019). La massimizzazione della concentrazione di zuccheri a valle dell'idrolisi enzimatica è possibile se si massimizza la concentrazione di biomassa iniziale nello *slurry*, tale variabile (tra 10 e 25%w/v – *high solids hydrolysis*) è limitata dalla pronunciata viscosità degli *slurry* che ne rende onerosa la miscelazione meccanica necessaria anche a garantire l'ottimale distribuzione del biocatalizzatore su tutta la biomassa. L'esperienza empirica delle pratiche industriali mostra, inoltre, come elevate concentrazioni di biomassa iniziali sfavoriscano una conversione spinta della cellulosa ed emicellulosa. Le attuali pratiche prevedono l'utilizzo di un eccesso di enzimi che possa garantire la massimizzazione della conversione di polisaccaridi anche in presenza di *slurry* concentrati. Il costo del biocatalizzatore (3-300 eur/kg, Olivieri et al., 2021) è tra le voci maggiori dell'intero processo e impatta con circa 0.05–1 eur/kg sul costo totale dei prodotti (bio-etanolo) (Olson et al., 2012). È evidente quindi che sono richieste azioni volte a minimizzare il consumo di biocatalizzatore garantendo un utilizzo soddisfacente del *biofeedstock* e, al tempo stesso, una composizione ottimale dell'idrolizzato.

3.1 Panoramica sulle rese in zuccheri

Di seguito si riporta una panoramica delle rese in zuccheri ottenute da studi di letteratura (scala di laboratorio) che mostrano l'amplessissima variabilità di condizioni operative dettata dalla necessità di ridurre i consumi energetici associati al pretrattamento e di ottimizzare i pretrattamenti rispetto alla vasta gamma di *raw feedstock* disponibili.

In Tabella 4 è riportata una rassegna delle rese in zuccheri e delle concentrazioni di zuccheri in idrolizzati ottenuti da differenti *raw feedstock* e combinazioni di processi di pretrattamento e idrolisi enzimatica. I *feedstock* analizzati comprendono scarti agricoli (colture erbacee), scarti dell'industria alimentare (sansa di mele, *coffee silverskin*, ecc.) e biomasse legnose. I pretrattamenti sono stati selezionati tra quelli maggiormente studiati nell'ottica di ridurre la spesa energetica associata (condizioni *mild*, ridotto consumo di solventi, solventi *green* ecc). La composizione dei *biofeedstock* a valle dei pretrattamenti evidenzia che la frazione di lignina è ridotta a valori inferiori al 20% anche se, è noto, che l'accessibilità della cellulosa da parte degli enzimi è spesso legata alla tipologia di lignina residua piuttosto che alla quantità di lignina (Zhu et al., 2010). Quest'ultimo aspetto è dovuto al livello

di adsorbimento ‘non produttivo’ degli enzimi sulle frazioni di lignina residue a valle del pretrattamento. È fondamentale sottolineare che, nonostante gli studi sui processi di delignificazione siano mirati a ridurre il consumo energetico e garantire una sufficiente accessibilità dei polisaccaridi per un’ampia gamma di *raw feedstock*, i lavori si concentrano sull’utilizzo di biomasse macinate fino a dimensioni minori o uguali a 1 mm e, anche per la scala industriale, è consigliato di eseguire i pretrattamenti a valle di macinazioni al di sotto di 3 mm (Wagle et al., 2022). È quindi opportuno segnalare l’importanza di garantire processi meccanici efficienti (Zhu et al., 2010) per ridurre i *raw feedstock* a dimensioni tali per cui la grande quantità di informazioni fornite dalla letteratura scientifica risulti valida e applicabile, nell’ottica di raggiungere gli obiettivi descritti nella sezione 2 per lo sviluppo delle tecnologie abilitanti.

I processi di delignificazione riportati in Tabella 4 sono rappresentativi dei più comuni processi impiegati su larga scala (ad es. *steam explosion* e idrolisi acida) e quelli adottati ampiamente nella letteratura scientifica (idrolisi alcalina, DES, liquidi ionici) grazie alle buone rese in zuccheri e alla ridotta produzione di composti inibitori. Alcuni lavori hanno valutato anche l’opportunità di sottoporre a idrolisi enzimatica biomasse sottoposte a torrefazione come esclusivo passaggio per la riduzione del contenuto di lignina o in combinazione con altri pretrattamenti. Normak et al. (2015) riportano un trattamento di biomasse legnose prima via torrefazione seguito poi da un processo di delignificazione oppure dall’idrolisi enzimatica. È stato dimostrato che l’idrolisi enzimatica della biomassa torrefatta non è possibile a causa dell’elevata idrofobicità del solido ricavato dalla torrefazione, mentre è possibile combinare la torrefazione (disidratazione e stabilizzazione del *raw feedstock*) con un altro pretrattamento. Quest’ultimo non è detto che abbia la stessa efficacia sulla biomassa grezza. Ciò è dovuto alla probabile formazione di ‘pseudo-lignina’ durante il processo di torrefazione (modifica di frazioni emicellulosa che porta alla formazione di composti insolubili in acidi e rilevati quindi nella frazione solida residua a valle dell’analisi dei polisaccaridi strutturali (Sluiter et al., 2011)). Pertanto, un processo di delignificazione basato su liquidi ionici è risultato più efficace del pretrattamento acido sulla biomassa torrefatta (Normak et al., 2015). I risultati ottenuti nell’ambito del progetto *Biofeedstock* (Brachi et al., 2019) hanno confermato l’impossibilità di idrolizzare la biomassa torrefatta senza alcun pretrattamento di delignificazione nonostante l’elevato contenuto di cellulosa per condizioni di torrefazione blande ($T < 180^{\circ}\text{C}$). I dati sono stati ottenuti per tre biomasse (*coffee silverskin*, biomassa esausta da birrifici, paglia di riso) e suggeriscono la formazione di ‘pseudo-lignina’. Si conclude che il processo di torrefazione può essere utilizzato come pretrattamento delocalizzato su biomasse differenti per otte-

nere degli intermedi che possano essere sottoposti ad un unico processo di delignificazione (eventualmente in un sito centralizzato di bioraffineria) opportunamente selezionato rispetto alla composizione del torrefatto.

Le condizioni di idrolisi enzimatica sono riportate in letteratura con indicazioni non sempre coerenti tra i vari lavori (tipologia di enzimi utilizzati, concentrazione di proteine totali addizionate allo *slurry* -circa 15 mg/g cellulosa-, attività degli enzimi -circa 10 Filter Paper Unit (FPU)/g cellulosa-). Ciascun singolo dato non è sufficiente a descrivere le ottimali condizioni operative per il biocatalizzatore. Il corretto dosaggio del biocatalizzatore è possibile solo conoscendo la concentrazione di proteine totali e avendo indicazioni sulla tipologia di *cocktail* enzimatico attraverso l'attività specifica iniziale. Inoltre, come già descritto nella sezione 2, il dosaggio del biocatalizzatore andrebbe controllato in base all'estensione e all'efficacia dell'adsorbimento degli enzimi sulla biomassa. Per quanto riguarda la composizione dei *cocktail*, anch'essa discussa nella sezione 2, i prodotti commerciali disponibili comprendo tutti gli enzimi necessari ad idrolizzare le catene di cellulosa e di emicellulosa (endoglucanasi, esoglucanasi, emicellulasi), nonché eccessi di enzimi (β -glucosidasi) per l'idrolisi dei dimeri (ad es. cellobiosio) e la loro attività e stabilità è garantita alla temperatura ottimale di circa 50°C. Per completezza di informazione, si rimanda ad altri studi (Olivieri et al., 2021) sull'opportunità di impiegare altre tipologie di schemi di processo (comunemente indicati con *consolidated bioprocessing*) per cercare di ridurre il costo di produzione degli enzimi integrando tale step nello schema di bioraffineria.

I dati in Tabella 4 mostrano che nelle condizioni ottimali di pretrattamento le rese in zuccheri variano tra il 56 e 80% circa. I risultati migliori sono ottenuti nelle condizioni in cui anche lo step di idrolisi enzimatica è ottimizzato in termini di carico di enzima attivo. In particolare, la massimizzazione della quantità di enzimi adsorbiti (e quindi potenzialmente attivi sulle catene di polisaccaridi) porta a rese in zuccheri tra il 64 e 71% (Xue et al., 2012; Russo et al., 2022). È da rilevare come l'ottimizzazione della concentrazione di enzimi adsorbiti permette non solo di massimizzare le rese in zuccheri ma anche di ridurre il dosaggio di enzima da aggiungere alla fase liquida.

Per quanto riguarda l'effetto della tipologia di biomassa sulla resa in zuccheri e la concentrazione di questi nell'idrolizzato, il cardo risulta tra i *raw feedstock* più promettenti. Nell'ambito del progetto *Biofeedstock* si è sviluppato un processo su scala pilota (unità pretrattamento 11 L, reattore idrolisi 5 L) per la saccarificazione di sfalci di cardo (*Cynara cardunculus* L.) (Cavalaglio et al., 2021). I risultati mostrano come con opportuna ottimizzazione delle condizioni operative di *steam explosion* combinata a idrolisi acida è stato possibile contenere la produzione di

inibitori (circa 1 g/g *raw feedstock* per le condizioni ottimali) e di raggiungere una resa in zuccheri pari al 70% circa della resa teorica. Tali zuccheri comprendono quelli presenti nella fase liquida recuperata a valle del processo di pretrattamento. La bassa concentrazione di inibitori ha inoltre permesso di evitare la separazione e il lavaggio del *biofeedstock* intermedio prima dell'idrolisi enzimatica. Sempre all'interno del progetto tali risultati sono stati confrontati con quelli derivanti da un pretrattamento con solvente organico (γ -valerolattone), in soluzione con acido solforico e acqua, ottenendo un recupero di cellulosa fino a circa l'80% con una digeribilità pari a circa l'87% (Giannoni et al., 2021). Risultati ancora più interessanti sono stati raggiunti con un pretrattamento a doppio step, costituito da *steam explosion* e successivo processo *organosolv* con aggiunta di acido solforico, che ha consentito di mantenere costante il recupero della cellulosa all'80% aumentando significativamente la purezza della cellulosa nel substrato solido da idrolizzare (da circa il 60% del solo pretrattamento di *steam explosion* a circa l'86% del pretrattamento combinato). Come indicato nella sezione 2, la riduzione del contenuto di lignina nella matrice da idrolizzare ha consentito inoltre di raggiungere una digeribilità pari a circa il 90%.

Sulla scorta di tali promettenti risultati, ulteriori indagini sull'utilizzo del cardo sono stati ottenuti nell'ambito del progetto a riguardo della capacità di adsorbimento degli enzimi contenuti nel cocktail Cellic® CTec 2. I risultati mostrano un valore massimo di circa 20 mg proteine totali/g cardo pretrattato con idrolisi alcalina. Il dato è pari circa al doppio della capacità di adsorbimento di enzimi da parte del *coffee silverskin* (Russo et al., 2022) e della paglia di riso anch'essi analizzati nell'ambito del progetto col fine di sviluppare modelli cinetici per il processo eterogeneo di idrolisi enzimatica dei polisaccaridi.

Tabella 4. Rese in zuccheri e concentrazioni di zuccheri in idrolizzati ottenuti da differenti *raw feedstock* e combinazioni di processi di pretrattamento e idrolisi enzimatica

Riferimento	Chen et al., 2018	Procentese et al., 2018	Russo et al., 2022	Hijosa-Vaisero et al., 2017	Zhu et al., 2010	Normak et al., 2015	Xue et al., 2012	Cavaliaggio et al., 2021
Raw feedstock	<i>Panicum virgatum</i> (Switchgrass)	Coffee silverskin/Sansa di mela/ BSG*/Bucce patata	Coffee silverskin	Sansa di mela	Softwood/ hardwood/ Aspen/ Eucalyptus	Wood chips		<i>Cynara cardunculus</i> L.
Tipologia	Deep eutectic solvents		Idrolisi alcalina	Idrolisi acida/organosolvi/autodifrolli si/surfattanti		Torrefazione/ Idrolisi acida/ Torrefazione+ Idrolisi Lq. ionici/ Torrefazione + Lq. ionici	pulping	steam explosion /acido (reattore pilota 11 L)
Pretrattamento								
Solvente	CHCl ₃ GV / acqua 20-40%	CHCl ₃ GV, CHCl ₃ Et-Gly	NaOH 0.1%	HNO ₃ , 2%/Acetone 40%/acqua/PEG 6000, 80.3 %	H ₂ SO ₄ 0.5-4%,Solfiti 1-8%	H ₂ SO ₄ 4%/ 1-butyl-3-methylimidazolium acetate	Na ₂ CO ₃ , Na ₂ S	H ₂ SO ₄ 0.8-1.5%
Temperatura/pressione/durata	110-130 °C /atmosfera	60-150°C	121 °C, 2 bar (autoclave) 30 min	100-142°C/ high pressure reactor (Parr instrument Company)	160-190°C, atmosfera, 30-40 min	260-310°C (torr), 180 (acid), 100 (l)	160°C	165-180°C/alta pressione/ 5-55 min
Carico biomassa, %w/v	10	3-12.5	18.4	10	10	-	5	slurry
Recupero solido, %	47-90	50-82	40-70	-	-	-	-	-
Cellulosa/glucoani	31.6-60.3	34-17	23.2	-	-	1.8-39.4	61	46.6-64
Emicellulosa/xilani, arabinani	5.7-19.9	6-18	7.4	-	-	<0.1-5.3	15	3-11.9
Lignina residua	14.9-22.9	6.9-1.5	18.4	-	-	27.9-93	22.9	-
Dimensione granuli	-	-	0.5-1 mm	-	-	0.1-0.5 mm	-	200-250 mm
Cocktail enzimatico	Cellic® CTec2 + HTec2	Cellic® CTec2+ Amylase	Cellic® CTec2	Cellic® CTec2	-	Celluclast 1.5L + Novozymes 188 (1:1)	Cellulasi, xilanasi, e β-glucosidasi 10:3:3	Cellic® CTec2
Concentrazione enzimi	20>2 mg/g cellulosa	15 mg/g cellulosa+10 U/g pretreated biomass	1g/L (enzimi adsorbiti 9.6 mg/g biomassa)	15 mg/g cellulosa	7.5-15 FPU/g	5%wt	-	0.3 g cocktail/g cellulosa
Carico biomassa, %w/v	1.5	10	15	>10	-	5	5 (adsorbimento enzimi)/ 25 (idrolisi)	5% (beuta) - 9% (pilota)
Apparato sperimentale	beute 20 mL agitazione orbitale	Bottiglia 100 mL agitazione orbitale 180 rpm	Bottiglia 250 mL agitazione orbitale 180 rpm	Bottiglia 100 mL agitazione orbitale	-	2 mL vials (1000 mg tot)	-	beuta 100 mL/reattore pilota 5L
Resa zuccheri totali, %	29-56	3-20	71	38-76	48.4-79.4	47.4-82	44-64	70
Zuccheri totali, g/L	-	-	39.5	24.3-51.8	-	-	26-121	22-38 g/g raw feedstock
Inibitori totali, g/L	-	-	-	0.55-2.97	-	-	-	0.6-3.6 g/g raw feedstock

4. I sottoprodotti del processo di saccharificazione delle biomasse lignocellulosiche

I sottoprodotti e gli effluenti derivanti dallo schema di processo descritto nella sezione 2 sono legati sia al pretrattamento sia all'idrolisi enzimatica della biomassa pretrattata (Figura 1). I sottoprodotti e gli effluenti sono costituiti prevalentemente da lignina con composizione e purezza molto variabile. A valle del pretrattamento una parte della lignina si trova in fase liquida e, a valle dell'idrolisi enzimatica, la rimanente parte è disponibile come solido residuo insieme ai polisaccaridi non convertiti. Questo tipo di sottoprodotti liquidi e solidi ad alto contenuto di lignina sono analizzati nell'ottica di una possibile valorizzazione per recuperare composti chimici, combustibili e materiali. A questo scopo, la filiera di destrutturazione e idrolisi può essere ulteriormente sviluppata facendo riferimento all'approccio '*lignin first*' (Schutyser et al., 2018) che prevede di trattare i *raw feedstock* secondo i seguenti passaggi:

- frazionamento della biomassa nelle due componenti principali, lignina e polisaccaridi;
- depolimerizzazione di ciascuna frazione;
- trasformazione degli intermedi nei prodotti finali (*upgrading*).

In Figura 5 è schematizzato il criterio di valorizzazione richiamato e si evidenzia l'analogia tra il processo applicato ai polisaccaridi e quello applicabile alla lignina per la valorizzazione dell'intera biomassa.

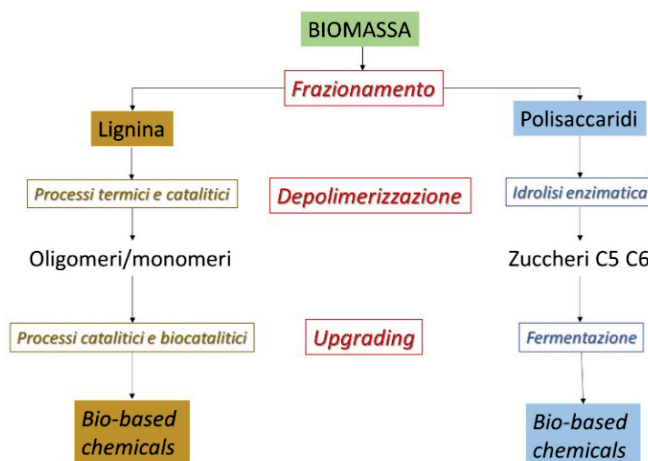


Figura 5. Analogia tra la valorizzazione della lignina e la trasformazione della frazione zuccherina della biomassa nei processi di bioraffineria 'sugar-based'.

Mastroliti et al. (2021) descrivono, nel recente report pubblicato da IEA, le possibili strade per la valorizzazione della lignina. La descrizione delle diverse lignine tecniche è basata sulla tipologia di processo di frazionamento impiegato su scala industriale (processo Kraft, *steam explosion*, idrolisi acida e processi alcalini concentrati). Ad esclusione del processo Kraft, impiegato per la produzione della polpa di cellulosa nell'industria della carta, gli altri processi sono alcuni dei pretrattamenti descritti nella sezione 2 e impiegati nelle bioraffinerie *sugar-based*. La composizione e purezza della lignina contenuta nella fase liquida a valle del pretrattamento può variare in modo significativo a seconda della severità del processo (Schutyser et al., 2018). In Figura 6 si riporta l'effetto della severità e del tipo di meccanismo di frazionamento sulla purezza della lignina estratta dalla fase liquida per alcuni tra i più comuni processi di pretrattamento.



Figura 6. Effetto dei pretrattamenti con solventi acquosi e organici sulla purezza della lignina recuperata nella fase liquida (Schutyser et al., 2018).

Dal punto di vista strutturale, la lignina isolata dai pretrattamenti alcalini ha un grado di purezza superiore all'80%, presenta pesi molecolari intermedi (< 10.000 g/mol), è altamente condensata (elevato contenuto di legami C-C) e ha un alto contenuto di gruppi idrossi-fenolici. Tale lignina può essere recuperata mediante acidificazione del liquido fino a pH 2.0–3.0 (Kazzaz e Fatehi, 2020).

La lignina derivante dal processo *organosolv* presenta un grado di purezza superiore e un peso molecolare inferiore (< 6000 g/mol) rispetto ai valori richiamati nella sezione precedente e si recupera come precipitato insieme allo *slurry* ricco di cellulosa e ad una fase liquida ricca in emicellulosa. La composizione dipende fortemente dal tipo di solvente organico, dal contenuto di acqua e dall'eventuale utilizzo di catalizzatori acidi impiegato nello specifico processo di organo-solvólisi. Nei processi industriali più aggressivi (ad es. con etanolo a 195°C) si recupera una

lignina tecnica con scarso grado di conservazione della struttura nativa (i legami β -O-4). In altre condizioni ottimizzate è possibile preservare tale struttura (si veda il processo sviluppato con formaldeide da Shuai et al. (2016)). Tale lignina è idrofobica, insolubile in acqua e in soluzioni acide mentre è solubile in soluzioni basiche e nella maggior parte dei solventi polari organici (Sethupathy et al., 2022).

Nel caso dei pretrattamenti con liquidi ionici, il recupero della lignina comporta alcune criticità, la precipitazione con acidi minerali è possibile ma richiede un elevato quantitativo di acqua per il lavaggio della lignina precipitata, in alternativa si può ricorrere all'uso di solventi organici che portano alla formazione di un sistema bifasico. La lignina estratta con liquidi ionici o con DES presenta caratteristiche simili a quella ottenuta con solventi organici ed è caratterizzata da una totale o parziale rottura dei legami β -O-4.

Uno dei principali limiti allo sfruttamento della lignina è rappresentato dalla variazione della sua qualità e delle sue proprietà (soprattutto la disponibilità di gruppi idrossilici), in funzione della tipologia di biomassa di partenza e del processo di pretrattamento impiegato. In particolare, le proprietà della lignina possono avere un impatto significativo sulle proprietà dei prodotti che possono essere derivati dalla lignina.

Le attuali tecnologie permettono la produzione di (Mastroliti et al., 2021):

- Polimeri
- Benzene, toluene e xilene (BTX)
- Combustibili
- Altri composti aromatici
- Fibre di carbonio

Molti di questi prodotti sono ottenibili da lignine tecniche derivate da processi *organosolv*. In tal caso si possono prendere in considerazione possibili strategie di valorizzazione della lignina recuperata a valle dei pretrattamenti di delignificazione.

Nell'ambito dei materiali polimerici e delle resine, la lignina può essere utilizzata per sostituire i composti fenolici di origine fossile negli adesivi per legno a base di fenoli e formaldeide con il doppio vantaggio di ridurre l'impiego di materiali di origine fossile e il contenuto di formaldeide. Per questi scopi la reattività dalla lignina, inferiore rispetto a quella dei fenoli puri, deve essere incrementata con processi chimici, biochimici o termici.

I processi biochimici sono condotti per mezzo delle laccasi (enzimi che catalizzano l'ossidazione dei fenoli della lignina) evitando l'uso di solventi e con consumi energetici ridotti sebbene il costo degli enzimi e l'impossibilità di recuperarli siano

ancora dei fattori limitanti per lo sviluppo su larga scala. In questa applicazione si possono impiegare lignine derivate da processi *organosolv*, *steam explosion* e idrolisi enzimatica considerando che il costo della lignina da *organosolv* è tra i maggiori mentre le migliori proprietà dei materiali rispetto a quelle dei materiali con resine a base di fenoli sono ottenute con lignina da idrolisi enzimatica. La depolimerizzazione della lignina attraverso processi biologici ed in particolare per mezzo delle laccasi (vedi anche sezione 2) ha un largo spazio nella letteratura scientifica. Le laccasi sono delle ossidoreduttasi in grado di catalizzare l'ossidazione dei fenoli attraverso mediatori o con il solo ossigeno (come nel caso delle laccasi fungine). Molti studi sono stati mirati a sviluppare pretrattamenti di biomasse basati sull'impiego delle laccasi per evitare l'uso di solventi e di condizioni aggressive di temperatura e pressione (Olivieri et al., 2021). Dalle evidenze sull'effetto dell'attività catalitica delle laccasi sulla depolimerizzazione della lignina (Roth e Spiess, 2015), si può concludere che anche il residuo detto *Enzymatic Hydrolysis Lignin* (EHL) può essere considerato un substrato valido per recuperare composti derivati dalla lignina attraverso l'uso delle laccasi come biocatalizzatori. Anche in questo caso si sottolinea l'opportunità di progettare bioreattori continui o semicontinui al fine di controllare gli effetti dei fenomeni di inibizione da prodotto, ri-polimerizzazione e limitazione da ossigeno (vedi ad es. Niglio et al. (2019)).

La produzione di BTX e combustibili (ad es. *Sustainable Aviation Fuel* - SAF) è basata sulla trasformazione della lignina attraverso processi di pirolisi catalitica e di *hydrothermal liquefaction* (HTL) e in alcuni casi da un ulteriore step di idro-deossigenazione (Mastroliti et al., 2021). Si rimanda alla sezione sulla Filiera della Pirolisi (Capitolo Primo) di questo documento per la trattazione dei processi di termo-catalitici per la produzione di composti fenolici e aromatici e combustibili. Si sottolinea qui l'opportunità di considerare tali processi, in particolare i processi HTL favoriti nella trasformazione di *biofeedstock* ad alto contenuto di acqua, non solo come una possibile strada per la depolimerizzazione di *raw feedstock* ma come degli step intermedi da applicare alle frazioni di lignina recuperate a valle dell'idrolisi enzimatica.

Tra i composti fenolici ottenibili dalla depolimerizzazione della lignina, la vanillina tra quelli maggiormente prodotti su scala industriale. Circa il 15% (circa 3000 ton/anno) del mercato è coperto da vanillina prodotta da lignina mentre la restante quota deriva da prodotti petrolchimici (Torres et al., 2020).

Altre sostanze chimiche con applicazioni nel trattamento delle acque reflue, in agricoltura e nella produzione di imballaggi possono essere prodotte a partire dalla lignina. Proprietà, come l'idrofobicità, l'attività antiossidante e la resistenza termica facilitano l'uso della lignina in materiali termoplastici e compositi (Mastroliti et

al., 2021). L'elevato contenuto di carbonio rende la lignina una materia prima adatta alla produzione di carbone attivo, nerofumo e fibra di carbonio. In particolare, la produzione di fibre di carbonio a base di lignina rappresenta una modalità di valorizzazione molto interessante, in quanto si stima un costo di produzione di circa 5-6 €/kg contro i circa 22 €/kg delle fibre di carbonio da poliacrilonitrile, il cui costo dipende per circa il 50% dal costo del petrolio. Tuttavia, le fibre di carbonio a base di lignina presentano ancora proprietà meccaniche non soddisfacenti, come la resistenza alla trazione (0.3-0.6 GPa contro un valore richiesto di circa 1.7 GPa) e il modulo di Young (30-60 GPa, contro circa 170 GPa) (Torres et al., 2020).

Oltre ai possibili impieghi descritti, è interessante sottolineare anche l'opportunità di convertire la lignina estratta in prodotti con valore aggiunto da impiegare all'interno della stessa bioraffineria, ad esempio con lo scopo di aumentare la resa di idrolisi enzimatica e di fermentazione in etanolo (Padilha et al., 2021).

È possibile utilizzare i monomeri della lignina per la formulazione di liquidi ionici DES a base di composti fenolici. In tal caso, dato che i composti fenolici inibiscono l'idrolisi enzimatica e la fermentazione, deve essere previsto un lavaggio per rimuoverli a seguito del pretrattamento. Questo possibile impiego presenta anche dei vantaggi dal punto di vista economico, in quanto, come riportato da Socha et al. (2014) il costo di due liquidi ionici, prodotti con acido fosforico e 4-dietilamminometil-2-metossifenolo ([VanEt2NH][H2PO4]) oppure N-etil-N-4-metossiben-ziletanammina ([p-AnisEt2NH][H2PO4]), varia tra 10 e 13 €/kg contro l'attuale prezzo dei liquidi ionici maggiormente impiegati pari a 15-22 €/kg.

Un altro utilizzo della lignina nell'ambito della stessa bioraffineria è rappresentato dalla produzione di supporti per l'immobilizzazione degli enzimi. L'immobilizzazione degli enzimi su supporti solidi è una pratica estesa in molte applicazioni della biocatalisi e permette non solo di stabilizzare l'enzima ma anche di utilizzarlo in reattori continui. Secondo alcuni studi (Mörschbacher et al., 2016) l'immobilizzazione degli enzimi può essere applicata anche all'idrolisi enzimatica delle biomasse in particolare alla parte di processo che avviene in fase liquida e cioè l'idrolisi del cellobiosio. Numerosi polimeri naturali (come cellulosa, chitosano, collagene, k-carragenina) sono spesso usati come supporti per l'immobilizzazione poiché sono abbondanti e sono ecocompatibili e numerosi studi sull'immobilizzazione enzimatica sono basati sullo sviluppo di supporti a base di lignina. Infatti, la lignina ha un'elevata disponibilità di gruppi funzionali suscettibili di modificazioni chimiche e ciò rappresenta una caratteristica desiderabile per l'immobilizzazione degli enzimi mediante legami covalenti. Padilha et al. (2020) hanno proposto un supporto magnetico con rivestimento di lignina per l'immobilizzazione delle β -glucosidasi, il supporto è preparato attraverso la precipitazione della lignina ot-

tenuta da un pretrattamento *organosolv* in presenza di nanoparticelle di Fe_3O_4 . Le β -glucosidasi così immobilizzate hanno fornito una buona resa di idrolisi rispetto a quelle libere normalmente impiegate nel processo di idrolisi. Inoltre, grazie alle proprietà magnetiche del supporto di immobilizzazione, è possibile recuperare e riutilizzare l'enzima immobilizzato per tre cicli di idrolisi senza alterare la resa in zuccheri.

In generale, sebbene la lignina sia un prodotto naturale, i derivati della lignina hanno strutture diverse rispetto alla lignina originaria, che possono influire sulla loro biodegradabilità. La biodegradabilità e la tossicità della lignina generata e dei prodotti a valore aggiunto a base di lignina sono ancora fase di valutazione e sono necessarie ricerche approfondite per fornire informazioni affidabili. Altro aspetto su cui è importante focalizzare l'attenzione in futuro è l'identificazione della struttura della lignina recuperata, soprattutto per capire quanti gruppi idrossilici fenolici/alifatici sono disponibili per reazioni chimiche finalizzate alla trasformazione della lignina in prodotti a valore aggiunto. Queste limitazioni chimiche sono le ragioni che attualmente hanno portato ad utilizzare prevalentemente la lignina come materia prima per ottenere prodotti, come la vanillina, attraverso la depolimerizzazione della sua struttura.

La valorizzazione della lignina per applicazioni dirette in bioraffineria può riguardare anche il residuo del processo di idrolisi enzimatica cioè la EHL. Questo è il solido recuperato a valle della saccarificazione, costituito dalla biomassa pretrattata e impoverita dei polisaccaridi e contenente pertanto la lignina residua. L'attuale destino di questo residuo è la valorizzazione energetica come combustibile solido che permette di contribuire a sostenere del consumo energetico della bioraffineria (Wagemann e Tippkotter, 2019). Tale residuo può essere recuperato a valle dell'idrolisi enzimatica o a valle della fermentazione a seconda del tipo di produzioni presenti nel sito di bioraffineria. Sulla scorta dei principi del *cascading use* della materia prima lignocellulosica, numerosi studi propongono sull'ulteriore sfruttamento di questo residuo per recuperare/sintetizzare composti e materiali di interesse per il mercato. La lignina del residuo solido da idrolisi enzimatica ha una scarsa purezza a causa del contenuto di proteine e zuccheri provenienti dal processo di idrolisi. Inoltre, la composizione e purezza dell'EHL dipende molto dal tipo di pretrattamento cui è stata sottoposta la biomassa prima dell'idrolisi enzimatica. Nel caso di pretrattamenti che non hanno modificato la composizione della lignina (ad es. *ball milling*) è possibile sottoporre l'EHL ad ulteriori processi di frazionamento/depolverizzazione/*upgrading* secondo lo schema in Figura 5 (Schutyser et al., 2018) e quindi utilizzarla per alcuni dei processi discussi sopra (produzione di componenti per resine, combustibili e composti fenolici da HTL).

Nell'ambito dei processi termici proposti per la valorizzazione del EHL, Musatto et al. (2010) hanno sottoposto a pirolisi il residuo post-idrolisi per ottenere carboni attivi impiegati per la detossificazione della fase liquida di idrolisi riuscendo a rimuovere con successo gli inibitori senza modificare il contenuto di zuccheri. Nonostante le innegabili prestazioni dei sorbenti polimerici nel trattamento degli idrolizzati per la rimozione degli inibitori (aldeidi furaniche e composti fenolici), l'utilizzo del carbone attivo è stato sperimentato su scala da laboratorio con buoni risultati. Tuttavia confrontare i prezzi del carbone attivo commerciale (0.4-0.9 €/kg) con quello ottenuto da EHL risulta essere molto complicato, poiché la struttura chimica e il contenuto di lignina incidono sull'efficienza di assorbimento degli inibitori (Torres et al., 2020).

In conclusione, dal punto di vista economico, il valore di mercato della lignina ha mantenuto dei prezzi stabili negli ultimi anni. La lignina di minore purezza ha una quotazione intorno a 50-280 \$/ton mentre il prezzo della lignina di qualità più elevata può essere superiore a 750 \$/ton (Torres et al., 2020). La dettagliata panoramica dei mercati dei prodotti derivati da lignina descritta nel recente report IEA (Mastroliti et al., 2021) indica il *jet fuel* (246000 kton/anno), BTX (40000-20000 kton/anno) e le schiume di poliuretano (20000 kton/anno) come i prodotti con porzioni di mercato maggiori. Lo sviluppo di processi per la valorizzazione degli scarti di EHL e la progettazione di nuovi impianti di bioraffineria basati su un approccio *cascading use* dei *raw feedstock* fornisce la strada più efficace allo sfruttamento completo delle risorse rinnovabili biogeniche nonché la possibilità di raggiungere una soddisfacente sostenibilità economica e ambientale attraverso la bioraffineria *multi-product*. In quest'ottica, le tecnologie finora presentate (processi chimico-fisici, processi termo-catalitici e biotecnologici) offrono numerose possibilità di integrazione nei siti di bioraffinazione centralizzati nonché la versatilità necessaria a distribuire siti di frazionamento e parziale trasformazione dei *raw feedstock* delocalizzati sui territori.

5. Valutazioni tecnico/economiche e di compatibilità con il contesto regolatorio/normativo

Le bioraffinerie di seconda generazione per la produzione di biocarburanti e *bio-based chemicals* svolgono un ruolo chiave nella transizione verso una società verde (Fulton et al., 2015). Esse, infatti, consentono, su scala reale, l'ottimizzazione delle filiere di valorizzazione delle biomasse di scarto, della CO₂ e dei flussi di scarto di derivazione fossile in contesti locali, sviluppando piattaforme tecnologiche integrate e schemi di *cascading use* (RGI, 2020).

Se le bioraffinerie costituiscono una soluzione percorribile, numerose sono le sfide tecniche, strategiche e commerciali che devono essere superate prima che sia possibile una commercializzazione su larga scala dei loro prodotti. È necessario individuare le migliori tecnologie possibili per la fermentazione, gassificazione e conversione chimica, ma anche per il pretrattamento e lo stoccaggio delle biomasse da impiegare. Tuttavia, la trasposizione dei processi tecnologici, da scala laboratorio a realtà industriale è complicata dagli ingenti costi di investimento e dall'elevata incertezza sulle performance a seguito dello *scale-up* dei processi. Questi fattori non favoriscono lo sviluppo delle bioraffinerie rispetto agli impianti chimici convenzionali, spiegando così la dicotomia tra quanto promosso dal mondo accademico e il limitato sfruttamento commerciale (Blank et al., 2019). È necessaria, quindi, l'azione concertata di numerosi partner, oltre all'industria, per coprire tutti gli aspetti della complessa catena di valorizzazione della biomassa. È necessario, quindi, promuovere l'introduzione di tali filiere nei territori che, grazie all'oggettivo valore economico occupazionale, di sostenibilità ambientale e di innovazione può risultare ben accetta alle comunità locali (de Jong et al., 2017; Eggers et al., 2020).

5.1 Valutazioni tecnico-economiche

Attualmente sono registrate 224 bioraffinerie attive in Europa (40) e un numero significativo rivolto alla produzione e conversione di zuccheri/amidi (63) e olii/grassi (64). Ventiquattro sono bioraffinerie che impiegano legno mentre, 13 processano rifiuti alimentari. Cinque bioraffinerie usano lignocellulosa non legnosa. Pertanto, è evidente come le bioraffinerie di seconda generazione presentino un vasto potenziale per il trattamento di rifiuti alimentari e residui agricoli (Jorissen et al., 2020).

Questo variegato scenario ha portato alla pubblicazione di un grande numero di rassegne della letteratura focalizzate su aspetti diversi (Jorissen et al., 2020). Molte di queste pubblicazioni si concentrano sui biocarburanti (Chia et al., 2018; Romero-Hernández and Romero, 2018) altre, invece, si focalizzano sull'analisi delle bioraffinerie che producono *chemicals* (Kohli et al., 2019; Murali et al., 2017). Prevalentemente, tali studi prendono in esame aspetti tecnico-economici delle bioraffinerie, mentre scarseggiano dati sulla redditività - come il ritorno sull'investimento (ROI) o il valore attuale netto (NPV) (Mandegari et al., 2017). Sono molto limitati infatti gli studi incentrati su aspetti economici delle bioraffinerie di seconda generazione per la produzione di *chemicals* attraverso l'applicazione di processi biotecnologici (Jorissen et al., 2020). Gli studi che hanno realizzato un'analisi sulla fattibilità economica delle bioraffinerie di seconda generazione hanno

considerato come indici del grado di sviluppo del processo la distribuzione delle materie prime e dei prodotti delle bioraffinerie al fine di individuare informazioni sulle tendenze attuali nell'ambito della ricerca e dello sviluppo delle bioraffinerie (Jorissen et al., 2020).

Sulla base di quanto riportato, è evidente la necessità di un maggiore sforzo di interdisciplinarietà nella valutazione delle prestazioni di bioraffinerie emergenti. I confini disciplinari che limitano l'ambito dell'analisi sono stati identificati come una sfida chiave per le valutazioni di sostenibilità delle bioraffinerie (Palmeros Parada et al., 2017). Infatti, sebbene vi sia un significativo *know-how* relativo alle stime della resa in prodotto da biomassa, alle valutazioni della catena di approvvigionamento e ai mercati delle materie prime (*raw feedstock*), vi è una mancanza di studi che combinino le conoscenze di tutti e tre i domini in un quadro analitico coerente che possa essere utilizzato per valutare le prestazioni di una bioraffineria.

Nella valutazione della performance economica di una bioraffineria devono essere, quindi, inclusi: (i) valutazioni tecnico/impiantistiche dettagliate del processo per identificare la resa di prodotti da biomassa e i costi di processo, (ii) considerazioni sulla catena di approvvigionamento per identificare localizzazioni e configurazioni economicamente vantaggiose e (iii) modellazioni di mercato per l'identificazione degli impatti del mercato delle biomasse sui prezzi delle biomasse stesse (Jorissen et al., 2020).

5.1.1 Aspetti impiantistici

Una bioraffineria comprende generalmente unità di manipolazione e pretrattamento del *raw feedstock*, seguite dalle unità principali di processo che possono essere basate sulla conversione termochimica o biochimica. A valle del processo di conversione, i *by-products* sono rimossi e i componenti rimanenti (*biofeedstock*) convertiti nei prodotti finali desiderati. Le prestazioni della bioraffineria dipenderanno, quindi, dalle apparecchiature e dai parametri operativi scelti, che determinano sia la resa in prodotto da *raw feedstock* sia i bilanci energetici e di materia dell'impianto. I metodi utilizzati per modellare le prestazioni impiantistiche di una bioraffineria, quindi, sono strettamente dipendenti dalla tecnologia specifica e della sua maturità. Modelli di processi disponibili sul mercato, o di processi che sono stati studiati a fondo, possono essere validati rispetto ai dati operativi esistenti. Molto più complessa risulta, invece, la valutazione *ex ante* di nuovi concetti di bioraffineria. È importante, inoltre, conoscere i costi di investimento dell'impianto e gli eventuali costi per l'integrazione dell'impianto in un sito ospitante.

Pretrattamento e idrolisi enzimatica.

Il pretrattamento è una delle operazioni unitarie chiave in una bioraffineria *sugar-based*. Pertanto, è fondamentale valutare la fase di pretrattamento insieme a tutte le relative apparecchiature e soluzioni di processo. L'analisi LCA e le valutazioni tecnico-economiche sono strumenti necessari per individuare metodi di produzione adeguati e sostenibili. Non è possibile valutare sistemi di pretrattamento a sé stanti, poiché essi fanno sempre parte di un processo di produzione più ampio volto, ad esempio, alla produzione di biocombustibili e *bio-based chemicals* (Galbe et al., 2019). Questi processi di produzione forniscono, nella maggior parte dei casi, un ampio ventaglio di prodotti. Alcuni dei processi di pretrattamento sono specializzati rispetto a determinati prodotti, mentre altri sono più generici. Indipendentemente dal tipo di pretrattamento selezionato, è difficile ottenere i dati per un'analisi LCA basandosi esclusivamente su un processo di pretrattamento a sé stante, poiché esso è integrato con altre fasi di processo. Pertanto, in termini di LCA è raramente possibile fare un confronto tra diversi processi di pretrattamento senza tenere conto dei processi a cui è connesso e integrato (Wagle et al., 2019). Tuttavia, un'analisi tecnico-economica di un processo di pretrattamento può essere eseguita in una certa misura per alcuni dei processi più maturi in termini di CAPEX per le apparecchiature utilizzate. Per i processi meno sviluppati, i dati disponibili sono più scarsi e inaffidabili. Il confronto tra processi caratterizzati da diversa maturità risulterebbe, probabilmente, in una visione distorta delle prestazioni dei diversi processi e fornirebbe poche informazioni utili. Così come per l'analisi LCA, anche per un'analisi tecnico-economica è necessario fare riferimento ad un determinato processo produttivo in cui il processo di pretrattamento è inserito. Va sottolineato che le valutazioni tecnico-economiche, così come le analisi LCA, non possono essere eseguite senza dati sperimentali affidabili e un *flowsheet* avanzato del processo insieme a informazioni dettagliate su approvvigionamento della biomassa, logistica, dettagli economici, ecc.

A tale riguardo, all'interno del progetto *Biofeedstock*, è stata condotta un'analisi tecnico-economica e LCA che, a partire dai risultati sperimentali ottenuti in laboratorio, ha permesso di verificare la fattibilità su scala industriale dei processi di *steam explosion* e idrolisi enzimatica di cardo per la produzione di un idrolizzato da inviare a fermentazione di lieviti oleaginosi per la produzione di biodiesel. L'analisi economica, condotta per un impianto in grado di trattare 10.000 ton/anno di residui di cardo, producendo circa 400 ton/anno di biodiesel, ha evidenziato come questa filiera sia ancora lontana dalla sostenibilità economica con un costo di produzione di 11.2 USD/kg, contro l'attuale prezzo di mercato pari a 0.9 USD/kg (Castellini et al., 2021). Tuttavia, si è evidenziato come ci siano degli ampi margini per ridurre in maniera significativa questo costo, agendo sia sulla taglia dell'im-

pianto che sul processo di fermentazione dei lieviti oleaginosi. L'analisi LCA ha invece evidenziato che il grado di sviluppo attuale della filiera garantisce un impatto ambientale complessivo ed energetico in linea con quello relativo alla produzione di biodiesel da colture oleaginose con una all'impronta carbonica negativa ($-1.5 \text{ g CO}_2 \text{ eq/MJ}$ di biodiesel) grazie al contributo dei co-prodotti del processo (Barbarena et al., 2021). Inoltre, anche dal punto di vista dell'impatto ambientale ci sono ampi margini di miglioramento legati all'ottimizzazione del dosaggio degli enzimi, all'uso di fonti rinnovabili per la produzione di calore e vapore e all'impiego di solventi più sostenibili per l'estrazione dei lipidi.

Negli ultimi anni, alcuni impianti industriali che elaborano biomassa mediante idrolisi enzimatica sono stati installati in diversi paesi con l'obiettivo di produrre bio-etanolo (Rosales-Calderon et al., 2019). Tuttavia, in molti casi si sono riscontrate difficoltà nella fase di *scale-up* del pretrattamento anche a causa dell'incidenza del costo degli enzimi sul prezzo finale del prodotto con un conseguente impatto negativo sulla competitività di tali tecnologie nel mercato dei biocarburanti (Paddella et al., 2019). Pertanto, sebbene la conversione biochimica delle biomasse abbia raggiunto una notevole maturità tecnica, sono ancora necessari ulteriori progressi tecnologici per un contributo significativo allo sviluppo della bioeconomia.

Un possibile approccio per migliorare la sostenibilità economica del processo consiste nell'aumentare la quantità di biomassa nella reazione di idrolisi enzimatica; in tal caso si parla di idrolisi enzimatica ad alto contenuto di solidi High Solids Hydrolysis - HSH (Cheng et al., 2019) (vedi sezione 2). Un processo di idrolisi può essere considerato HSH quando il contenuto di solidi insolubili è tale che, all'inizio dell'idrolisi, non è presente acqua libera nell'impasto, tale condizione si verifica, per la maggior parte delle biomasse, per un contenuto di solidi superiore al 15% (Fockink et al., 2016). L'uso di un alto contenuto di solidi può determinare un miglioramento dell'efficienza economica dei processi di conversione di biomassa lignocellulosica in biocombustibili e *bio-based chemicals* diminuendo sia i costi di capitale che operativi. Infatti, l'aumento della concentrazione del prodotto finale riduce i volumi delle apparecchiature insieme ai costi per le fasi di separazione, il consumo di acqua, la produzione di acque reflue e il conseguente costo per lo smaltimento (Unrean, 2018). Inoltre, questo metodo riduce anche la richiesta di energia per le fasi di raffreddamento e riscaldamento (Da Silva et al., 2020). In particolar modo, per i processi volti a produrre etanolo cellulosico, l'HSH è fondamentale poiché è stato dimostrato che la fattibilità della fase di distillazione richiede un brodo di fermentazione con concentrazioni di etanolo superiori al 4% (w/w) e, per estensione, una concentrazione approssimativa di 80-100 g/L di zuccheri fermentabili nell'idrolizzato da biomassa (Varga et al., 2004).

In conclusione, sono necessarie valutazioni tecnico-economiche per scegliere la combinazione più idonea di biomassa, pretrattamento e idrolisi enzimatica, poiché la maggior parte dei lavori scientifici si focalizza sulla massimizzazione della concentrazione di glucosio nell'idrolizzato senza tener conto dell'impatto che tale risultato può avere sul costo di produzione dell'idrolizzato stesso.

5.1.2 *Catena di approvvigionamento e mercato*

Le prestazioni tecnico-economiche di una bioraffineria possono essere significativamente influenzate dalla posizione dell'impianto. Le valutazioni impiantistiche prendono tipicamente in considerazione le specifiche caratteristiche del sito. Tuttavia, queste caratteristiche possono variare in modo significativo tra i diversi siti, ad esempio, in termini di disponibilità dei *raw feedstock*, caratteristiche regionali, modalità di trasporto, e presenza di utilizzatori concorrenti della biomassa usata come materia prima. Tutti questi fattori possono avere un impatto notevole sui costi complessivi della catena di approvvigionamento (Blair et al., 2017) ad esempio, incidendo sui costi di trasporto che, a loro volta, costituiscono una parte significativa del costo totale della catena di approvvigionamento (Golecha e Gan, 2016).

Inoltre, l'implementazione/sviluppo di bioraffinerie su larga scala influenza i prezzi di una grande varietà di materie prime a causa dell'aumento della domanda di quelle specifiche materie prime utilizzate nel processo; il segnale dato dall'aumento di prezzo, legato all'accresciuta concorrenza per una determinata materia prima, porta a una riallocazione di altre materie prime nel mercato delle biomasse. Ciò si traduce in complessi meccanismi di generazione dei prezzi per le materie prime incluse nei modelli di valutazione della catena di approvvigionamento. Poiché i costi delle materie prime costituiscono generalmente una frazione significativa dei costi di produzione totali di una bioraffineria, ipotesi non realistiche su materie prime economiche e abbondanti rischierebbero di dare luogo a risultati fuorvianti.

5.1.3 *Fattibilità economica*

Sulla base di studi recenti, è possibile prevedere che la tendenza della ricerca a focalizzare l'attenzione su residui alimentari di origine industriale aumenterà più rapidamente rispetto all'interesse verso i residui agricoli (Swannell et al., 2019). Infatti, negli anni 2016-2018 si è registrata una significativa diminuzione di articoli scientifici incentrati sull'utilizzo di residui agricoli come *raw feedstock* per bioraffinerie di seconda generazione. Si presume, inoltre, che i residui agricoli possano trovare impieghi più vantaggiosi rispetto alla bioraffinazione. Ad esempio, l'in-

corporazione dei residui agricoli nel terreno è importante per la fertilità del suolo (Zhao et al., 2019) e alcuni residui agricoli (come la paglia) possono essere utilizzati come lettiera per il bestiame (Tuytens, 2005).

Anche da un punto di vista di redditività, l'elaborazione di residui alimentari di origine industriale e/o civile si è rivelata più vantaggiosa rispetto all'elaborazione di residui agricoli (Kwan et al., 2018). Il vantaggio economico dei residui alimentari (di origine industriale e/o civile) è principalmente legato ai prezzi bassi delle materie prime che potrebbero portare a un'elevata efficienza economica della bioraffineria (Gómez-Ríos et al., 2017). Tuttavia, i prezzi potrebbero aumentare se la domanda di rifiuti alimentari dovesse aumentare. In concomitanza con lo stato di avanzamento della ricerca su residui alimentari e agricoli, gli investimenti nelle bioraffinerie da residui alimentari di origine industriale sembrano avere un miglior rapporto rischio-beneficio rispetto alle bioraffinerie da residui agricoli e residui alimentari di origine municipale. Va sottolineato, tuttavia, che solo poche valutazioni sulla fattibilità economica delle bioraffinerie da residui alimentari di origine civile sono disponibili (Bonk et al., 2015).

Le analisi della struttura dei costi di diverse bioraffinerie basate su residui alimentari e agricoli hanno indicato, come già sottolineato nel paragrafo precedente, che il costo delle materie prime rappresenta una quota importante dei costi complessivi. In particolare, la catena logistica ha un'influenza cruciale sui costi delle materie prime e dovrebbe essere adeguatamente considerata (Dammer et al., 2019). Ad esempio, gli scarti alimentari (sia di origine industriale che civile) possono essere caratterizzati da un elevato contenuto d'acqua che può intaccare/ridurre la stabilità e la trasportabilità della materia prima (Jorissen et al., 2020). Inoltre, la stagionalità e la dislocazione dei residui agricoli e industriali/civili aumenta le sfide per la logistica e lo stoccaggio. I rifiuti alimentari di origine industriale e/o civile possono essere localizzati in aree urbane o vicino a impianti di industrie alimentari o nei pressi di discariche municipali (Gómez-Ríos et al., 2017) mentre, i residui agricoli sono disponibili in zone rurali.

I prezzi dei prodotti finali, nonché gli elevati costi di investimento e delle materie prime, sono stati identificati come ulteriori fattori cruciali per la redditività delle bioraffinerie di seconda generazione (Anderson Martinez-Ruano et al., 2018). Sul ventaglio di prodotti chimici producibili in bioraffinerie di seconda generazione, non è possibile, allo stato attuale, fornire una chiara indicazione (Bbosa et al., 2018). In generale, le analisi di sensitività evidenziano che variazioni nelle rese di fermentazione possono avere un impatto importante sulla redditività della bioraffineria (Alves de Oliveira et al., 2018). Quindi, è possibile concludere che, mentre è difficile influenzare i prezzi sul mercato dei vari prodotti chimici, è auspicabile

incrementare le rese di fermentazione grazie ad ulteriori sforzi della ricerca per la progettazione di nuove soluzioni tecniche.

5.2 Politiche Europee e tema dell'*End of Waste*

Una criticità fondamentale, per il pieno sviluppo dell'Economia Circolare in generale e delle bioraffinerie in particolare, è la corretta applicazione del concetto di *End-of-Waste*, inteso come l'intero e controllato processo che permette al rifiuto di tornare a svolgere un ruolo utile come prodotto, incrementando il fattore di circolarità. L'applicazione di tale percorso è resa difficile in Italia, a causa dei vincoli imposti dalla normativa nazionale che è risultata spesso frammentata e opaca per effetto delle diverse norme che si sono susseguite e stratificate negli ultimi anni e che ancora oggi non ne consentono un'efficace ed estesa applicazione (Johansson et al., 2020). Con il 'Decreto sblocca cantieri' (D.L. 32 del 18 aprile 2019) la facoltà di concedere le autorizzazioni compete alle Regioni e il riferimento per la cessazione della qualifica di rifiuto ritorna a essere il Decreto Ministeriale del 5 febbraio 1998. Per tale motivo, l'intervento della legge n. 128/2019 prevede che, in mancanza di criteri specifici adottati tramite i consueti regolamenti ministeriali, le autorizzazioni per lo svolgimento di operazioni di recupero siano rilasciate o rinnovate direttamente nel rispetto delle condizioni di cui all'articolo 6 della direttiva 2008/98/CE e sulla base di criteri dettagliati e definiti nell'ambito dei medesimi procedimenti autorizzativi. Sebbene la legge n. 128/2019 rappresenta un passo in avanti, permangono non poche criticità che riguardano la disomogeneità di approccio autorizzativo dovuta alla discrezionalità da parte delle diverse regioni e l'analoga disomogeneità del sistema e delle modalità dei controlli. Il lungo iter burocratico e le incertezze dei mercati per la commercializzazione dei nuovi prodotti rappresentano oggi i più grandi ostacoli allo sviluppo del settore della bioraffineria. Risulta quindi indispensabile un profondo cambiamento del percorso autorizzativo, che garantisca agli operatori del settore poche regole chiare ed efficaci (Johansson et al., 2020).

5.3 Tendenze e conclusioni

Per la maggior parte delle bioraffinerie europee la principale sfida odierna è l'ottenimento di strutture flessibili, cioè impianti capaci di adattarsi alla tipologia di *raw feedstock* a disposizione, e l'abbattimento dei costi di produzione. Una maggiore flessibilità permetterebbe di ridurre le inefficienze legate alla stagionalità delle biomasse. Un'opportunità di grande interesse è l'utilizzo della frazione organica

dei rifiuti urbani per la produzione di biocarburanti avanzati e *building blocks* per l'industria chimica. I rifiuti organici urbani offrono, infatti, una logistica di raccolta e conferimento già strutturata e rappresentano una valida fonte alternativa di carbonio e idrogeno. Inoltre, tali rifiuti rappresentano una risorsa in continua crescita sia nei paesi evoluti, nonostante lo sforzo di ridurre la produzione e favorirne il riuso e il riciclo, sia in quelli emergenti dove spesso i rifiuti sono semplicemente dispersi nell'ambiente. Secondo il *World Bank Group* la produzione mondiale di rifiuti urbani toccherà nel 2030 i 2.5 miliardi di tonnellate per poi raggiungere i 3.3 miliardi di tonnellate nel 2050. I processi di conversione chimica dei rifiuti consentono di valorizzare in maniera circolare risorse altrimenti destinate allo smaltimento e consentono, inoltre, significativi risparmi in termini di emissioni di CO₂. Il consolidamento delle tecnologie di conversione delle biomasse e dei rifiuti e la loro scalabilità a capacità in grado di competere con le tradizionali raffinerie di petrolio, insieme all'efficientamento energetico delle bioraffinerie, così come all'integrazione con gli impianti di generazione di energia rinnovabile rappresentano la sfida da qui al 2030 per contribuire a raggiungere gli obiettivi di riduzione delle emissioni di gas clima alteranti previsti negli Accordi di Parigi.

6. Bibliografia

- Agrawal R., Verma A., Singhania R. R., Varjan, S., Di Don, C., Patel A. K., 2021. Current understanding of the inhibition factors and their mechanism of action for the lignocellulosic biomass hydrolysis. *Bioresource Technology*, 125042.
- Alves de Oliveira R., Komesu A., Vaz Rossell C.E., Maciel Filho R., 2018. Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design—from economic to production aspects. *Biochemical Engineering Journal* 133:219–239.
- Anderson Martinez-Ruano J., Caballero-Galvan A.S., Restrepo-Serna D. L. Cardona C.A., 2018. Techno- economic and environmental assessment of biogas production from banana peel (*Musa paradisiaca*) in a biorefinery concept. *Environmental Science and Pollution Research* 25:35971–35980.
- Ashokkumar V., Venkatkarthick R., Jayashree S., Chuetor S., Dharmaraj S., Kumar G., Chen W.H., Ngamcharussrivichai C., 2022. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts-A critical review. *Bioresource Technology*, 344, 126195.
- Bai F.W., Anderson W.A., Moo-Young M., 2008. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances* 26:89–105. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.09.002>
- Bansal P., Hall M., Realf M. J., Lee J. H., Bommarius A. S., 2009. Modeling cellulase kinetics on lignocellulosic substrates. *Biotechnology Advances*, 27(6), 833–848. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.06.005>

- Barbanera M., Castellini M., Tasselli G., Turchetti B., Cotana F., Buzzini P., 2021. Prediction of the environmental impacts of yeast biodiesel production from cardoon stalks at industrial scale. *Fuel*, 283, 118967.
- Bbosa D., Mba-Wright M., Brown R.C., 2018. More than ethanol: A techno-economic analysis of a corn stover-ethanol biorefinery integrated with a hydrothermal liquefaction process to convert lignin into biochemicals. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 12:497–509.
- Blair M.J., Cabral L., Mabee W.E., 2017. Biorefinery Strategies: Exploring Approaches to Developing Forest-Based Biorefinery Activities in British Columbia and Ontario, Canada. *Technology Analysis and Strategic Management*, 29, 528–541.
- Blank L.M., Narancic T., Mampel J., Till Tiso T., O'Connor K., 2019. Biotechnological up-cycling of plastic waste and other non-conventional feedstocks in a circular economy. *Current Opinion in Biotechnology*, <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.11.011>
- Bonk F., Bastidas-Oyanedel J.-R. and Schmidt J.E., 2015. Converting the organic fraction of solid waste from the city of Abu Dhabi to valuable products via dark fermentation - economic and energy assessment. *Waste Management* 40:82–91.
- Brachi P., Russo M.E., Ruoppolo G., TORREFACTION AS A VERSATILE PRETREATMENT FOR MULTIPURPOSE BIO-FEEDSTOCK TRANSFORMATIONS, 11th *Mediterranean Combustion Symposium* Tenerife, Spain, 16-20 June 2019
- Castellini, M., Ubertini, S., Barletta, D., Baffo, I., Buzzini, P., & Barbanera, M., 2021. Techno-Economic Analysis of Biodiesel Production from Microbial Oil Using Cardoon Stalks as Carbon Source. *Energies*, 14(5), 1473.
- Cavalaglio G., Gelosia M., Giannoni T., Barros Lovate Temporim R., Nicolini A., Cotana F., Bertini A., 2021. Acid-catalyzed steam explosion for high enzymatic saccharification and low inhibitor release from lignocellulosic cardoon stalks. *Biochemical Engineering Journal* 174:108121. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108121>
- Cheng M.H., Wang Z., Dien B.S., Slininger P.J.W., Singh V., 2019. Economic analysis of cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse using a sequential deacetylation, hot water and disk-refining pretreatment. *Processes*, 7:642
- Chia S.R., Chew K.W., Show P.L., Yap Y.J., Ong H.C., Ling T.C., Chang J.-S., 2018. Analysis of economic and environmental aspects of microalgae biorefinery for biofuels production: A review. *Biotechnology Journal*, 13:1–10.
- da Silva A. S. A., Espinheira R. P., Teixeira R. S. S., de Souza M. F., Ferreira-Leitão V., Bon E. P., 2020. Constraints and advances in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: a critical review. *Biotechnology for biofuels*, 13(1), 1-28.
- de Araújo Padilha C. E., da Costa Nogueira C., de Santana Souza D. F., de Oliveira J. A., dos Santos E. S., 2020. Organosolv lignin/Fe₃O₄ nanoparticles applied as a β-glucosidase immobilization support and adsorbent for textile dye removal. *Industrial Crops and Products*, 146, 112167.
- de Jong E., Stichnothe H., Bell G., Jørgensen H., 'Bio-Based Chemicals A 2020 Update' IEA 2020 Bioenergy Task 42 Biorefining in a Circular Economy. ISBN 978-1-910154-69-4
- de Jong S., Hoefnagels R., Wetterlund E., Pettersson K., Faaij A., Junginger, M., 2017. Cost Optimization of Biofuel Production—The Impact of Scale, Integration, Transport and Supply Chain Configurations. *Applied Energy*, 195, 1055–1070.

- Duwe A., Tippkötter N., and Ulber R., 2019. Lignocellulose-Biorefinery: Ethanol-Focused in 'Biorefineries' 166 *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Springer. Ed. T. Scheper, Hannover, Germany
- Eggers J., Melin Y., Lundström J., Bergström D., Öhman K., 2020. Management strategies for wood fuel harvesting-trade-offs with biodiversity and forest ecosystem services. *Sustainability*, 12, 4089.
- Fockink D.H., Urio M.B., Chiarello L.M., Sánchez J.H., Ramos L.P., 2016. Principles and challenges involved in the enzymatic hydrolysis of cellulosic materials at high total solids. In: Soccol C., Brar S., Faulds C., Ramos L. (eds) *Green Fuels Technology*. Green Energy and Technology. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30205-8_7
- Fulton L.M., Lynd L.R., Körner A., Greene N., Tonachel L.R., 2015. The Need for Biofuels as Part of a Low Carbon Energy Future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9, 476–483.
- Galbe M., Wallberg O., 2019. Pretreatment for biorefineries: A review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials. *Biotechnology for Biofuels* 12, 1–26.
- Giannoni T., Gelosia M., Bertini A., Fabbrizi G., Nicolini A., Coccia V., Iodice P., Cavalaglio G., 2021. Fractionation of *Cynara cardunculus* L. by Acidified Organosolv Treatment for the Extraction of Highly Digestible Cellulose and Technical Lignin. *Sustainability*, 13(16), 8714.
- Golecha R., Gan J., 2016. Biomass Transport Cost from Field to Conversion Facility When Biomass Yield Density and Road Network Vary with Transport Radius. *Applied Energy*, 164, 321–331.
- Gómez-Ríos D., Barrera-Zapata R., Ríos-Esteva R., 2017. Comparison of process technologies for chitosan production from shrimp shell waste: A techno-economic approach using Aspen plus®. *Food and Bioproducts Processing*, 103:49–57.
- González Quiroga A., Bula Silvera A., Vasquez Padilla R., Da Costa A. C., Maciel Filho R., 2015. Continuous and semicontinuous reaction systems for high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(4), 805–819. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150324s00003547>
- Gunny N., Arbain D., Nashef E. M., Jamal P., 2015. Applicability evaluation of Deep Eutectic Solvents–Cellulase system for lignocellulose hydrolysis. *Bioresource Technology*, 181, 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.057>
- IRENA 2020 Circular Carbon Economy 05 'Recycle: Bioenergy'
- Jeoh T., Cardona M. J., Karuna N., Mudinoor A. R., Nill J., 2017. Mechanistic kinetic models of enzymatic cellulose hydrolysis—A review. *Biotechnology and Bioengineering*, 114(7), 1369–1385. <https://doi.org/10.1002/bit.26277>
- Johansson N., Forsgren C., 2020. Is this the end of end-of-waste? Uncovering the space between waste and products. *Resources, Conservation & Recycling*, 155, 104656
- Jorissen T., Oraby A., Recke G., Zibek S., 2020. A systematic analysis of economic evaluation studies of second-generation biorefineries providing chemicals by applying biotechnological processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 14, 1028–1045.
- Kazzaz A. E., Fatehi P., 2020. Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review. *Industrial Crops and Products*, 154, 112732.

- Kohli K., Prajapati R., Brajendra S.K., 2019. Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. *Energies* 12:1–40.
- Kwan T.H., Hu Y., Lin C.S.K., 2018. Techno-economic analysis of a food waste valorisation process for lactic acid, lactide and poly(lactic acid) production. *Journal of Cleaner Production* 181, 72-87
- Li X., Shi Y., Kong W., Wei J., Song W., Wang S., 2022. Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment—A review. *Energy Reports*, 8, 696-709.
- Luterbacher J. S., Parlange J. Y., Walker L. P., 2013. A pore-hindered diffusion and reaction model can help explain the importance of pore size distribution in enzymatic hydrolysis of biomass. *Biotechnology and bioengineering*, 110(1), 127-136.
- Lynd L. R., Weimer P. J., Zyl W. H. Van, Isak S., 2002. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 66(3): 506-77, doi: 10.1128/MMBR.66.3.506-577.2002.
- Mandegari M.A., Farzad S., Görgens J.F., 2017. Recent trends on techno-economic assessment (TEA) of sugarcane biorefineries. *Biofuels Research Journal* 4:704–712.
- Mankar A. R., Pandey A., Modak A., Pant K. K., 2021. Pre-treatment of Lignocellulosic Biomass: A Review on Recent Advances. *Bioresource Technology*, 125235.
- Mastroliti S., Borsella E., Giuliano A., Petrone M.T., De Baro I., Gosselink R., van Erven G., Annevelink E., Triantafyllidis K.S., Stichnothe H. ‘Sustainable lignin valorization – technical lignin, processes and market development’Ed. IES Task 42, LignoCOTS (October 2021)
- Mörschbacher A. P., Volpato G., Souza C. F. V. D., 2016. *Kluyveromyces lactis* β -galactosidase immobilization in calcium alginate spheres and gelatin for hydrolysis of cheese whey lactose. *Ciência Rural*, 46, 921-926.
- Murali N., Srinivas K., Ahring B.K., 2017. Biochemical production and separation of carboxylic acids for biorefinery applications. *Fermentation* 3:22.
- Mussatto S.I., Fernandes M., Rocha G.J., Órfão J.J., Teixeira J.A., Roberto I.C., 2010. Production, characterization and application of activated carbon from brewer’s spent grain lignin. *Bioresource Technology* 101, 2450–2457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>
- Niglio S., Procentese A., Russo M. E., Piscitelli A., Marzocchella A., 2019. Integrated enzymatic pretreatment and hydrolysis of apple pomace in a bubble column bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 150, 107306. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107306>
- Niglio S., Procentese A., Russo M.E., Sannia G., Marzocchella A., 2020. Combined pretreatments of coffee silverskin to enhance fermentable sugar yield. *Biomass Conversion and Biorefinery* 10:1237–1249. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00498-y>
- Normark M., Pommer L., Gräsvik J., Hedenström M., Gorzsás A., Winstrand S., Jönsson L.J., 2016. Biochemical Conversion of Torrefied Norway Spruce After Pretreatment with Acid or Ionic Liquid. *Bioenergy Research* 9:355–368. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9698-7>
- Dammer L., Carus M., Piotrowski S., 2019. ‘Sugar as Feedstock for the Chemical Industry. What is the most sustainable option?’ Publisher Michael Carus (V.i.S.d.P.) nova-Institut GmbH, Hürth, Germany
- Olivieri G., Wijffels R. H., Marzocchella A., Russo M. E., 2021. Bioreactor and bioprocess design issues in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Catalysts*, 11(6), 680.

- Olson D.G., McBride J., Shaw A.J., Lynd L.R., 2012. Recent progress in consolidated bioprocessing. *Current Opinion in Biotechnology*, 23, 396–405.
- Padella M., O'Connell A., Prussi M., 2019. What is still limiting the deployment of cellulosic ethanol? Analysis of the current status of the sector. *Applied Science*, 9:4523
- Padilha, C. E. D. A., Nogueira, C. D. C., Alencar, B. R. A., de Abreu, Í. B. S., Dutra, E. D., Ruiz, J. A. C., de Santana Souza, D.F., dos Santos, E. S., 2021. Production and application of lignin-based chemicals and materials in the cellulosic ethanol production: An overview on lignin closed-loop biorefinery approaches. *Waste and Biomass Valorization*, 12(12), 6309-6337.
- Palmeros Parada M., Osseweijer P., Posada Duque J.A., 2017. Sustainable Biorefineries, an Analysis of Practices for Incorporating Sustainability in Biorefinery Design. *Industrial Crops and Products*, 106, 105–123.
- Patel A., Shah A., 2021. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. *Journal of Bioresources and Bioproducts* 6(2), 108-128
- Posilipo A., Russo M. E., 2022. Initial rate of hydrolysis of coffee silverskin by a commercial cellulase cocktail. *Chemical Engineering Transaction*, in fase di revisione come contributo orale a 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY Giugno 5-8, 2022 – Napoli, Italy
- Procentese A., Raganati F., Olivieri G., Russo M.E., Rehmann L., Marzocchella A., 2018. Deep Eutectic Solvents pretreatment of agro-industrial food waste. *Biotechnology for Biofuels* 11:1–12. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1034-y>
- Rajendran K., Drielak E., Sudarshan Varma V., Muthusamy S., Kumar G., 2018. Updates on the pretreatment of lignocellulosic feedstocks for bioenergy production—a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8:471–483. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0269-3>
- Reshmy R., Paulose T. A. P., Philip E., Thomas D., Madhavan A., Sirohi R., Parameswaran B., Mukesh Kumar A., Ashok P., Raveendran S., 2022. Updates on high value products from cellulosic biorefinery. *Fuel*, 308, 122056.
- RGI 'Rapporto Green Italy' Fondazione Symbola, 2020. <https://web.stanford.edu/group/efmh/jacobson/Articles/I/CountriesWWS.pdf> (ultimo accesso 24/02/2020).
- Romero-Hernández O., Romero S., 2018. Maximizing the value of waste: From waste management to the circular economy. *Thunderbird International Business Review* 60:757–764.
- Rosales-Calderon O., Arantes V., 2019. A review on commercial-scale high- value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. *Biotechnology for Biofuels*, 12:240.
- Roth S., Spiess A.C., 2015. Laccases for biorefinery applications: a critical review on challenges and perspectives. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 38:2285–2313. <https://doi.org/10.1007/s00449-015-1475-7>
- Russo M. E., Procentese A., Montagnaro F., Marzocchella A., 2022. Effect of enzymes adsorption on enzymatic hydrolysis of coffee silverskin: kinetic characterization and validation, *Biochemical Engineering Journal*, 180, 108364, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108364>
- Schutyser W., Render T., Van Den Bosc S., Koelewij S. F., Beckha G. T., Sels B. F., 2018. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*, 47(3), 852–908. <https://doi.org/10.1039/c7cs00566k>

- Sethupathy S., Morale, G. M., Gao L., Wang H., Yang B., Jiang J., Sun J., Zhu, D., 2022. Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 126696.
- Shuai L., Amiri M. T., Questell-Santiago Y. M., Heroguel F., Li Y., Kim H., Meilan R., Chapple C., Ralph J., Luterbacher J. S., 2016. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerisation, *Science*, 354, 329–333.
- Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D., Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass; Report No.: NREL/TP-510-42618; National Renewable Energy Laboratory: Denver, CO, USA, July 2011.
- Socha A. M., Parthasarathi R., Shi J., Pattathil S., Whyte D., Bergeron M., Simmons B., Singh, S., 2014. Efficient biomass pretreatment using ionic liquids derived from lignin and hemicellulose. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(35), E3587-E3595.
- Swannell R., Hall M.F., Tay R., Quested T., 2019. The food waste atlas: An important tool to track food loss and waste and support the creation of a sustainable global food system. *Resources Conservation and Recycling*, 146:534–535.
- Torres L. A. Z., Woiciechowski A. L., de Andrade Tanobe V. O., Karp S. G., Lorenci L. C. G., Faulds C., Soccol C. R., 2020. Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121499.
- Unrean P., 2018. Techno-economic assessment of bioethanol production from major lignocellulosic residues under different process configurations. In: Singh OV, Chandel AK, editors. Sustainable biotechnology-enzymatic resources of renewable energy. Cham: Springer International Publishing; p. 177–204.
- Usmani Z., Sharma M., Awasthi A. K., Lukk T., Tuohy M. G., Gong L., Phuong Nguyen-Tri P., Goddard A.D., Bill R.M., Nayak S. C., Kumar Gupta V., 2021. Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, 111258.
- Varga E., Klinke H.B., Réczey K., Thomsen A.B., 2004. High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, 88:567–74.
- Wagemann K., Tippkötter N., Biorefineries: A Short Introduction, in 'Biorefineries', 2019. 166 Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Springer. Ed. T. Scheper, Hannover, Germany.
- Wagle A., Angove M.J., Mahara A., Wagle A., Mainali B., Martins M., Goldbeck R., Raj Paudel S., 2022. Multi-stage pre-treatment of lignocellulosic biomass for multi-product biorefinery: A review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 49:101702. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101702>
- Xue Y., Jameel H., Phillips R., Chang H.M., 2012. Split addition of enzymes in enzymatic hydrolysis at high solids concentration to increase sugar concentration for bioethanol production. *Journal of Industrial Engineering and Chemistry* 18:707–714. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.132>
- Zhang H., Han L., Dong H., 2021. An insight to pretreatment, enzyme adsorption and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: Experimental and modeling studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 140, 110758.

- Zhao X., Yuan G., Wang H., Lu D., Chen X., Zhou J., 2019. Effects of full straw incorporation on soil fertility and crop yield in Rice-wheat rotation for silty clay loamy cropland. *Agronomy* 9:133.
- Zhu J.Y., Pan X., Zalesny R.S., 2010. Pretreatment of woody biomass for biofuel production: Energy efficiency, technologies, and recalcitrance. *Applied Microbiology and Biotechnology* 87:847–857. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2654-8>

Finito di stampare nel mese di giugno 2023
presso la Grafica Elettronica – Napoli (NA)