

F. ZIMBARDI

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Unità Supporto Tecnico-Strategico
Centro Ricerche Trisaia, Rotondella (Matera)

V. LAROCCA

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Biotecnologie ed Agroindustria
Laboratorio Bioprodotti e Bioprocessi
Centro Ricerche Trisaia, Rotondella (Matera)

E. VIOLA

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Centro Ricerche Trisaia, Rotondella (Matera)

RECUPERO DI ZUCCHERI DA RESIDUI AGRICOLI

RT/2016/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

F. ZIMBARDI

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Unità Supporto Tecnico-Strategico
Centro Ricerche Trisaia, Rotondella (Matera)

E. VIOLA

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica Verde
Centro Ricerche Trisaia, Rotondella (Matera)

V. LAROCCA

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali
Divisione Biotecnologie ed Agroindustria
Laboratorio Bioprodotti e Bioprocessi
Centro Ricerche Trisaia, Rotondella (Matera)

RECUPERO DI ZUCCHERI DA RESIDUI AGRICOLI

RT/2016/16/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

RECUPERO DI ZUCCHERI DA RESIDUI AGRICOLI

F. Zimbardi, V. Larocca, E. Viola

Riassunto

Molti residui agricoli possono essere trasformati in prodotti energetici (bioetanolo, biogas) e intermedi dell'industria chimica e dei polimeri. Infatti, questi materiali sono costituiti in gran parte da biopolimeri (emicellulosa, cellulosa e lignina) che opportunamente destrutturati e isolati possono costituire la base di una ricca chimica di sintesi e di processi fermentativi che sono fondamentali nella visione della Bioeconomy. I residui della coltivazione del mais a valle della produzione delle cariossidi (stocchi, tutoli, foglie), sono particolarmente interessanti, sia per la composizione sia per la relativa diffusione in Italia e nelle zone temperate in generale. Volendo stabilire un paragone, si può dire che dal punto di vista della produttività e dell'impatto sull'industria agroalimentare, la pianta del mais riveste un ruolo analogo a quello che la canna da zucchero riveste nell'economia agricola delle zone tropicali. Questo è il motivo per cui abbiamo scelto questo residuo; è da considerare comunque che le deduzioni tratte possono essere applicate con un ottimo margine di affidabilità anche ad altri tipi di residui lignocellulosici.

Le sperimentazione condotta ha riguardato il recupero di zuccheri dai carboidrati costituenti il materiale lignocellulosico, previa loro separazione attraverso un processo di pretrattamento, ossia Steam Explosion (SE), che utilizza vapore saturo in un intervallo di temperatura compreso tra 180 - 200 °C. Questo pretrattamento è tra i più utilizzati sia in scala laboratorio che in impianti industriali perché è efficace, economico e a basso impatto ambientale.

I trattamenti di SE sono stati eseguiti in un reattore batch da 10 litri capace di processare circa 1 kg di biomassa umida per ciclo. I parametri esaminati sono stati la temperatura del processo e il grado di pre-impregnazione con acido solforico, aggiunto per catalizzare le reazioni di idrolisi. L'ottimizzazione del numero e del tipo dei trattamenti per ritrovare le condizioni ottimizzate e l'analisi statistica dei dati sono stati eseguiti utilizzando specifici software di DoE (design of experiments).

I dati sperimentali hanno mostrato che la massima solubilizzazione dei carboidrati può essere ottenuta utilizzando un carico di acido solforico del 2.9% ed una temperatura di 180 °C ad un tempo di trattamento di 5 minuti. In particolare, l'azione dell'acido solforico amplifica gli effetti idrolitici del trattamento di SE frammentando ulteriormente i polimeri della biomassa in oligomeri e monomeri idrosolubili. Inoltre, il suo impiego risulta particolarmente utile a basse temperature dato che incrementa la solubilizzazione della biomassa, soprattutto nel caso dello xilosio che viene solubilizzato all'80%.

Parole chiave: Residui agricoli; Steam explosion; idrolisi, glucosio, xilosio

abstract

Many agricultural residues can be converted to energy products (bioethanol, biogas) and chemicals, natural polymers. In fact, these materials are largely made up of biopolymers (hemicellulose, cellulose and lignin) that appropriately deconstructed can form the basis of a large chemical synthesis and fermentation processes that are crucial in the view of Bioeconomy. The residues of maize cultivation, after the production of kernels (stalks, cobs, leaves), are particularly interesting, both for their composition and for being largely available in the temperate zones. We can say that from the point of view of productivity and the impact on food and agriculture, the corn plant plays a role analogous to that of sugar cane plays in the agricultural economy of the tropics. This is why we chose this remnant; It is to be considered, however, that the deductions can be applied with a great margin of reliability also to other types of lignocellulosic residues.

The experiments covered the recovery of sugars from carbohydrate of the lignocellulosic material, after their separation through a pretreatment process, ie Steam Explosion (SE), which uses saturated steam in a temperature range between 180 - 200 ° C. This pretreatment is among the most used both in laboratory and in industrial scale because it is effective, economical and has low environmental impact.

The SE treatments were carried out in a 10-liter batch reactor able of processing about 1 kg of wet biomass per cycle. The investigated parameters were temperature and the degree of pre-impregnation with sulfuric acid added to catalyze the hydrolysis reactions. The optimization of the number and type of treatments to find the optimal conditions and the statistical analysis of data was performed using specific software of DoE (design of experiments).

The experimental data showed that the maximum recovery of carbohydrates can be obtained using a load of sulfuric acid of 2.9% and a temperature of 180 °C (at 5 minutes of treatment). In particular, the action of sulfuric acid amplifies the hydrolytic effects of the treatment of SE further fragmenting the polymers of the biomass in water soluble oligomers and monomers. Furthermore, its use is particularly useful at low temperatures since it increases the solubilization of biomass, especially in the case of xylose that is solubilized up to 80%.

Keywords: Agricultural residues; Steam explosion; hydrolysis, glucose, xylose

1.	RIASSUNTO	3
2.	ABSTRACT	4
3.	INTRODUZIONE	6
3.1	GENERALITÀ.....	9
3.1.1	<i>Composizione della biomassa</i>	9
3.2	TRATTAMENTI DELLA BIOMASSA	14
3.2.1	<i>Generalità</i>	14
3.2.2	<i>Pretrattamento di tipo chimico</i>	14
3.2.3	<i>Pretrattamento di tipo biologico</i>	15
3.2.4	<i>Pretrattamento di tipo meccanico e termo-meccanico</i>	15
3.2.5	<i>La Steam Explosion (SE)</i>	15
4.	MATERIALI E METODI	20
4.1	DESCRIZIONE DELLA BIOMASSA: RESIDUI DI MAIS	20
4.2	PREPARAZIONE DELLA BIOMASSA.....	21
4.3	DETERMINAZIONE DELLA DENSITÀ	21
4.4	DETERMINAZIONE DEL PESO SECCO	22
4.5	DETERMINAZIONE DELLE CENERI.....	23
4.6	DETERMINAZIONE DEGLI ESTRATTIVI	23
4.7	DETERMINAZIONE DELLA LIGNINA	23
4.8	DETERMINAZIONE DEI PENTOSANI ED ESOSANI TRAMITE HPIC (HIGH PERFORMANCE IONIC CHROMATOGRAPHY)	24
4.9	ANALISI GRANULOMETRICA.....	24
4.10	IMPREGNAZIONE ACIDA	26
4.11	ESECUZIONE DELLE PROVE DI SE SU IMPIANTO BATCH	27
4.12	ESTRAZIONE ACQUOSA	28
4.13	ESTRAZIONE ALCALINA.....	28
5.	RISULTATI E DISCUSSIONE	29
5.1	DENSITÀ DELLA BIOMASSA	29
5.2	DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA DELLE SCAGLIE DI MAIS	29
5.3	IMPIEGO DEL CATALIZZATORE ACIDO	31
5.3.1	<i>Analisi della diffusione e determinazione del tempo di impregnazione</i>	31
5.4	PIANIFICAZIONE DELLE PROVE MEDIANTE DOE (DESIGN OF EXPERIMENTS).....	36
5.4.1	<i>Generalità sul DOE</i>	36
5.4.2	<i>Identificazione delle variabili quantitative</i>	36
5.4.3	<i>Applicazione del modello quadratico a facce centrate</i>	36
5.5	ESECUZIONE DELLE PROVE SPERIMENTALI DI SE	37
5.6	FRAZIONAMENTO DEL MATERIALE ESPLOSO MEDIANTE ESTRAZIONI ACQUOSE	39
5.7	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE IMPIEGATO	40
5.8	ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI	40
5.8.1	<i>Recupero del solido dopo SE</i>	41
5.8.2	<i>Recupero della frazione solubile in acqua (WS)</i>	42
5.8.3	<i>Recupero percentuale del glucosio nell'estratto acquoso (WS)</i>	44
5.8.4	<i>Recupero percentuale di xilosio nell'estratto acquoso (WS)</i>	46
5.8.5	<i>Recupero percentuale di zuccheri totali solubili in acqua (WS)</i>	48
5.8.6	<i>Recupero della frazione solubile in soluzione alcalina (lignina)</i>	50
5.8.7	<i>Percentuale di lignina (Klason) nel prodotto di SE (WIS)</i>	52
5.8.8	<i>Percentuale di glucosio nel residuo insolubile (WIS)</i>	54
5.8.9	<i>Percentuale di xilosio nel residuo insolubile (WIS)</i>	56
6.	CONCLUSIONI	58
7.	BIBLIOGRAFIA	59

3. INTRODUZIONE

Gli effetti dalla crisi economica e finanziaria hanno indotto nel sistema produttivo globale stimoli all'innovazione tecnologica che, sommati a quelli di ordine ambientale già consolidati da diversi decenni, stanno indirizzando la ricerca tecnico-scientifica e il mercato verso la *Green Chemistry* e la *Bioeconomy*.

Diviene, pertanto, essenziale ripensare il modello economico e sociale ponendo l'attenzione alla tutela dell'ambiente e della salute, anche attraverso l'utilizzo di sistemi industriali meno impattivi, basati sullo sfruttamento sostenibile delle risorse biologiche, volti a migliorare le performances produttive riducendo al tempo stesso i consumi e progressivamente anche i rifiuti.

La *Bioeconomia*, definita come un sistema produttivo in cui gli elementi base per la produzione di materiali, prodotti chimici ed energia sono forniti da risorse biologiche rinnovabili, può contribuire in modo efficace a limitare gli impatti sull'ambiente, a ridurre la dipendenza dalle risorse fossili, a mitigare il cambiamento climatico. La Bioeconomia è in grado di generare un mercato in crescita e, a sua volta, nuove opportunità di lavoro, entrambi basati sul binomio *Sostenibilità & Eccellenza*.

In questo scenario la biomassa è quindi centrale, non solo per il fronte della bioenergia, ma anche per l'industria dei materiali ecocompatibili, la chimica verde ecc. Infatti, rappresenta una risorsa di grande interesse per l'eterogeneità dei materiali di partenza e la versatilità d'impiego negli usi finali, capace di coinvolgere in modo trasversale numerosi segmenti del comparto agroforestale, industriale e dei servizi.

La maggior parte degli zuccheri ottenuti dalle biomasse sono utilizzati per produrre alcoli, acidi organici, alcheni, lipidi e altre sostanze chimiche, attraverso fermentazione microbica. Questa conversione può essere ottenuta usando microrganismi naturali o geneticamente modificati, in una varietà di condizioni di processo [1,2]. In questo modo la produzione di prodotti chimici e polimeri da risorse rinnovabili rappresenta un'area sempre più attraente per gli investimenti.

Tuttavia, l'impiego di biomasse tradizionalmente destinate a uso alimentare, i cosiddetti materiali di prima generazione, è molto controverso. Senza addentrarci nella disamina sulla sostenibilità economica e ambientale di tale opzione, ricordiamo che sono stati introdotti metodologie e parametri sempre più stringenti per valutare l'impatto ambientale diretto ed indiretto di nuovi processi, come il Life Cycle Assessment (LCA) e l'Indirect Land Use Change (ILUC) mediante i quali si possono valutare quantitativamente gli effetti anche a lungo termine. La via più vantaggiosa è risultata essere l'impiego di colture ad alta percentuale di componente lignocellulosica, possibilmente coltivate su terreni marginali con un basso apporto idrico, di concimi e di fitosanitari.

D'altra parte la necessità di utilizzare gli zuccheri estratti dai materiali lignocellulosici, i cosiddetti materiali di seconda generazione (2G), pone diversi problemi tecnici rispetto, per esempio all'estrazione di zucchero dalla canna o anche dall'amido. Molti problemi riscontrati nel trasferimento su scala produttiva sono stati parzialmente risolti mediante

l'impiego complementare di tecnologie chimiche, fisiche, ingegneristiche e biologiche [3].

Esiste un elevato numero di possibili combinazioni di processi che possono essere seguiti come percorsi potenziali per la produzione di biocarburanti, biopolimeri e biochemicals. L'International Energy Agency (IEA) evidenzia la possibilità di produrre ben 94 prodotti di largo consumo; di questi, 25 sarebbero già competitivi sul piano economica e sostenibili dal punto di vista ambientale. Si tratta per lo più di prodotti primari, ottenibili direttamente dagli zuccheri [1,2].

Sempre l'IEA utilizza l'espressione *Sugar Platform* per definire la trasformazione di una qualsiasi combinazione di zuccheri ottenuti da biomassa a biocarburanti o biochemicals. In questa sono raggruppati gli zuccheri a sei atomi di carbonio come glucosio, fruttosio e mannosio e quelli a cinque atomi di carbonio come lo xilosio e l'arabinosio, ma anche disaccaridi come il lattosio, saccarosio e maltosio, mentre le molecole più grandi come oligosaccaridi e polisaccaridi (amido, cellulosa, etc.) non sono incluse nella definizione.

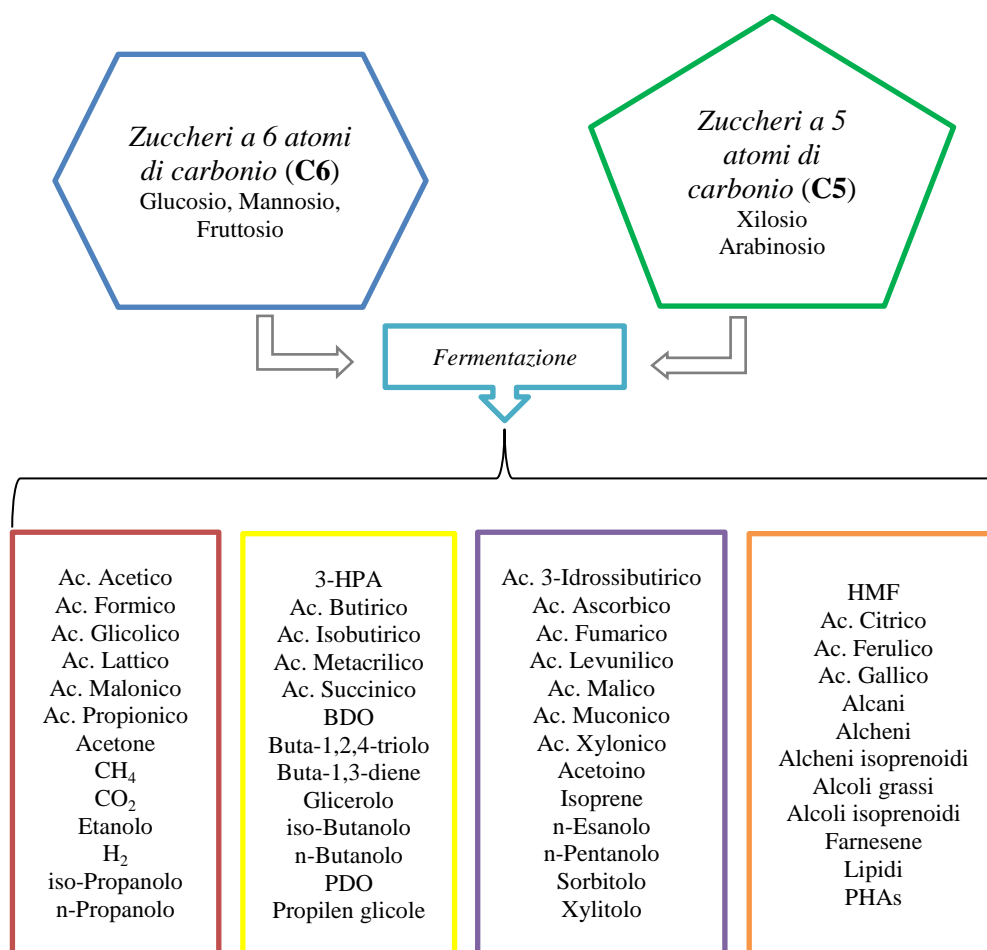


Fig. 1 - Produzione di alcuni chemicals dagli zuccheri contenuti nella cellulosa ed emicellulosa dei materiali lignocellulosici ricorrendo a processi fermentativi (adattamento da ref. 4).

Nella Tabella 1 viene riportato il livello di maturità tecnologia di ciascuno dei 25 prodotti.

<i>Ricerca scala banco</i>	<i>Impianto pilota</i>	<i>Impianti dimostrativo</i>	<i>Impianto Commerciale</i>
<i>3-HDPA</i>			<i>Etanolo 2G</i>
<i>acido acrilico</i>		<i>acido succinico</i>	<i>acido lattico</i>
	<i>BDO via a. succinico</i>	<i>BDO diretto</i>	<i>acido acetico</i>
	<i>butanolo 2G</i>	<i>n-butanolo 2G</i>	<i>ABE</i>
	<i>iso butene</i>		<i>iso-butanolo</i>
<i>isoprene</i>		<i>farnesene</i>	<i>PDO</i>
	<i>p-xilene</i>		<i>sorbitolo</i>
<i>FDCA</i>			<i>xilitolo</i>
<i>5-HMF</i>		<i>acido levulinico</i>	<i>furfurale</i>
<i>acido adipico</i>			<i>acido itaconico</i>
			<i>etilene</i>
		<i>PHAs</i>	<i>glicole etilenico</i>
			<i>lipidi da alghe</i>

Tab.1 - Stato di maturità tecnologica dei processi per la produzione di alcuni chemicals base dalla Sugar platform (adattamento da ref. 4).

Dall'analisi delle attuali produzioni emerge che il bioetanolo è ancora il prodotto dominante della *Sugar platform*, seguito da *n*-butanolo, acido acetico e acido lattico. Anche lo xilitolo, sorbitolo e furfurolo prodotti attraverso la conversione chimica degli zuccheri coprono quote di mercato significative. Un mercato interessante è costituito da bio-based minori utilizzati come intermedi di sintesi: 3-HPA (acido 3-idrossipicolinico), acido acrilico, isoprene, acido adipico e 5-HMF (5-idrossimetilfurfurale).

Molti bio-based chemicals potrebbero essere co-prodotti insieme ai vettori energetici nelle bioraffinerie. Vale a dire che la biomassa potrebbe essere trasformata in modo più sostenibile individuando un'opportuna combinazione di prodotti chimici o materiali e prodotti energetici (combustibili, energia, fluidi termici vettori) opportunamente integrati nelle infrastrutture esistenti [1].

Una condizione ancora più vantaggiosa per la produzione di biofuels e chemicals di seconda generazione si verifica in corrispondenza della disponibilità di residui lignocellulosici, siano essi di diretta origine agricola (stocchi, paglie, residui di potatura) dalla selvicoltura (diradamento e manutenzione dei boschi) o dell'agroindustria. In questi casi il costo della materia prima sul luogo di produzione è molto basso, mentre le problematiche logistiche e la disponibilità nel corso dell'anno devono essere attentamente valutate [5,6].

Il rapporto tecnico che viene presentato concerne la verifica sperimentalmente della possibilità di ottenere zuccheri dai residui della pianta del mais attraverso una serie di stadi unitari: pretrattamento con vapore, estrazioni acquose, idrolisi enzimatica. Il mais è una coltura largamente diffusa nelle zone temperate e molte piante annuali, coltivate anche solo per scopi energetici, possono essere assimilate a esso come tipologia e composizione. In questo caso gli stocchi, i tutoli, le foglie sono quanto rimane della pianta dopo che le cariossidi sono state raccolte e non vi è una competizione con la catena alimentare, almeno in termini diretti.

Le soluzioni zuccherine ottenute sono state indirizzate alla fermentazione etanolica (dati riportati in altre pubblicazioni) ma come evidenziato sopra, costituiscono un intermedio versatile per una vasta serie di applicazioni e la loro disponibilità a partire da un residuo costituisce un importante vantaggio in termini economici e di approvvigionamento.

3.1 GENERALITÀ

Con il termine biomassa si intende l'insieme di materiali organici di origine non-fossile che hanno un contenuto intrinseco di energia chimica. Essi includono tutta la vegetazione acquatica e terrestre, detta biomassa vergine, e la componente organica dei rifiuti materiali, come i rifiuti solidi urbani (RSU), il liquame e i concimi di origine animale, residui agricoli e forestali, e alcuni tipi di rifiuti industriali [7].

Usualmente sono esclusi dal novero le molecole semplici quali l'acqua o l'anidride carbonica che non conservano traccia delle complesse sintesi che avvengono negli organismi viventi. La maggior parte delle biomasse presenti sulla Terra è di origine vegetale, infatti solo circa il 10% è di origine animale.

Le biomasse costituiscono una delle più importanti risorse a disposizione dell'uomo come fonte rinnovabile di alimenti, energia e materie prime. L'importanza del loro sfruttamento è dovuta soprattutto alle emissioni di CO₂ nette evitabili dal momento che questo gas (noto per gli effetti serra) viene riassorbito per generare attraverso la fotosintesi nuova biomassa (figura 2).

A tal proposito intervengono gli obiettivi di sviluppo della bioenergia che si inquadrano nell'ottica di soddisfare gli impegni internazionali assunti dall'Italia per le emissioni di gas serra.

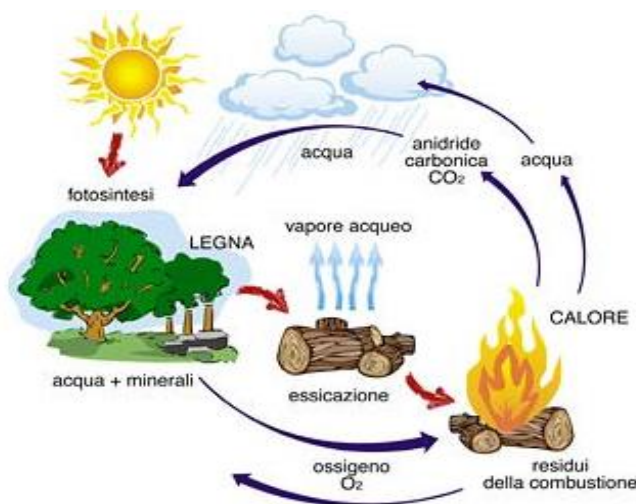


Fig. 2 - Schema del ciclo del carbonio attraverso la biomassa.

3.1.1 Composizione della biomassa

Le biomasse vegetali sono costituite da composti ad alto peso molecolare, quali la cellulosa, l'emicellulosa, la lignina e da altri, relativamente più semplici, come gli estrattivi di natura organica ed inorganica [8, 9]. Le loro quantità relative variano a seconda la specie e l'età della pianta.

La **cellulosa** (figura 3) è il maggiore costituente della biomassa lignocellulosica (30-60% in peso) ed è costituita da catene lineari di glucosio legato attraverso legami 1-4 β -glucosidico.

L'instaurarsi di legami a idrogeno tra le catene determina la formazione di domini cristallini che impartiscono resistenza ed elasticità alle fibre vegetali.

La formula chimica è $(C_6H_{10}O_5)_n$ dove n rappresenta il grado di polimerizzazione che può variare non solo da vegetale a vegetale, ma anche nello stesso vegetale.

La cellulosa è idrolizzata completamente a glucosio da acidi concentrati, mentre gli acidi diluiti, gli alcali e le sostanze ossidanti esercitano un'azione meno drastica, ma sufficiente a ridurre il suo grado di polimerizzazione.

In natura si trova allo stato puro solo nelle piante annuali come cotone e lino, mentre nelle piante legnose è sempre accompagnata da emicellulosa e lignina.

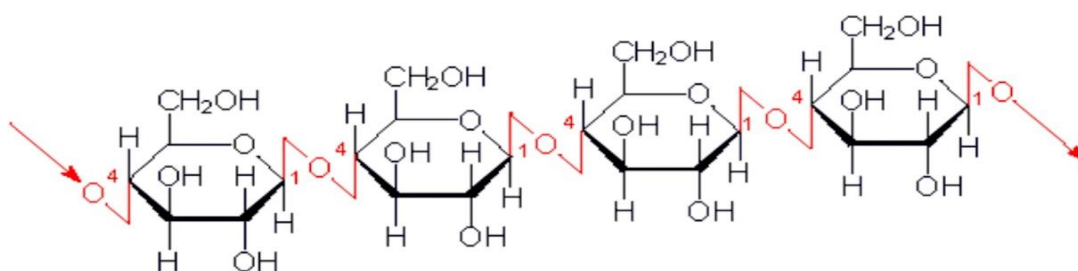


Fig. 3 - Struttura della cellulosa.

L'**emicellulosa** (figura 4) costituisce il 10-40% della biomassa lignocellulosica, si presenta come un polimero misto, relativamente corto (da 10 a 200 molecole) e ramificato, formato sia da zuccheri a sei atomi di carbonio (glucosio, mannosio, galattosio) sia da zuccheri a cinque atomi di carbonio (xilosio e arabinosio, figura 5).

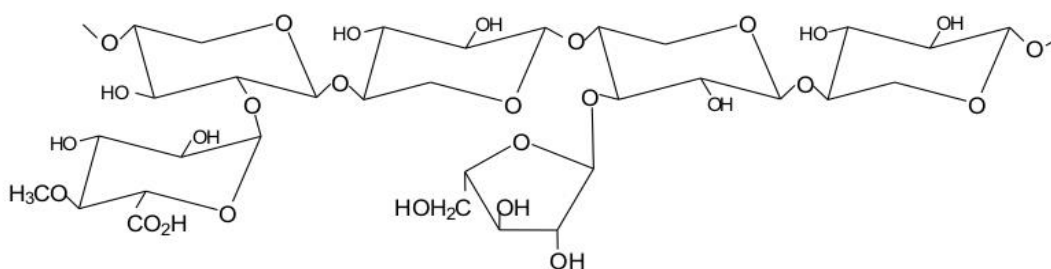


Fig. 4 - Struttura dell'emicellulosa

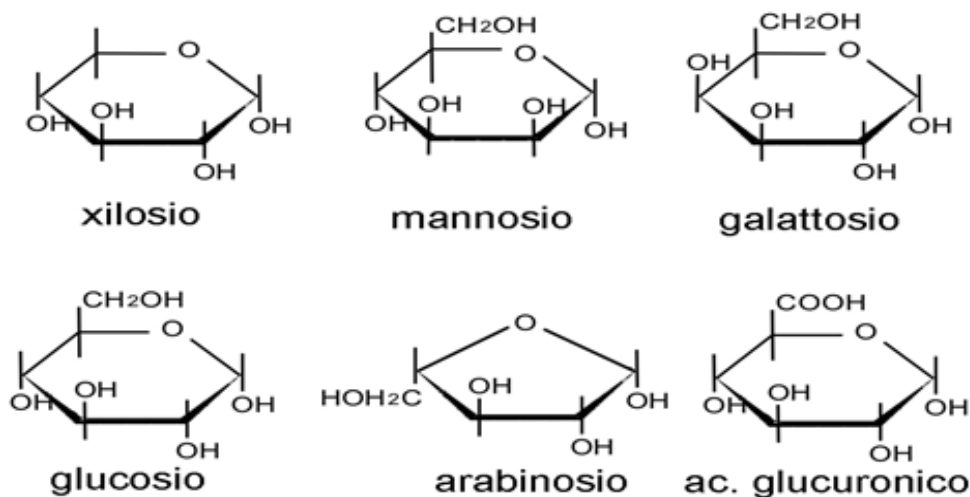


Fig. 5 - I principali zuccheri monomeri costituenti dell'emicellulosa

Il legame caratteristico è 1-4, ma sono presenti anche legami 1-6 e 1-3. L'emicellulosa è incorporata allo stato amorfo nella parete cellulare più esterna delle fibre ed è associata alla cellulosa dalla quale può essere separata, anche se non completamente, per azione delle basi e degli acidi.

A differenza della cellulosa, che è essenzialmente un *omopolimero*, la composizione dell'emicellulosa può variare considerevolmente da pianta a pianta perché gli zuccheri monometrici e la loro abbondanza relativa possono essere molto diversi.

Alla presenza dell'emicellulosa si devono alcune importanti proprietà delle fibre, la principale è quella di favorire l'imbibizione delle fibre, quando è presente l'acqua, che ne provoca il rigonfiamento. L'imbibizione e il rigonfiamento determinano la lubrificazione degli strati interni della fibra che ne aumenta la flessibilità. Il rigonfiamento aumenta anche il volume specifico e l'area di legame tra le varie fibre. L'emicellulosa presenta proprietà adesive, pertanto tende a cementare o a diventare di consistenza cornea con la conseguenza che le fibre diventano rigide e si imbibiscono più lentamente.

La **lignina**, è uno dei costituenti principali dei vegetali poiché ne rappresenta il 10-30% della massa, in dipendenza della specie.

La sua principale funzione consiste nel legare e cementare tra loro le varie fibre conferendo compattezza e resistenza alla pianta, costituisce inoltre, una protezione contro insetti, agenti patogeni, lesioni e luce ultravioletta.

E' un composto di natura fenolica che prende origine dalla polimerizzazione deidrogenativa, per via enzimatica, dei tre principali precursori: alcool p-cumarilico, alcool sinapilico ed alcool coniferilico (figura 6).

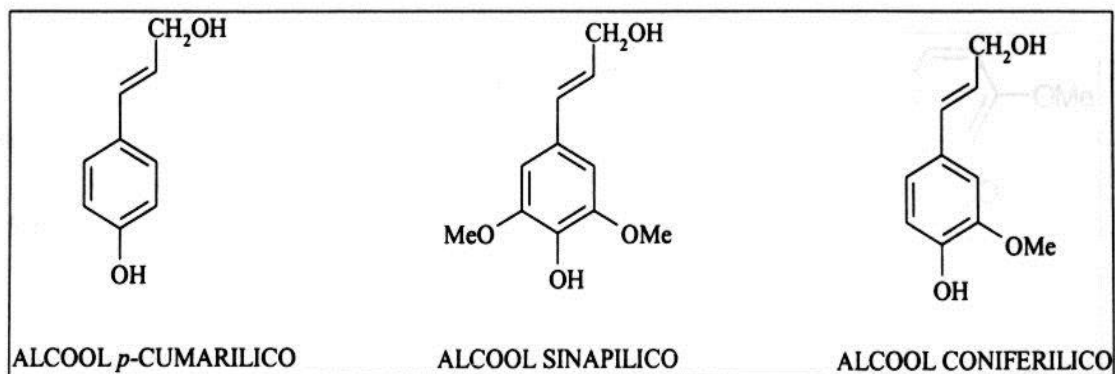


Fig. 6 - Precursori della lignina

Dal punto di vista chimico, è un polimero tridimensionale irregolare, dalla struttura relativamente complessa (figura 7).

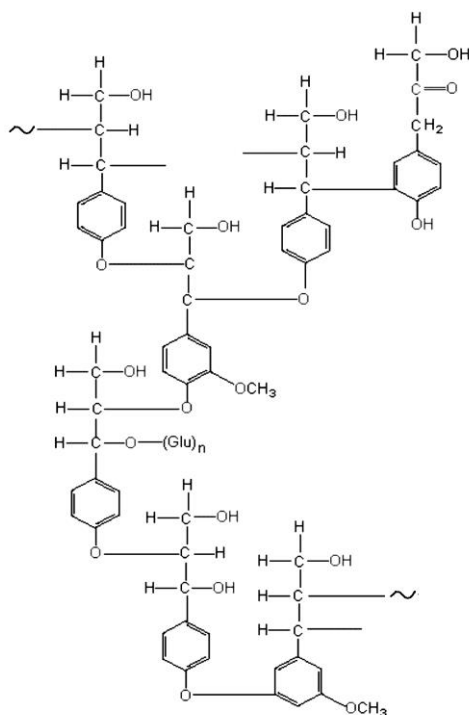


Fig. 7 - Modello strutturale della lignina.

Il peso molecolare della lignina nativa è difficile da determinare, in quanto il processo di estrazione può provocare variazioni o indurre riarrangiamenti della struttura originaria.

Solitamente, la lignina viene classificata in: **lignina softwood**, quando prevale l'alcool coniferilico, in **lignina hardwood**, quando predominano l'alcool coniferilico e sinapilico e in **lignina grass** quando contiene quantità significative di derivati di alcool *p*-cumarilico.

Viene utilizzata principalmente come combustibile, ma attualmente trova largo impiego nell'industria come disperdente, indurente, emulsionante, per laminati plastici, cartoni e

manufatti in gomma. Inoltre può essere trattata chimicamente per produrre composti aromatici, tipo vanillina, siringaldeide, *p*-idrossibenzaldeide, che possono essere usati nella chimica farmaceutica, nell'industria cosmetica e alimentare.

La non tossicità della lignina viene sfruttata per produrre emendanti granulari per il terreno a rilascio controllato dei micronutrienti, essendo caratterizzata da un'elevata resistenza agli acidi forti, mentre è molto sensibile agli agenti ossidanti.

Le proprietà fisiche e chimiche della lignina dipendono molto dal tipo di processo con cui viene estratta dalle biomasse, in quanto la struttura nativa può essere modificata in seguito all'azione dei reagenti chimici utilizzati e dalle reazioni di pirolisi.

Il trattamento di Steam Explosion consente di rompere efficacemente i legami che esistono tra la lignina e la cellulosa, consentendo un suo recupero che, in condizioni ottimali, risulta praticamente quantitativo. Spesso è necessario modificare le proprietà della lignina mediante reazioni di ossidazione, solfonazione, condensazione, metilazione etc, per migliorarne alcune proprietà.

Gli **estrattivi** comprendono numerose sostanze di natura diversa: terpeni, monoterpeni, acidi grassi etc.

Il nome di estrattivi deriva dal fatto che è possibile estrarre tali sostanze con acqua calda o fredda, oppure ricorrendo a solventi organici come alcoli, benzene, acetone ecc. Le quantità estraibili in questa maniera sono variabili ed oscillano dall'1 al 30%, mentre la variabilità di contenuto di estrattivi dipende dall'età e dal tipo di pianta.

Le **ceneri** derivano dai componenti di natura inorganica, essenzialmente sali dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, i quali vengono determinati non mediante estrazione, ma per combustione della biomassa.

3.2 TRATTAMENTI DELLA BIOMASSA

3.2.1 Generalità

Mediante processi di trasformazione termochimica e biochimica si possono ottenere una gran varietà di prodotti dalle biomasse, quali carburanti “verdi”, paste cartarie, zuccheri, plastiche [8].

Dal punto di vista tecnologico è possibile ricavare prodotti il cui approvvigionamento era un tempo legato alla petrolchimica e ai *fine chemicals*.

Pertanto i vantaggi che possono derivare da un maggiore sfruttamento delle biomasse sono molteplici, tra cui citiamo:

- *nuovi sbocchi di mercato per prodotti agricoli in eccedenza;*
- *produzione di materiali biodegradabili a costi competitivi;*
- *smaltimento dei residui agroindustriali;*
- *valorizzazione delle risorse locali*

Allo stato naturale, il materiale lignocellulosico è molto strutturato e non è possibile convertirlo direttamente nel prodotto desiderato.

Per eseguire la conversione, ad esempio in biofuels, è necessario favorire la rottura dei legami chimici tra i vari componenti della biomassa in modo da determinare, per esempio, una migliore idrolisi della cellulosa per mezzo di enzimi.

Di conseguenza, per un'efficace conversione, sono sempre necessari dei trattamenti preliminari, i cui principali obiettivi sono:

- *ridurre al minimo la perdita dei carboidrati;*
- *massimizzare il recupero di emicellulosa e lignina come validi sottoprodotti;*
- *minimizzare i costi iniziali e quelli operativi;*
- *fattibilità a livello industriale;*
- *massimizzare le rese di un'eventuale idrolisi enzimatica;*
- *assenza di sottoprodotti tossici, inibitori di successive idrolisi.*

I pretrattamenti che si sono dimostrati efficienti possono essere suddivisi in tre categorie: di tipo chimico, biologico e termo-meccanico.

3.2.2 Pretrattamento di tipo chimico

Si tratta di processi che producono un elevato numero di chemicals e sono caratterizzati da un elevato impatto ambientale.

Tra questi ci sono quelli effettuati con soluzioni diluite di acido solforico, soda, o solventi (etanolo/metanolo) in grado di rimuovere parzialmente la lignina.

3.2.3 Pretrattamento di tipo biologico

Sono impiegati microrganismi in grado di delignificare la biomassa, scoprendo la fibra cellulosa. Questi metodi sono poco pratici, anche se efficaci, perché richiedono lunghi tempi di permanenza della biomassa in appositi bioreattori.

3.2.4 Pretrattamento di tipo meccanico e termo-meccanico

A questa categoria appartengono la macinatura e la Steam Explosion.

La macinatura è un trattamento meccanico, efficace, ma ad elevato consumo di energia. Per quanto riguarda i trattamenti termo-meccanici, lo sfibramento fisico del materiale e l'idrolisi dei legami chimici, ottenuta per riscaldamento con acqua, esplicano un'azione sinergica molto efficace.

Il processo però non è selettivo, infatti insieme alla scissione dei legami chimici avvengono reazioni indesiderate, quali la pirolisi, che abbassano le rese del processo e generano sostanze inibitorie per i successivi stadi di bioconversione.

Tra i trattamenti termo-meccanici è stato preso in esame la *Steam Explosion* a cui si è dedicato il paragrafo seguente.

3.2.5 La Steam Explosion (SE)

Il processo è particolarmente interessante grazie al relativamente basso consumo energetico ed al fatto che non richiede l'uso di particolari prodotti chimici [10]. Si basa sull'impiego di vapor d'acqua saturo ad alta pressione per scaldare rapidamente il legno o la paglia o ogni altro tipo di materiale lignocellulosico e, in ultima analisi, consiste nella frammentazione dei componenti polimerici della biomassa (cellulosa, emicellulosa e lignina) mediante trattamento idrotermico al quale segue la separazione dei prodotti ottenuti mediante estrazioni acquose.

Il materiale rimane per un breve periodo in un reattore alla temperatura scelta, durante la quale la frazione solubile viene idrolizzata.

Un importante vantaggio di questo processo rispetto ai classici è la possibilità di operare con reattore continuo anziché con autoclavi.

Nella SE alla destrutturazione della matrice lignocellulosica partecipano due azioni meccaniche: la *compressione* della biomassa e l'istantanea *decompressione*, realizzata passando dall'alta pressione nel reattore alle normali condizioni ambientali.

Il vapor d'acqua ad alta temperatura opera un processo d'idrolisi dei legami chimici dei polimeri della biomassa.

Dopo un tempo preselezionato (1-10 minuti) la pressione è rapidamente abbassata ed il materiale è scaricato dal reattore attraverso una *blow-valve*. Le forze generate durante la decompressione e lo scarico violento del materiale attraverso un piccolo orifizio, contribuiscono ulteriormente allo sfibramento del materiale.

La severità del trattamento, che dipende dal tempo di permanenza della biomassa all'interno del reattore e dalla temperatura del vapore saturo, è espressa dal **parametro di severità R_o** [11,14] nell'equazione:

$$R_o = \int_0^t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) dt \quad [\text{eq. 1}]$$

dove:

t = tempo di permanenza della biomassa nel reattore (min)

T = temperatura del vapore saturo (°C).

Integrando l'equazione 1 rispetto al tempo, a T costante, si ottiene:

$$R_o = t * \exp[(T-100)/14.75] \quad [\text{eq. 2}]$$

L'impianto continuo STELE (Steam Explosion Legno, figura 8), operante presso il C.R. ENEA di Trisaia (MT) è in grado di trattare circa 300 kg/h di biomassa.

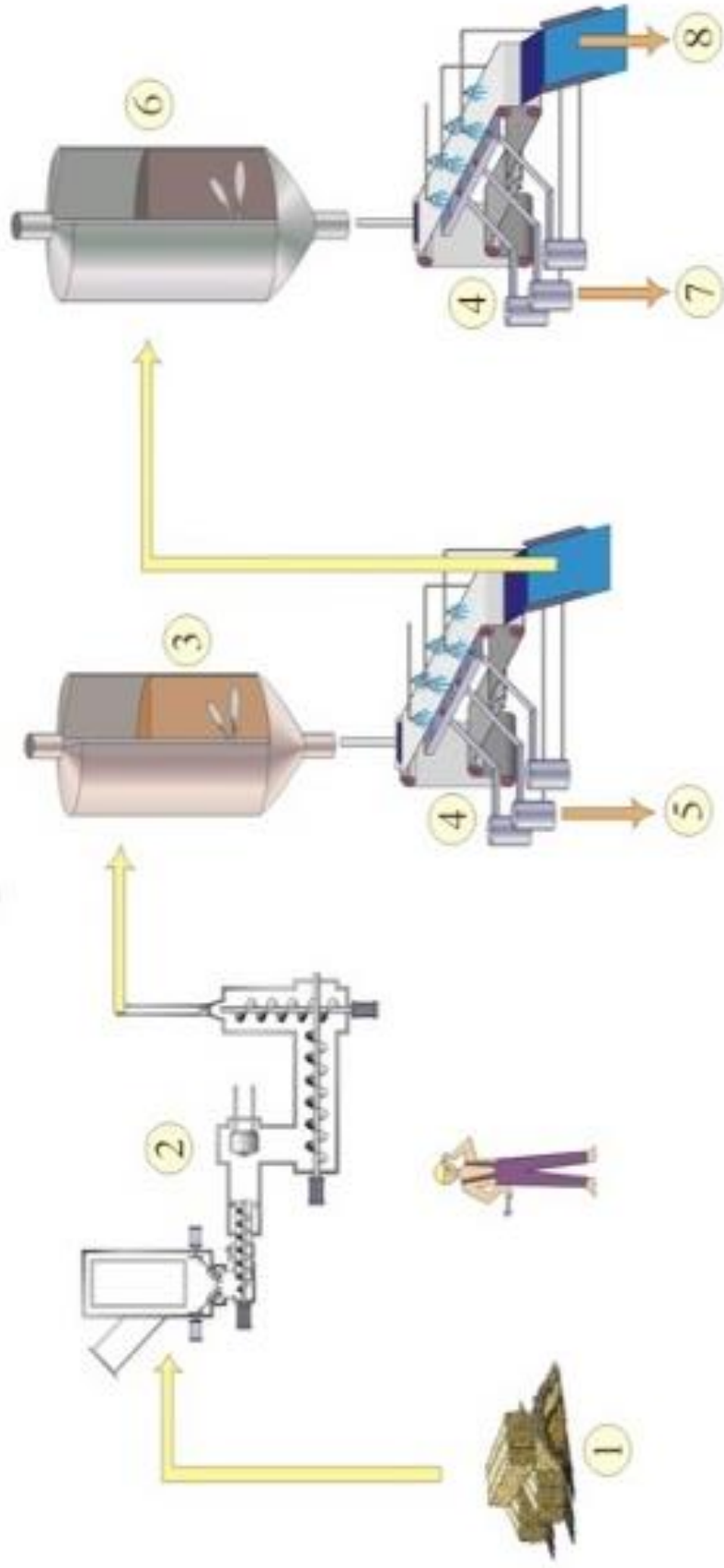


Fig. 8 - Schema dell'impianto continuo STELE. La biomassa (1) umidificata al 50% è convogliata nel reattore dove entra in contatto con vapore saturo ad alta temperatura (2), quindi inviata in un estrattore (3) in cui è immessa acqua calda a 65 °C, in misura tale da mantenere una sospensione al 6% di solido. Tramite un filtro a nastro (4), è effettuata la separazione dell'emiacellulosa che è raccolta nella soluzione liquida (5). Il residuo solido è convogliato in una seconda sezione di estrazione (6), ove il materiale è lavato con una soluzione alcalina allo 0.5% a 90°C, ad un rapporto solido/liquido del 7%. Un secondo filtro a nastro permette di separare la lignina disciolta nella fase liquida (7) dal residuo solido, costituito prevalentemente di cellulosa (8).

L'impianto è costituito da una sezione di trattamento di SE della biomassa e da una sezione di estrazione e separazione dell'emicellulosa e lignina.

Dopo pesatura la biomassa è inviata, tramite un alimentatore a vite, all'interno del reattore (digester) nel quale il vapore ad elevata pressione e temperatura la degrada termochimicamente.

Nella parte terminale del reattore è collocata una valvola che, aprendosi ad intervalli regolari prestabiliti, permette il trasporto ad elevata velocità della biomassa e la successiva espansione nel serbatoio di contenimento.

Nella parte superiore del serbatoio è installato un tubo di grosso diametro attraverso il quale i vapori sono convogliati allo *scrubber* per il lavaggio e l'abbattimento dei condensabili.

L'estrazione dell'emicellulosa è effettuata tramite il lavaggio con acqua calda.

Alla fase di lavaggio segue la concentrazione delle fasi estrattive che porta all'ottenimento di uno sciroppo di pentosani che è accumulato in un apposito serbatoio. In seguito viene effettuata l'estrazione a caldo della lignina tramite l'utilizzo di una soluzione diluita di soda.

La lignina è concentrata mediante evaporazione e stoccata in un serbatoio di accumulo. Infine, tramite una soluzione diluita di acido solforico è effettuata una neutralizzazione ed un lavaggio del residuo estratto che viene recuperato come cellulosa grezza.

La biomassa esplosa e le correnti di prodotto sono separate nell'impianto e caratterizzate per determinarne la composizione chimica.

Le procedure analitiche si basano sulla solubilità di lignina ed emicellulosa in soluzioni acquose; infatti, l'estrazione con acqua calda del materiale esplosa permette la rimozione della frazione di emicellulosa e delle altre sostanze solubili in acqua.

Il trattamento successivo del residuo solido con soda consente la separazione della lignina dalla cellulosa per solubilizzazione della prima in ambiente basico.

E' possibile ricavare l'efficienza (equazione 3) di separazione dell'impianto confrontando l'estrazione effettuata in condizioni ottimali di laboratorio e quella effettuata con l'impianto STELE:

$$efficienza_{imp} = 100 * (E_{lab} - E_{imp}) / E_{lab} \quad [eq. 3]$$

E_{lab} e E_{imp} sono il peso secco a 105 °C della fase acquosa che estrae l'unità di peso di biomassa rispettivamente nella metodica di laboratorio e in condizioni di esercizio dell'impianto.

L'efficienza d'estrazione dell'impianto è circa l'80% di quella raggiunta in laboratorio.

I prodotti ottenibili dalla biomassa frazionata con SE sono moltissimi, in figura 9 vengono riportati alcuni tra i più significativi [10].

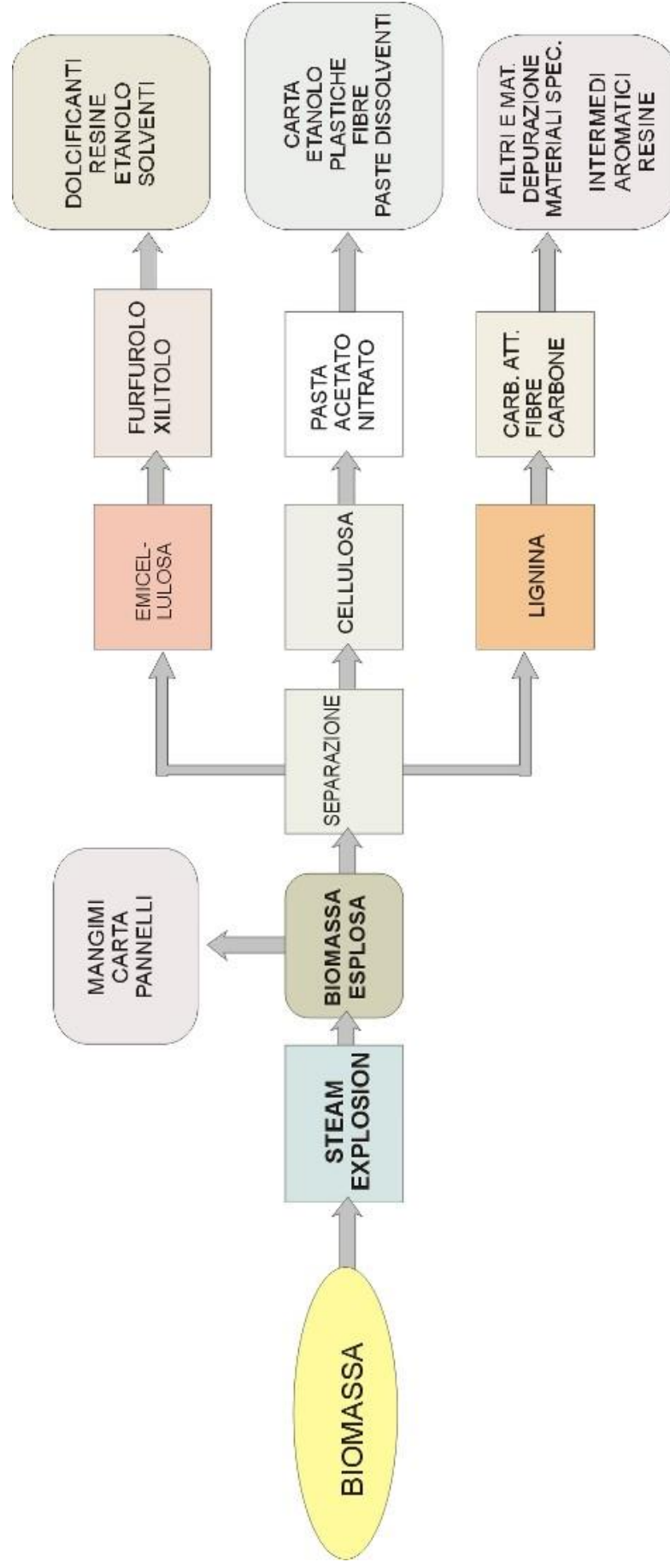


Fig. 9 - Principali prodotti ottenibili via SE.

4. MATERIALI E METODI

4.1 DESCRIZIONE DELLA BIOMASSA: RESIDUI DI MAIS

La biomassa utilizzata in questo lavoro è costituita da residui della pianta di mais (stocchi, tutoli, brattee, foglie, infiorescenze) ottenuti dopo la raccolta meccanica delle pannocchie e separazione delle cariossidi.

Le ragioni di tale scelta risiedono essenzialmente nella relativa diffusione di questo residuo e al suo basso costo nelle zone temperate. Essa si presenta come materiale molto eterogeneo perché formata da strutture vegetali differenti (figura 10).

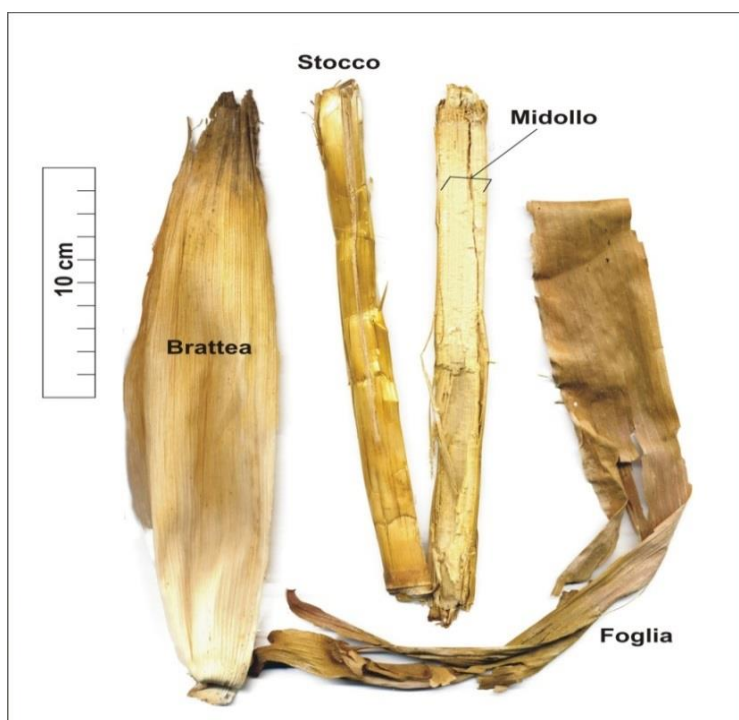


Fig. 10 - I residui della biomassa che caratterizzano la pianta del mais

Solitamente questi costituenti sono presenti nelle piante del mais con le percentuali riportate in figura 11 [15, 16].

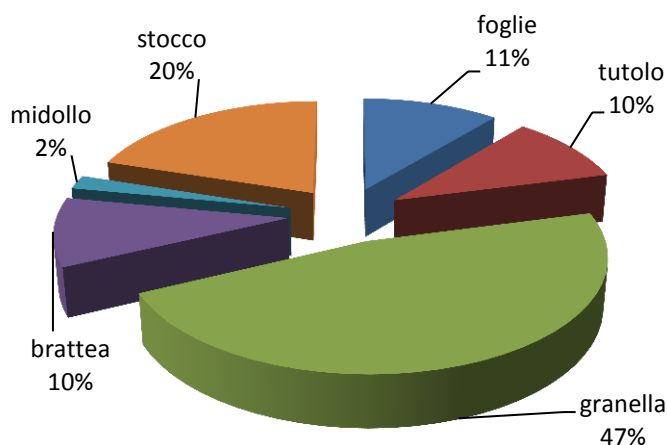


Fig. 11 – Percentuale in massa dei componenti della pianta del mais [15,16].

4.2 PREPARAZIONE DELLA BIOMASSA

La balla di mais di kg 400, giunta nei pressi dell'impianto, è stata aperta e stesa sul pavimento per poterne apprezzare la matrice.

Prelievi omogenei di circa 10 kg sono stati effettuati per il successivo processo di sminuzzamento mediante uno straw chopper.

La trasformazione dei gambi di mais in frammenti di circa 2 cm risulta infatti necessaria per un trattamento di SE omogeneo.

In figura 12 sono mostrate le fasi di preparazione.



Fig. 12 - a) apertura della rotoballa; **b)** aspetto e dimensioni dei residui di mais; **c)** Straw chopper utilizzato per lo sminuzzamento; **d)** aspetto e dimensioni della biomassa sminuzzata.

4.3 DETERMINAZIONE DELLA DENSITÀ

La densità della biomassa è stata definita in 3 modi diversi:

- *Densità di mucchio*
- *Densità apparente*
- *Densità vera*

La densità di mucchio, ovvero il rapporto tra il peso e lo spazio occupato da una quantità nota di biomassa, è stato determinato riempiendo un volume noto con il campione senza effettuare modificazioni fisiche (compressioni).

La densità apparente, ovvero il rapporto tra il peso e il volume della particella (compreso quindi la sua porosità), è stato determinato nel seguente modo:

si pesa una quantità di campione, si aggiunge acqua ed il tutto si porta a volume (noto), quindi si pesa velocemente il tutto per evitare che l'acqua incominci a penetrare nella biomassa. Si ricava la densità secondo la formula di equazione 4:

$$d_{\text{apparente}} = \frac{\text{massa}_{\text{particella}}}{\text{volume}_{\text{recipiente}} - \text{volume}_{\text{acquaaggiunta}}} \quad [\text{eq. 4}]$$

Il volume di acqua aggiunto è determinato per pesata (1 ml = 1 g).

Per la densità vera, si ripete lo stesso procedimento del punto precedente aspettando però 24 ore in modo che l'acqua occupi tutti i vuoti della particella. Quindi si aggiunge altra acqua fino a volume noto e si pesa l'acqua totale aggiunta. Così si determina lo spazio occupato solo dalla fibra.

Da notare che l'acqua si colora leggermente (figura 13), segno che col passare del tempo sostanze colorate solubili passano in soluzione.



Fig. 13 - Picnometri usati per determinare la densità apparente e la densità vera.

4.4 DETERMINAZIONE DEL PESO SECCO

Questo metodo si basa su procedure standard per la determinazione del contenuto di umidità in materiali lignocellulosici [17]. L'operazione è condotta in stufa elettrica a circolazione forzata, alla temperatura di 105 °C, fino ad ottenere un peso del campione costante.

Per preservare l'integrità della cellulosa e degli zuccheri, è preferibile che i campioni da sottoporre ad ulteriori analisi siano essiccati *over-night* a 60 °C.

Il valore ottenuto può essere poi corretto in funzione del peso secco determinato a 105 °C.

4.5 DETERMINAZIONE DELLE CENERI

Il metodo consente la determinazione delle ceneri, espresse come percentuale rispetto al campione secco di partenza, del residuo che si ottiene in seguito a combustione della biomassa a 600 °C [18]. La percentuale di ceneri è indicativa del contenuto di materiale inorganico presente in un campione; esse sono composte da una varietà di elementi, presenti nel residuo di combustione sotto forma di ossidi.

Il campione impiegato per la determinazione delle ceneri è macinato a 50 mesh, dopo essere stato preventivamente essiccato a 105 °C.

4.6 DETERMINAZIONE DEGLI ESTRATTIVI

L'operazione è effettuata con una miscela etanolo/toluene, in grado di estrarre oli, resine, cere, grassi e alcune gomme solubili anche in acqua [19].

Il campione sul quale si esegue l'estrazione viene preventivamente essiccato, macinato a 50 mesh e nuovamente introdotto in stufa a 105 °C, fino a peso costante.

Quindi, una quantità nota di campione viene sottoposta ad estrazione in soxhlet per 8 ore.

Al termine delle operazioni, si recupera il materiale estratto disciolto nel solvente che viene allontanato per evaporazione.

Dopo un ulteriore essiccamento a bagnomaria ($T = 100$ °C), il residuo viene pesato, determinando la percentuale rispetto al materiale di partenza.

4.7 DETERMINAZIONE DELLA LIGNINA

Le biomasse hanno un contenuto di lignina che può variare dal 10 al 30 % [20]. La determinazione del contenuto di lignina fornisce informazioni utili per le operazioni di sbianca nelle applicazioni cartarie o circa le possibili emissioni di composti fenolici nei processi di conversione diretta per usi energetici.

Il trattamento con acidi forti di campioni lignocellulosici determina l'idrolisi della frazione dei carboidrati e la separazione di un residuo insolubile che può essere determinato come lignina. Poiché alcuni estrattivi (oli, resine, grassi, cere, tannini, gomme) possono rimanere insolubili con la lignina, si rende necessario rimuoverli preventivamente.

L'idrolisi primaria dei carboidrati è eseguita trattando un campione di biomassa secca con acido solforico al 72%.

Circa un grammo di campione viene pesato in un becker ed addizionato di acido solforico, quindi sottoposto ad agitazione per due ore in un bagno termostato a 20 °C. L'idrolisi acida viene completata diluendo il campione con acqua fino a portare la concentrazione di acido solforico al 3% w/w e facendo bollire il tutto per altre 4 ore.

La sospensione risultante contiene una parte insolubile che viene recuperata mediante filtrazione e pesata: essa costituisce la lignina insolubile. La soluzione invece è portata ad 1 litro, e su essa vengono effettuate le determinazioni di lignina solubile, leggendo l'assorbanza a 205 nm mediante spettrofotometria di assorbimento UV.

Il contenuto di lignina (g/L) in soluzione è calcolato mediante la formula di equazione 5

$$\text{lignina} = (A / B) * C \quad [\text{eq.5}]$$

dove:

A = assorbanza a 205 nm della soluzione

B = coefficiente di estinzione, pari a 110 L/(g * cm)

C = fattore di diluizione

Gli zuccheri presenti nella soluzione sono determinati mediante cromatografia ionica HPLC come di seguito riportati.

4.8 DETERMINAZIONE DEI PENTOSANI ED ESOSANI TRAMITE HPIC (HIGH PERFORMANCE IONIC CHROMATOGRAPHY)

L'analisi viene condotta mediante DIONEX, modello DX 300 [21]. Come eluente è impiegata una soluzione di NaOH a gradiente di concentrazione (2-200 mM). Il rivelatore è di tipo elettrochimico ad amperometria pulsata. Il campo di validità delle determinazioni è abbastanza ampio, però si opera normalmente in un intervallo di concentrazione di 0-100 ppm, in cui è stata accertata la linearità di risposta del rivelatore. Tale accorgimento è adottato per ridurre al minimo il carico organico introdotto in colonna. La colonna cromatografica è costituita da una fase stazionaria non porosa in polistirene-divinilbenzene, attivata con gruppi solfonici per lo scambio anionico.

4.9 ANALISI GRANULOMETRICA

Al fine di ottenere una biomassa omogenea e rappresentativa di tutte le componenti, gli stocchi sono stati sminuzzati mediante uno *straw chopper* che li riduce in frammenti che passano attraverso una griglia con fori di 25 mm [22]. Le particelle ottenute presentano dimensioni estremamente variabili e nel tentativo di identificare quelle maggiormente rappresentative in termini di massa e dimensioni viene eseguita una analisi granulometrica.

I metodi per esprimere le dimensioni delle particelle dipendono dal dispositivo di misura impiegato; il più comune adopera i setacci standard.

Nel nostro caso è stato utilizzato un sistema di setacci "Endecotts" assemblabili a pila con aperture a grandezza crescente (figura 14).

La biomassa viene posta sul setaccio più alto (maglie maggiori).

La pila è agganciabile ad uno scuotitore meccanico in modo tale che, con l'agitazione, le particelle si distribuiscono sui diversi setacci differenziandosi per dimensione.



Fig. 14 - Setacci utilizzati per separare le varie particelle.

Le dimensioni delle particelle su ogni setaccio vengono espresse con un diametro medio ottenuto dalla media aritmetica della larghezza delle maglie del setaccio soprastante e quella in cui si sono raccolte.

In fondo alla pila viene posto un raccoglitore dal fondo chiuso.

Poiché l'azione di scuotimento influenza l'efficienza della setacciatura è necessario rendere il moto riproducibile.

L'agitazione dura da 10 a 20 minuti, quindi i setacci vengono rimossi ed il materiale che rimane su ognuno di essi viene raccolto e pesato.

E' opportuno operare con setacci in buono stato e per un tempo sufficientemente lungo in modo da permettere alle particelle di piccole dimensioni di passare senza essere ostacolate dalle particelle di taglio maggiore.

Nonostante questi accorgimenti è possibile che il materiale più fine rimanga intrappolato dalle particelle filiformi dei setacci più larghi, pertanto l'efficienza di un'operazione di vagliatura diminuisce all'aumentare dell'intasamento e dell'irregolarità dei fori.

4.10 IMPREGNAZIONE ACIDA

Viene utilizzata una bacinella contenente 10 litri di soluzione acida in cui si immergono completamente 0.5 kg di residui di mais già sminuzzato.

Dopo 10 minuti, il contenuto della bacinella viene versato in un sistema filtro pressa (figura 15) per rimuovere l'eccesso della soluzione.



Fig. 15 - Filtro-pressa utilizzato per eliminare la soluzione in eccesso.

Mediamente, la pressatura riduce l'umidità della biomassa al 68%. È in base a questo valore che viene calcolato l'acido da aggiungere alla soluzione utilizzata per l'impregnazione: per ottenere un rapporto acido/(biomassa secca) di 1.5 e 3% si utilizzano rispettivamente 7 e 14 g di H_2SO_4 (98%) per kg di soluzione.

Il materiale pressato è pronto per il trattamento di SE.

4.11 ESECUZIONE DELLE PROVE DI SE SU IMPIANTO BATCH

Le prove di SE sono eseguite mediante il reattore batch (figura 16) avente la capacità di trattare 1 kg di biomassa umida per esplosione.

Il sistema è costituito essenzialmente da un reattore in acciaio della capacità di 10 litri in grado di reggere ad elevate pressioni.

La camera del reattore è circondata da una camicia di termostatazione necessaria, attraverso l'iniezione di vapore, a minimizzare la dispersione di calore.

Generalmente viene impiegato per effettuare ricerche preliminari, o quando la biomassa è disponibile in quantità limitata.

La biomassa viene caricata manualmente dall'alto ed entra nel reattore attraverso una prima valvola a sfera pneumatica.

Qui viene trattata con vapore ad alta pressione e temperatura, quindi esplosa per l'apertura di una seconda valvola a sfera in fondo al reattore e raccolta in una camera di espansione di 150 litri circa.

Alla camera di espansione è collegato un condensatore ad acqua necessario all'abbattimento delle sostanze volatili prodotte durante il processo.

Il prodotto ottenuto è successivamente sottoposto alle estrazioni acquose ed alle analisi chimiche.

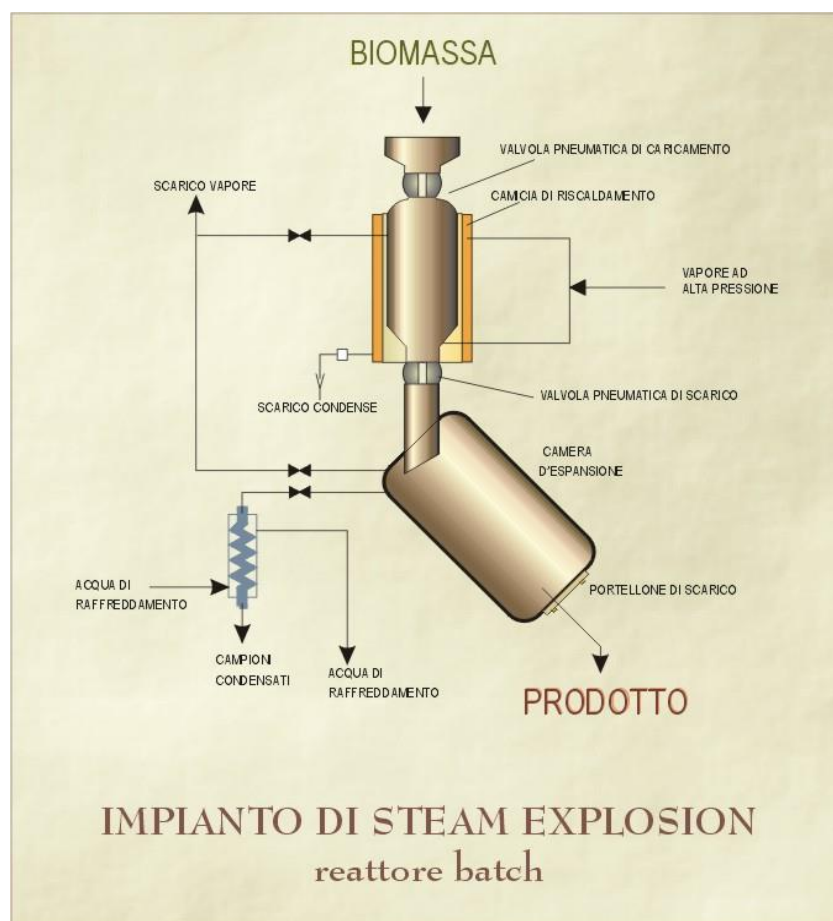


Fig. 16 - Schema del reattore batch usato per eseguire le prove di SE.

4.12 ESTRAZIONE ACQUOSA

L'estrazione del materiale esploso con acqua calda rimuove le frazioni di emicellulosa, zuccheri C₅ e C₆, furfurolo, acidi uronici, gruppi acetilici che si sono prodotti durante il trattamento di SE.

A circa 100 g di campione esploso vengono aggiunti 250 - 300 ml di acqua a 65 ± 5 °C e la sospensione viene agitata per 5 minuti. Successivamente, il campione viene filtrato su imbuto buchner e filtro WHATMAN 4 in una beuta da vuoto.

L'estrazione viene ripetuta usando altri 250 - 300 ml di acqua calda. In seguito il campione viene di nuovo filtrato ed il filtro risciacquato con ulteriori 100 - 200 ml di acqua calda.

Infine viene registrato il peso del filtrato e determinato il suo peso secco.

La resa percentuale di estratto acquoso va calcolata come riportato nell'equazione 6:

$$\% \text{ estratto acquoso} = (A * B) / C * 100 \quad [\text{eq. 6}]$$

dove:

A = peso secco % della soluzione

B = peso totale del filtrato

C = peso secco del campione sottoposto a estrazione

4.13 ESTRAZIONE ALCALINA

L'estrazione alcalina rimuove la frazione ligninica dalla cellulosa poiché parte della lignina contenuta nella biomassa è resa solubile in seguito al trattamento di SE.

Al residuo ottenuto in seguito all'estrazione acquosa, si aggiungono 250 ml di NaOH all'1.5% e a 90 °C e si agita frequentemente per 15 minuti.

La sospensione viene filtrata su imbuto buchner e filtri WHATMAN 4 in una beuta da vuoto.

L'estrazione viene ripetuta usando altri 250 ml di NaOH e si filtra unendo i filtrati. Il residuo viene lavato sul filtro con 200 - 250 ml di acqua a 65 °C, ad esso si aggiungono 500 ml di acqua calda, si neutralizza con H₂SO₄ al 20 % e si filtra di nuovo.

Il filtrato alcalino contiene la lignina che deve essere precipitata per aggiunta di acido solforico al 20 %. In seguito si aggiunge lentamente acido alla soluzione fino a pH 2 e si scalda poi a 95 °C per 10 minuti. Occorre che il precipitato si separi affinché si filtri su buchner e filtro WHATMAN GFA, di cui si è registrato il peso precedentemente. Successivamente si secca la lignina precipitata a 105 °C fino a peso costante per la quantificazione dell'estratto alcalino.

La resa percentuale di lignina va calcolata utilizzando l'equazione 7:

$$\% \text{ lignina} = (A / C) * 100 \quad [\text{eq. 7}]$$

dove:

A = peso secco della lignina

C = peso secco del campione sottoposto a estrazione

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 DENSITÀ DELLA BIOMASSA

I valori determinati di densità relativi alla biomassa sminuzzata sono riportati in tabella 2.

<i>Tipo di densità</i>	<i>g/cm³</i>
Densità di mucchio	0.061
Densità apparente	0.31
Densità vera	1.15

Tab. 2 - Valori di densità dei gambi di mais sminuzzati.

Come si può notare dalla tabella 2, ci sono vistose differenze tra le densità misurate, ad indicare la natura spugnosa ed irregolare della biomassa.

5.2 DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA DELLE SCAGLIE DI MAIS

Il grafico di figura 17 riporta la distribuzione granulometrica delle scaglie di mais, sull'asse orizzontale è riportato l'intervallo delle dimensioni dei fori dei setacci, mentre in asse verticale è riportata la percentuale in peso di mais raccolto tra due setacci. Inoltre questa figura mostra anche l'aspetto dei lotti di scaglie così separate.

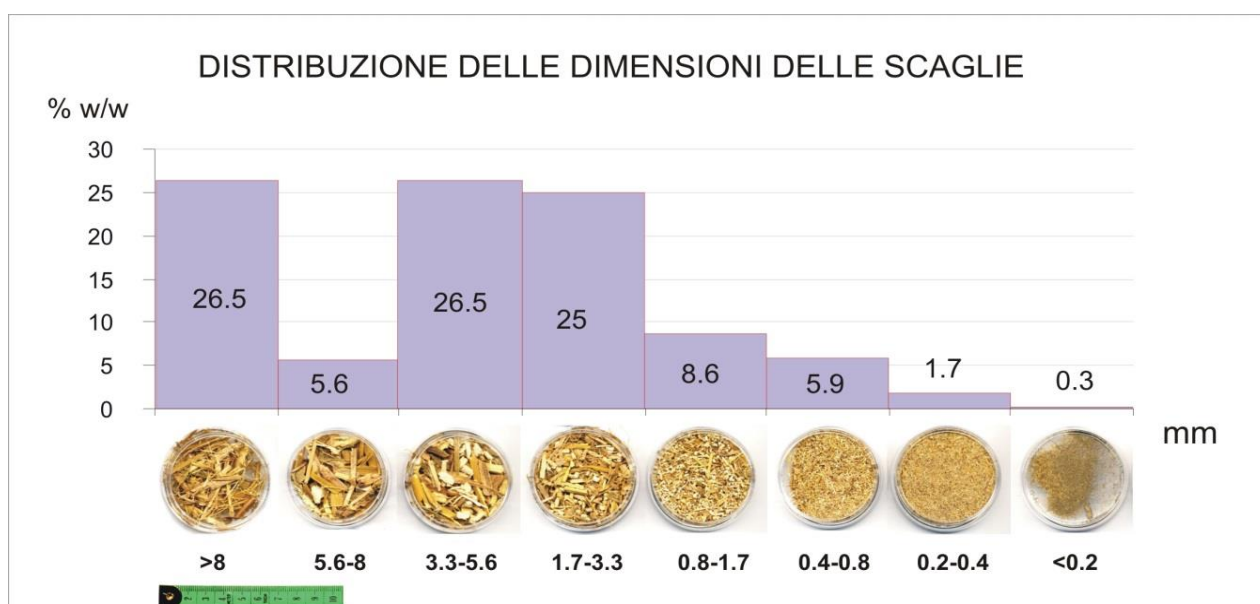


Fig. 17 - Distribuzione granulometrica delle scaglie di mais.

La distribuzione anomala nei primi tre setacci si può spiegare osservando che il primo campione, essendo molto filamentoso, ostacola il passaggio delle scaglie più piccole.

Il grafico di figura 18 mette in correlazione la distribuzione delle scaglie ($\Delta m/\Delta r$) in funzione del raggio medio dei fori dei setacci; l'area sottesa, ovvero la somma di tutti gli istogrammi, è stata

normalizzata a 100 ed ogni singolo istogramma (di base $\Delta r = 0.1$ mm) rappresenta il peso percentuale della frazione di mais dal raggio medio corrispondente alla propria ascissa.

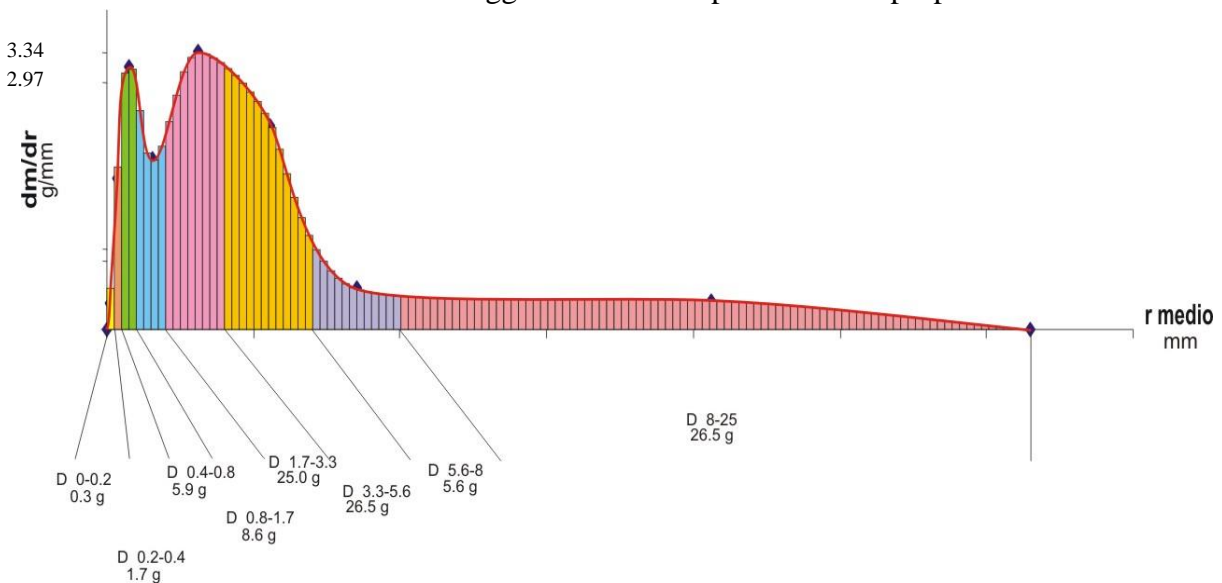


Fig. 18 - Distribuzione scaglie di mais vs raggio medio e identificazione delle frazioni separate della setacciatura.

In figura 19 vengono indicati gli istogrammi che dal punto di vista statistico sono quelli più importanti.

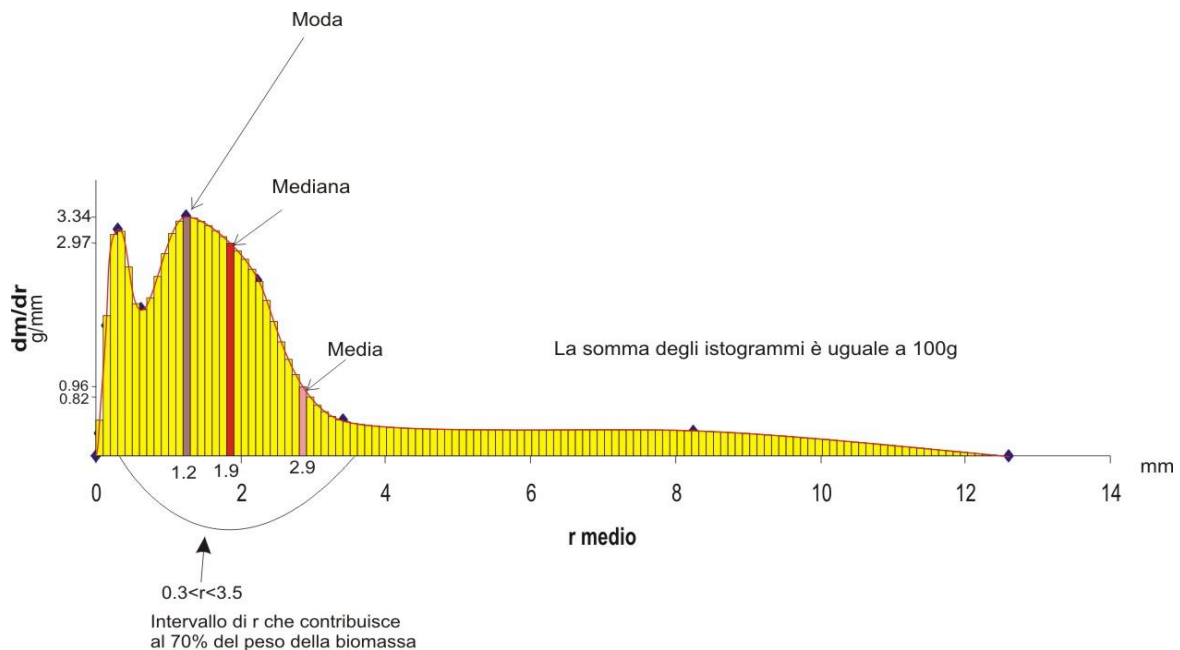


Fig. 19 - Distribuzione scaglie di mais vs raggio medio ed identificazione delle frazioni maggiormente rappresentative.

L'istogramma denominato **Media** deriva da una media pesata tra tutti gli istogrammi ($\sum w_i r_i / \sum w_i$) e corrisponde alla frazione di mais avente come dimensione media 5.8 mm (2 x 2.9 mm).

Si definisce **Moda** il valore più probabile che una variabile può assumere. In un grafico a istogrammi corrisponde alla colonna più alta e nel nostro caso alla frazione di mais con dimensione media pari a 2.4 mm.

La **Mediana** rappresenta l'ascissa in un grafico di istogrammi corrispondente al punto in cui l'area ottenuta dalla somma complessiva degli istogrammi si divide in due parti uguali. Nel nostro caso corrisponde alla frazione di mais con dimensione media pari a 3.8 mm.

5.3 IMPIEGO DEL CATALIZZATORE ACIDO

È riportato in letteratura che è possibile utilizzare alcuni catalizzatori acidi o basici (SO_2 o NH_3 , oppure in soluzione: H_2SO_4 o NaOH) per potenziare gli effetti della SE [23, 24].

In questi casi la biomassa è introdotta nel reattore previa impregnazione con tali sostanze per un periodo ben determinato.

L'utilizzo di tali catalizzatori comporta spesso il vantaggio di ridurre la severità del trattamento, risparmiando energia e minimizzando gli effetti indesiderati di degradazione termica.

Inoltre, l'azione idrolitica del trattamento termico è coadiuvata dagli agenti chimici, permettendo di effettuare un migliore frazionamento della biomassa, quindi un più efficace recupero dei suoi costituenti.

Gli effetti dei catalizzatori non sono tuttavia scontati, in quanto dipendono dal tipo di biomassa e dall'impiego dei prodotti esplosi.

Nel nostro caso si è voluto esaminare l'effetto dell'impregnazione con acido solforico dei residui di mais nel trattamento di SE.

La quantità di acido da aggiungere alla biomassa è generalmente dell'ordine di qualche unità percentuali o meno. È importante infatti garantire un processo dal basso impatto ambientale utilizzando la minore quantità di reagenti chimici. In analogia a prove già riportate in letteratura, che utilizzano lo stesso catalizzatore acido prima della SE, si è deciso di investigare gli effetti dell'acido solforico nell'intervallo 0-3% in peso rispetto alla biomassa secca [25].

Per rendere il contatto tra acido e biomassa più uniforme possibile si è deciso di immergere la biomassa secca in una soluzione a concentrazione nota di acido solforico.

5.3.1 Analisi della diffusione e determinazione del tempo di impregnazione

Il tempo di immersione della biomassa nella soluzione acida è importante, in quanto tempi brevi non potrebbero essere sufficienti a garantire una completa diffusione dell'acido in tutta la scaglia di mais; tempi troppo lunghi, al contrario, potrebbero essere inutili o dannosi per effetto dell'attacco acido prolungato.

Per determinare un tempo utile di immersione è stato utilizzato come riferimento l'articolo di S.B. Kim e Y.Y. Lee (2001) nel quale è riportata la misura della diffusività e i tempi di diffusione dell'acido nella struttura porosa della biomassa costituita da particelle di dimensione variabile [26]. Gli autori, per determinare la diffusione hanno utilizzato delle celle per test di diffusione dinamica con le quali si eseguono misure conduttometriche.

In pratica, la biomassa viene immessa in una cella contenente acqua e lasciata fino all'equilibrio, quindi si inietta nella cella una quantità nota di acido e si misura la variazione della conducibilità del mezzo man mano che l'acido diffonde nella biomassa.

La velocità di diffusione dipende dalla dimensione e dalla forma della particella: nel caso di particelle sferiche il centro viene raggiunto con una velocità che non dipende dalla direzione, mentre nel caso di scaglie (come quelle ottenute dai residui di mais) è la dimensione più piccola che deve essere considerata nel calcolo di tempi di diffusione, affinché il centro della scaglia sia raggiunto (figura 20).

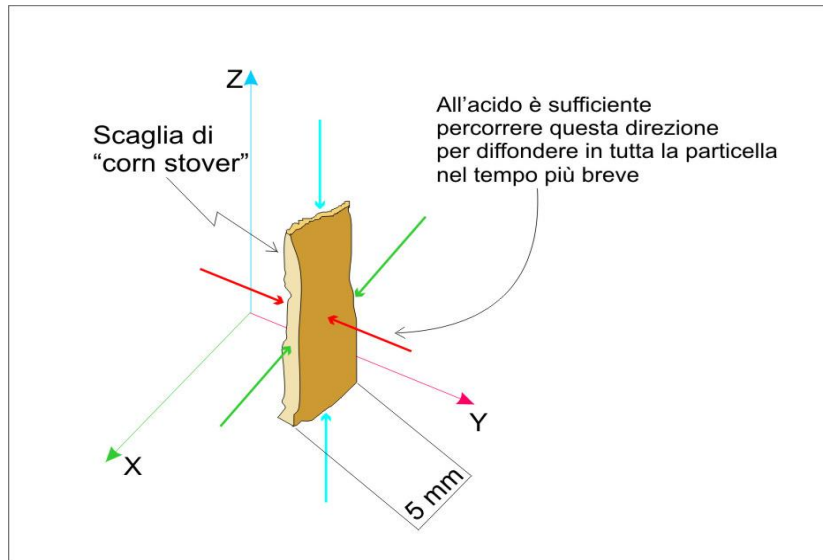


Fig. 20 - Diffusione dell'acido in una scaglia di mais.

In base a tale considerazione, si è misurata la variabilità dello spessore minimo delle scaglie, piuttosto del raggio medio derivante dalle maglie dei setacci. Pertanto, per ogni campione prelevato delle varie frazioni ottenute dal setacciamento si è misurato lo spessore minimo mediante un calibro.

Dai campioni separati mediante setacciatura si prelevano circa un centinaio di scaglie rappresentative scelte a caso e se ne misura lo spessore, calcolando infine la media degli spessori di ogni frazione.

Come nel caso della distribuzione ricavata dai diametri dei setacci, viene calcolata la distribuzione in funzione dello spessore, ricavando gli spessori maggiormente rappresentativi (figura 21).

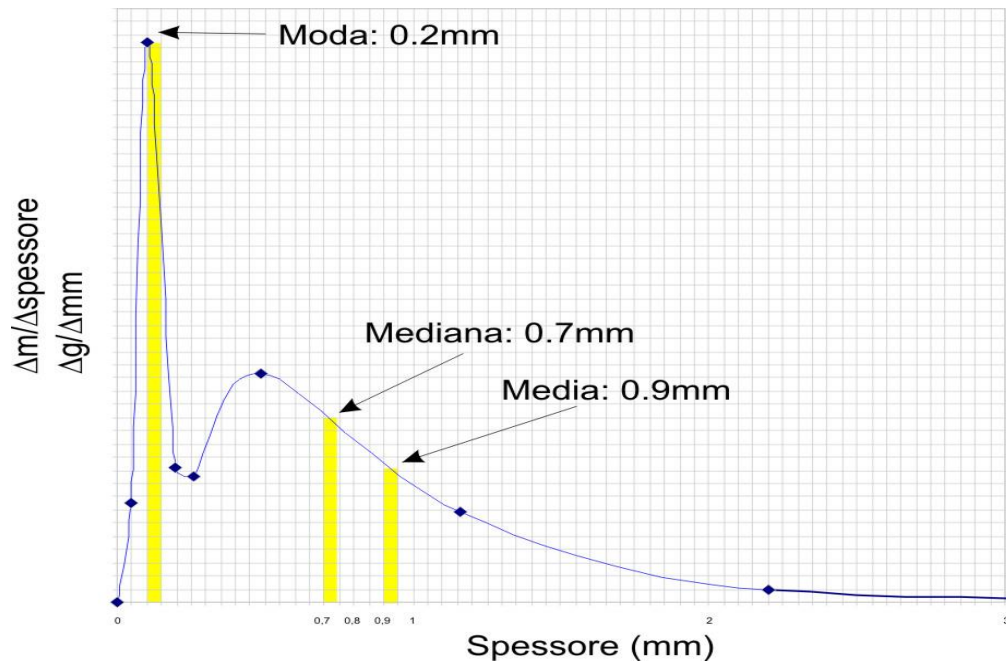


Fig. 21 - Distribuzione delle scaglie in funzione dello spessore medio e indicazione delle frazioni maggiormente rappresentative.

Dai dati riportati in figura 21 emerge che gli spessori maggiormente rappresentativi delle particelle della biomassa sono 0.7 e 0.9 mm.

S.B. Kim e Y.Y. Lee riportano per il corn stover i seguenti valori di diffusività D_e :

$$D_e = 2.69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{per scaglie con diametro } d_p = 0.77 \text{ mm (20-24 mesh);}$$

$$D_e = 3.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{per scaglie con diametro } d_p = 1 \text{ mm (14-20 mesh).}$$

Questi valori si riferiscono a misure eseguite a 25 °C, mentre le impregnazioni da noi effettuate, utilizzando acqua di rete, avvengono a 10 °C.

Il valore corretto alla nostra temperatura di D_e è stato ottenuto usando un'equazione simile alla formula d'Arrhenius:

$$D_e = D_0 \cdot \exp(-E / RT) \quad [\text{eq. 8}]$$

dove:

D_e è la diffusività cm^2/s

D_0 è il fattore pre-esponenziale = $1.16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

E è l'energia d'attivazione per la diffusione = 3540 cal/mol

T è la temperatura assoluta K

R è la costante dei gas = 1.986 cal/mol K.

I valori di diffusività D_e ricavati alla temperatura di 10 °C sono:

$$D_e = 1.96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{per scaglie con diametro } d_p = 0.77 \text{ mm (20-24 mesh);}$$

$$D_e = 2.36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{per scaglie con diametro } d_p = 1 \text{ mm (14-20 mesh).}$$

Nel determinare i valori di D_e per le particelle più rappresentative è stata eseguita un'extrapolazione lineare (equazione 9) dei dati appena ottenuti ed i nuovi valori sono riportati in tabella 3.

$$D_e = f(d_p) = (1.75 * 10^{-6} \text{ cm} / \text{s}) * d_p + 0.62 * 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad [\text{eq. 9}]$$

d_p (cm)	D_e (cm ² /s)
0.5	9.37 x 10 ⁻⁶
0.3	5.87 x 10 ⁻⁶
0.09	2.19 x 10 ⁻⁶
0.07	1.84 x 10 ⁻⁶

Tab. 3 - Coefficienti di diffusività ricavati per particelle scelte.

I dati ottenuti sono stati utilizzati per la determinazione del tempo d'immersione necessario per un'efficace diffusione dell'acido all'interno della particella.

La frazione di acido penetrato lungo il raggio della particella in funzione del tempo d'immersione nella soluzione acida è calcolabile mediante l'equazione:

$$\frac{C - C_b}{C_0 - C_b} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(n - \frac{1}{2})\pi} \exp\left(- (n - \frac{1}{2})^2 \pi^2 \frac{D_e t}{L^2}\right) \times \cos\left((n - \frac{1}{2})\pi \frac{x}{L}\right) \quad [\text{eq. 10}]$$

dove:

- C = concentrazione del punto x
- C_0 = concentrazione al tempo zero
- C_b = concentrazione della soluzione acida (% w/w)
- D_e = diffusività (cm²/s)
- t = tempo di immersione (s)
- x = distanza dal centro della particella (cm)
- L = semispessore (cm)

Un parametro fondamentale per la descrizione del sistema è il tempo di diffusione critico pari a L^2/D_e . Esso rappresenta un tempo limite al di sotto del quale il profilo della diffusione dell'acido (figura 21) inizia a deviare dalla saturazione.

Applicando l'equazione 10 al nostro campione più rappresentativo

$$L = 0.035 \text{ cm}, \quad T = 10 \text{ }^\circ\text{C}, \quad C_b = 1.5\%, \quad D_e = 1.84 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

si ricava che è necessario un tempo di immersione di circa 10 minuti affinché nel centro della particella sia raggiunto l'86% della concentrazione massima (C_b) (figura 22).

Tale tempo è ben lontano dal tempo di diffusione critico che nel nostro caso è pari a 44 minuti.

Tuttavia, è da notare che il trattamento successivo di SE avviene alla temperatura di 190 °C che influenza il valore di diffusività portandolo a $2.12 * 10^{-5}$ (cm²/s).

In quest'ultimo caso il tempo critico diventa 3.8 minuti, al di sotto del tempo di 5 minuti di residenza della biomassa all'interno del reattore; in altre parole durante la SE si avrebbe una completa omogeneizzazione della concentrazione di acido nella biomassa.

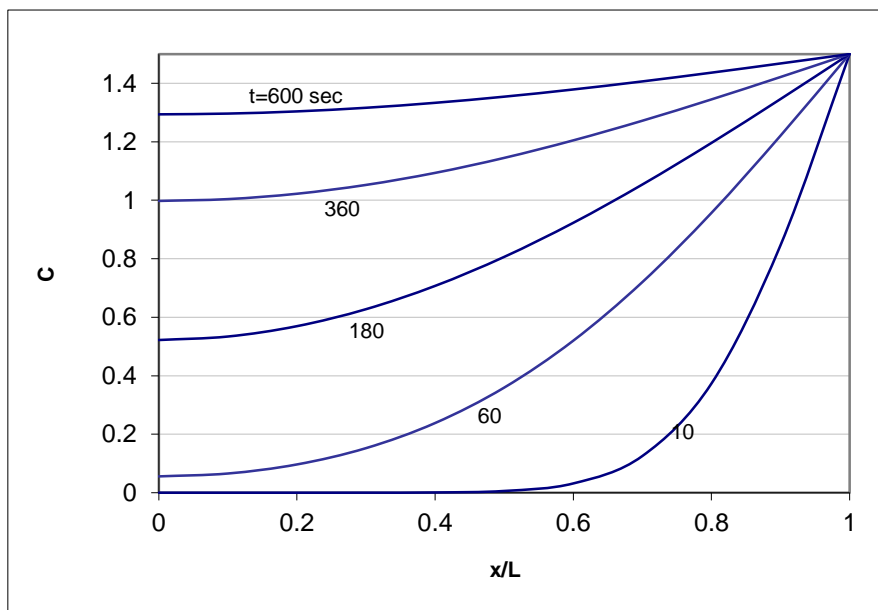


Fig. 22 - Profilo della concentrazione di acido in una particella di mais avente semi spessore $L = 0.035$ cm, $T = 10$ °C, $C_b = 1.5\%$, analizzato a tempi differenti di immersione.

In figura 23 sono riportate le diverse curve ottenute variando il semi spessore L : 0.035 cm, 0.045 cm, 0.15 cm, e 0.25 cm. In questo modo si ha un'idea della variazione di diffusione dell'acido al variare dello spessore della particella. I valori di D_e sono quelli riportati in Tabella 4, mentre il tempo di immersione è fissato a 10 minuti.

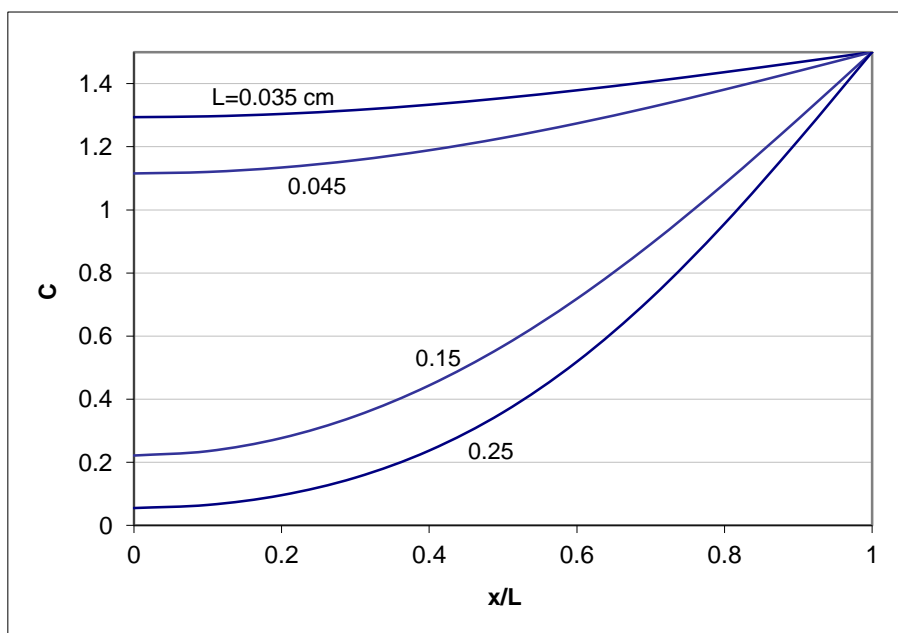


Fig. 23 - Profilo della concentrazione di acido con semi spessore L pari a 0.035 cm, 0.045 cm, 0.15 cm e 0.25 cm; $T = 10$ °C ; $t = 10$ minuti ; $C_b = 1.5$ %.

5.4 PIANIFICAZIONE DELLE PROVE MEDIANTE DOE (DESIGN OF EXPERIMENTS)

5.4.1 Generalità sul DOE

Per l'ottimizzazione delle campagne sperimentali e l'analisi dei dati sono stati utilizzati software per il disegno sperimentale di regressione [27, 28] (Design Of Experiments, Essential Regression).

Nel DOE tutti i parametri devono essere variabili **quantitative**.

La regressione lineare e multipla è lo strumento usato dal DOE per determinare le relazioni tra i parametri e le risposte.

Il DOE inizia determinando gli obiettivi di un esperimento e selezionando i parametri del processo in studio.

I dati sperimentali sono usati per ottenere un modello empirico di approssimazione che relazioni le risposte ai i parametri.

Generalmente questi modelli empirici contengono termini di primo e secondo ordine.

I più comuni modelli empirici interpolano i dati sperimentali assumendo relazioni lineari o quadratiche.

Nel nostro caso si è applicato il DOE scegliendo due variabili quantitative: la temperatura del processo di SE e la concentrazione di acido solforico. Le risposte esaminate sono state il recupero di carboidrati e di lignina.

5.4.2 Identificazione delle variabili quantitative

In base alle considerazioni riportate nel paragrafo precedente, la quantità di catalizzatore acido impiegato è nell'intervallo 0 – 3 % in peso rispetto alla biomassa secca. In letteratura è stato già studiato l'effetto della SO_2 nel trattamento di SE dei gambi di mais [29, 31].

In questo caso specifico è stato ottimizzato il trattamento per l'ottenimento di etanolo dai successivi processi d'idrolisi e fermentazione.

Gli autori riportano un trattamento ottimizzato alle seguenti condizioni:

$$SO_2 = 6 \%, \quad T = 190 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \text{tempo di residenza} = 5 \text{ minuti}$$

In riferimento a tali risultati il nostro campo di indagine è stato riferito ad un intervallo di temperatura compreso tra 180 e 200 °C, utilizzando lo stesso tempo di residenza di 5 minuti.

Riassumendo, l'ottimizzazione del pretrattamento di SE in funzione del recupero delle correnti e dell'ottenimento di prodotti utili dai gambi di mais (zuccheri, lignina, ecc.), è stato effettuato esplorando come intervallo di acido solforico 0 - 3%, e come intervallo di temperatura di SE 180 - 200 °C.

Tali limiti di intervallo di indagine costituiranno i dati di input da fornire all'applicativo DOE per poter pianificare gli esperimenti da eseguire.

5.4.3 Applicazione del modello quadratico a facce centrate

Per poter applicare questo modello il DOE suggerisce di eseguire dieci esperimenti derivanti dalla combinazione dei due parametri scelti: la temperatura e la concentrazione dell'acido.

Fissati i valori estremi dei due parametri il modello ha suggerito le seguenti dieci combinazioni (tabella 4):

<i>prova</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>H₂SO₄</i> (w/w %)
1	180	0
2	190	0
3	200	0
4	180	1.5
5	190	1.5
6	200	1.5
7	180	3
8	190	3
9	200	3
10	190	1.5

Tab. 4 - Prove sperimentali suggerite dal DOE, in grassetto i *center points*.

5.5 ESECUZIONE DELLE PROVE SPERIMENTALI DI SE

Le prove sperimentali sono state eseguite secondo la procedura standard precedentemente descritta per le esplosioni con l'impianto batch, tuttavia, vi è una differenza tra la temperatura impostata e quella realmente misurata all'interno del reattore.

Appena avviata la prova, viene dunque monitorata la temperatura ad intervalli regolari di tempo, intensificando le misure nei primi 30 secondi.

Si ottiene così un andamento della temperatura durante la prova sperimentale (5 minuti) che ha il profilo caratteristico, riportato in figura 24.

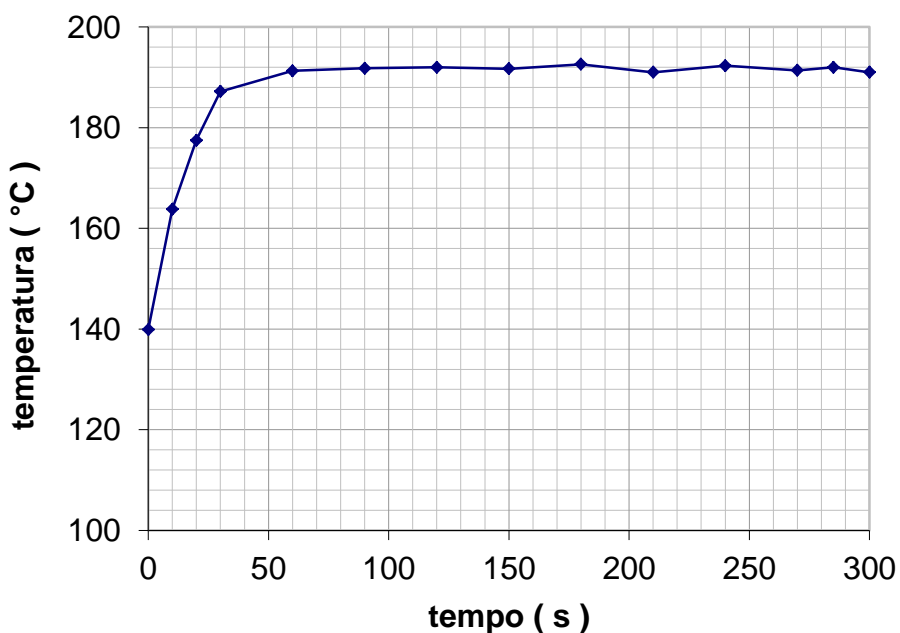


Fig 24 - Andamento della temperatura nel reattore batch di SE durante la fase di trattamento della biomassa.

Il fatto che la temperatura non sia costante nel tempo, può influenzare la reale severità del trattamento manifestando le differenze tra impianto batch e impianto continuo dove il profilo termico è costante e più uniforme.

Nel calcolare dunque la severità attraverso il parametro R_o [32, 34] con T variabile abbiamo utilizzato la formula:

$$R_o = \sum_0^{13} \left[\exp\left(\frac{T_{n+1}-100}{14.75}\right) + \exp\left(\frac{T_n-100}{14.75}\right) \right] * \frac{(t_{n+1}-t_n)}{2} \quad [\text{eq. 11}]$$

La severità R_o è rappresentata graficamente dall'area sottesa alla curva di figura 25.

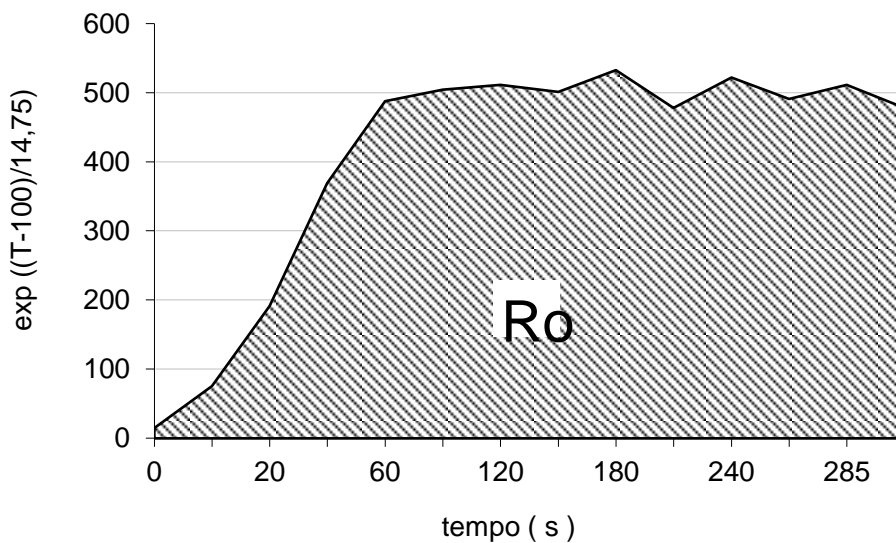


Fig. 25 – Calcolo grafico della severità del trattamento nel caso di T variabile.

Dal calcolo di R_o , attraverso l'area sottesa del grafico di cui sopra, è possibile ricavare una temperatura di severità equivalente (T_s) nell'ipotesi che essa si mantenga costante durante la prova.

La T_s di severità viene dunque ricavata dalla formula originale di equazione 1 che esplicitata diventa l'equazione 12:

$$T_s = 14.75 * \ln(R_o / t) + 100 \quad [\text{eq. 12}]$$

Per tutti gli esplosi è stata ricavata una temperatura di severità, differente da quella impostata, i cui valori sono riportati in tabella 4.

La differenza tra temperatura impostata e temperatura di severità T_s è in media di 1.2 °C. Dato che in tutti i casi non supera i 3 °C se ne considerano trascurabili gli effetti (tabella 5).

<i>prova</i>	T_i (°C)	T_s (°C)	Δ (°C)
1	180	178.6	1.4
2	190	190.8	-0.8
3	200	198.5	1.5
4	180	180.3	-0.3
5	190	189.2	0.8
6	200	197.4	2.6
7	180	179.0	1.0
8	190	190.5	-0.5
9	200	201.2	-1.2
10	190	191.5	-1.5

Tab. 5 - Differenza (Δ) fra temperatura impostata T_i nel reattore e temperatura sperimentale media T_s .

5.6 FRAZIONAMENTO DEL MATERIALE ESPLOSO MEDIANTE ESTRAZIONI ACQUOSE

Il materiale esploso ottenuto viene sottoposto ad estrazione acquosa che solubilizza prevalentemente emicellulosa, separabile per filtrazione dal residuo insolubile. Quest'ultimo viene sottoposto ad estrazione alcalina capace di asportare prevalentemente lignina. Il residuo ultimo è costituito principalmente da cellulosa. Dall'estratto alcalino è possibile recuperare la lignina mediante precipitazione con acido solforico. L'estrazione sequenziale avviene dopo il trattamento di SE, secondo lo schema di figura 26 che rappresenta il frazionamento della biomassa nei principali costituenti. Sulle frazioni si eseguono le analisi chimiche secondo la procedura descritta nel capitolo 4 ed i relativi risultati sono riportati in seguito nelle tabelle del paragrafo 5.8.

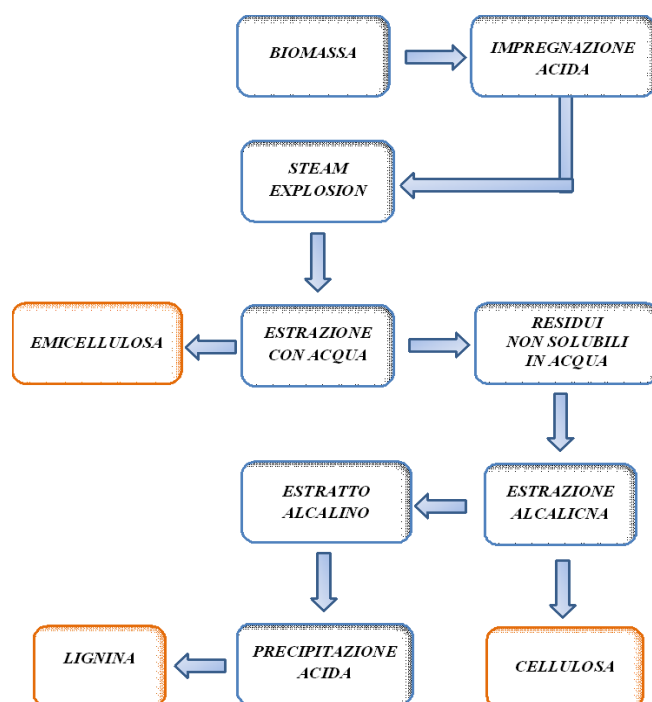


Fig. 26 - Schema sequenziale del trattamento globale (SE più frazionamento).

5.7 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE IMPIEGATO

La tabella 6 riporta le composizioni percentuali del residuo di mais utilizzato, ricavate secondo la procedura descritta nel capitolo 4. In essa sono riportati anche gli intervalli di variabilità dei costituenti, ottenuti dai dati di letteratura [35].

<i>costituente</i>	%	%*
Glucano	39.8	36.40 – 39.0
Galattano	1.0	0.8 - 1.0
Xilano	24.3	14.8 – 18.0
Arabinano	3.3	3.0 – 3.2
Lignina	20.0	14.40 - 16.9
Ceneri	6.1	6.98 – 7.35
Estrattivi	5.2	-
TOT	99.7	
N.D	0.3	

Tab. 6 - Composizione del residuo di mais e confronto con dati di letteratura* [35]

5.8 ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI

Nell'elaborazione dei risultati si è proceduto nel seguente modo: per ogni prova sperimentale, eseguita alle condizioni di temperatura ed acido stabiliti, si è determinata la risposta sperimentale desiderata, ovvero zuccheri e lignina [36, 37].

Nell'obiettivo di determinare il miglior frazionamento, le risposte sperimentali hanno riguardato il recupero percentuale della frazione solubile, il recupero percentuale dei carboidrati, (sia nel solido che nella soluzione di estrazione), ed il recupero della lignina. Tali dati sono stati ricavati nei prodotti del trattamento tramite la caratterizzazione chimica descritta nel capitolo 4. La serie di risposte ottenute è stata introdotta come dati di input correlando le risposte alle variabili parametriche delle prove sperimentali (T e percentuale di H₂SO₄) mediante la relazione quadratica:

$$Ro = b_0 + b_1 * T + b_2 * H_2SO_4 + b_3 * T^2 + b_4 H_2SO_4^2 + b_5 * T * H_2SO_4 \quad [\text{eq. 13}]$$

Di seguito sono riportate le singole risposte e l'elaborazione grafica dei risultati.

5.8.1 Recupero del solido dopo SE

Il grafico di figura 27 mostra il recupero di solido dopo SE, calcolato pesando la biomassa secca in uscita rispetto a quella in entrata al reattore, confrontato con i dati di letteratura [38].

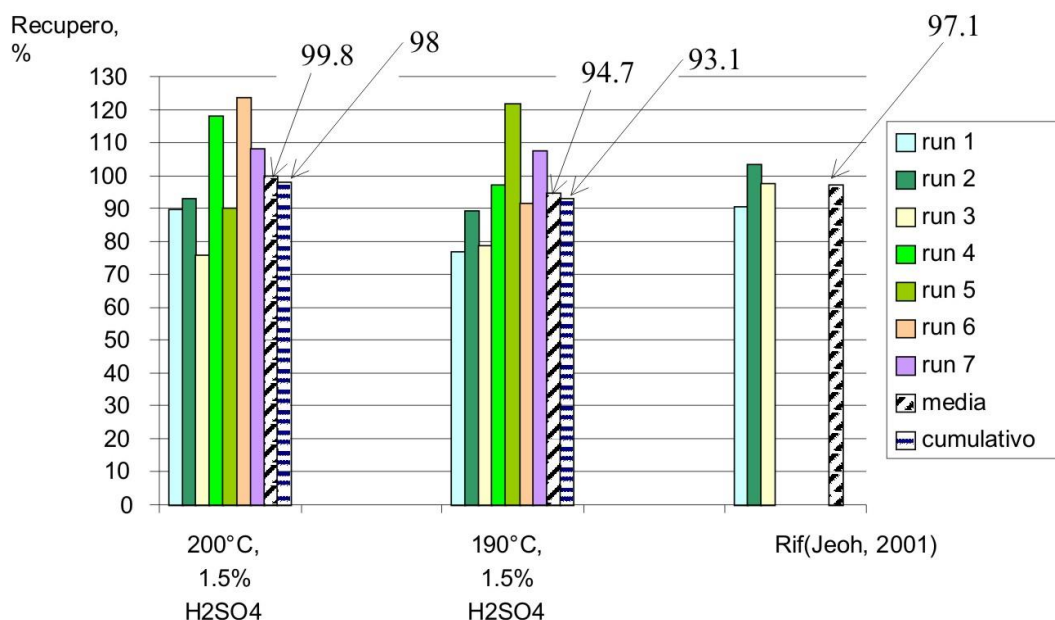


Fig. 27 - Recupero di solido dopo SE.

I risultati sono visibilmente variabili a causa della difficoltà di recuperare completamente il materiale all'interno della camera di espansione del reattore batch al termine di ogni esplosione, pertanto la stima del recupero di massa in un singolo tentativo è altamente inattendibile.

La media su numerose esplosioni offre invece un dato maggiormente significativo. Ancora più significativo è il valore cumulativo, ottenuto dalla somma dei secchi in uscita rispetto a tutta la biomassa in entrata nell'arco delle prove alla stessa severità: ciò è intuibile immaginando che il residuo che resta nel reattore alla prova n , può casualmente venir recuperato alla prova $n+1$ (ecco perché si riscontra in alcuni casi massa maggiore in uscita).

Il valore di recupero ottenuto da quest'ultimo procedimento risulta 98% alla temperatura 200 °C e concentrazione di acido pari a 1.5%; mentre è del 93% ad una temperatura di 190 °C e stessa concentrazione di acido.

Il valore medio, infine, è pari al 95.5% denotando un recupero di massa in linea con quello del 97% riportato dal lavoro analogo riferito in letteratura [38, 39].

5.8.2 Recupero della frazione solubile in acqua (WS)

La resa di estrazione acquosa intesa come residuo percentuale di mais solubile in acqua è stata determinata per confronto del quantitativo in peso del materiale secco solubilizzato rispetto all'esplosivo sottoposto ad estrazione.

In tabella 7 sono riportate le rese di estrazione ottenute per ogni esplosivo alle differenti condizioni di trattamento.

Recupero % del residuo solubile in acqua			
29.6	28.36	29.96	3%
26.55	30.69	26.2	1.5%
	26.23		
7.8	10.82	22.63	0
180	190	200	
<i>Temperatura, °C</i>			

Tab. 7 - Resa di estrazione acquosa: risultati sperimentali

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la migliore relazione tra i parametri T e percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 8 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per la resa di estrazione; il coefficiente R² relativo indica in questo caso un buon grado di correlazione.

b ₀	174.71
b ₁	- 2.309
b ₂	59.03
b ₃	0.00768
b ₄	- 2.674
b ₅	- 0.241

$$R^2 = 0.918$$

Tab. 8 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 7, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 28. Esso mostra una superficie con diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita a un intervallo di resa ottenibile alle varie condizioni di trattamento.

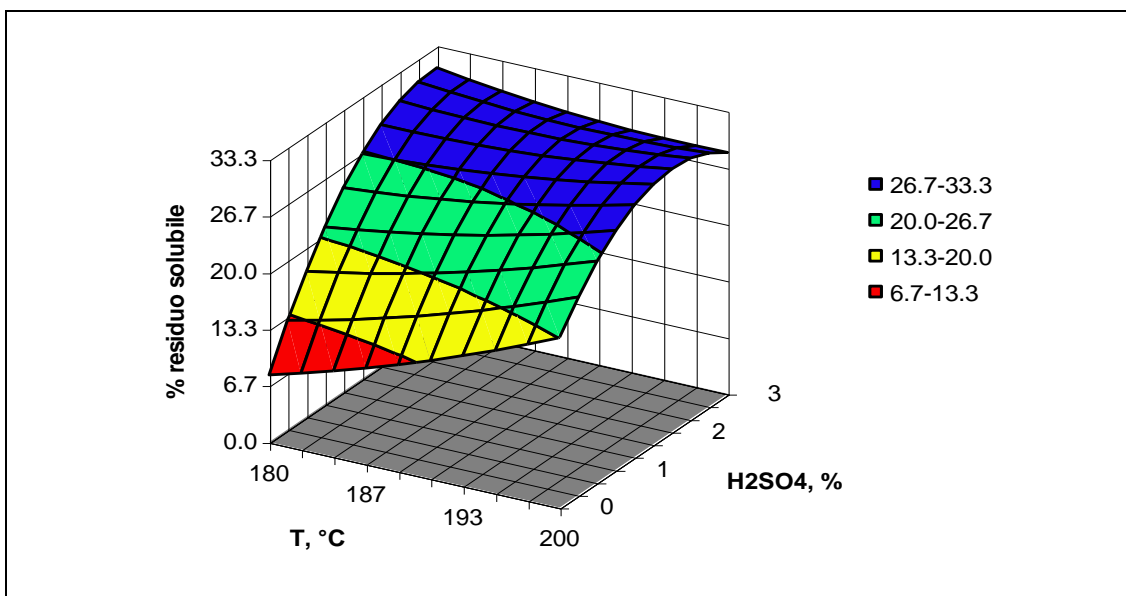


Fig. 28 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo alla variazione della resa di estrazione acquosa dopo SE.

Dal grafico di figura 28 risulta evidente come il maggior contributo alla solubilizzazione sia dovuto all'azione dell'acido solforico che permette di ottenere rese elevate anche a più bassa temperatura. L'acido, infatti, catalizza gli effetti idrolitici del trattamento di SE consentendo la frammentazione dei polimeri della biomassa in un numero maggiore di oligomeri e monomeri idrosolubili.

In tabella 9 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 28, dove risulta che la resa di estrazione maggiore si otterrebbe a temperatura inferiore (180 °C), ma al carico maggiore di acido (2.9%).

È da notare però che sulla coordinata della temperatura ad acido 3% la pendenza della superficie è molto lieve, a indicare il debole effetto della variazione di temperatura nell'intervallo esaminato.

		T
		180 °C
H ₂ SO ₄	2.9 %	$R_i^{Max} = 30.82\%$
	0 %	$R_i^{Min} = 7.92\%$

Tab. 9 - Valori di massimo e minimo di R_i relativi alla resa di estrazione acquosa.

5.8.3 Recupero percentuale del glucosio nell'estratto acquoso (WS)

Il glucosio nell'estratto acquoso è stato determinato mediante analisi cromatografia (HPIC) previa idrolisi in autoclave per trasformare tutti gli oligomeri in monomeri.

La quantità determinata è stata così relazionata al glucosio globale contenuto nell'esplosivo prima del processo estrattivo, ottenendone il recupero percentuale.

In tabella 10 sono riportati i valori sperimentali ottenuti per ogni esplosivo alle differenti condizioni di trattamento.

Recupero % di glucosio nell'estratto acquoso			3% 1.5% 0 <i>H2SO4</i> <i>w/w</i>
3.036	4.35	4.076	
5.12	1.8	2.99	
	3.54		
0.632	1.42	1.6	
180	190	200	
<i>Temperatura, °C</i>			

Tab. 10 – Recupero percentuale di glucosio nell'estratto acquoso: risultati sperimentali

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e la percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 11 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il recupero e la percentuale di glucosio nell'estratto acquoso; il coefficiente R² in questo caso non indica un buon grado di correlazione, le soluzioni quindi sono approssimative e soggette a ulteriori approfondimenti.

b ₀	101.47	R² = 0.635
b ₁	- 1.052	
b ₂	1.741	
b ₃	0.00276	
b ₄	- 0.398	
b ₅	0.0017	

Tab. 11 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione.

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 11, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 29. Esso mostra una superficie con diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita ad un intervallo di recupero percentuale di glucosio alle varie condizioni di trattamento.

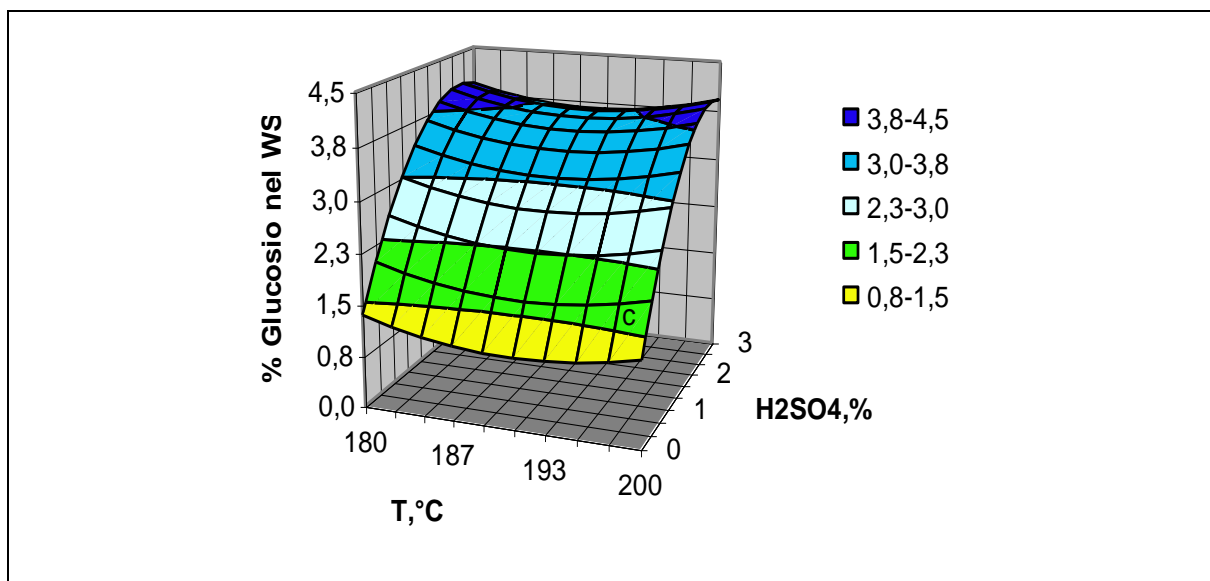


Fig. 29 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo al recupero percentuale di glucosio nell'estratto acquoso dopo SE.

Dal grafico di figura 29 risulta particolarmente evidente come anche in questo caso il maggior contributo al recupero percentuale di glucosio sia dovuto all'azione dell'acido solforico che permette di ottenere recuperi elevati anche a più bassa temperatura. L'acido, infatti, amplifica gli effetti idrolitici del trattamento di SE consentendo la frammentazione dei polimeri della biomassa in un numero maggiore di oligomeri e monomeri idrosolubili.

In tabella 12 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 29, dove risulta che il recupero percentuale maggiore si otterrebbe a temperatura inferiore (180 °C), ma a carico elevato di acido (2.57 %); è da notare che anche in questo caso le variazioni sulla coordinata della temperatura sono lievi, ad indicare il debole effetto della variazione di temperatura nell'intervallo esaminato.

		T	
		180 °C	190.92 °C
H ₂ SO ₄	2.57 %	R _i ^{Max} = 4.16%	
	0 %		R _i ^{Min} = 1.22%

Tab.12- Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero % di glucosio nell'estratto acquoso.

5.8.4 Recupero percentuale di xilosio nell'estratto acquoso (WS)

Il recupero percentuale di xilosio nell'estratto acquoso è stato determinato in maniera del tutto analoga al recupero del glucosio e riferito allo xilosio totale del prodotto esplosivo prima del processo estrattivo.

In tabella 13 sono riportati i recuperi percentuali ottenuti per ogni esplosivo alle differenti condizioni di trattamento.

Recupero % di xilosio nell'estratto acquoso			
68.3	84.9	80.4	3%
75.4	68.6	77.7	1.5%
	70.3		
2.2	9.5	27.5	0
180	190	200	
<i>Temperatura, °C</i>			

Tab. 13 - Recupero percentuale di xilosio nell'estratto acquoso: risultati sperimentali

È interessante notare che la quasi totalità dello xilosio (~80%) passa nell'estratto acquoso quando si utilizza il massimo carico di acido, facendo sì che esso risulti quasi indispensabile qualora si voglia recuperare xilosio per semplice estrazione acquosa del prodotto esplosivo.

Inserendo i valori sperimentali di tabella 13 come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 14 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il recupero percentuale di xilosio nell'estratto acquoso; il coefficiente R² relativo indica in questo caso un buon grado di correlazione.

b ₀	368.4
b ₁	- 4.743
b ₂	100.63
b ₃	0.01509
b ₄	- 12.36
b ₅	368.4

$$R^2 = 0.974$$

Tab. 14 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 14, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 30. Esso mostra una superficie con

diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita ad un intervallo di recupero percentuale di xilosio alle varie condizioni di trattamento.

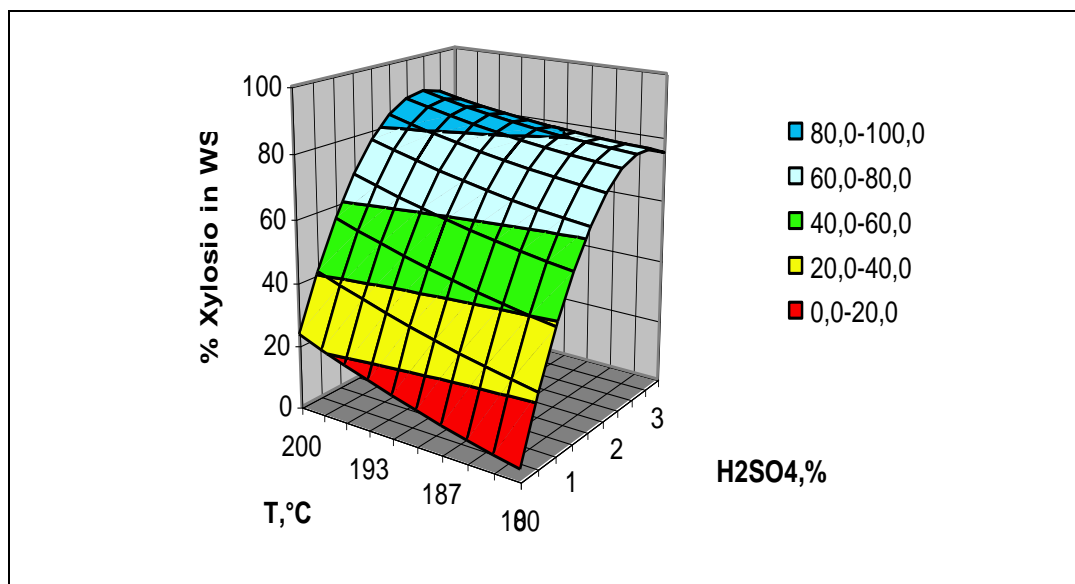


Fig. 30 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo al recupero percentuale di xilosio nell’estratto acquoso dopo SE.

Dal grafico di figura 30 risulta evidente che sia la temperatura, sia l’acido concorrono ad incrementare il recupero di xilosio in fase acquosa, ma preponderante è il contributo dell’acido.

Si deduce che lo xilosio, rispetto al glucosio, è più accessibile e i polimeri che lo contengono risultano facilmente idrolizzabili dall’azione dell’acido, ancor più che dall’azione termica.

In tabella 15 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 30, dove risulta che il recupero percentuale più elevato si ottiene alla temperatura maggiore (200 °C) e al carico di acido elevato (2.3 %).

		T	
		200 °C	180 °C
H ₂ SO ₄	2.3 %	R _i ^{Max} = 87.82%	
	0 %		R _i ^{Min} = 3.57%

Tab. 15 - Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero % di xilosio nell’estratto acquoso.

5.8.5 Recupero percentuale di zuccheri totali solubili in acqua (WS)

Il recupero percentuale di zuccheri nell'estratto acquoso è stato determinato analogamente ai casi precedenti considerando la somma degli zuccheri identificati in tabella 6. In tabella 16 sono riportati i recuperi percentuali ottenuti per ogni esplosivo alle differenti condizioni di trattamento.

Recupero % di zuccheri tot nell'estratto acquoso			
22	28	24.4	3% <i>H2SO4</i> w/w
30.48	23.1	38.38	
	30		
1.876	5.85	11	0
180	190	200	
<i>Temperatura, °C</i>			

Tab. 16 – Recupero percentuale di zuccheri totali nell'estratto acquoso: risultati sperimentali

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 17 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il recupero percentuale di zuccheri nell'estratto acquoso; il coefficiente di correlazione R² relativo indica in questo caso un buon grado di correlazione.

b ₀	697.22	R² = 0.924
b ₁	- 7.795	
b ₂	48.32	
b ₃	0.02185	
b ₄	- 6.809	
b ₅	- 0.115	

Tab. 17 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 17, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 31. Esso mostra una superficie con diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita ad un intervallo di recupero percentuale di zuccheri totali solubili nell'estratto acquoso alle varie condizioni di trattamento.

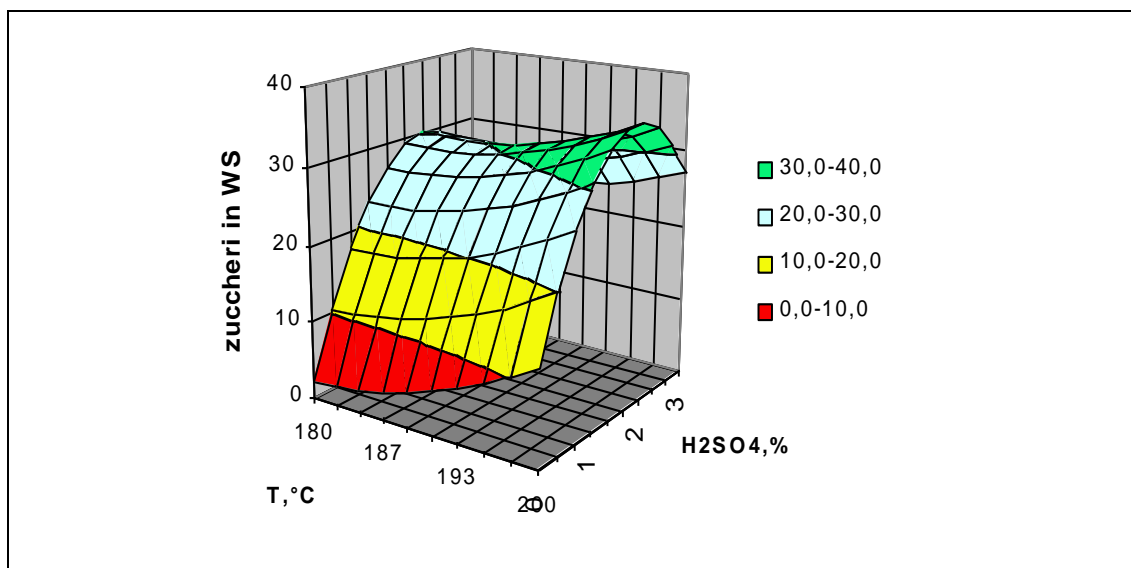


Fig. 31 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo al recupero percentuale di zuccheri solubili in acqua rispetto agli zuccheri totali del prodotto esplosivo.

Il netto andamento a sella del grafico di figura 31 indica che carichi elevati di acido superiori al 2% circa comportano una riduzione del recupero di zuccheri, il che indica l'incorrere di processi degradativi (a carico soprattutto degli zuccheri minori), per azione dello stesso acido, non visibili ovviamente nella determinazione ponderale del residuo solubile (figura 28).

Nel proposito di ottenere alti quantitativi di zuccheri estraibili, non bisogna dunque operare ad elevati carichi di acido.

In tabella 18 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 30, dove risulta che il recupero percentuale più elevato si ottiene alla temperatura maggiore (200 °C) ed al carico di acido del 2%.

		T	
		200 °C	180 °C
H ₂ SO ₄	2 %	R _i ^{Max} = 35.62%	
	0 %		R _i ^{Min} = 2.06%

Tab. 18 - Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero percentuale di zuccheri totali nell'estratto acquoso.

5.8.6 Recupero della frazione solubile in soluzione alcalina (lignina)

Il recupero percentuale della frazione solubile in alcali (lignina) è stato determinato nel seguente modo: il materiale già estratto con acqua viene sottoposto ad estrazione con soluzione alcalina. Sull'estratto acquoso si effettua la precipitazione acida e si recupera il precipitato per filtrazione. Quest'ultimo, costituito prevalentemente da lignina, viene seccato, pesato e confrontato con il peso del campione secco di partenza.

In tabella 19 sono riportati i recuperi percentuali ottenuti per ogni esplosivo (lavato) alle differenti condizioni di trattamento.

Recupero % fraz. sol. in alcali			3%	H ₂ SO ₄ w/w
14.24	6.3	15.75		
6.75	12.41	9.96		
	8.21			
2.12	6.64	12.8	0	
180	190	200		
<i>Temperatura, °C</i>				

Tab. 19 - Recupero percentuale della frazione di alcali nel residuo insolubile: risultati sperimentali

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 20 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il recupero percentuale della frazione solubile in alcali; il coefficiente R² in questo caso non indica un buon grado di correlazione, le soluzioni quindi sono approssimative e soggette ad ulteriori approfondimenti.

b ₀	593.86	R² = 0.645
b ₁	- 6.676	
b ₂	30.77	
b ₃	0.01885	
b ₄	- 2.585*e ⁻¹¹	
b ₅	- 0.153	

Tab. 20 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 20, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 32. Esso mostra una superficie con diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita ad un intervallo di recupero percentuale della frazione solubile in alcali.

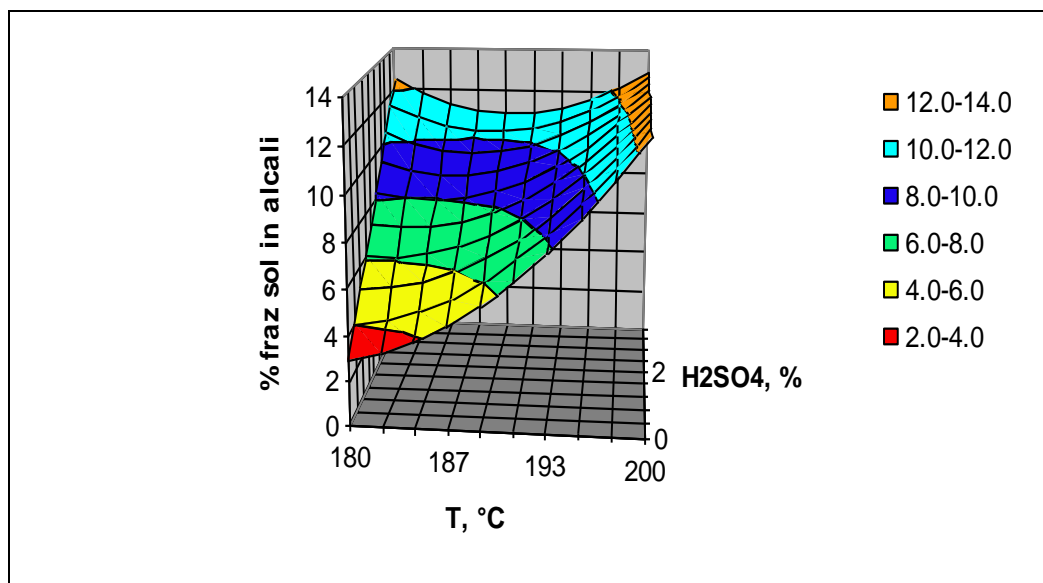


Fig. 32 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo al recupero percentuale della frazione solubile di alcali nel residuo.

Il grafico di figura 32 mostra l'esistenza di due regioni a resa maggiore, ma la più interessante è quella che rappresenta la possibilità di recuperare la più alta percentuale di lignina pur operando in assenza di acido solforico, mantenendo la temperatura superiore ai 195 °C.

Si evince che in questo caso l'acido influisce visibilmente sull'incremento del recupero della lignina nelle zone a temperatura inferiore. **Se il proposito è l'ottenimento di lignina non occorre utilizzare acido, ma basta incrementare la temperatura.**

In tabella 21 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 32, dove risulta che il recupero percentuale più elevato si ottiene ai valori massimi di acido e temperatura.

		T	
		200 °C	180 °C
H ₂ SO ₄	3 %	$R_i^{\text{Max}} = 13.17\%$	
	0 %		$R_i^{\text{Min}} = 2.92\%$

Tab. 21 – Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero percentuale della frazione solubile in alcali nel residuo.

5.8.7 Percentuale di lignina (Klason) nel prodotto di SE (WIS)

La percentuale di lignina Klason è stata ottenuta determinando il residuo dopo la solubilizzazione degli zuccheri mediante idrolisi acida del campione in esame. In tabella 22 sono riportati i valori percentuali ottenuti per ogni esplosivo alle differenti condizioni di trattamento.

% di lignina nel prodotto di SE			
24.32	25.9	24.23	3% <i>H2SO4</i> 1.5% <i>w/w</i> 0
20.63	21.22	19.5	
	24.52		
22.58	22.06	22.0	
180	190	200	
<i>Temperatura, °C</i>			

Tab. 22 – Percentuale di lignina nel residuo insolubile: risultati sperimentali.

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 23 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il valore di lignina nel prodotto di SE.

b ₀	- 548.31	$R^2 = 0.744$
b ₁	6.061	
b ₂	- 3.884	
b ₃	- 0.01606	
b ₄	1.026	
b ₅	0.00833	

Tab. 23 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 23, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 33.

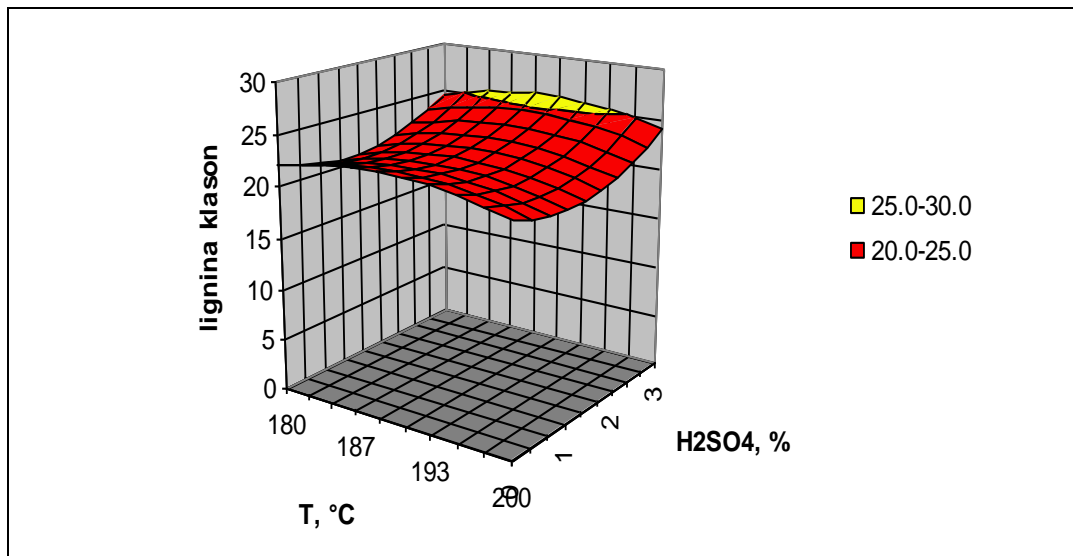


Fig. 33 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo alla percentuale della lignina Klason nel prodotto esploso.

In questo caso le differenze di valori nell'intervallo esplorato sono di poche unità percentuali. Si può assumere che la lignina non risenta di fenomeni di degradazione che portano alla solubilizzazione di frammenti.

L'aumento a carico di acido maggiore può essere attribuito alla degradazione di zuccheri che, trasformandosi in materiale volatile, porta ad un incremento relativo del contenuto in lignina nel prodotto di SE.

Sono riportati in tabella 24 i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 33.

		T	
		189.5 °C	200 °C
H ₂ SO ₄	3 %	R _i ^{Max} = 25.85%	
	0 %		R _i ^{Min} = 20.29%

Tab. 24 – Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero percentuale della frazione di lignina nel residuo.

5.8.8 Percentuale di glucosio nel residuo insolubile (WIS)

La percentuale di glucosio nel residuo insolubile è stata determinata mediante analisi cromatografica (HPIC) della soluzione proveniente dall'idrolisi acida del residuo stesso. In tabella 25 sono riportati i valori percentuali per ogni esplosivo alle differenti condizioni di trattamento.

% di glucosio nel residuo insolubile			
54.83	52	54.9	3%
51.0	52.79	41.0	1.5%
	50.6		
40.7	41	47.8	0
180	190	200	
<i>Temperatura, °C</i>			

Tab. 25 – Percentuale di glucosio nel residuo insolubile: risultati sperimentali

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e percentuale di H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 26 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il recupero percentuale di glucosio nel residuo; il coefficiente R² in questo caso non indica un buon grado di correlazione, le soluzioni quindi sono approssimative e soggette ad ulteriori approfondimenti.

b ₀	- 230.74	R² = 0.636
b ₁	2.759	
b ₂	26.13	
b ₃	- 0.00692	
b ₄	- 0.08540	
b ₅	- 0.117	

Tab. 26 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione.

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 26, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 34.

Esso mostra una superficie con diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita a un intervallo di recupero percentuale di glucosio nel residuo.

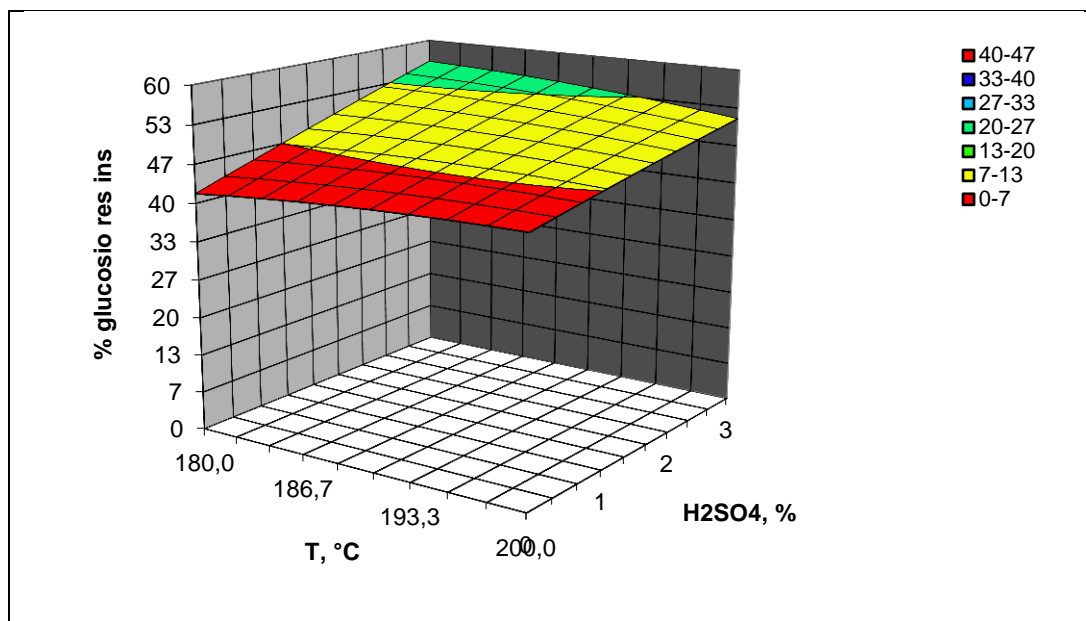


Fig. 34 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo alla percentuale di glucosio nel residuo insolubile

Dal grafico di figura 34 risulta evidente come il maggior contributo al recupero percentuale di glucosio nel residuo sia dovuto all'azione combinata dell'acido solforico e della temperatura, infatti si nota un recupero di glucosio crescente sia con l'aumento della temperatura che dell'acido, anche se la differenza nell'intervallo esaminato è lieve, dell'ordine delle 10 unità percentuali.

Quest'ultimo aspetto indica che la struttura della cellulosa è poco sensibile agli effetti della variazione dei parametri esaminati nell'intervallo esplorato.

L'impiego di acido ha invece effetti rilevanti nella struttura dell'emicellulosa, come risulta nell'analisi dello xilosio.

In tabella 27 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 34, dove risulta che il recupero percentuale più elevato si ottiene a temperatura maggiore (200 °C) ed al carico di acido maggiore (3%); è da notare un andamento abbastanza lineare della superficie.

		T	
		200 °C	180 °C
H ₂ SO ₄	3 %	R _i ^{Max} = 54.45%	
	0 %		R _i ^{Min} = 36.89%

Tab. 27 – Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero percentuale della frazione di glucosio nel residuo.

5.8.9 Percentuale di xilosio nel residuo insolubile (WIS)

La percentuale di xilosio nel residuo insolubile è stata determinata in maniera del tutto analoga alla percentuale di glucosio.

In tabella 28 sono riportati i valori percentuali per ogni campione alle differenti condizioni di trattamento.

% di xilosio nel residuo insolubile			3% H₂SO₄ 1.5% w/w 0
5.9	2.93	3.3	
6.27	6.89	3.6	
	8.3		
20.47	21.05	17.6	
180	190	200	
Temperatura, °C			

Tab. 28 – Percentuale di xilosio nel residuo insolubile: risultati sperimentali.

Inserendo tali valori come risposte nel foglio di calcolo DOE, il programma elabora la relazione matematica di correlazione tra i parametri T e percentuale H₂SO₄ e la risposta in esame.

In tabella 29 sono riportati i coefficienti della relazione di equazione 13 specifici per il recupero percentuale di xilosio nel residuo.

Il coefficiente R² indica un buon grado di correlazione.

b ₀	- 398.52	R² = 0.981
b ₁	4.552	
b ₂	- 13.72	
b ₃	- 0.01235	
b ₄	2.589	
b ₅	0.00383	

Tab. 29 - Coefficienti di interpolazione e di correlazione.

La funzione di equazione 13 (a due variabili), con i coefficienti di tabella 29, può essere rappresentata mediante il grafico tridimensionale di figura 35. Esso mostra una superficie con diverse aree colorate, ognuna delle quali riferita ad un intervallo di recupero percentuale di xilosio nel residuo.

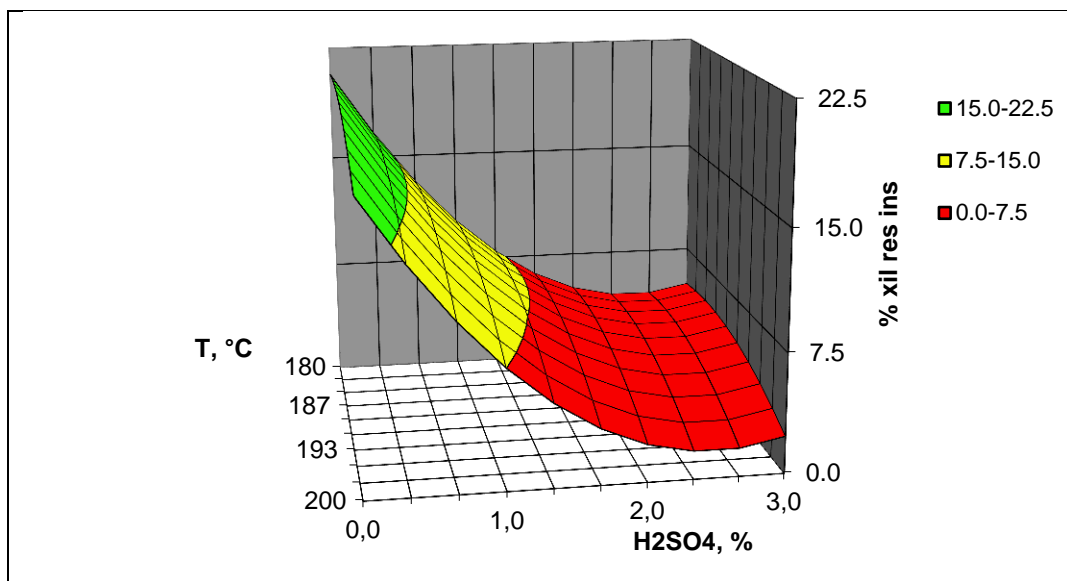


Fig. 35 – Grafico 3D di elaborazione DOE relativo al recupero percentuale di xilosio nel residuo insolubile.

Il grafico 35 mostra un andamento opposto a quello di figura 30, così come è lecito aspettarsi. Infatti maggiore è lo xilosio solubilizzato a carico di acido maggiore, minore è quello che resta nel residuo. Anche in questo caso nella zona di carico massimo (3%) c'è una inversione di tendenza che, sebbene spiegabile nel caso di figura 30 (per motivi di degradazione), non del tutto chiaro appare in questo caso; ad ogni modo non sembra esserci differenza significativa tra carico di acido al 2 e al 3%.

In tabella 30 sono riportati i valori di massimo e minimo della funzione visualizzata in figura 35, dove risulta che il recupero percentuale più elevato si otterrebbe a temperatura minore (184.3 °C) e al carico di acido minore (0%).

		T	
		184.29 °C	200 °C
H ₂ SO ₄	0 %	$R_i^{\text{Max}} = 20.93\%$	
	2.5 %		$R_i^{\text{Min}} = 1.67\%$

Tab. 30 – Valori di massimo e minimo di R_i relativi al recupero percentuale della frazione di xilosio nel residuo.

6. CONCLUSIONI

Il recupero degli zuccheri dai materiali lignocellulosici dipende da numerosi fattori alcuni legati al substrato (composizione della pianta, pezzatura, contenuto di umidità, etc.) altri al pretrattamento, che, nel caso esaminato (steam explosion), corrispondono ai parametri operativi, in particolare temperatura del vapore e tempo di residenza.

Nella sperimentazione riportata, sono stati presi in considerazione gli effetti della variazione di temperatura del vapore saturo (180 - 200 °C) e della pre-impregnazione con acido solforico (0 - 3%) sulla solubilizzazione dei componenti principali della biomassa (glucosio, xilosio, lignina) in acqua e soluzione alcalina. È stato utilizzato un impianto batch da 10 litri e sono stati prodotti 10 campioni secondo un design sperimentale ottimizzato.

L'elaborazione dei dati sperimentali ha mostrato che la solubilizzazione dei carboidrati può essere massimizzata effettuando un trattamento ad una temperatura di 180 °C ed utilizzando un carico di acido solforico del 2.9%. Il recupero di glucosio in acqua è minimo nell'intervallo esplorato e raggiunge il massimo valore del 4% nel caso del campione trattato a 180 °C e 2.6% di acido.

Lo xilosio può essere in gran parte recuperato nella fase acquosa, dove è possibile estrarne fino all'80% del contenuto totale del campione trattato a 200 °C e 2.3% di acido; qualora si volesse recuperare xilosio mediante estrazione acquosa del prodotto esplosivo, non conviene usare concentrazioni di acido maggiore poiché risulterebbero predominanti fenomeni di degradazione, anche a temperature inferiori. Rispetto al glucosio, lo xilosio risulta in una struttura polimerica meno compatta e i polimeri che lo contengono sono facilmente idrolizzabili.

Il recupero della lignina aumenta con la temperatura di trattamento e con il carico di acido, ma ottimi risultati possono essere raggiunti anche operando in assenza di acido solforico a una temperatura al di sopra di 195 °C.

Gli effetti dell'acido influiscono sull'incremento del recupero di lignina solo a temperature medio basse (180 - 190 °C). Il contenuto totale di lignina del prodotto di SE, invece, non è soggetto a significative variazioni nell'intervallo di condizioni di trattamento esplorato; esso varia infatti tra il 20 e il 25% ed è dovuto alla sua maggiore stabilità termica rispetto all'emicellulosa ed alla cellulosa.

Per quanto riguarda il solido residuo delle estrazioni alcaline, il contenuto percentuale di glucosio è anch'esso soggetto a variazioni passando da valori del 37% alle condizioni meno severe fino al 54% nelle condizioni di massima temperatura e carico di acido. La percentuale di xilosio nel residuo insolubile ha un andamento opposto a quello ritrovato nell'estratto acquoso. Infatti maggiore è lo xilosio solubilizzato ad acido maggiore, minore è la quantità che resta nel residuo.

In sintesi, l'azione dell'acido solforico è sinergica all'azione idrolitica dell'acqua utilizzata nel trattamento di SE frammentando ulteriormente i polimeri della biomassa in oligomeri e monomeri idrosolubili. Il suo impiego risulta particolarmente efficace a basse temperature dato che incrementa la solubilizzazione dell'emicellulosa ottenuta minimizzando la degradazione termica degli zuccheri.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellish, (2012). *Bio-based Chemicals; Value added products from biorefineries*. IEA Bioenergy, Task 42 Biorefinery. Available at: <http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Biobased-Chemicals-value-added-products-from-biorefineries.pdf>.
- [2] L. Dammer, M. Carus, A. Raschka, L. Scholz, (2013). *Market Developments of and Opportunities for biobased products and chemicals*. Nova-Institute for Ecology and Innovation. <http://bit.ly/1zZRmTk>.
- [3] S. Castelli, (2011). *Biomasse ed energia. Produzione, gestione e processi di trasformazione*. Maggioli Editore, Vol 1, pp. 665-672.
- [4] *From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals*. Final report for the European Commission. Directorate-General Energy. N° ENER/C2/423-2012/SI2.673791. April 2015.
- [5] R.A.D. Arancon, C.S.K. Lin, K.M. Chan, T.H. Kwan, R. Luque, (2013). *Advances on waste valorization: new horizons for a more sustainable society*. Energy Science and Engineering, Vol. 1, pp. 53-71.
- [6] Ts.V. Prokopov, (2014). *Utilization of by-products from fruit and vegetable processing: A review*. Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies, n.3, pp. 49-54.
- [7] Kirk-Othmer, (2007). *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 3 , pp. 683–707.
- [8] L. Piergiovanni, S. Limbo, (2010). *Food packaging Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti*, Springer-Verlag Italia, pp. 176-179.
- [9] D. Nisi, (1991). *Materie prime fibrose vegetali, loro composizione e struttura, principali impieghi in campo cartario*. C.R. Enea Trisaia.
- [10] F. Zimbardi, E. Viola, E. Ricci, (2000). *Miglioramento dell'utilizzo delle biomasse mediante trattamento di Steam Explosion*. L'ambiente, Ranieri Editore, Vol. 6, pp. 8-12.
- [11] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch (2005). *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology, Vol. 96, pp. 673–686;
- [12] H. Das, S.K. Singh (2004). *Useful byproducts from cellulosic wastes of agriculture and food industry-A critical appraisal*. Food Science and Nutrition, Vol. 44, pp.77–89.
- [13] N. Abatzoglou, E. Chornet and K. Belkacemi, (1992). *Phenomenological Kinetics of Complex Systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation*. Chemical Engineering Science, Vol. 47, pp. 1109-1122.
- [14] J.M. Martinez, J.M. Granado, D. Montanè, J. Salvadó and X. Farriol, (1995). *Fractionation of residual lignocellulosics by dilute-acid prehydrolysis and alkaline extraction: application to almond shells*. Bioresource Technology, Vol. 52, pp. 59-67.
- [15] S. Sokhansanj, A. Turhollow, J. Cushman, J. Cundiff (2002). *Engineering aspects of collecting corn stover for bioenergy*. Biomass and Bioenergy, Vol. 23, pp. 347 – 355.
<http://bioenergy.ornl.gov/02workshop/montross.ppt>.
- [16] Mod. ASTM d 1348 met. B.
- [17] Mod. AOAC 7.009, Ash; ASTM D1102.
- [18] Mod. CPPA G.13; TAPPI 13m-54; ASTM D 1106, D 1107, D 1108.
- [19] Mod. TAPPI T 13m-54, ASTM D 1107.
- [20] Note tecniche DIONEX.
- [21] A.S. Foust, (1980). *I principi delle operazioni unitarie*, Appendice B, pp. 635-663.
- [22] M. Galbe, G. Zacchi (2002). *A review of the production of ethanol from softwood*. Appl Microbiol Biotechnol, Vol. 59, pp. 618–628.
- [23] K. Stenberg, C. Tengborg, M. Galbe, G. Zacchi, (1998). *Optimisation of Steam Pretreatment of SO₂-Impregnated Mixed Softwoods for Ethanol production*. J. Chem. Technol. Biotechnol, Vol. 71, pp. 299-308.
- [24] J. Soderstram, L. Pilcher, M. Galbe, G. Zacchi, (2003). *Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H₂SO₄ impregnation for ethanol production*. Biomass and Bioenergy, Vol. 24, pp. 475-486.
- [25] S.B. Kim and Y.Y. Lee, (2002). *Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute acid pretreatment*. Bioresource Technology, Vol. 83, pp. 165-171.
- [26] Y. Liang, K. Fang, Q. Xu (2001). *Uniform design and its applications in chemistry and chemical engineering*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol. 58, pp. 43–57.
- [27] D.D. Stepan, J. Werner, R.P. Yeater (1998). *Essential Regression and Experimental Design for Chemists and Engineers*.
- [28] A.Emmel, A. L. Mathias, F. Wypych, L.P. Ramos, (2003). *Fractionation of eucaliptus grandis chips by dilute acid-catalysed steam explosion*. Bioresource Technology, Vol. 86, pp. 105-115.
- [29] M. Galbe, G. Zacchi (2007). *Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production*. Adv Biochem Engin/Biotechnol, Vol. 108, pp. 41–65.
- [30] N. Abatzoglou, E. Chornet and K. Belkacemi, (1992). *Phenomenological Kinetics of Complex Systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation*. Chemical Engineering Science, Vol. 47, pp. 1109-1122.

- [32] M.N. Anglès, F. Ferrando, X. Farriol, J. Salvadó (2001). *Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition*. Biomass and Bioenergy, Vol. 21, pp. 211–224.
- [33] J.M. Martinez, J.M. Granado, D. Montanè, J. Salvadó and X. Farriol, (1995). *Fractionatio of residual lignocellulosics by dilute-acid prehydrolysis and alkaline extraction: application to almond shells*. Bioresource Technology, Vol. 52, pp. 59-67.
- [34] R. Bura, S.D. Mansfield, J.K. Saddler, R.J. Bothast, (2002). *SO₂-Catalyzed Steam Explosion of Corn Fiber for Ethanol Production*. Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 98, pp. 59-71.
- [35] [https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis#corn stover](https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis#corn%20stover).
- [36] E.V. Canettieri, J.B.A.E. Silva, M.G.A. Felipe, (2001). *Application of Factorial design to the Study of Xylitol Production from Eucalyptus Hemicellulosic Hydrolysate*. Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 94, pp. 159-167.
- [37] M. Neureiter, H. Danner, C. Thomassen, B. Saidi and R. Braun, (2002). *Dilute-Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse at Varying Conditions*. Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 98, pp. 52-58.
- [38] T. Jeoh, F.A. Agblevor, (2001). *Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste*. Biomass and Bioenergy, Vol. 21, pp. 109–120.
- [39] Z.H. Liu, L. Qin, M.J. Jin, F. Pang, B.Z. Li, Y. Kang, B.E. Dale, Y.J. Yuan, (2013). *Evaluation of storage methods for the conversion of corn stover biomass to sugars based on steam explosion pretreatment*. Bioresource Technology, Vol. 132, pp. 5–15.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
giugno 2016

