

ALLEGATO I – SINTESI DELLA TESI

VALORIZZAZIONE DEL RIFIUTO ORGANICO TRAMITE IDROPIROLISI

SINTESI DELLA TESI

Il fabbisogno di energia mondiale porta alla produzione di ingenti quantità di CO₂, un inquinante che contribuisce al riscaldamento del pianeta e che attualmente non può essere rimosso o immagazzinato in modo significativo. Anche altre riserve naturali vengono consumate a ritmi allarmanti e le valutazioni attuali suggeriscono che si dovranno identificare fonti alternative nel prossimo futuro [1]. Con l'aiuto della chimica dei materiali dovrebbe essere possibile creare un mondo in cui gli usi e i bisogni energetici siano illimitati, dove l'energia utilizzabile possa essere prodotta e immagazzinata ovunque sia necessaria per ridurre al minimo le emissioni man mano che vengono generati nuovi prodotti di consumo. Contemporaneamente al risanamento del pianeta si può realmente prevenire un ulteriore esaurimento distruttivo e dannoso di preziose risorse minerarie.

Per raggiungere questi obiettivi è fondamentale la creazione di percorsi nuovi più *verdi* e più sostenibili. In tutte le suddette applicazioni, nuovi materiali a base di carbonio, prodotti idealmente con metodi economici e a basso consumo energetico, utilizzando risorse rinnovabili come precursori, con morfologie flessibili, strutture porose e funzionalità, sono sempre più visti come candidati ideali per raggiungere questi obiettivi. I materiali risultanti dovrebbero garantire una soluzione fattibile per lo stoccaggio efficiente di energia e gas. Alla fine del ciclo di vita, tali materiali dovrebbero idealmente migliorare la qualità del suolo ed essere potenziali serbatoi di stoccaggio della CO₂. Inoltre, con il progresso della società e lo sviluppo dell'economia, i problemi delle risorse e dell'ambiente diventano sempre più importanti, rappresentando le due principali difficoltà incontrate dallo sviluppo globale.

Ogni paese del mondo è alla ricerca di nuovi tipi di energia che siano sostenibili, puliti e in grado di sostituire i combustibili fossili convenzionali. Lo sviluppo di energie nuove e rinnovabili, pertanto, è stato considerato il fulcro di una nuova tendenza di promozione e sviluppo del settore [2]. L'energia da biomassa che negli ultimi anni ha attirato l'attenzione mondiale, è una risorsa rinnovabile che può essere trasformata in combustibile in tutti e tre gli stati fisici: gas, liquido e solido. La biomassa è diventata una nuova fonte di energia alternativa insieme ad altre nuove fonti come l'energia eolica, l'energia solare e l'energia nucleare. In questo contesto nasce l'idea di indagare la possibilità di valorizzare gli scarti di lavorazione a valle della digestione anaerobica dei rifiuti organici. Lo sfruttamento di quest'ultimi, nella prospettiva di una economia circolare, richiede l'utilizzo di processi e tecnologie in grado di risparmiare risorse, produrre beni utili, non aumentare la produzione di rifiuti quando inclusi nel quadro del sistema di trattamento degli stessi. L'utilizzo della Carbonizzazione idrotermale (HTC) come metodo di trattamento dei rifiuti organici e/o biomasse di bassa qualità rende possibile l'integrazione con i sistemi industriali esistenti. Questo studio è finalizzato ad

aumentare l'efficacia dell'intero sistema di conversione dei rifiuti organici, riuscendo a reintrodurre gli stessi come prodotto pregiato, attraverso il processo di carbonizzazione idrotermale, portando così una maggiore sostenibilità all'intero ciclo e procedendo verso l'economia circolare.

Sebbene il processo HTC abbia ottenuto un grande successo in tempi piuttosto brevi, rimangono ancora sfide e domande che dovrebbero attirare l'attenzione scientifica: possiamo trovare una temperatura di reazione più bassa o ridurre il tempo di reazione?

Esistono metodi pratici per aumentare l'efficacia e l'efficienza dei trattamenti della biomassa di scarto, ad oggi impiegati, reintegrando nel ciclo i sottoprodotti da HTC?

È possibile produrre materiali carboniosi funzionali e nano compositi con i prodotti del processo? Risolvere queste sfide e problemi in futuro faciliterà e rafforzerà ulteriormente la capacità di progettazione razionale di una varietà di materiali a base di carbonio con applicazioni pratiche estese.

Da questi ed altri traguardi, non ancora raggiunti dal panorama scientifico, è nato il progetto di ricerca realizzato per indagare tali sfide per uno specifico prodotto di scarto proveniente dal processo di digestione anaerobica del rifiuto organico, il digestato. Volti a perseguire una strategia per la gestione dei rifiuti che si propone di riprogettare la vita ciclica dei rifiuti considerati non come scarti, ma risorse da riutilizzare come materie prime seconde, contrapponendosi alle pratiche che prevedono necessariamente processi di incenerimento o discarica, e tendendo ad annullare o diminuire sensibilmente la quantità di rifiuti da smaltire. Questa strategia meglio nota come "*Zero Waste*", si basa sul modello di Economia circolare e salvaguardia delle risorse presenti in natura.

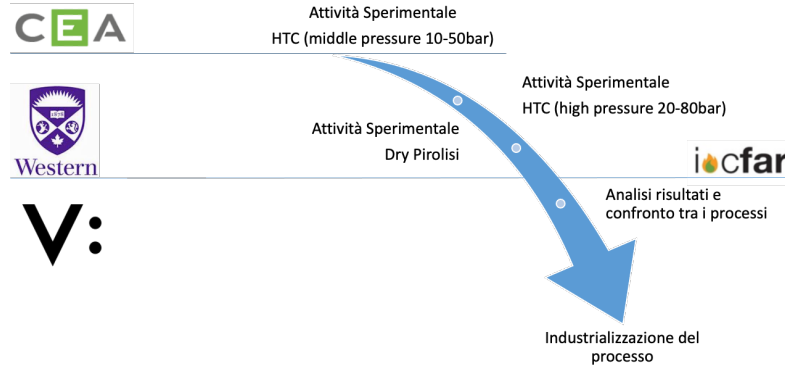
Con l'obiettivo di contribuire al raggiungimento dell'impatto zero, ci si è diretti dunque a colmare queste lacune utilizzando volumi di reattore più rappresentativi (3 litri) e soprattutto effettuando una sperimentazione con una materia prima d'ora poco studiata data la sua notevole complessità ed eterogeneità, ma di grande interesse per la collettività.

In dettaglio, lo scopo della tesi è indagare dal punto di vista tecnologico quanto il processo di carbonizzazione delle biomasse di scarto sia produttivo. L'efficienza tecnologica consiste nella possibilità di avere effettivamente un prodotto diverso dal substrato di partenza o di avere un bilancio quantità/energia per scalare il processo. L'obiettivo ultimo di tale lavoro è pertanto condurre le attività sperimentali programmate su diverse biomasse e rifiuti, effettuare una caratterizzazione chimico-fisica delle materie prime e dei prodotti del processo, elaborandone un bilancio quantitativo.

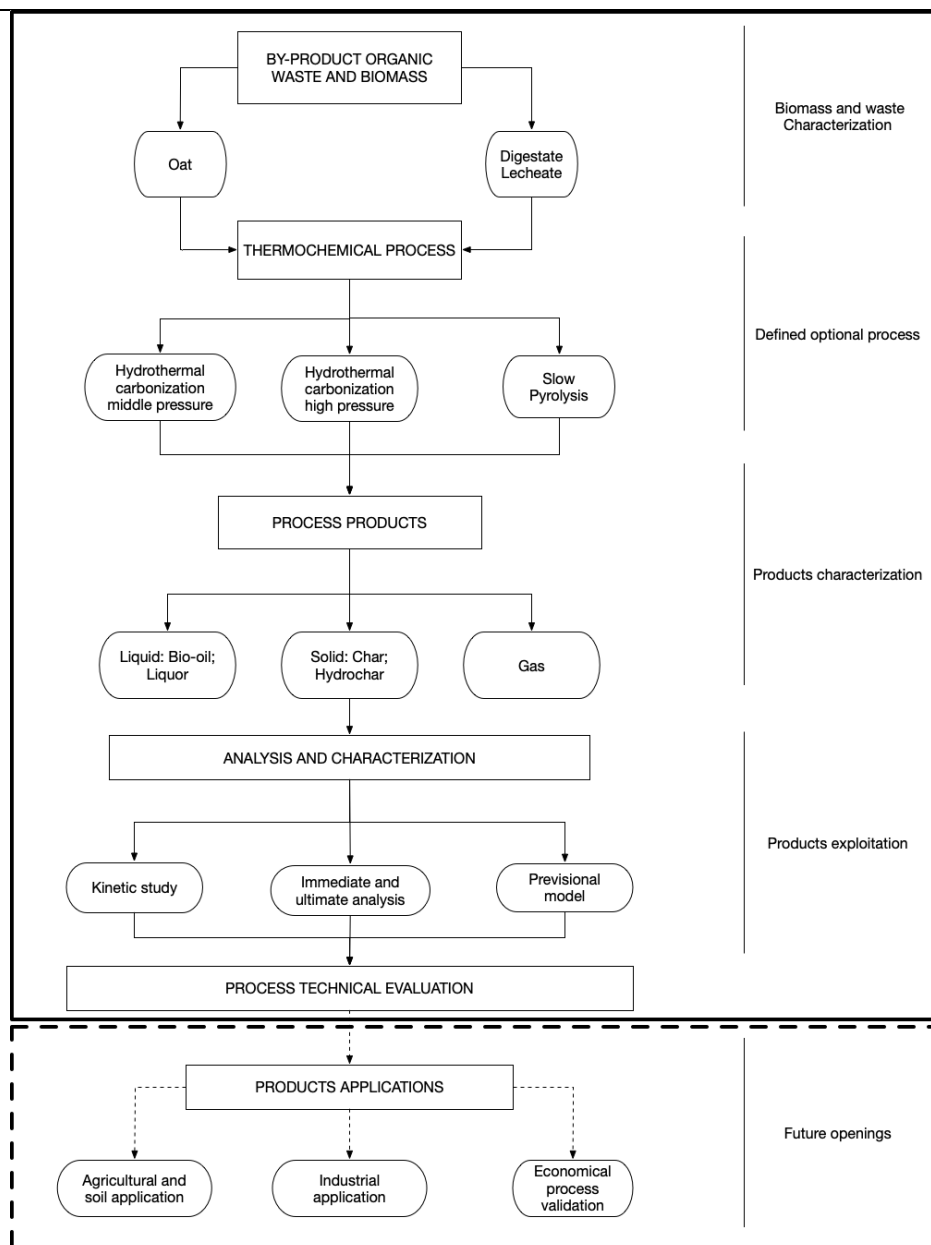
Questo studio è composto da tre parti: un inquadramento interdisciplinare dello stato dell'arte, una rappresentazione dei dati elaborati derivanti dalle attività sperimentali condotte, una parte finale contenente considerazioni post attività in cui vengono evidenziate anche criticità, limiti e possibili sviluppi ed applicazioni di questo lavoro.

La ricerca prevede una serie di attività, come mostrato nella seguente figura, volte a evidenziare le caratteristiche della biomassa e dei rifiuti organici da testare, a impostare l'impianto su scala di laboratorio e i relativi parametri operativi nonché a caratterizzare il principale prodotto del processo, l'idrochar, così come ottenuto dalle campagne sperimentali. I risultati hanno dimostrato che l'HTC dei rifiuti organici è tecnicamente fattibile e che le caratteristiche dell'idrochar sono in linea con le tendenze previste.

SINTESI DELLA TESI

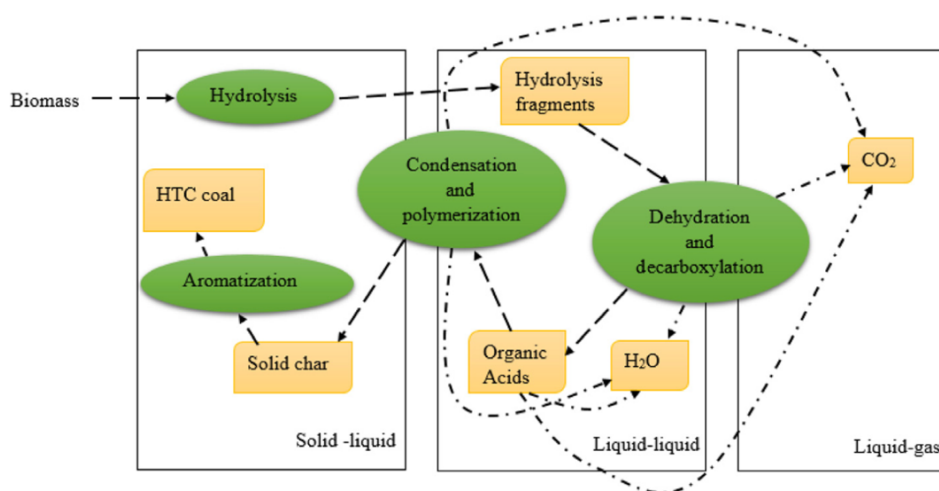


L'obiettivo del suddetto processo è pertanto il cambiamento delle caratteristiche chimico-fisiche dei rifiuti organici come carbonio e azoto nonché del contenuto di umidità, porosità, stabilità e idrofobia del materiale prodotto. Le proprietà modificate del char prodotto da HTC consentono di immagazzinarlo, trasportarlo, gestirlo e utilizzarlo con una gamma di processi più ampia rispetto ai rifiuti organici originali. Il seguente schema riporta un diagramma di flusso atto a rappresentare l'intero lavoro svolto in tutte le sue fasi.



La pirolisi umida, meglio conosciuta come Carbonizzazione Idrotermale (HTC), è un processo chimico-fisico per la conversione del materiale organico (biomassa). L'HTC si basa sul processo naturale, la coalizione di materiale organico, che ha avuto luogo sotto le influenze geologiche principalmente nel Carbonifero. Durante l'HTC, la biomassa viene convertita in acqua subcritica come mezzo di reazione, a temperature basse (180-250 °C) e a pressione autogenerata (fino a 24MPa) per dare tre prodotti: il prodotto carbonioso solido (idrochar), una sostanza solubile in acqua frazione organica (zuccheri, acido acetico e altri acidi organici) e una frazione gassosa (principalmente CO₂). L'acqua è considerata un mezzo a basso impatto ambientale e innocuo per la maggior parte delle reazioni organiche. Al di sotto del punto critico dell'acqua, la curva della tensione di vapore che separa le fasi liquida e vapore termina nel punto critico (T_c = 373 °C, p_c = 22,1 MPa). Oltre il punto critico, le proprietà dell'acqua possono essere modificate senza alcuna transizione di fase. Lo stato supercritico (SC) [32] si riferisce alla zona ad alta temperatura e pressione nel punto critico in cui l'acqua agisce sia come reagente che

come catalizzatore. In questa condizione, proprietà come il prodotto ionico, la densità, la viscosità e la costante dielettrica dell'acqua mostrano rapide variazioni. L'acqua supercritica (SCW) è un ottimo solvente per la maggior parte delle reazioni organiche omogenee grazie all'elevata miscibilità e all'assenza di qualsiasi limite di fase. La carbonizzazione idrotermale è un processo costituito da più reazioni che si verificano in serie. In generale, il meccanismo di reazione prevede idrolisi, disidratazione, decarbossilazione, polimerizzazione, condensazione e aromatizzazione come mostrato nella Figura seguente.



I componenti più importanti della biomassa sono: carboidrati (monosaccaridi come glucosio, polisaccaridi come cellulosa, amido), lipidi (trigliceridi, glicolipidi fosfolipidi, ecc.) e proteine (enzimi, proteine strutturali) che vengono poi idrolizzati in oligomeri e monomeri [44][45]. In genere, a seconda del tipo di biomassa utilizzata, variano la composizione chimica e la presenza dei costituenti; ad esempio, una biomassa cellulosa legnosa è caratterizzata da una presenza preponderante di polisaccaridi, componenti della sua struttura esterna.

I risultati dell'attività sperimentale condotta hanno indicato che il tempo di residenza e la temperatura di reazione influiscono sulla composizione e sulla resa dell'idrochar ottenuto. Tempi di reazione e temperature di esercizio più elevati hanno determinato un notevole aumento del contenuto di carbonio nell'idrochar e un conseguente accumulo di ceneri, non sempre desiderato. D'altra parte, si riduce anche la quantità di ossigeno e azoto. L'aumento della severità delle condizioni operative ha determinato anche la riduzione dell'energia chimica dell'idrochar. I risultati ottenuti hanno mostrato che, nel limitato intervallo delle prove sperimentali condotte, la temperatura di reazione ha un impatto maggiore del tempo di residenza sulla conversione della biomassa di partenza. È risultato possibile anche l'utilizzo del percolato in sostituzione dell'acqua come solvente, aprendo interessanti prospettive economiche ed ambientali.

In particolare, l'indagine sperimentale condotta ha reso possibile definire come la resa, il contenuto di carbonio e il pH variassero in funzione di parametri di processo quali temperatura, rapporto acqua/digesto e pressione. In particolare, i test hanno condotto alle seguenti considerazioni:

- ✓ la resa in idrochar è risultata influenzata dall'aumento della temperatura e del rapporto acqua/digesto, diminuendo del 15% e del 25% in proporzione all'aumento del rapporto acqua/digesto;
- ✓ l'aumento di pressione non sembra influenzare la resa che è rimasta costante al variare della resa in idrochar (circa il 70%);
- ✓ la correlazione tra il contenuto di carbonio nell'idrochar e la severità dei parametri operativi mostra come il contenuto di carbonio diminuisca all'aumentare della temperatura dal 38% al 32,5%;
- ✓ il pH aumenta con l'incremento della temperatura da 5,5 a fino a 8,0 ma non sembra essere influenzato dal rapporto della miscela, rimanendo costante al variare di esso. Mentre, la pressione ha leggermente influenzato il pH che varia di circa 0,5 al suo aumento.

I risultati indicano che il tempo di residenza e la temperatura di reazione hanno influenzato la composizione e la resa dell'idrochar ottenuto. Chiaramente, la diminuzione della resa di idrochar è un risultato prevedibile perché la sua qualità in termini di frazione di carbonio aumenta.

Il gas prodotto durante il processo HTC è composto principalmente da CO₂, che varia dall'89 al 98% il che potrebbe essere attribuito alle reazioni di decarbossilazione. Il secondo gas più abbondante è la CO che raggiunge concentrazioni fino al 10%, infatti, si può osservare che durante le prove sperimentali condotte a 250°C si produce CO in quantità maggiori. Altri gas generati in quantità minori sono H₂ e idrocarburi leggeri (C_nH_m, somma di CH₄ e tracce di idrocarburi C₂-C₄ come etano, etilene, propano, propilene e butano).

Parallelamente allo studio del processo HTC è stata condotta anche una sperimentazione volta allo studio del processo di pirolisi convenzionale (*slow pyrolysis*) ottimizzata per la produzione del biochar [16]. La pirolisi come l'HTC è un processo di degradazione termica che avviene in ambiente inerte ma a differenza del HTC è un processo che avviene a temperature più elevate tra i 450 ed i 650°C ed a pressione atmosferica [12]. Questo processo produce un solido carbonioso definito come biochar, un prodotto oleoso, il bio-oil ed un gas composto da CO, CO₂, H₂ ed idrocarburi leggeri [13]. Il fattore limitante di questa tecnologia è che prevede l'utilizzo di un materiale a basse percentuali di umidità, inferiori al 10% [14], il che lo rende molto energivoro per la conversione di questo tipo di biomasse, basti considerare che il digestato ha un'umidità di circa il 60-70%.

Lo studio del processo di pirolisi per la valorizzazione del digestato mira quindi, a confrontare il processo a secco con il processo umido. Il risultato di questo studio getta le basi per il confronto tecnico, economico ed ambientale in ulteriori sviluppi futuri.

Dalla composizione elementare di ciascun flusso analizzato, nel processo di *slow pyrolysis*, sono stati effettuati bilanci di massa e di energia, sia per verificare la qualità della ricerca, sia per gettare le basi per quella che sarà la determinazione dei parametri di efficienza del processo. Dalla sperimentazione condotta è stata evidenziata la presenza di un andamento lineare inversamente proporzionale alla temperatura per la resa dei prodotti solidi. Diversamente, per il bio-olio, la resa raggiunge il suo massimo a temperature di 500 °C. Dalla composizione elementare è stato possibile ricavare il contenuto di

carbonio relativo per ogni output e la sua distribuzione tra i prodotti generati dal processo. Da cui è stato possibile verificare come la distribuzione del carbonio segua lo stesso andamento dei bilanci di massa totali, così come la feedstock energy. A valle dell'attività sperimentale condotta, è stato possibile evidenziare come l'aumento della temperatura inverta l'andamento della resa: char/biomassa a favore del bio-olio. Mentre, come previsto, la produzione di gas è rimasta pressoché invariata, tranne che alla temperatura di 550 °C dove la depolimerizzazione dei composti è più intensa, generando un aumento della resa. Infine, il tentativo di utilizzare un catalizzatore di reazione sostenibile e autoprodotta, come lo stesso char di processo, ha portato ad un aumento della produzione di bio-olio e gas di processo rispettivamente del 12,5% e del 33,4% a fronte di una diminuzione della produzione di char del 15,5%. Lo studio del processo di pirolisi per lo sfruttamento del digestato finalizzato a confrontare il processo a secco con il processo umido ha fornito la seguente considerazione: la pirolisi a secco è più efficace per produrre un buon biochar, ma il bilancio energetico lo rende non efficiente per digestato e rifiuti organici.

In conclusione, è dimostrato che la carbonizzazione idrotermale è un processo attendibile, affidabile ed efficace per le biomasse provenienti da rifiuti.

Il percolato può essere utilizzato in sostituzione dell'acqua come eluente nel processo di carbonizzazione idrotermale, e lo stesso idrochar/biochar ha mostrato buone proprietà catalitiche all'interno del processo stesso, potendo così essere reimmesso nel ciclo per migliorare l'efficienza di reazione aprendo così interessanti prospettive economiche e ambientali, soprattutto in termini di risparmio di risorse fondamentali come l'acqua o riutilizzo dei materiali di processo.

Ovviamente, il lavoro considera la fattibilità tecnica stessa del processo, in questa fase non valuta la possibilità di applicare questo prodotto, ma rende molto facile intravedere futuri sbocchi a collaborazioni con diversi gruppi professionali quali ecologi, agronomi e botanici per valutare la possibilità di utilizzo dell'idrochar in campo agricolo, o con ingegneri e designer per l'utilizzo del idrochar come materia prima per la produzione di nuovi materiali ecosostenibili volti alla creazione di prodotti funzionali e/o bioispirati. Questo lavoro può essere anche la base per espandere lo studio ad altre biomasse/rifiuti organici. Infatti, altre biomasse, come i fanghi di depurazione, possono essere considerate come possibile materia prima del processo.

Un altro possibile sviluppo è lo studio della funzionalità tra la composizione del substrato e il tipo di idrochar prodotto.

Infine, un LCA (Life cycle Assesment) potrà essere applicato per verificare la sostenibilità complessiva dell'economia che include l'HTC come parte integrante dei processi di trattamento dei rifiuti a matrice organica ad alto contenuto di umidità.

Grazie ai risultati sperimentali prodotti in questo lavoro, dal punto di vista tecnologico è stato possibile portare allo stadio successivo il processo, da semplice scala di laboratorio a scala pilota preindustriale. Mentre, grazie ai contributi apportati alla comunità scientifica, è stato possibile colmare, anche se solo in parte, i molteplici gap ad oggi esistenti nell'ambito di questo processo applicato alla valorizzazione del rifiuto umido organico. Si auspica quindi, in un prossimo futuro, di industrializzare il processo

	e inglobarlo nella filiera di valorizzazione e smaltimento rifiuti, garantendo così l'efficientamento dell'economia circolare e l'aumento della sostenibilità dell'intera filiera.
STRUTTURA DELLA DISSERTAZIONE	<p>In dettaglio lo studio è articolato in sei capitoli, ognuno dei quali volto al raggiungimento di un determinato obiettivo.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Il primo capitolo "<i>Introduction</i>" definisce l'idrochar come prodotto del processo idrotermale e mostra gli sviluppi tipici per trattare la biomassa (rifiuti a matrice organica) includendo l'attuale quadro normativo italiano ed europeo. Per concludere viene analizzato lo stato dell'arte di questo processo. Da ciò vengono definiti gli scopi e l'obiettivo della tesi. 2. Il secondo capitolo "<i>HTC Kinetic</i>" esamina le reazioni cinetiche della carbonizzazione idrotermale. Viene inoltre mostrato il modello cinetico applicato per lo studio dell'HTC. 3. Il terzo capitolo "<i>Experimentation: HTC on Bench-Scale Reactor</i>" mostra i risultati dell'attività sperimentale per determinare la fattibilità tecnologica del processo i cui dati sono stati elaborati e discussi al termine dello stesso. 4. Il quarto capitolo "<i>Experimentation: HTC (High Pressure) on Bench-Scale Reactor</i>" indaga la correlazione tra parametri operativi e prodotti desiderati. I dati ottenuti dall'attività sperimentale sono stati elaborati al fine di sviluppare un modello previsionale. Grazie a questi risultati è stato possibile, inoltre, sfoltire i parametri chiave del processo, determinando così un passo avanti per l'industrializzazione. 5. Il quinto capitolo "<i>Experimentation: Slow Pyrolysis on MFB Reactor</i>", invece, mette a confronto due tecnologie: la pirolisi classica e l'innovativa carbonizzazione idrotermale. In esso vengono inoltre definiti i metodi e le materie prime utilizzate (digestato) e descritte la strumentazione sperimentale e le procedure seguite. Il char stesso è stato impiegato come catalizzatore e ciò ha mostrato un aumento della frazione di bio-olio rispetto al char. 6. Il sesto e ultimo capitolo "<i>Conclusion</i>" definisce infine gli obiettivi raggiunti dallo studio, mostrando i principali risultati ottenuti e i limiti di ricerca definiti, suggerendo, così, possibili sbocchi futuri.
CONTRIBUTO ORIGINALE	<p>I risultati presentati nell'elaborato di tesi, frutto di una sperimentazione innovativa ed originale, hanno consentito di arricchire la letteratura scientifica di riferimento grazie all'impiego di substrati di partenza rilevanti nell'ambito della gestione dei rifiuti organici ma poco investigati. Inoltre, i risultati sperimentali ottenuti hanno altresì, consentito la progettazione e la realizzazione di un reattore in scala pilota (volume di reazione complessivo pari a 100 litri) per lo specifico trattamento di queste tipologie di rifiuti.</p> <p>Nel lavoro di tesi sono state colmate queste carenze con una fitta sperimentazione che ha apportato un contributo scientifico su procedure e metodologie per applicabilità del processo al digestato. Inoltre, sono state definite le condizioni operative ottimali per l'efficientamento del processo e la valorizzazione del rifiuto oggetto di studio.</p> <p>La letteratura non presentava descrizioni accurate di linee di processo ottimizzate per il trattamento di rifiuti organici con HTC a scale superiori di quelle da banco nonché procedure e metodologie per la replicabilità dei dati, questo lavoro si è predisposto nel colmare questa carenza.</p>

CONTRIBUTO ORIGINALE	<p>Inoltre, nella letteratura di riferimento, la carenza di bilanci di materia ed energia per contribuire in modo significativo ad una fattibilità tecnico economica che potesse portare allo scaling up del processo in quest’ambito, ha rappresentato una delle sfide più significative per questo lavoro di tesi. Un ulteriore contributo originale è stato quello di riportare dati ed elaborazioni dei risultati tali da essere rappresentativi per studi di fattibilità su scale superiori del processo così da poter favorire l’integrazione dell’HTC nell’intera filiera di trattamento dei rifiuti organici in una visione innovativa dell’industria 4.0 ed in prospettiva d’integrazione per un’economia circolare volta all’obiettivo del “Zero Waste”.</p> <p>Infine, i risultati ottenuti hanno consentito la pubblicazione dei seguenti articoli scientifici:</p> <p>[1] M.L. Mastellone, L. Zaccariello, R. Lotito, D. Battaglia, an Experimental Study on Hydrothermal Carbonization of Anaerobic Digestion Residue, (2019). www.cisapublisher.com.</p> <p>[2] L. Zaccariello, D. Battaglia, B. Morrone, M.L. Mastellone, Hydrothermal Carbonization of Digestate and Leachate in a Lab-Scale Batch Reactor, 86 (2021) 91–96. https://doi.org/10.3303/CET2186016.</p> <p>[3] L. Zaccariello, D. Battaglia, M. Catauro, B. Morrone, M.L. Mastellone, Hydrothermal Carbonization of Oat in a Lab-Scale Batch Reactor, Chem. Eng. Trans. 92 (2022) 307–312. https://doi.org/10.3303/CET2292052.</p> <p>[4] L. Zaccariello, D. Battaglia, B. Morrone, M.L. Mastellone, Hydrothermal Carbonization: A Pilot-Scale Reactor Design for Bio-waste and Sludge Pre-treatment, Waste and Biomass Valorization. 13 (2022) 3865–3876. https://doi.org/10.1007/s12649-022-01859-x.</p>
BIBLIOGRAFIA	<p>[1] C. Zhang et al., “Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts,” Chem. Eng. J., vol. 373, pp. 902–922, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.05.139</p> <p>[2] G. Mao, N. Huang, L. Chen, and H. Wang, “Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis,” Sci. Total Environ., vol. 635, pp. 1081–1090, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.173</p> <p>[3] R. Sharma et al., “A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications,” Chem. Africa, vol. 3, no. 1, pp. 1–19, 2020, doi: 10.1007/s42250-019-00098-3</p> <p>[4] J. Lehmann and S. Joseph, “Biochar for environmental management: An introduction,” Biochar Environ. Manag. Sci. Technol., vol. 1, pp. 1–12, 2012, doi: 10.4324/9781849770552</p> <p>[5] J. A. Libra et al., “Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis,” Biofuels, vol. 2, no. 1, pp. 71–106, 2011, doi: 10.4155/bfs.10.81</p> <p>[11] A. V. Bridgwater, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,” Biomass and Bioenergy, vol. 38, pp. 68–94, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048</p> <p>[12] S. Shabangu, D. Woolf, E. M. Fisher, L. T. Angenent, and J. Lehmann, “Techno-economic assessment of biomass slow pyrolysis into different biochar and methanol concepts,” Fuel, vol. 117, no. PART A, pp. 742–748, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.08.053</p> <p>[13] T. Bridgwater, “Biomass Pyrolysis,” IEA Bioenergy, 2016</p> <p>[14] S. Nanda, A. K. Dalai, F. Berruti, and J. A. Kozinski, “Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials,” Waste and Biomass Valorization, vol. 7, no. 2, pp. 201–235, 2016, doi: 10.1007/s12649-015-9459-z</p> <p>[15] A. J. S. Marshall, P. F. Wu, S. Mun, and C. Lalonde, “Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture,” ASABE, 2014</p> <p>[16] A. V. Bridgwater, P. Carson, and M. Coulson, “A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee,” Int. J. Glob. Energy Issues, vol. 27, no. 2, pp. 204–216, 2007, doi: 10.1504/IJGEI.2007.013655</p> <p>[17] P. T. Williams and S. Besler, “The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass,” Renew. Energy, vol. 1481, no. 96, pp. 6–7, 1996</p>

BIBLIOGRAFIA

- [18] A. Demirbaş and G. Arin, "An overview of biomass pyrolysis," *Energy Sources*, vol. 24, no. 5, pp. 471–482, 2002, doi: 10.1080/00908310252889979
- [19] T. Dobre, O. C. Pârvulescu, L. Ceatră, M. Stroescu, and A. Stoica, "Fixed bed pyrolysis of untreated and Ni (II) impregnated corn grains: Experiment and modelling," *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 143–158, 2012
- [20] F. Bergius, "Chemical reactions under high pressure," *Nobel Lect. Chem.*, pp. 244–276, 1932
- [21] I. Pavlović, Ž. Knez, and M. Škerget, "Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: A review of fundamentals, mechanisms, and state of research," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 34, pp. 8003–8025, 2013, doi: 10.1021/jf401008a
- [22] A. Funke and F. Zeigler, "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, 2010, doi: 10.1002/bbb.198
- [23] H. S. Kambo and A. Dutta, "A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 359–378, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050
- [24] Z. Liu, A. Quek, and R. Balasubramanian, "Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars," *Appl. Energy*, vol. 113, pp. 1315–1322, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.08.087
- [25] M. T. Reza, M. H. Uddin, J. G. Lynam, and C. J. Coronella, "Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends," *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, pp. 229–238, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.038
- [26] M. M. Titirici, R. J. White, C. Falco, and M. Sevilla, "Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6796–6822, 2012, doi: 10.1039/c2ee21166a
- [27] M. V. Nguyen and B. K. Lee, "Removal of dimethyl sulfide from aqueous solution using cost-effective modified chicken manure biochar produced from slow pyrolysis," *Sustain.*, vol. 7, no. 11, pp. 15057–15072, 2015, doi: 10.3390/su71115057
- [28] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti, and M. M. Titirici, "Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 813–828, 2010, doi: 10.1002/adma.200902812
- [29] M. Hitzl, A. Corma, F. Pomares, and M. Renz, "The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass," *Catal. Today*, vol. 257, no. Part 2, pp. 154–159, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.09.024
- [30] M. Kumar, A. Olajire Oyedun, and A. Kumar, "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 1742–1770, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.270
- [31] J. Yu et al., "Conversion of low-grade coals in sub-and supercritical water: A review," *Fuel*, vol. 217, no. September 2017, pp. 275–284, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.113
- [32] A. Gallifuoco, L. Taglieri, F. Scimia, A. A. Papa, and G. Di Giacomo, "Hydrothermal carbonization of Biomass: New experimental procedures for improving the industrial Processes," *Bioresour. Technol.*, vol. 244, pp. 160–165, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.114
-
- [44] A. L. Pauline and K. Joseph, "Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters," *Fuel*, vol. 279, no. April, p. 118472, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118472
- [45] J. A. J. A. Libra et al., "Hydrothermal carbonization of biomass residuals," *Biofuels*, vol. 2, no. 1, pp. 89–124, 2011, doi: 10.4155/bfs.10.81
-
- La bibliografia completa è riportata nel documento di tesi