

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**Correlazione tra proprietà fisiche e chimiche nei  
fertilizzanti NPK**

*Relatore: Dott. Andrea Claudio Santomaso*

*Co-relatore: Dott. Alberto Modena*

*Laureando: MASSIMILIANO CAILOTTO*

ANNO ACCADEMICO 2019 - 2020



# Riassunto

All'interno della tesi viene affrontato il problema della ricerca di correlazioni fra caratteristiche fisiche (lunghezza e durezza) e chimiche (contenuto di proteine, contenuto di fosforo, contenuto di potassio, umidità) in pellet di fertilizzante NPK.

I metodi utilizzati per raggiungere tale scopo sono stati analisi chimiche del prodotto (azoto, fosforo, potassio e umidità secondo i metodi previsti dalla legge) e analisi di proprietà fisiche come lunghezza e durezza del pellettato. Dal momento che la durezza non è un parametro di legge, la metodica di analisi è stata definita internamente.

Dai dati ottenuti è stato valutato il coefficiente di correlazione, da cui è emerso che esiste una debole correlazione fra durezza - lunghezza e lunghezza - umidità.

Il principale limite dello studio è stata l'impossibilità di valutare parametri che, in letteratura, sono ritenuti importanti: granulometria della miscela in alimentazione, compressione, ciclo di raffreddamento del prodotto. Non è stato possibile valutare tali parametri poiché, alla data di inizio dei campionamenti, in laboratorio non era presente la strumentazione necessaria.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 – Stato dell’arte</b> .....	<b>3</b>
1.1 STORIA DEL PROCESSO DI PELLETTATURA [ <i>Pellet Plant Handbook: The History of Pellet Mill 2020</i> ] .....	3
1.2 FATTORI CHE INFLUENZANO LE PROPRIETÀ FISICHE DEL PELLETT .....	5
<b>CAPITOLO 2 – Materiali e metodi</b> .....	<b>11</b>
2.1 UMIDITÀ ( <i>Metodi III 2002</i> ) .....	11
2.2 DUREZZA .....	11
2.2.1 Descrizione dello strumento .....	11
2.2.2 Taratura cella di carico .....	15
2.2.3 Elaborazione dati .....	18
2.3 DETERMINAZIONE DELL’AZOTO ( <i>Metodi IV 2006</i> ) .....	20
2.3.1 Determinazione dell’azoto totale (Metodo IV.10) .....	21
2.3.1.1 Determinazione dell’azoto ammoniacale (Metodo IV.10).....	23
2.4 DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ( <i>Metodi V 2006</i> ) .....	23
2.4.1 Metodo V.1 Estrazione del fosforo solubile in acidi minerali ( <i>Metodi V 2006</i> ). 24	
2.5 METODO VI.3 DETERMINAZIONE DEL POTASSIO SOLUBILE IN ACQUA ( <i>Metodi VI 2006</i> ) .....	25
2.6 ANALISI D’IMMAGINE .....	26
<b>CAPITOLO 3 – Risultati</b> .....	<b>31</b>
<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>37</b>
<b>APPENDICE A</b> .....	<b>39</b>
<b>APPENDICE B</b> .....	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>53</b>



# Introduzione

La tesi è stata svolta presso Fomet SpA, azienda produttrice di fertilizzanti dal 1973. L'azienda nasce grazie all'idea di Paolo Cappellari di riutilizzare il substrato di coltivazione dei funghi come ammendante. Negli stessi anni iniziano a svilupparsi i primi allevamenti zootecnici che portano ad un aumento della produzione di letame (che deve essere gestito). Paolo decide di iniziare a ritirarlo, miscelarlo con matrici minerali (inizialmente solfato di ferro e zolfo) e pelletterlo. Questo tipo di fertilizzante è ricchissimo di matrice organica, che contribuisce a mantenere in equilibrio la sostanza organica in terreni dove i processi di mineralizzazione sono favoriti dalle condizioni climatiche (es: Sud Italia). Il prodotto diviene molto apprezzato e le vendite permettono a Fomet di crescere negli anni fino a creare uno stabilimento di 100 000 m<sup>2</sup> con due linee di pellettatura (formate da quattro pellettatrici ciascuna), quattro confezionatrici per sacchi e due linee di confezionamento a sacconi, in grado di produrre più di 120000 tonnellate all'anno di prodotto. Negli ultimi due anni l'azienda sta completando il suo catalogo di prodotti grazie all'acquisto di un impianto di *soft blend* per la miscelazione di concimi granulari e alla costruzione di un reparto per la miscelazione e confezionamento di prodotti liquidi.

Inizialmente era stato pianificato di eseguire delle prove sperimentali per verificare se esistesse una correlazione fra miscela in alimentazione alla singola macchina (quindi misurare umidità e granulometria della miscela che entra in ogni pellettatrice) e caratteristiche fisiche del pellet in uscita dalla stessa (quindi misurare durezza e lunghezza). Per raffreddare il pellet dopo l'estrusione è stato realizzato un raffreddatore da banco in modo da operare il raffreddamento in ambiente controllato.

I parametri fisici del pellettato non sono un obbligo di legge, ma devono essere tenuti sotto controllo per garantirne la qualità e conferire un aspetto il più omogeneo possibile al prodotto (molto importante per l'applicazione tecnica e il *marketing*). Oltre al fatto puramente estetico - agronomico, conoscere e controllare i parametri che influenzano il processo di estrusione è fondamentale anche da un punto di vista economico poiché quello operato è un processo estremamente energivoro.

Purtroppo i lavori di costruzione del nuovo laboratorio hanno subito un rallentamento e la struttura è stata inaugurata a Luglio dell'anno corrente quando il lavoro di tesi era già avviato.

Pertanto, si è deciso di modificare la finalità della tesi andando a verificare l'esistenza di un legame fra caratteristiche chimiche e fisiche del pellettato, prendendo un campione medio di prodotto (prodotto totale in uscita dalla linea B, raffreddato attraverso il raffreddatore a letto fluido in linea, con l'attenzione di scartare testa e coda di produzione nel campionamento). La ricerca si è concentrata sulla misurazione dei parametri quantificabili con la strumentazione presente nel vecchio laboratorio: umidità, contenuto proteico, lunghezza e durezza.

Dal momento che la durezza non è un parametro di legge per questo tipo di prodotti non esiste,

in commercio, strumentazione specifica per eseguire il test e neanche metodiche di analisi. È stato quindi necessario capire come venisse valutata operativamente la durezza del prodotto per costruire uno strumento che fosse in grado di quantificarla in modo oggettivo.

Lo studio si è concentrato su un prodotto NPK inquadrato come concime organo minerale composto. Si è deciso di utilizzare come base un concime NPK perché la famiglia degli NPK è quella che presenta una maggior variabilità in termini di composizione. Inoltre, il prodotto scelto, viene prodotto in grandi quantità, quindi è stato possibile ottenere diversi campioni nel periodo di raccolta dati che si è svolto fra Aprile e Ottobre.

La tesi è composta di 3 capitoli: il primo capitolo, contenente lo stato dell'arte, illustra brevemente la storia del processo di pellettatura e contiene un riassunto dei parametri fondamentali, secondo quanto riportato nella letteratura scientifica, da considerare per studiare un processo di questo tipo. Dal momento che non esiste letteratura specifica per quanto riguarda la pellettatura di fertilizzanti, la ricerca si è basata su studi fatti per pellet di mangime, biomasse e legno. Il secondo capitolo illustra le metodiche e la strumentazione utilizzate per eseguire le prove di laboratorio: umidità, determinazione dell'azoto, determinazione del fosforo e determinazione del potassio seguono le metodiche previste dalla legge italiana; per quanto riguarda durezza e analisi d'immagine la metodica utilizzata è stata definita internamente poiché non esistono, nel mondo dei fertilizzanti, standard di legge. Il terzo capitolo riporta i risultati ottenuti dalle prove e l'analisi statistica applicata; in particolare ci si è concentrati nella determinazione di correlazioni fra diverse grandezze (durezza - lunghezza, lunghezza - umidità, durezza - contenuto proteico, durezza - deformazione, umidità - deformazione, modulo elastico - umidità, modulo elastico - contenuto proteico).



# Capitolo 1

## Stato dell'arte

### 1.1 Storia del processo di pellettatura [*Pellet Plant Handbook: The History of Pellet Mill 2020*]

La prima pressa cubettatrice è stata utilizzata ad inizio novecento per effettuare operazioni di stampaggio: la macchina era infatti costituita da due rulli, con lo stesso disegno, che giravano in direzioni opposte. Il materiale veniva calato dall'alto, raccolto nelle scanalature del rullo, formato e scaricato. Questo macchinario risente pesantemente della precisione con cui viene realizzato il disegno del rullo: se i due emisferi non combaciano perfettamente, infatti, la tenuta viene compromessa e parte del materiale esce senza essere compresso compromettendo l'integrità del prodotto finale. Questo primo sistema aveva bassa capacità ed un elevato consumo energetico, quindi è stato scartato nell'industria del pellettato.

Si è passati poi a progettare delle presse cubettatrici basate sul processo di estrusione. Nel 1910 Sizer sviluppò la prima pressa cubettatrice ad estrusione che viene tutt'ora utilizzata. Il macchinario è composto da una vite senza fine che convoglia l'alimentazione verso i fori di estrusione; grazie all'elevato sforzo impresso alla massa questa viene estrusa e il pellet viene tagliato alla lunghezza desiderata da dei coltelli.

Nel 1920 Schueler costruì un nuovo tipo di pressa chiamata pressa cubettatrice Schueler. Il macchinario era composto da due "ingranaggi" che pressavano il materiale e lo scaricavano dai fori presenti sui denti dell'ingranaggio. A causa dell'elevatissima usura che si genera nel processo questo tipo di pellettatrice ha il costo di manutenzione più elevato.

Negli stessi anni viene sviluppata un'altra tipologia di pressa: la pressa cubettatrice piana (figura 1.1 nella pagina seguente (c)). Questa macchina è composta da un piano forato (figura 1.1 (a)) su cui vengono fatti correre due rulli (figura 1.1 (b)); il materiale alimentato dall'alto, viene compresso dai rulli ed estruso attraverso i fori del piano. Questo tipo di macchinario aumenta significativamente la produttività della macchina e ne riduce l'usura meccanica. Questa tecnologia soffre di un problema: la velocità lineare del punto di contatto tra rullo e piano cambia lungo la coordinata radiale, cosa che inficia sulla qualità finale del pellettato.

Per ovviare al problema viene realizzata la pellettatrice ad anello (figura 1.2 nella pagina successiva). Questo macchinario è composto da un anello forato al cui interno sono presenti i rulli; i rulli possono essere folli (il rullo gira grazie al movimento che viene impresso dalla pellettatrice) o condotti (il rullo viene fatto girare da un motore). Il materiale da estrudere viene caricato

nella parte frontale e la trafilatura, girando, lo distribuisce su tutta la sua superficie. A questo punto i rulli estrudono il pellettato che viene tagliato alla lunghezza desiderata da un coltello.

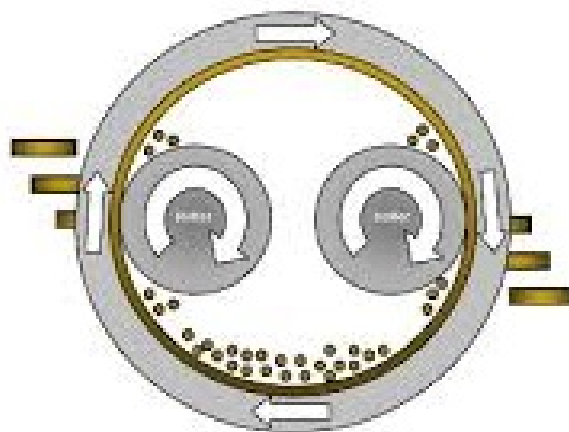
Compattare una miscela di polveri in forma di pellet porta i seguenti vantaggi al prodotto:

- riduce la polverosità;
- facilita lo spargimento in campo;
- riduce lo spazio necessario allo stoccaggio del prodotto finito e lo spazio necessario per il trasporto (aspetto fondamentale).

Come contro si ha che il processo di pellettatura è estremamente energivoro, quindi la sua incidenza sul costo del prodotto finito è elevata.



**Figura 1.1.** *Pellettatrice piana*



**Figura 1.2.** *Schema pellettatrice ad anello*

## 1.2 Fattori che influenzano le proprietà fisiche del pellet

Il processo di estrusione del pellet è fortemente influenzato dalla miscela che alimenta la macchina.

I fattori che influenzano le caratteristiche fisiche del pellettato sono [Kaliyan e Morey 2009]:

- contenuto di amido: l'amido, nelle giuste condizioni, subisce un processo di gelatinizzazione. L'amido è infatti composto da due molecole complesse: l'amilosio (formato da lunghe catene lineari di glucosio) e l'amilopectina (struttura ramificata). Queste due molecole si aggregano formando dei grani insolubili. Quando si raggiungono le giuste condizioni di temperatura e umidità questi granuli si idratano (grazie all'acqua che si libera dalle matrici durante l'estrusione) andando a rendere la struttura molecolare disordinata con la conseguente formazione di un gel. Questo gel, durante la miscelazione, lega il resto delle materie prime della miscela. Quando il pellet passa nel raffreddatore il gel si raffredda generando un effetto legante;
- contenuto di proteine: le proteine, nelle corrette condizioni di temperatura, umidità e sforzo, generano una struttura plastica che ha la funzione di un legante. Cavalcanti 2004 riporta che le proteine del grano hanno effetto negativo sulla durabilità del pellet. La durabilità è definita come la capacità del pellet di resistere alle sollecitazioni meccaniche che subisce durante le fasi di produzione, trasporto e utilizzo; la metodica analitica per la valutazione della durabilità dipende dal campo di applicazione: nella farmaceutica la metodica è definita dalla Farmacopea Europea, nel mondo dei pellettati di legno esiste uno standard diverso così come nella mangimistica, per quanto riguarda i fertilizzanti la durabilità non è richiesta per legge quindi non esistono metodiche per valutarla.

Lo standard ASABE (*American Society of Agricultural and Biological Engineers*) definisce la durabilità come:

$$\frac{m_{\text{finale}}}{m_{\text{iniziale}}} \cdot 100 \quad (1)$$

dove  $m_{\text{finale}} = m_{\text{iniziale}} - m_{\text{fini}}$ ;  $m_{\text{fini}}$  è la quantità di polveri generate durante la prova;

- contenuto di fibre: le fibre contenute nelle materie prime possono essere o non essere solubili in acqua. Fibre idrosolubili aumentano la viscosità della miscela e influenzano positivamente l'integrità strutturale del pellet.

Le fibre insolubili sono tipicamente rigide ed elastiche. Durante il processo di estrusione vengono compresse per poter passare attraverso il foro della trafilatura ma, una volta che non viene più applicato lo sforzo, queste fibre tendono a ritornare alla loro forma iniziale "espandendo" il pellet, cosa che può generare una rottura;

- quantità di grassi: i grassi fungono da lubrificanti dando effetti sia positivi che negativi. Da un punto di vista delle caratteristiche fisiche l'aggiunta di grassi diminuisce la durabilità del pellet. Da un punto di vista di processo, se aggiunti in quantità corretta, vanno

ad agire sui punti di contatto particella - particella e parete - particella diminuendo la frizione; questo provoca un aumento della della produttività e, conseguentemente, ad un abbassamento del consumo specifico di energia.

In accordo ai risultati di [Vest 1993] l'aggiunta di grassi pre-pellettatura non dovrebbe superare l'1.5 % mentre secondo [Briggs et al. 1999] il contenuto di oli non dovrebbe eccedere il 5.6 %

In tabella 1.1 viene mostrato l'effetto dell'aggiunta di grassi pre-pellettatura sulla durabilità del pellettato;

Mangime per	Grasso aggiunto - %	durabilità - %
Pollo Broiler	1.0	82.0
	2.0	78.0
	3.0	70.8
	4.0	68.4
	5.3	49.2
Maiale	2.3	93.8
	5.7	81.9
Scrofa	2.0	96.1
	5.9	85.7
Coniglio	2.6	97.4
	5.8	91.8

**Tabella 1.1.** Effetto dell'aggiunta di grassi pre-pellettatura sulla durabilità del pellettato

- aggiunta di lignina: la lignina funge da legante poiché, ad elevate temperature, rammolisce ed aiuta il processo di adesione. [Bradfield e Levi 1984] riportano che l'azione auto adesiva della lignina rammollita termicamente assomiglia all'effetto di un mastice ma, superata una certa soglia, la lignina presente fra una particella e l'altra è eccessiva e causa una diminuzione di durezza e durabilità;
- umidità: la presenza di acqua è fondamentale per far funzionare i leganti e aiuta ad asportare calore grazie all'evaporazione provocata dall'estrusione.

Resistenza e durezza aumentano all'aumentare della percentuale di umidità fino a raggiungere un ottimo. Percentuali di umidità dal 10 al 12 % sono ottimali per la pellettatura [Stevens 1987], superare il 16 % rischia di provocare l'intasamento della trafilatura [Turner 1995].

Winowski 1995 evidenzia il fatto che miscele ad elevato tenore di fibra non siano in grado di assorbire l'umidità; l'acqua rimane dunque sulla superficie delle particelle causando un'eccessiva lubrificazione particella - particella. Questo genera una diversa velocità di estrusione della massa (il centro viene estruso più velocemente dell'esterno) che genera un pellet a forma di "albero di natale", fenomeno che riduce la durabilità del pellet;

- granulometria: più elevata è la granulometria delle materie prime peggiori saranno le caratteristiche fisiche del pellet; questo fenomeno è dovuto al fatto che particelle con granulometria maggiore provocano delle disomogeneità che possono dare origine ad inneschi di rottura.

La granulometria suggerita da Turner 1995 è tra 0.6 e 0.8 mm, ma Franke e Rey 2006 mostrano che una granulometria compresa fra 0.5 e 0.7 mm sia migliore.

Vest 1993 mostra che nella mangimistica performano bene miscele con granulometria tra 2.8 e 4.8 mm, ma le miscele con granulometria maggiore di 4 mm presentano le caratteristiche fisiche peggiori.;

- condizionamento a vapore: il condizionamento a vapore è uno degli aspetti fondamentali per l'industria della mangimistica. Per quanto riguarda i fertilizzanti organici, che sono prodotti a basso valore aggiunto, il costo di un condizionamento a vapore (con successiva essiccazione) non è sostenibile;
- aggiunta di leganti/additivi: questi prodotti vengono introdotti nella miscela per correggerla al fine di soddisfare gli standard qualitativi del prodotto finito. Un'aggiunta fra lo 0.5 e il 5 % in peso può essere utilizzata per migliorare le caratteristiche del pellet o minimizzare la variazione di qualità. Gli additivi più usati nella mangimistica sono: lignosulfonati, bentoniti, cellulosa, melasse e amidi;
- pressione di formatura: tutti gli studi effettuati concordano sul fatto che aumentare la pressione di formatura aumenti la densità del pellet e la sua durezza. Non è possibile valutare in impianto questo parametro, l'unico modo per misurarlo è utilizzare una compressatrice da laboratorio;
- dimensione del foro: i dati ottenuti in letteratura suggeriscono che aumentando il rapporto  $\frac{l}{d}$  (ovvero lunghezza del foro di estrusione rispetto al diametro) durezza e durabilità del pellet aumentino. I dati sono in accordo con quanto ci si aspetta da un punto di vista teorico: aumentando la lunghezza della trafilatura, infatti, si va ad aumentare lo sforzo impresso al materiale; l'aumento di sforzo migliora le proprietà fisiche del pellet fino ad una certa soglia, aumentando oltre la compressione si rischia di bloccare la pellettatrice;
- velocità della trafilatura: una velocità di  $10 \text{ m s}^{-1}$  è consigliata per pellet di diametro compreso fra 3 e 6 mm. Thomas et al. 1997 evidenziano come non esista una chiara relazione fra velocità della trafilatura e qualità fisiche del pellet poiché il risultato dipende fortemente dalla miscela di partenza. Ad esempio, con una formulazione a base di mais diminuire la velocità periferica della trafilatura da  $235$  a  $166 \text{ m min}^{-1}$  non fa diminuire la produzione (si passa da  $1667$  a  $1656 \text{ kg h}^{-1}$ ) mentre con una a base di grano aumentando la velocità da  $143$  a  $256 \text{ m min}^{-1}$  la produzione diminuisce da  $1736$  a  $1339 \text{ kg h}^{-1}$ ;

- **distanza trafile - rullo:** distanziare i rulli dalla trafile da 2 a 2.5 mm aumenta la durezza e la durabilità del pellettato [Robohm 1992]. L'effetto è dovuto al fatto che si genera, fra trafile e rullo, uno strato di materiale che viene pre-compresso più volte prima di essere estruso, le pre-compressioni continue aumentano lo sforzo impresso alla massa. Andando ad aumentare ulteriormente la distanza (4 - 5 mm) si porta ad un peggioramento delle caratteristiche meccaniche del pellet, poiché la massa di materiale inizia a scivolare su se stessa e si perde compressione;
- **energia specifica:** dimostra che aumentando l'energia fornita alla pellettatrice la durabilità del pellet aumenta. L'energia specifica è definita come l'energia utilizzata dal macchinario per estrudere 1 kg di pellettato;
- **doppia pellettatura:** la doppia pellettatura consiste nel pre-comprimere la massa prima di alimentarla alla trafile. La pre-compressione permette di aumentare la durabilità del pellet, ma ha lo svantaggio di incrementare l'energia specifica utilizzata per produrre il pellet ed è necessario un ulteriore macchinario in linea. Nell'impianto preso in considerazione non viene utilizzata questa metodologia;
- **expander:** l'*expander* è un miscelatore a coclea utilizzato per densificare la massa da alimentare e anche per miscelare eventuali additivi. L'*expander* potrebbe essere usato al posto del condizionamento a vapore poiché, attraverso lo sforzo meccanico, è in grado di innalzare la temperatura della massa fino a 100 °C. Purtroppo il macchinario consuma circa il quadruplo di una pellettatrice; il consumo di energia è così elevato che il condizionamento resta l'alternativa più economica;
- **invecchiamento:** la durezza del pellet cambia in funzione del tempo che intercorre fra produzione e la prova di durezza. Payne 2004 nota un raddoppiamento della durezza (da 78.5 a 131.4 N) effettuando la prova immediatamente dopo il raffreddamento e dopo aver atteso 24 ore. Questo fenomeno è dovuto alla formazione di ponti solidi che necessitano di un certo tempo per formarsi e migliorano notevolmente la durezza del pellettato;
- **raffreddamento:** è una delle parti più importanti del processo. Nell'impianto preso in considerazione si utilizza un raffreddatore a letto fluido. Il raffreddamento è un'operazione molto delicata poiché un raffreddamento troppo veloce induce la formazione di crepe nel pellettato dovute alle tensioni che si generano fra interno ed esterno del pellet; l'esterno, infatti, tende a raffreddarsi più velocemente dell'interno. I parametri principali che influenzano il raffreddamento sono: caratteristiche dell'aria (umidità relativa, temperatura), portata d'aria, dimensione del pellet, altezza del letto del pellettato e tempo di residenza nel raffreddatore.

Il funzionamento di un raffreddatore è il seguente: il pellettato viene caricato dalla testa del raffreddatore dove un distributore meccanico lo distribuisce nel modo più omogeneo possibile. Un ventilatore aspira l'aria esterna che passa attraverso il letto di pellet e lo raffredda asportando l'umidità presente nel prodotto. Il raffreddatore lavora con una configurazione *semi batch*, il consenso allo scarico viene dato da una sonda di livello che, quando viene eccitata, apre lo scarico. Lo scarico viene richiuso dopo che la bilancia, presente nella tramoggia sottostante al raffreddatore, ha effettuato una pesata di 200 kg. L'altezza della sonda può essere modificata per modificare il tempo di permanenza del pellettato nel raffreddatore;

- stoccaggio: lo stoccaggio in ambienti umidi è critico per questo tipo di prodotti e può compromettere pesantemente le caratteristiche del prodotto finale.

L'umidità inficia sull'integrità del pellettato in diversi modi:

- favorisce lo sviluppo di muffe: dal momento che il prodotto è composto principalmente di sostanza organica, con la giusta percentuale di umidità si possono sviluppare muffe che si nutrono della sostanza organica stessa sfaldando il pellet e lasciando una massa mucillaginosa;
- bagna il pellet: il pellet tende ad assorbire l'umidità bagnandosi. Dal momento che i pellet sono in parte solubili in acqua, assorbendo umidità si sciolgono formando degli aggregati che, una volta asciutti, diventano solidi. Questi blocchi possono causare tappi nei sistemi di trasporto pneumatico o danneggiare le apparecchiature usate per distribuirli;
- rigonfia il pellettato: quando il pellet contiene una parte fibrosa e si inumidisce, la parte fibrosa tende a gonfiarsi facendo "scoppiare" il pellet. Questo può causare problemi nei sistemi di distribuzione.

Al fine della tesi verranno analizzati i seguenti parametri: umidità, contenuto di azoto (collegato al contenuto di proteine), contenuto di fosforo, contenuto di potassio, durezza e lunghezza del pellettato.





# Capitolo 2

## Materiali e metodi

In questo capitolo vengono presentate le metodiche di analisi utilizzate per valutare le caratteristiche chimico-fisiche dei pellet di fertilizzante: umidità, durezza, contenuto di azoto, contenuto di fosforo, contenuto di potassio, forma del pellet

### 2.1 Umidità (*Metodi III 2002*)

La procedura per la determinazione dell'umidità dei pellet è la seguente:

1. pesare circa 2 g di campione preparato secondo quanto prescritto dal Reg CE 2003/03 in un pesafiltro con l'approssimazione di 0.001 g
2. riscaldare per 5 ore in stufa a 105 °C fino a peso costante
3. l'umidità viene espressa come perdita di peso percentuale:

$$\%U = \frac{m_o - m_f}{m_o} \quad (2)$$

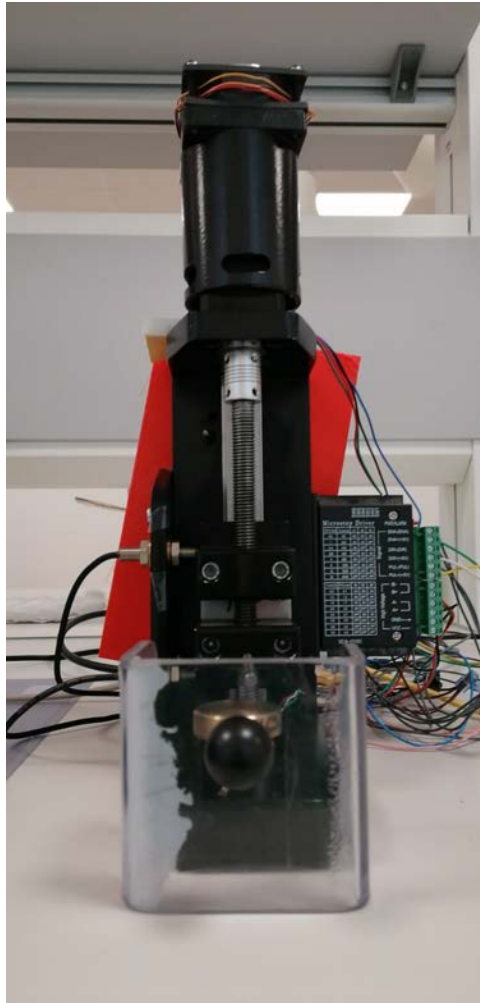
### 2.2 Durezza

#### 2.2.1 Descrizione dello strumento

É stato deciso di costruire internamente uno strumento per quantificare la durezza del pellet. L'idea di base è misurare il carico che il pellet è in grado di trasferire su una cella di carico prima di rompersi. Lo strumento è composto da: motorino passo passo da 200 N, encoder, alimentatore 24 V, microcontrollore Elegoo, due sensori di posizione magnetici (24 V) collegati a due partitori resistivi (per portare la tensione del segnale a 5 V) e lettore di scheda SD (lo schema dei collegamenti è visibile in figura 2.3 a pagina 14). Il programma del microcontrollore è riportato nel listato 1 a pagina 39

All'interno della dichiarazione della funzione *setup*, oltre all'usuale dichiarazione della tipologia dei pin, sono stati inseriti:

- un ciclo *while* che serve a far scendere la pressa fino al sensore basso (questa posizione è definita come lo zero della macchina);

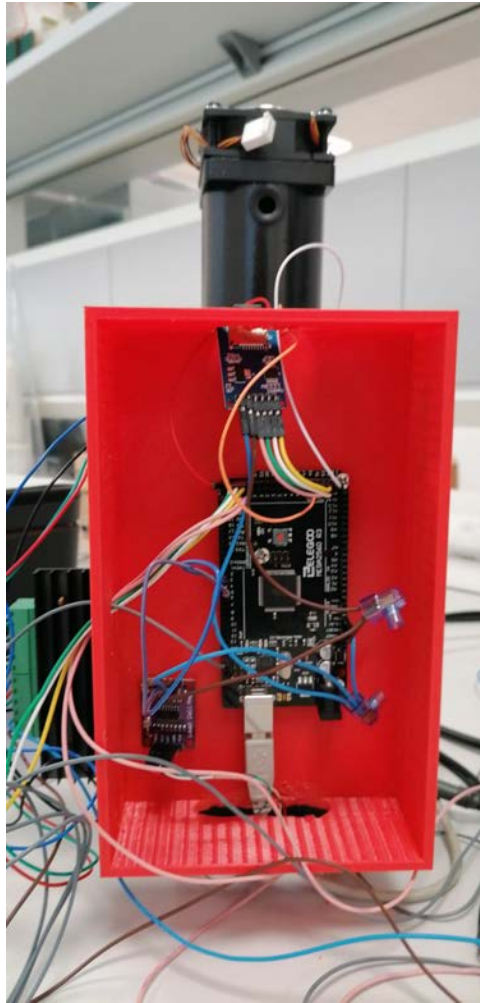


**Figura 2.1.** *Pressa*

- la chiamata della *function* *PosizioneLavoro*, contenente un ciclo *while* che alza la pressa fino ad attivare il sensore alto (questa posizione è definita come la posizione di lavoro della macchina);
- un ciclo *for* per il calcolo della tara della cella di carico.

Successivamente si entra nella funzione *loop*: la pressa attende che vengano specificati il nome del prodotto e il numero di prove da effettuare per ogni campione. Inserite queste informazioni il ciclo di lavoro parte: la pressa aspetta il consenso dal bottone (implementato perché rende più agevole al prova rispetto ad un timer con tempo fissato), quando viene premuto il bottone la prova ha inizio e l'encoder fa girare il motorino passo passo del numero di step dichiarato durante l'inizializzazione; in questo caso il numero scelto è 55 step che corrispondo a 0.1 mm. La conversione step mm passa attraverso il passo della vite:

$$steps = \frac{s_{enc}}{p_{vite}} \Delta l \quad (3)$$



**Figura 2.2.** *Microcontrollore pressa*

dove  $steps$  è il numero di passi da effettuare per avere lo spostamento desiderato,  $s_{enc}$  sono i passi in cui l'encoder divide un giro (in questo caso l'encoder è stato impostato a 800 passi per giro),  $p_{vite}$  è il passo della vite e  $\Delta l$  è il tratto che si vuole far percorrere alla pressa.

Ogni 55 step percorsi la discesa si ferma e la cella di carico legge il peso che la pressa trasmette al pellettato. Vengono effettuati due campionamenti con la cella di carico (uno appena usciti dal ciclo e uno dopo un tempo identificato con la variabile *taucella*) per migliorare la precisione dell'acquisizione del dato. È noto, infatti, che quando si perturba l'ingresso di un sistema questo raggiungerà il nuovo stato stazionario dopo un certo tempo. Nel caso in cui il pellet si rompesse e si attendesse il campionamento dopo un certo tempo, il valore del nuovo stato stazionario risulterebbe nullo perdendo l'informazione sull'ultimo punto (che risulta essere quello più importante perché da il valore di massimo peso che può sopportare il pellet). Per questo motivo si acquisiscono due dati e si salva quello maggiore dei due. La prova si arresta quando:

- la variabile *diff* (definita come la differenza fra la misura  $i$  ed  $i - 1$ ) risulta negativa, condizione che indica la rottura del pellet;

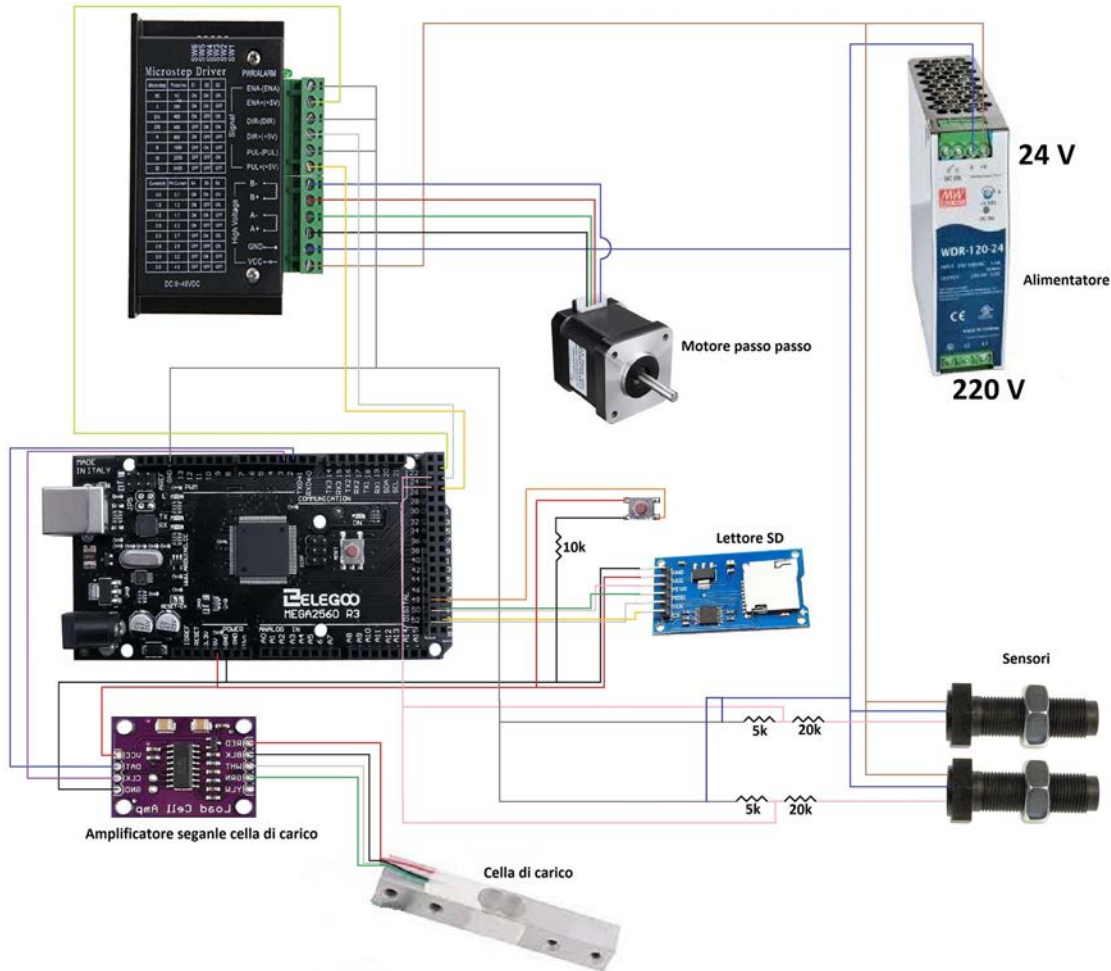


Figura 2.3. Schema collegamenti pressa

- la pressa raggiunge il sensore basso, condizione che indica che il pellet si deforma senza rompersi in modo netto. Il controllo sulla posizione bassa è fondamentale per prevenire sovraccarichi della cella di carico o dell'indentatore della pressa. Nel caso in cui venisse raggiunto il sensore di posizione basso la prova è da considerarsi nulla poiché il pellet, non rompendosi, si comprime continuando a trasferire la spinta alla cella di carico. Per tener conto di questo aspetto se il microcontrollore legge l'attivazione del sensore basso entra in un ciclo *for* che sovrascrive tutti i valori letti durante la prova con un valore nullo.

Una volta conclusa la prova il programma mostra a schermo il vettore che colleziona i punti di rottura e salva lo stesso vettore nella scheda SD.

### 2.2.2 Taratura cella di carico

Prima di procedere all'utilizzo della cella di carico è necessario calibrarla, ovvero trovare il parametro dell'amplificatore della cella di carico che converta in modo corretto il segnale elettrico nel peso da leggere.

Il programma utilizzato per calibrare la cella di carico è riportato nel listato 2.1 è una versione modificata dello *sketch* di esempio (HX711\_basic\_example) della libreria *HX711 Arduino Library*.

I pesi utilizzati per la calibrazione sono pesi standard (figura 2.4). Dal momento che alcuni pellet si presentano estremamente compatti e duri e i pesi standard hanno una massa complessiva di 1kg, è stato deciso di utilizzare dei pesi non standard per arrivare a campionare il comportamento a 4 kg della cella di carico. La massa dei pesi non standard è stata determinata attraverso una bilancia analitica per ottenere un valore quanto più preciso possibile.

La tabella 2.1 nella pagina successiva riporta i valori campionati.



Figura 2.4. Pesi Standard

Listato 2.1. sketch per la calibrazione

```
1 #include "HX711.h"

// HX711 circuit wiring
const int LOADCELL_DOUT_PIN = 2;
const int LOADCELL_SCK_PIN = 3;

6 HX711 scale;
```

```

void setup() {
  Serial.begin(9600);
11  scale.begin(LOADCELL_DOUT_PIN, LOADCELL_SCK_PIN);
}

void loop() {

16  if (scale.is_ready()) {
    long reading = scale.read();
    Serial.println(reading);
  } else {
    Serial.println("HX711 not found.");
21  }

  delay(150);

}

```

[m] - g	segnale
68.74	27300
78.74	28300
88.74	29400
118.74	32600
168.74	37800
268.74	48400
1050.31	130700
2052.13	236400
3047.13	341300
4030.79	445000

**Tabella 2.1.** *Tabella calibrazione cella di carico*

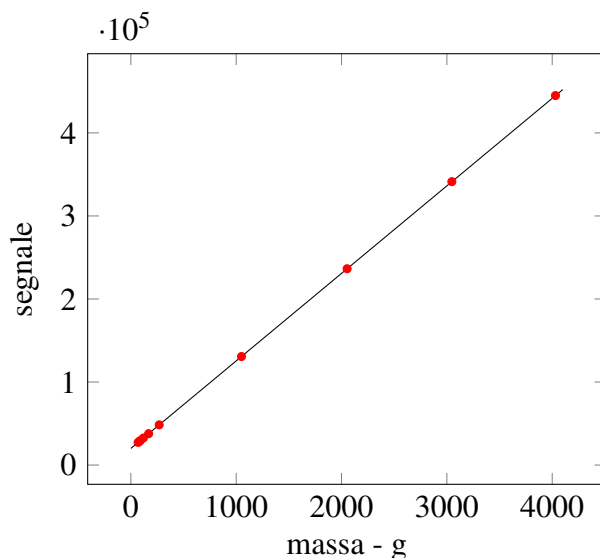
Ottenuti i valori è stato possibile eseguire un fitting lineare con Octave e trovare la seguente relazione:

$$massa = 0.0095 S - 189.96 \quad (4)$$

La relazione rappresenta molto bene i dati infatti restituisce un  $R^2 = 1$ .

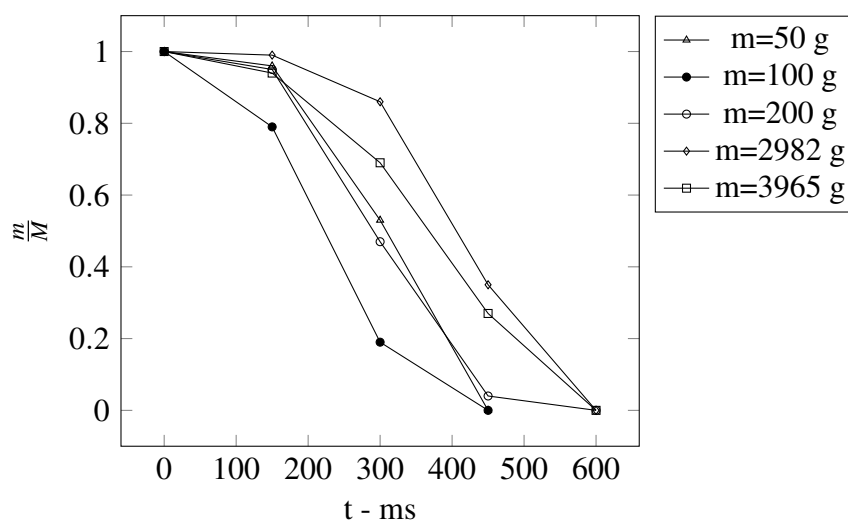
Un ultimo parametro utile da calcolare è la costante di tempo della cella. Per il calcolo della costante di tempo è stata seguita questa procedura:

1. si posiziona sulla cella di carico il peso e si attende che la lettura si stabilizzi;



**Figura 2.5.** Verifica retta di calibrazione della bilancia,  $R^2 = 1$

2. si toglie il peso nel modo più veloce possibile e si attende che il peso arrivi a zero;
3. si tabulano i valori  $t$  vs  $m/M$ , dove  $m$  è il valore di lettura del peso ed  $M$  è l'ampiezza della variazione (ovvero la massa del peso utilizzato per la prova; si esegue questa operazione per normalizzare la variazione della lettura su una scala da 0 ad 1);
4. si identifica nel grafico il tempo necessario affinché la lettura della cella di carico ritorni a zero (figura 2.6)



**Figura 2.6.** Tempo di stabilizzazione di lettura della cella

La determinazione di tale parametro risulta dipendente dal peso (come è possibile notare dalla figura 2.6) perché, all'aumentare del peso, si introduce necessariamente la dinamica dello

spostamento dello stesso, cosa che va ad influire sulla valutazione. Pertanto si ritengono affidabili solo i risultati ottenuti con i pesi sotto i 200 g e si sceglie come valore di riferimento  $t_{aucella} = 500$  ms.

### 2.2.3 Elaborazione dati

Una volta ottenuti i dati con la prova di durezza, vengono salvati su una scheda SD. I dati vengono poi analizzati con uno script di Octave (listato 2 a pagina 45)

Le prime righe del codice servono a: guidare l'utente nella scelta dei file da utilizzare, inserire le informazioni di base del prodotto (nome e qualità) e inizializzare le variabili del programma. Si entra poi in un ciclo *for* che serve a ripetere l'analisi per tutti i file presenti nella cartella selezionata. Le operazioni che vengono eseguite sono:

1. viene importato il file *.txt* numero  $n$ ;
2. vengono eliminati tutti i punti con una massa inferiore a 0.1 kg che dipendono dalla zona morta della pressa (fra posizione di lavoro e superficie del pellet, infatti, è stato lasciato uno spazio sufficiente per pulire agevolmente il piattino della pressa e posizionare un nuovo pellet alla fine di ogni prova). È necessario eliminare questi punti in quanto lo spazio percorso dalla pressa deve essere calcolato quando l'indentatore tocca la superficie del pellet
3. vengono eliminati i punti presenti dopo il punto di rottura del pellet;
4. si calcolano:

- forza impressa sulla cella di carico:

$$F = m \cdot 9.81 \quad (5)$$

- superficie del pellet:

$$A = l_{media} \cdot 4 \cdot 10^{-6} \quad (6)$$

dove  $l_{media}$  è la lunghezza media del pellet, 4 mm è il diametro del pellet e  $10^{-6}$  è il fattore di conversione fra  $\text{mm}^2$  e  $\text{m}^2$

- sforzo:

$$\sigma = \frac{F}{A} 10^{-6} \quad (7)$$

dove il fattore  $10^{-6}$  è utilizzato per convertire i Pa in MPa

- lunghezza percorsa dalla pressa (definita come il tratto percorso dal punto di contatto barra - pellet e il punto in cui si ha la rottura del pellet)



- deformazione:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{4} \quad (8)$$

dove 4 mm è il diametro del pellet e  $\Delta l$  è la lunghezza percorsa dalla pressa

5. viene calcolato il modulo elastico del pellet. Il modulo elastico è stato definito come la pendenza della prima retta identificabile nel diagramma sforzo - deformazione. Per fare questo in automatico è stato necessario definire un criterio; è stato scelto di comprendere nel *fitting* della retta tutti i punti che rispettino un  $R^2$  di 0.995;
6. viene calcolata la tenacità del pellet definita come l'integrale dello sforzo rispetto alla deformazione ;
7. vengono salvati i valori massimi di durezza, sforzo e deformazione;
8. segue una parte di visualizzazione a schermo di indici statistici (massimo, media e deviazione standard) delle grandezze calcolate;
9. l'ultima parte dello *script* serve ad esportare i risultati in un file di testo in modo da poterli recuperare facilmente senza dover ripetere l'analisi.

In figura 2.7 nella pagina successiva viene mostrato un confronto fra la rappresentazione dei dati grezzi e l'elaborazione finale ottenuta tramite lo *script* di Octave.

In figura 2.7 nella pagina seguente (a) si osserva, nel primo tratto, che i valori sono costantemente a zero; questo è dovuto alla zona morta della pressa: per facilitare il posizionamento del campione, infatti, sono stati lasciati circa due millimetri di spazio fra la superficie del pellet e l'indentatore (quindi, la compressione che subisce il pellet è da calcolare da quando la cella inizia a registrare una variazione di peso). Quando la pressa tocca il pellet inizia a flettere la cella di carico che registra la variazione di peso. Il campionamento termina quando la differenza di peso fra i due campionamenti risulta negativa.

Attraverso le opportune conversioni il grafico viene modificato in sforzo contro deformazione, operazione che serve per la quantificazione del modulo elastico. Nel grafico 2.7 nella pagina successiva (b) è possibile riconoscere due tratti lineari; viene considerato come modulo elastico il coefficiente angolare della prima retta poiché, solitamente, soltanto il primo tratto lineare dipende da fenomeni elastici.

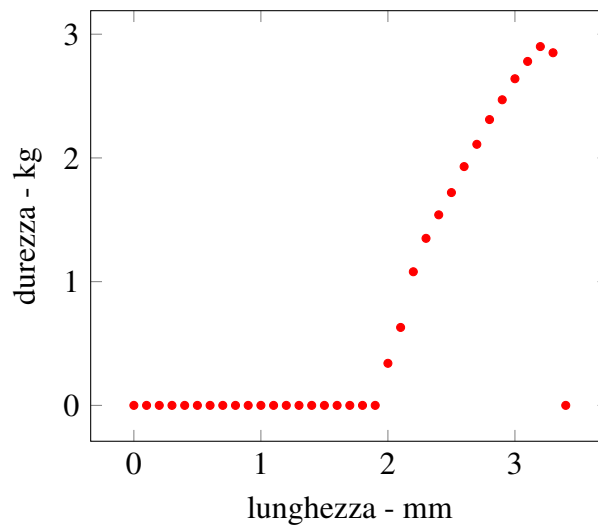
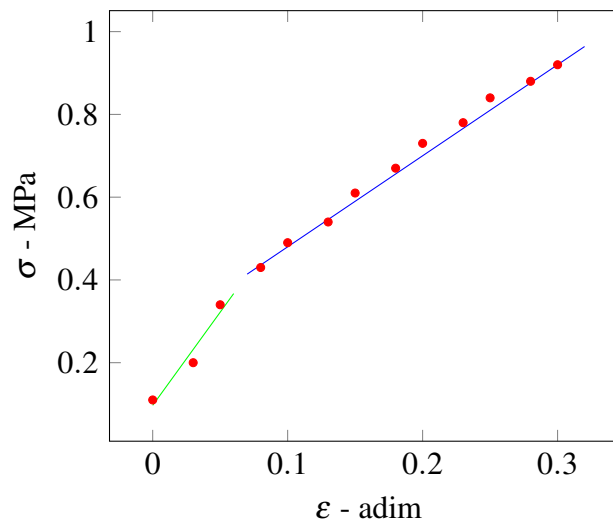
(a) Grafico  $\Delta l$  vs durezza(b) Grafico  $\varepsilon$  vs  $\sigma$ 

Figura 2.7. Due esempi di output delle prove di durezza

## 2.3 Determinazione dell'azoto (*Metodi IV 2006*)

L'azoto nei prodotti pellettati può trovarsi in diverse forme:

- totale: è la quantità di azoto contenuta determinabile attraverso il metodo Kjeldahl;
- ammoniacale: azoto presente nell'ammoniaca e nei composti dell'ammonio (forma volatile);
- ureico: azoto presente sotto forma di urea;
- organico: determinato come

$$N_{\text{org}} = N_{\text{tot}} - N_{\text{amm}} - N_{\text{ur}} \quad (9)$$

### 2.3.1 Determinazione dell'azoto totale (Metodo IV.10)

L'azoto totale viene determinato secondo il metodo Kjeldahl. Il principio su cui si basa il metodo è la trasformazione dell'azoto organico del campione in azoto ammoniacale mediante attacco con acido solforico concentrato.

Il materiale utilizzato per condurre l'analisi è il seguente: provetta, distillatore Kjeldahl, beuta, acido solforico, pastiglia di catalizzatore, acido borico al 4 %, acido solforico 0.25 N

La procedura analitica è la seguente:

1. preparare il campione secondo le metodiche indicate in *Metodi I* 1989;
2. mineralizzazione del campione:
  - pesare il campione in base al titolo;
  - aggiungere il catalizzatore (pastiglia, composizione: 4.875 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.075 g  $\text{CuSO}_4$  0.05 g Se);
  - aggiungere 15 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato;
  - avviare programma di temperatura del digestore (figura 2.8).

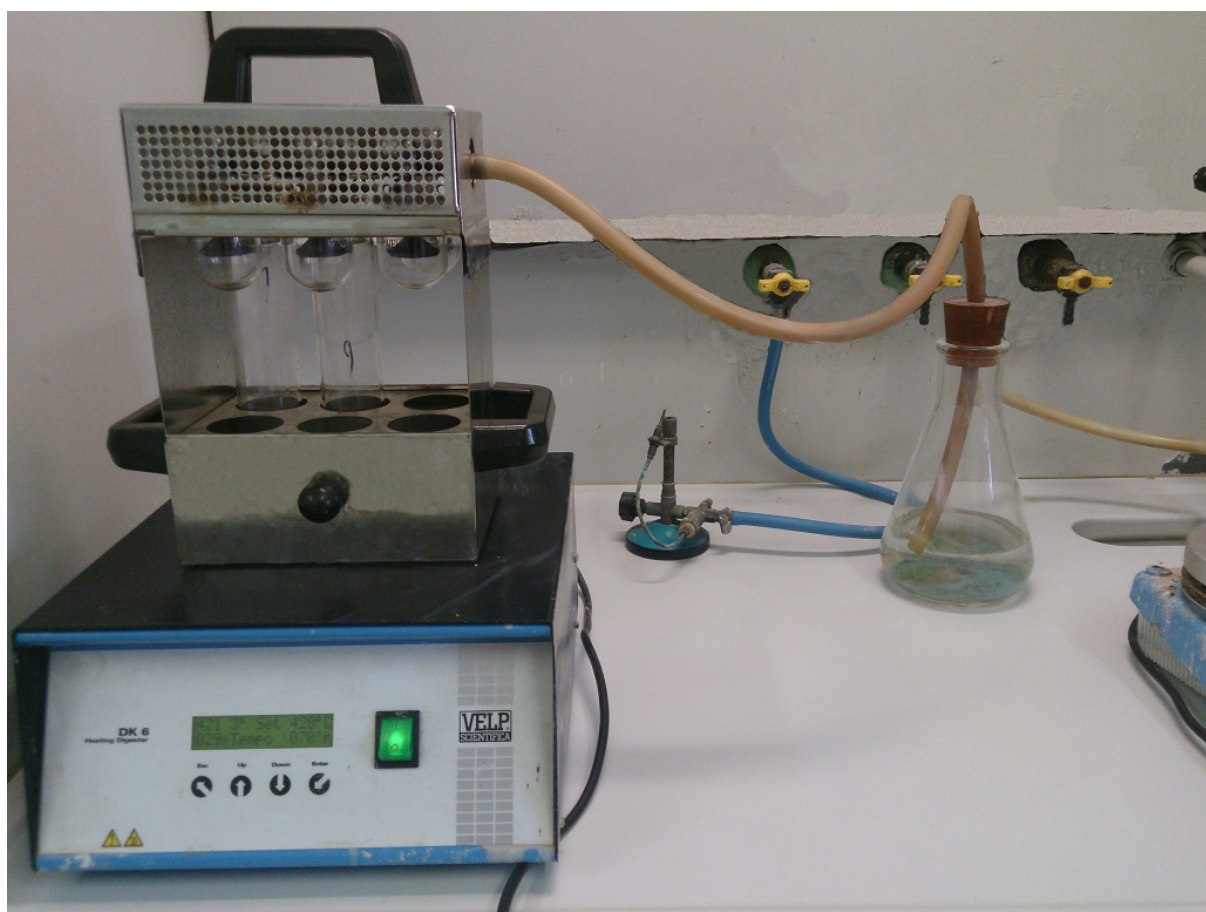


Figura 2.8. Digestore

3. distillazione: la provetta viene inserita nel distillatore (figura 2.9) dove viene aggiunto automaticamente un volume noto di NaOH (per l'azoto totale 60 ml). L'aggiunta di NaOH ha una duplice funzione: riportare a pH basico la soluzione e spostare l'equilibrio dello ione ammonio per formare ammoniaca. Il distillatore fa gorgogliare vapore, prodotto da acqua distillata, nella provetta trascinando l'ammoniaca gassosa al refrigeratore che la condensa. La soluzione condensata viene inviata ad una beuta contenente acido bórico al 4 % (50 ml);



**Figura 2.9.** Distillatore

4. la soluzione viene titolata con acido solforico a concentrazione nota (0.25 N);
5. determinazione dell'azoto totale: la determinazione dell'azoto totale si ottiene applicando la seguente formula

$$\%N_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{titolo}} N_{\text{H}_2\text{SO}_4} PM_N f_d 0.1}{m_{\text{campione}}} \quad (10)$$

dove  $V_{\text{titolo}}$  è il volume di acido utilizzato per la titolazione,  $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  è la normalità dell'acido solforico utilizzato (in questo caso  $N = 0.25$ ),  $PM_N$  è il peso molecolare dell'azoto,  $f_d$  è il fattore di diluizione e  $m_{\text{campione}}$  è la massa di campione pesata.

### 2.3.1.1 Determinazione dell'azoto ammoniacale (Metodo IV.10)

Dal momento che il fertilizzante è un NPK, in etichetta viene dichiarato il titolo di azoto organico quindi, anche se la quantificazione dell'azoto ammoniacale non è utile ai fini della determinazione del contenuto proteico, viene comunque eseguita per controllo qualità.

Il principio su cui si basa questo metodo è lo spostamento dell'ammoniaca mediante un eccesso d'idrossido di sodio; distillazione e fissazione dell'ammoniaca in un volume noto di acido bórico titolato; titolazione dell'eccesso d'acido con una soluzione d'idrossido di sodio o di potassio di normalità nota.

Il materiale utilizzato per condurre l'analisi è il seguente: distillatore, pipette di precisione, pallone da 500 ml, agitatore rotativo, carta da filtro.

La procedura analitica è la seguente:

1. pesare 5 g di campione;
2. solubilizzazione: effettuare una prova di solubilità del campione in acqua, a seconda del risultato della prova scegliere un metodo. Il prodotto risulta solubile in acqua quindi il metodo prevede la dissoluzione in acqua.  
Si aggiungono 400 ml di acqua e si agita per mezz'ora.  
Infine si porta a volume con acqua, si omogenizza e si filtra la soluzione (avendo cura di scartare la prima filtrazione);
3. distillazione: si prepara una beuta con acido bórico (50 ml) al 4 %. La provetta viene inserita nel distillatore che aggiunge 20 ml di soluzione di idrossido di sodio;
4. titolazione: la soluzione viene titolata con acido solforico 0.25 N;
5. determinazione: per il calcolo della percentuale di azoto ammoniacale si usa la seguente formula:

$$\%N_{amm} = \frac{V_{titolato} N_{H_2SO_4} PM_N f d 0.1}{m_{pesata}} \quad (11)$$

dove  $V_{titolato}$  sono i ml di acido usati per la titolazione,  $N_{H_2SO_4}$  è la normalità dell'acido solforico (nel caso in esame  $N = 0.25$ ),  $PM_N$  è il peso molecolare dell'azoto,  $fd$  è il fattore di diluizione ( $fd = 5$ ), 0.1 sono le moli di acido solforico e  $m_{pesata}$  è la massa del campione.

## 2.4 Determinazione del fosforo (Metodi V 2006)

Il metodo V presenta diverse metodologie di estrazione del fosforo, per i campioni in esame si determina il fosforo solubile in acidi minerali.

### 2.4.1 Metodo V.1 Estrazione del fosforo solubile in acidi minerali (Metodi V 2006)

Il principio su cui si basa il metodo è l'estrazione del fosforo presente nel concime con un miscuglio d'acido nitrico e d'acido solforico. Viene utilizzato il metodo gravimetrico poiché ha due importanti vantaggi rispetto allo spettrofotometro: maggior precisione sulla pesata (con conseguente abbattimento dell'errore) e ampio range di misura (da 1 a 15 %).

Il materiale utilizzato è: acido solforico concentrato, acido nitrico concentrato, bottiglia, crogiolo, carta da filtro.

La procedura analitica è la seguente:

1. pesare 2.5 g di campione e trasferirli in una bottiglia;
2. fase di estrazione: aggiungere 16 ml di acido nitrico e 25 ml di acido solforico.  
Scaldare la bottiglia fino a portare ad ebollizione la soluzione e mantenere l'ebollizione per 30 minuti. Lasciar raffreddare e aggiungere circa 150 ml d'acqua. Far bollire per altri 15 minuti, poi lasciar raffreddare;
3. filtrazione: Portare a volume la soluzione e filtrare (avendo cura di scartare la prima filtrazione);
4. determinazione del fosforo: prelevare, in base al titolo, un volume noto di soluzione e aggiungere 100 ml di acqua e 10 ml di acido nitrico. Aggiungere 40 ml di agente precipitante (molibdato di chinolina).  
Scaldare e agitare nel bagnetto termico (figura 2.10 a fronte) a 65 °C per un'ora per favorire la precipitazione. Far raffreddare la soluzione;
5. pesare i crogioli;
6. filtrare la soluzione nei crogioli per eliminare il liquido;
7. essiccare i crogioli in muffola;
8. pesare il crogiolo contenente il campione;
9. per determinare la percentuale di fosforo applicare la seguente formula:

$$\%P_2O_{5tot} = (m_1 - m_2)V \frac{3.2074}{m_{pesata}V_{prelevato}} \quad (12)$$

dove  $m_1$  è la massa del crogiolo vuoto,  $m_2$  è la massa del crogiolo contenente fosforo,  $V$  è il volume del pallone (nel caso in esame 200 ml), 3.2074 è il fattore di conversione da fosfomolibdato di chinolina a % di  $P_2O_5$ ,  $m_{pesata}$  è la massa del campione e  $V_{prelevato}$  è il volume di soluzione prelevata.



Figura 2.10. Bagno termico

## 2.5 Metodo VI.3 Determinazione del potassio solubile in acqua (*Metodi VI 2006*)

Il metodo si applica per la determinazione del potassio solubile in acqua in tutti i concimi nazionali aventi un titolo in ossido di potassio inferiore o uguale al 30% p/p.

Il potassio contenuto nel concime viene solubilizzato con acqua e determinato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione di fiamma (lo strumento utilizzato ha fiamma ad acetilene).

Il materiale utilizzato è: bottiglia, agitatore rotativo, piastra riscaldante, carta da filtro, pipetta di precisione, assorbimento atomico.

La procedura analitica è la seguente:

1. pesare campione in base al titolo;
2. aggiungere 100 ml di acqua distillata e portare ad ebollizione per 30 minuti. Lascia raffreddare;
3. portare a volume e filtrare (avendo cura di scartare la prima filtrazione);

4. prelevare un volume noto di soluzione in base al titolo;
5. aggiungere 10 ml di cesio cloruro e portare a volume con acqua distillata;
6. eseguire la retta di calibrazione dell'assorbimento atomico con gli standard (0 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm);
7. eseguire la misurazione del campione (risultato in  $\text{mg l}^{-1}$ );
8. convertire  $\text{mg l}^{-1}$  in % secondo la formula:

$$\% = \frac{K2OAA \cdot fd \cdot V_f}{m_{\text{campione}} \cdot 10000} \quad (13)$$

dove  $K2OAA$  è la concentrazione ottenuta dall'assorbimento atomico,  $fd$  è il fattore di diluizione,  $V_f$  è il volume della soluzione,  $m_{\text{campione}}$  è la pesata iniziale del campione e 10000 è un fattore di conversione.

## 2.6 Analisi d'immagine

Per eseguire l'analisi sono stati utilizzati uno scanner per l'acquisizione delle immagini e il software ImageJ per l'elaborazione.

Per semplificare l'operazione di preparazione dell'immagine (conversione in immagine 8 bit, aggiustamento del valore di *threshold*, ritaglio e analisi) è stata creata la macro del listato 2.2

**Listato 2.2.** macro per automatizzare AI

```

open ("R:/ANALISI FOMETLAB/Massimiliano/Tesi/Campionamenti/IA/
  Righello.png");
run ("Set Scale...", "distance=114 known=10 unit=mm global");
close ();

5 // controllo che la cartella di origine esista
  flag = 0;
  while (flag == 0) {
    prodotto = "";
    Dialog.create ("Selezione prodotto");
10 Dialog.addString ("Nome prodotto:", prodotto);
    Dialog.show ();
    prodotto = Dialog.getString ();
    cartellaimmagini = "R:/ANALISI FOMETLAB/Massimiliano/
      Tesi/Campionamenti/IA/" + prodotto + "/";
    if (!File.exists (cartellaimmagini)) {

```



```
15         flag = 0;
           print("La cartella non esiste , controllare che
               il nome del prodotto sia corretto");
           }
           else{
20             flag = 1;
           }
       }

// controllo che la cartella di salvataggio esista altrimenti
// la crea
cartellasalvataggio = "R:/ANALISI FOMETLAB/Massimiliano/Tesi/
    Campionamenti/IA/Corrette/" + prodotto + "/";
25 if (!File.exists(cartellasalvataggio)){
        File.makeDirectory(cartellasalvataggio);
    }

list = getFileList(cartellaimmagini);
30 for (i = 0; i < list.length; i++){
        open(cartellaimmagini + list[i]);

        run("8-bit");
        run("Invert");
35         setAutoThreshold("Default dark");
        setThreshold(128, 255);
        setOption("BlackBackground", true);
        run("Convert to Mask");
        run("Dilate");
40         run("Dilate");
        run("Erode");
        run("Erode");

        run("Analyze Particles ...", "size=10-150 show=Outlines
            display exclude");
45         saveAs("PNG", cartellasalvataggio + list[i]);
        close();
    }
```

```

50 saveAs(" Results ", cartellasalvataggio + " Results .txt ");
   while (nImages>0) {
       selectImage (nImages);
       close ();
   }

```

La prima cosa da fare è calibrare l'analisi d'immagine: infatti il programma andrà a contare la lunghezza dei pellet in pixel ma necessita di una scala per sapere a quanti pixel corrisponde un millimetro (in questo caso). La procedura per calibrare il programma è la seguente:

1. acquisire l'immagine di un pezzo di carta millimetrata (o di un riferimento che abbia una misura nota);
2. aprire l'immagine all'interno del programma;
3. con lo strumento "*Straight*" si traccia una linea che corrisponde all'unità di misura desiderata (in questo caso si seleziona il lato di un quadretto che ha lunghezza un millimetro);
4. nel menù "*Analyze*" si seleziona la voce "*Set scale*" per aprire il menù di calibrazione. A questo punto il programma evidenzierà quanti pixel è la lunghezza selezionata e sotto chiederà la conversione

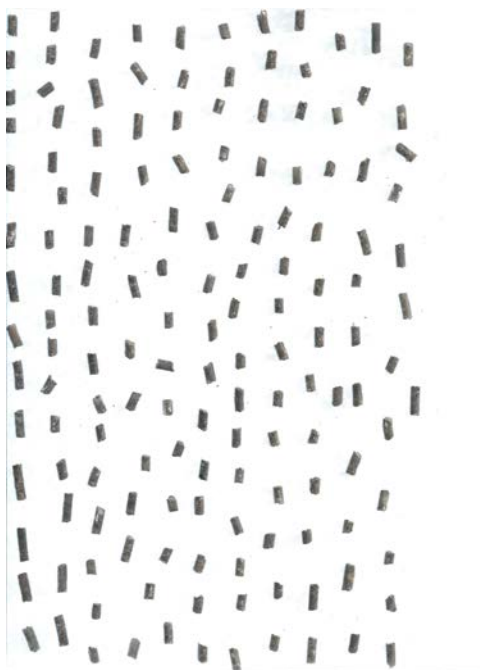
Dopo aver eseguito questa operazione la prima volta è possibile impostare la conversione nella prima riga del codice per evitare di dover ripetere questo passaggio.

Le successive righe dello script sono formate da un ciclo *while* che controlla che la cartella dei file da analizzare esista, se così non fosse restituisce un errore e riapre la finestra per reimmettere il nome della cartella.

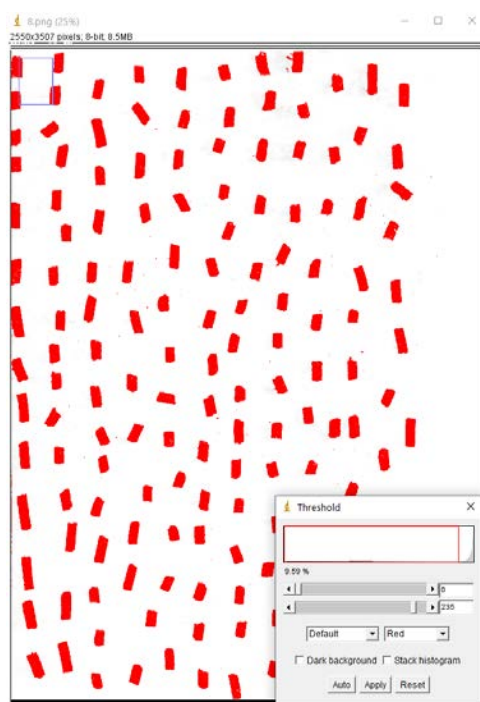
Viene poi controllato che esista la cartella in cui salvare i file finali (immagini modificate e log dei risultati), se non esiste il programma la crea.

Si entra infine nel ciclo *for* che ripete l'analisi dell'immagine per tutti i file presenti nella cartella i seguenti passaggi:

1. conversione dell'immagine in 8 bit;
2. aggiustamento del *threshold*: questo passaggio è necessario per far identificare al programma cosa sia *background* e cosa sia immagine (figura 2.12 a fronte);
3. si eseguono un paio di cicli di *Dilate* ed *Erode* per colmare eventuali "buchi" lasciati dall'aggiustamento del *threshold* ed eliminare il rumore digitale che si può formare durante l'aggiustamento;
4. analisi dei parametri richiesti (Area, Perimetro, Altezza, Larghezza, Circolarità, Feret, FeretX, FeretY, Angolo di Feret, Feret Minimo, rapporto d'aspetto, Rotondità, Solidità);



**Figura 2.11.** Immagine grezza



**Figura 2.12.** Aggiustamento del threshold

5. salvataggio delle immagini elaborate: vengono salvate le immagini ottenute dall'analisi con l'opzione *Show outlines*, per controllare che non ci siano errori nell'identificazione dei pellet (figura 2.13). Nel caso ci fossero è possibile risalire al numero identificativo del pellet ed eliminare il valore errato (figura 2.14).



**Figura 2.13.** *Immagine finale elaborata*



**Figura 2.14.** *Immagine con errori di identificazione dovuti ad un valore di treshold scorretto*

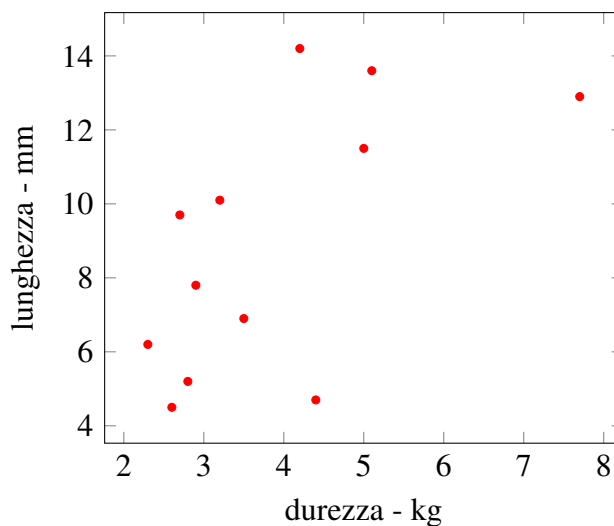
Infine la macro salva i risultati dell'analisi e chiude tutte le figure rimaste aperte.

# Capitolo 3

## Risultati

Nelle pagine seguenti vengono riportati i grafici a punti utilizzati per analizzare le relazioni fra le grandezze considerate (è possibile consultare in appendice B la tabella 1 a pagina 51 con i risultati delle analisi chimiche e la tabella 2 a pagina 51 con i risultati delle proprietà fisiche). Sono state analizzate possibili relazioni fra:

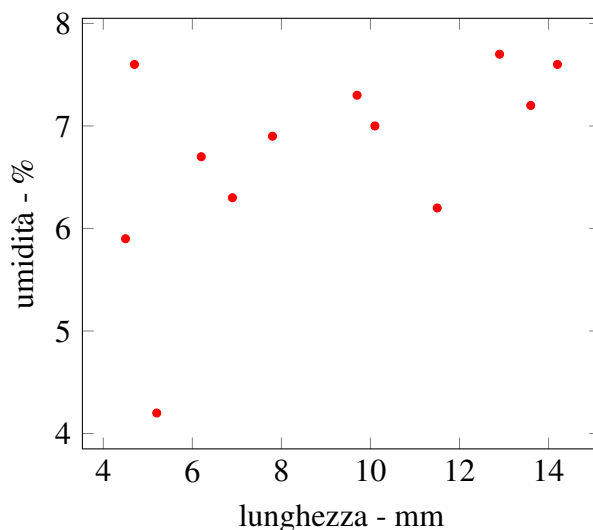
- durezza e lunghezza del pellet: questa richiesta nasce dall'esigenza dell'azienda di confermare se l'osservazione degli operatori "i pellet più lunghi sono più duri" potesse essere spiegata scientificamente. Come si può vedere dalla figura 3.1 tra la durezza e la lunghezza esiste una debole correlazione positiva (coefficiente di correlazione  $r = 0.6$  e  $p < 0.05$ ). Dal momento che, da un punto di vista formulativo, i campioni non presentano differenze significative e che non è stato trovato, in letteratura, nessun articolo che spieghi questo fenomeno si può concludere che, ad oggi, non è possibile dimostrare l'esistenza di un nesso causale fra lunghezza del pellet e la sua durezza;



**Figura 3.1.** scatter plot durezza vs lunghezza

- lunghezza e umidità: come si può vedere dalla figura 3.2 nella pagina seguente tra le due grandezze esiste una debole correlazione positiva (coefficiente di correlazione  $r = 0.5$  e  $p < 0.05$ ). La variazione di umidità fra i campioni non è così elevata da poter concludere con certezza che esista nesso causale che spieghi tale fenomeno.

A livello di produzione è stato notato che i prodotti derivanti da matrici più umide tendono a dare un pellet con lunghezza media maggiore, ma è fondamentale notare che i formulati più umidi contengono, tendenzialmente, una quantità di matrice organica più elevata; la matrice organica contiene grandi quantità di fibre che, se sono solubili, contribuiscono a migliorare la qualità del pellet. Pertanto non è possibile affermare se la maggior lunghezza sia imputabile soltanto alla diversa umidità o dipenda, anche, dal contenuto di fibre;

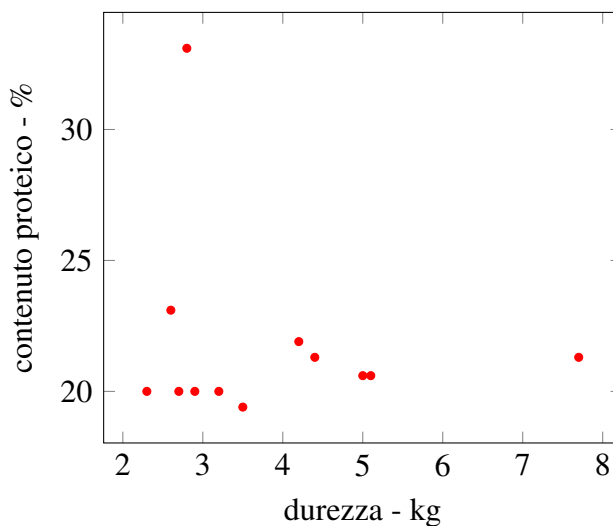


**Figura 3.2.** scatter plot lunghezza vs umidità

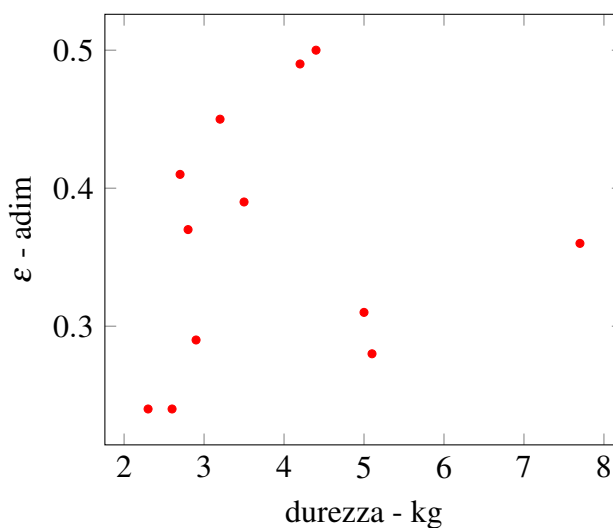
- **durezza e contenuto proteico:** dal momento che è stato dimostrato, in letteratura, che le proteine abbiano la funzione di legante nelle giuste condizioni di processo, è stato valutato se esista una correlazione fra queste due grandezze. Come si può vedere dalla figura 3.3 nella pagina successiva non esiste nessuna correlazione fra queste due grandezze (coefficiente di correlazione  $r = -0.2$ ).

Il contenuto proteico è stato ottenuto moltiplicando l'azoto totale per il fattore di conversione 6.25, valore che deriva da un bilancio sull'azoto sapendo che 100 g di proteine contengono 16 g di azoto;

- **durezza e deformazione:** in questo caso si voleva verificare se pellet più duri si rompesero sottoposti a deformazioni maggiori rispetto a pellet meno duri. Come si può vedere dalla figura 3.4 a fronte non esiste correlazione fra queste due grandezze (coefficiente di correlazione  $r = 0.1$ );
- **umidità e deformazione:** in questo caso si voleva verificare se un contenuto maggiore di umidità nel pellet permettesse di sottoporlo a deformazioni maggiori senza comprometterne l'integrità. Come si può vedere dalla figura 3.5 a pagina 34 non esiste correlazione fra queste due grandezze (coefficiente di correlazione  $r = 0.3$ );



**Figura 3.3.** scatter plot durezza vs contenuto proteico

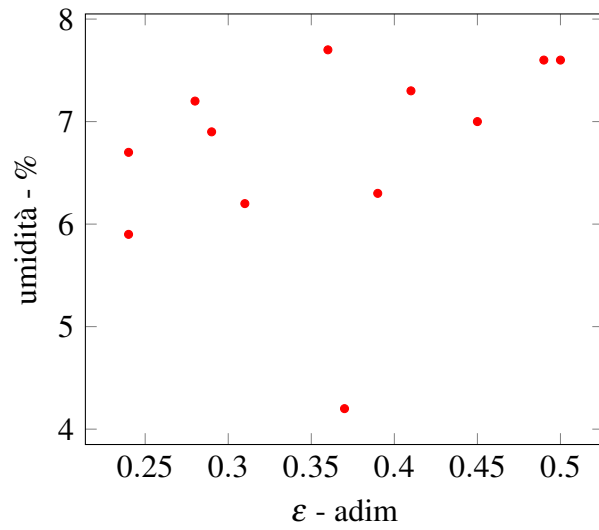


**Figura 3.4.** scatter plot durezza vs deformazione

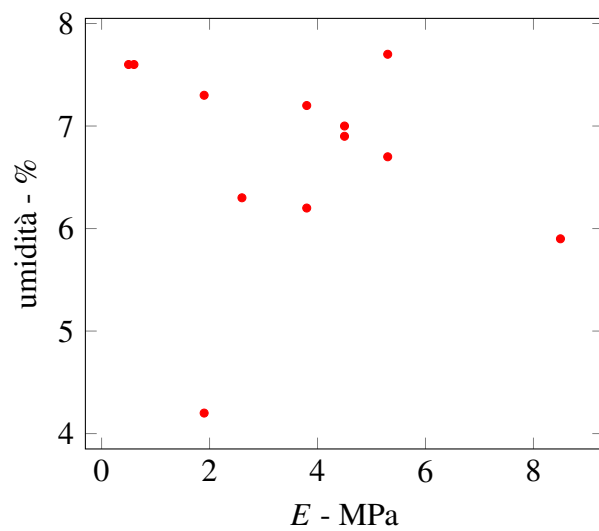
- modulo elastico e umidità: come si può vedere dalla figura 3.6 nella pagina seguente non esiste correlazione fra queste due grandezze (coefficiente di correlazione  $r = -0.1$ ).

Il modulo elastico viene definito come il coefficiente angolare della prima retta identificabile nei diagrammi sforzo - deformazione e viene calcolato automaticamente dallo *script* presentato nel listato 2 a pagina 45;

- modulo elastico e contenuto proteico: come si può vedere dalla figura 3.6 nella pagina seguente non esiste correlazione fra queste due grandezze (coefficiente di correlazione  $r = -0.1$ );

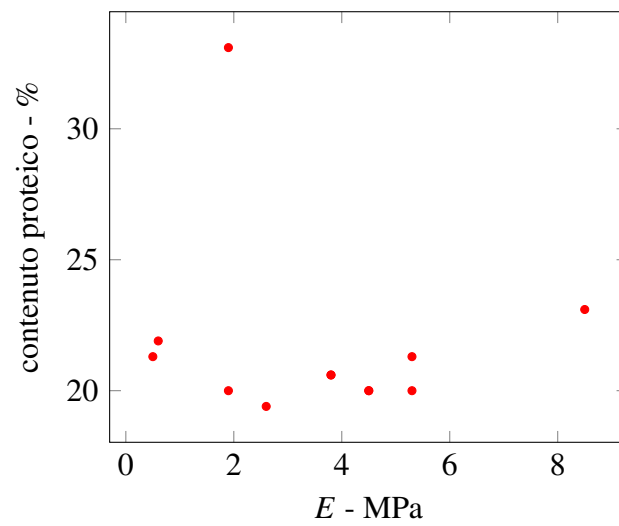


**Figura 3.5.** scatter plot deformazione vs umidità



**Figura 3.6.** scatter plot modulo elastico vs umidità





**Figura 3.7.** scatter plot modulo elastico vs contenuto proteico



# Conclusioni

All'interno della tesi viene affrontato il problema della ricerca di correlazioni fra caratteristiche fisiche e chimiche per pellet di fertilizzante NPK.

I metodi utilizzati per raggiungere tale scopo sono stati analisi chimiche del prodotto (azoto, fosforo, potassio e umidità secondo i metodi previsti dalla legge) e analisi di caratteristiche fisiche, come lunghezza e durezza del pellettato. Dal momento che la durezza non è un parametro di legge la metodica di analisi è stata definita internamente.

Un primo limite dello studio è stata l'impossibilità di valutare parametri che, in letteratura, sono ritenuti importanti: granulometria della miscela in alimentazione, compressione e ciclo di raffreddamento del prodotto a causa della mancanza di strumentazione. L'ampliamento del laboratorio, appena concluso, ha permesso l'acquisto della strumentazione necessaria ad effettuare queste misurazioni, che saranno oggetto di studi futuri.

Un secondo limite è stata la scarsità di letteratura che riguarda il mondo dei fertilizzanti pellet. È stato quindi deciso di attingere alla letteratura riguardante la mangimistica, le biomasse e i pellet di legno combustibile, con le opportune accortezze.

Un ultimo limite incontrato è stata l'assenza di metodiche di legge per valutare la durezza del pellettato, per cui è stato necessario definire una metodica di analisi interna.

I dati ottenuti sono stati rappresentati in *scatter plot* per confrontare tra loro le grandezze ottenute, in particolare sono state confrontate: durezza e lunghezza, lunghezza e umidità, durezza e contenuto proteico, durezza e deformazione, umidità e deformazione, modulo elastico e umidità, modulo elastico e contenuto proteico. È stato valutato, per ogni coppia, il coefficiente di correlazione  $r$  che ha mostrato una debole correlazione fra durezza - lunghezza e lunghezza - umidità. Per quanto riguarda durezza - lunghezza non è stato possibile trovare, né in letteratura né a livello fisico, un fenomeno che potesse spiegare tale correlazione. Per quanto riguarda lunghezza - umidità serviranno ulteriori test per confermare se esista un fenomeno in grado di spiegare i risultati ottenuti.

Grazie agli strumenti e alle metodologie sviluppate durante questa tesi partirà un nuovo progetto di ricerca, che avrà l'obiettivo di andare a studiare la correlazione fra le caratteristiche chimico - fisiche delle miscele in alimentazione all'impianto e le caratteristiche fisiche del prodotto. In particolare si andrà a valutare se la granulometria della miscela in alimentazione alle singole macchine e la sua umidità influiscano sul prodotto in uscita dalla macchina (in termini di lunghezza e durezza). Inoltre si potranno misurare l'usura della pellettatrice e i parametri di processo (velocità della trafilatura, amperaggio macchina, velocità di alimentazione).



# Appendice A

## Listati

Listato 1. *sketch pressa*

```
2 // inizializzazione
// caricamento librerie
#include <HX711.h>
HX711 scale;
7 #include <SD.h>
#include <SPI.h>
// assegnazione pin
// bottone
12 const int pinBot = 48;
// amplificatore cella di carico
const int pinCLK = 3;
const int pinDAT = 2;
17 // sensori di posizione
const int pinPL = 24; // posizione lavoro
const int pinFCB = 26; // posizione bassa
22 // encoder motore
const int pinEN = 23; // verde
const int pinDir = 25; // bianco
const int pinPul = 27; // giallo
27 // scheda SD
// https://www.youtube.com/watch?v=sS\_oW81NweI
const int pinCS = 53;
// altri valori
32 const int camptaratura = 100;
```

```
float diff; // valore di diff per il ciclo while
File filedati;
int flag = 0;
float lettura;
37 float m = 0.0095;
float massa;
int n;
String nomecartella = "";
String nomefile = "";
42 int p;
String percorso;
int prove;
const float q = -193.3;
float tara = 0;
47 const int steps = 55; // 53 step = 0.1 mm
const int dimvetlettura = 110;
const int taucella = 500;
float vetlettura[dimvetlettura] = {};
float vettara[camptaratura] = {};
52 float vettemp[steps] = {};

void setup(){

// configurazione pin
57 pinMode(pinCS,OUTPUT);
pinMode(pinDir,OUTPUT);
pinMode(pinEN,OUTPUT);
pinMode(pinPul,OUTPUT);

62 pinMode(pinCLK,INPUT);
pinMode(pinDAT,INPUT);
pinMode(pinFCB,INPUT);
pinMode(pinPL,INPUT);

67 SD.begin(pinCS);

// azzeramento quota pressa (scendi fino al sensore basso)
while(digitalRead(pinFCB) == LOW){
```

```
72     digitalWrite(pinDir ,HIGH);
    digitalWrite(pinPul ,HIGH);
    delayMicroseconds(200);
    digitalWrite(pinPul ,LOW);
    delayMicroseconds(200);
    }
77 delay(500);

    // function per far salire la pressa fino alla posizione di
    lavoro
    PosizioneLavoro(pinPL , pinDir , pinPul);

82 // calcolo tara bilancia
    Serial.begin(9600);
    scale.begin(pinDAT,pinCLK);
    Serial.println("Taratura cella di carico in corso");
    for(int i = 0; i < camptaratura; i++){
87     vettara[i] = scale.read();
        delay(90);
    }

    for(int i = 0; i < camptaratura; i++){
92     tara += vettara[i];
    }
    tara = tara/camptaratura;
    tara = (m*tara + q)/1000;
    Serial.print(" tara = ");
97     Serial.print(tara);
    Serial.println(" kg");

    Serial.println(" Accertarsi che il monitor serial sia
        impostato su 'Nessun fine riga' ");
102 }

void loop(){

    // scelta nome prodotto
```

```
107 Serial.println("Inserire nome prodotto: ");
    while (!Serial.available()){
    }
    nomecartella = "";
    nomecartella = Serial.readString();
112
    if (!SD.begin(pinCS)){
        Serial.println("SD non presente , per favore inserire l'SD")
        ;
        while (!SD.begin(pinCS)){
        }
117 }
    Serial.print("Nome prodotto: ");
    Serial.println(nomecartella);
    SD.mkdir(nomecartella);

122 // scelta numero di prove da effettuare
    Serial.println("Selezionare numero di prove");
    while (!Serial.available()){
    }
    prove = Serial.parseInt();
127 float vetesp[prove] = {};

    Serial.println("Inizio analisi");
    Serial.print("Rimangono ");
    Serial.print(prove);
132 Serial.println(" prove da effettuare");

    p = 1;
    while(p <= prove){

137     while(digitalRead(pinBot) == LOW){
        }

        if (scale.is_ready()){

142         diff = 1;
         n = 1; // contatore
```



```
vetlettura[0] = 0;

while(diff >=-0.05 && digitalRead(pinFCB)==LOW){
147
    for(int x = 0; x < steps; x++){
        digitalWrite(pinDir,HIGH);
        digitalWrite(pinPul,HIGH);
        delayMicroseconds(200);
152        digitalWrite(pinPul,LOW);
        delayMicroseconds(200);
    }

    lettura = scale.read();
157    massa = (m*lettura + q)/1000 - tara;
    vetlettura[n] = massa;
    delay(taucella);
    lettura = scale.read();
    massa = (m*lettura + q)/1000 - tara;
162    if(massa > vetlettura[n]){
        vetlettura[n] = massa;
    }
    diff = vetlettura[n] - vetlettura[n-1];
    n = n + 1;
167 }

    if(digitalRead(pinFCB)==HIGH){
        for(int i = 0; i < n; i++){
            vetlettura[i] = 0;
172        }
    }
}
else { delay(taucella); }

177 PosizioneLavoro(pinPL, pinDir, pinPul);

nomefile = String(p) + ".txt";
if (!SD.begin(pinCS)){
```

```
    Serial.println("SD non presente , per favore inserire l'  
        SD");  
182    while (!SD.begin(pinCS)) {  
        delay(100);  
    }  
    }  
    percorso = nomecartella + "/" + nomefile;  
187    filedati = SD.open(percorso , FILE_WRITE);  
    for(int i = 0; i <= n; i++){  
        filedati.println(vetlettura[i]);  
    }  
    filedati.close();  
192    delay(500);  
  
    for(int i = 0; i < n; i++){  
        Serial.println(vetlettura[i]);  
    }  
197  
  
    Serial.print("Prove da effettuare: ");  
    Serial.println(prove-p);  
  
    p++;  
202 }  
  
    Serial.println("E' possibile rimuovere in modo sicuro l'SD");  
  
    }  
207  
  
// sali fino alla posizoine di lavoro  
void PosizioneLavoro(int pinPL, int pinDir, int pinPul){  
  
    while(digitalRead(pinPL) == LOW){  
212        digitalWrite(pinDir,LOW);  
        digitalWrite(pinPul,HIGH);  
        delayMicroseconds(200);  
        digitalWrite(pinPul,LOW);  
        delayMicroseconds(200);  
217    }  
}
```

```
}
}
```

**Listato 2.** *script per analisi dati prova di durezza*

```
1 %% inizializzazione
  clc, clear all, close all
  nomeprodotto = input('Inserire_nome_prodotto:_', 's');
  qualita = input('Inserie_qualita_pellet_(si,_no,_passabile):_[s/n/a]_', 's');
  flagplot = input('generare_i_plot_di_tutte_le_prove?_[s/n]_', 's');
6 lmedia = input('inserie_valore_lunghezza_media_della_prova:_');

  cartella = 'E:\Prove\Tesi\Campionamenti\Durezza\';
  percorso = strcat(cartella, nomeprodotto);
  passo = 0.1;

  % [passo] - mm = spostamento della pressa per ogni impulso
  % del motore
11
  cd(percorso);
  files = dir(fullfile(percorso, '*.TXT'));
  n = length(files);

16 E = zeros(n,1);
  epsilon = zeros(n,1);
  maxdurezza = zeros(n,1);
  maxepsilon = zeros(n,1);
  maxsigma = zeros(n,1);
21 sigma = zeros(n,1);
  tenacita = zeros(n,1);

  %% Estrazione e selezione dati
  for i = 1:n
26
      durezza = importdata(files(i).name);
                                     % [durezza] - kg =
      durezza del pellet
```

```

ri = find(durezza > 0.1,1);
                                                    % seleziona
  il primo punto in cui si legge massa > 0.1 Questo serve
  perche' il calcolo dello spostamento deve partire da
  quando il naso della pressa tocca il pellet = bisogna
  eliminare la zona morta fra posizione di lavoro e
  contatto col pellet
rf = ri;
31 while (durezza(rf + 1) - durezza(rf) >= 0) && (rf <= length
  (durezza)) % rimuove tutti i valori registrati dopo la
  rottura (considerata come il massimo della lettura
  della bilancia)
  rf = rf + 1;
end
durezza = durezza(ri:rf);

36 F = durezza*9.81;
                                                    %
  [F] - N = forza esercitata dalla pressa sul pellet
A = lmedia*4*10^-6;
                                                    % [A
  ] - m^2 = superficie del pellet a contatto con la
  bilancia
sigma = (F/A)*10^-6;
                                                    % [
  sigma] - MPa = sforzo impresso al pellet
DL = 0:.1:.1*(length(durezza)-1);
                                                    % [DL] - mm =
  compressione a cui e' sottoposto il pellet
epsilon = DL/4;

  % [epsilon] - adim = deformazione definita come
  compressione/diametro pellet

41 % calcolo modulo elastico
R2 = 1;

```

```

if length(sigma) > 2
46     j = 3;
     while R2 >= 0.995 && j <= length(sigma)
         p = polyfit(epsilon(1:j),sigma(1:j)',1);
         sigmacalc = p(1)*epsilon(1:j) + p(2);
         R2 = 1 - sum((sigma(1:j)' - sigmacalc).^2)/sum((
51             sigma(1:j)' - mean(sigma(1:j)')).^2);
         j = j+1;
     end

     E(i) = p(1);
     % calcolo tenacita
56     tenacita(i) = trapz(sigma,epsilon);

     if flagplot == 's'
         figure(i)
         plot(epsilon,sigma,'r.','markersize',12)
61         title(strcat(nomeprodotto,' ','prova: ',num2str(i)))
         xlabel('[\epsilon]_adim')
         ylabel('[\sigma]_MPa')
     end

66     maxdurezza(i) = max(durezza);
                                     % [
         maxdurezza] - kg: peso a cui si ha la rottura del
         pellet
     maxepsilon(i) = max(epsilon);
                                     % [
         maxepsilon] - adim = deformazione massima del pellet
         prima della rottura
     maxsigma(i) = max(sigma);
                                     % [
         maxsigma] - MPa = sforzo massimo a cui avviene la
         rottura

     end
71 end
end

```

```

% calcolo e visualizzazione indici statistici durezza
maxdurezza = maxdurezza(maxdurezza~=0);
76 disp('Valori massimi di durezza = ');
disp(maxdurezza);
mediadur = mean(maxdurezza);
disp(['Media durezza = ', num2str(mediadur)]);
stddevdur = std(maxdurezza);
81 disp(['Deviazione standard durezza = ', num2str(stddevdur)]);

% calcolo e visualizzazione media e dev. std. sforzo
maxsigma = maxsigma(maxsigma~=0);
disp('Valori massimi di sforzo = ');
86 disp(maxsigma);
mediasigma = mean(maxsigma);
disp(['Media sigma = ', num2str(mediasigma)]);
stddevsigma = std(maxsigma);
disp(['Deviazione standard = ', num2str(stddevsigma)]);
91

% calcolo e visualizzazione media e dev. std. deformazione
maxepsilon = maxepsilon(maxepsilon~=0);
disp('Valori massimi di deformazione = ');
disp(maxepsilon);
96 mediaepsilon = mean(maxepsilon);
disp(['Media epsilon = ', num2str(mediaepsilon)]);
stddevepsilon = std(maxepsilon);
disp(['Deviazione standard = ', num2str(stddevepsilon)]);

101 % calcolo e visualizzazione media e dev. std. modulo elastico
E = E(E~=0);
disp('Valori modulo elastico = ');
disp(E);
mediaE = mean(E);
106 disp(['Media epsilon = ', num2str(mediaE)]);
stddevE = std(E);
disp(['Deviazione standard = ', num2str(stddevE)]);

% calcolo e visualizzazione media e dev. std. tenacita

```

```
111 tenacita = tenacita(tenacita~=0);
    disp('Valori_tenacita_=_');
    disp(tenacita);
    mediatenacita = mean(tenacita);
    disp(['Media_tenacita_=_', num2str(mediatenacita)]);
116 stddevtenacita = std(tenacita);
    disp(['Deviazione_standard_=_', num2str(stddevtenacita)]);

%% Esportazione dati
121
    if qualita == 's'
        qexp = 'Si';
    elseif qualita == 'n'
        qexp = 'No';
126 elseif qualita == 'a'
        qexp = 'Accettabile';
    else

    end

131
    report = fopen("Report.txt", "w");
    fprintf(report, "Nome prodotto: %s \r\n", nomeprodotto);
    fprintf(report, "Qualita: %s \r\n", qualita);
    fprintf(report, '\r\n_Durezza_max_[kg]_ \t_Tenacita_(J)_\r\n');
136 for i = 1:length(maxdurezza)
        fprintf(report, "          %2.2f \t\t\t %2.4f \r\n", maxdurezza(i),
            tenacita(i));
    end

% durezza
    fprintf(report, "\r\n Indici statistici durezza: \r\n");
141 fprintf(report, "Media = ");
    fprintf(report, "%0.2f \r\n", mediadur);
    fprintf(report, "Deviazione standard = ");
    fprintf(report, "%0.2f \r\n", stddevdur);

% sforzo
146 fprintf(report, "\r\n Indici statistici sforzo: \r\n");
    fprintf(report, "Media = ");
```

```
fprintf(report, "%.2f \r\n", mediasigma);
fprintf(report, "Deviazione standard = ");
fprintf(report, "%.2f \r\n", stddevsigma);
151 % deformazione
fprintf(report, "\r\n Indici statistici deformazione: \r\n");
fprintf(report, "Media = ");
fprintf(report, "%.2f \r\n", mediaepsilon);
fprintf(report, "Deviazione standard = ");
156 fprintf(report, "%.2f \r\n", stddevepsilon);
% modulo elastico
fprintf(report, "\r\n Indici statistici modulo elastico: \r\n");
fprintf(report, "Media = ");
fprintf(report, "%.2f \r\n", mediaE);
161 fprintf(report, "Deviazione standard = ");
fprintf(report, "%.2f \r\n", stddevE);
% tenacita
fprintf(report, "\r\n Indici statistici tenacita: \r\n");
fprintf(report, "Media = ");
166 fprintf(report, "%.2f \r\n", mediatenacita);
fprintf(report, "Deviazione standard = ");
fprintf(report, "%.2f \r\n", stddevtenacita);
fclose(report);

171
% cd( 'R:\ANALISI FOMETLAB\Massimiliano\Tesi\Programmi ' );
cd( 'E:\Prove\Tesi ' );
```



# Appendice B

## Tabelle

Prod	Umidità	N <sub>tot</sub>	N <sub>amm</sub>	P	K
NPK	7.0	3.2	0.2	6.8	11.4
	7.2	3.3	0.2	6.3	11.0
NPK	7.6	3.4	0.2	6.6	11.3
	7.6	3.5	0.2	6.4	11.4
NPK	4.2	5.3	0.1	6.1	11.2
	7.7	3.4	0.2	6.0	11.4
NPK	6.3	3.1	0.1	6.4	11.3
	6.2	3.3	0.1	6.2	11.3
NPK	5.9	3.7	0.1	6.5	11.4
	6.9	3.2	0.1	6.3	11.3
NPK	6.7	3.2	0.1	6.5	11.4
	7.3	3.2	0.2	6.0	11.5

**Tabella 1.** Risultati analisi chimiche; *c = corto, l = lungo*

Prod	Durezza kg	std. dev.	Lung mm	std. dev.
NPK	3.2	1.4	10.1	4.0
	5.1	1.5	13.6	3.3
NPK	4.9	1.5	7.4	2.5
	5.1	1.7	14.2	3.7
NPK	3.1	1.2	5.2	1.6
	3.4	1.3	12.9	3.3
NPK	3.5	1.3	6.9	1.9
	5.0	1.2	11.5	2.9
NPK	2.6	0.8	4.5	1.1
	3.1	1.1	7.8	1.8
NPK	2.5	0.6	6.2	1.6
	2.7	0.9	9.7	2.2

**Tabella 2.** Risultati analisi fisiche; *c = corto, l = lungo*



# Bibliografia

- Bradfield, J. e M.P. Levi (1984). «Effect of species and wood to bark ratio on pelleting of southern woods». In: *Forest production journal*.
- Briggs, J. L., D. E. Maier, B.A. Watkins e K.C. Behnke (1999). «Effects of ingredients and processing parameters on pellet quality». In: *Poultry science* 78.
- Cavalcanti, Walker B. (2004). «The effect of ingredient composition on the physical quality of pelleted feeds: a mixture experimental approach». discussione dottorato. Manhattan, KS: Kansas State University.
- Franke, M. e A. Rey (2006). «Pelleting quality». In: *World Grain*.
- Kalihan, Nalladurai e R. Vance Morey (2009). «Factors affecting strength and durability of densified biomass products». In: *Biomass and bioenergy* 33.
- Metodi I* (1989). *Metodi di campionamento e preparazione del campione per l'analisi*.
- Metodi III* (2002). *Metodi di determinazione dell'umidità, granulometria, pH e salinità*.
- Metodi IV* (2006). *Metodi di determinazione dell'azoto*.
- Metodi V* (2006). *Metodi di determinazione del fosforo*.
- Metodi VI* (2006). *Metodi di determinazione del potassio*.
- Payne, J.D. (2004). «Predicting pellet quality and production efficiency». In: *World Grain*.
- Robohm, K.F. (1992). «Adjustable roll gap: benefits to energy demand, throughput and pellet durability». In: *Feed International*.
- Stevens, C. A. (1987). «Starch gelatinization and the influence of particle size, steam pressure and die speed on the pelleting process». discussione dottorato. Manhattan, KS: Kansas State University.
- Thomas, M., D.J. van Zuilichem e A.F.B. van der Poel (1997). «Physical quality of pelleted animal feed. 2. Contribution of processes and its conditions». In: *Animal Feed Science and Technology*.
- Turner, R. (1995). «Bottomline in feed processing: achieving optimum pellet quality». In: *Feed management* 46.
- Vest, L. (1993). «Southeastern survey: factors which influence pellet production and quality». In: *Feed management* 44.
- Winowiski, T. S. (1995). «Factors that affect pellet quality and troubleshooting the pelleting process». In: *Technical bulletin on feed technology*.

## Siti Web

*Pellet Plant Handbook: The History of Pellet Mill* (2020). URL: <http://www.biomass-energy.org/blog/pellet-mill-history.html>.



# Ringraziamenti

*Ringrazio la mia famiglia per avermi sostenuto durante tutto il mio percorso e per avermi spronato a continuare anche quando la situazione sembrava irrisolvibile.*

*Ringrazio Elena di essere la mia compagna di vita.*

*Ringrazio la bad company perché chi trova un amico trova un tesoro.*

*Ringrazio i miei compagni di studi, con cui abbiamo condiviso fatiche, soddisfazioni e Monster.*

*Ringrazio il professor Santomaso per avermi accettato di nuovo come tesista.*

*Infine ringrazio tutti i colleghi di Fomet per tutto quello che mi stanno insegnando.*