

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE NATURALI

Corso di laurea magistrale in
SCIENZE PER L'AMBIENTE

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI CARBONI
OTTENUTI DALLA PIROLISI DI BIOMASSE (BIOCHAR)
PER APPLICAZIONI IN CAMPO AGRICOLO**

Tesi di laurea in Chimica Ambientale C.I.

Relatore
Prof. Daniele Fabbri

Presentata da
Roberto Conti

Correlatore
Prof. Alberto Modelli

(I sessione)

Anno Accademico 2011/2012

INDICE

PREMESSA	5
CAPITOLO I	
INTRODUZIONE	
1.1 Cos'è il biochar?	9
1.2 Produzione di biochar	10
1.3 Composizione delle biomasse	12
1.4 Proprietà chimico-fisiche del biochar	17
1.5 Stabilità del biochar	22
1.6 Applicazione del biochar in suolo	24
1.7 Scopo della tesi	29
CAPITOLO II	
MATERIALI E METODI	
2.1 Materiali	30
2.2 Sintesi dei biochar	31
2.3 Analisi elementare	32
2.4 Py-GC-MS	33
2.5 FT-IR	34
2.6 Test di biodegradazione in suolo	34
CAPITOLO III	
RISULTATI E DISCUSSIONI	
3.1 Sintesi dei Biochar	37
3.2 Analisi elementare	43
3.3 Py GC-MS	56
3.4 FT-IR	84
3.5 Test di biodegradazione	87
3.6 Biochar per usi agronomici	96
CONCLUSIONI	98
APPENDICE	100
BIBLIOGRAFIA	103

... Indi, buon ultimo,
ecco il *carbone*
amorfo, facile
all'accensione,

che prende origine
-a buon mercato-
da un corpo organico
che sia scaldato,

purché dell'aria
fuor dal contatto:
calor energico
lo fa compatto ...

(*Alberto Cavaliere*)

PREMESSA

Nella storia dell'umanità la biomassa, in tutte le sue forme, è sempre stata la più importante fonte dei nostri bisogni primari.

In passato le biomasse rivestirono un ruolo fondamentale per il fabbisogno alimentare, per l'utilizzo di materie prime, come combustibile (carbone), fibre e fertilizzanti. Dal diciannovesimo secolo, con l'avvento della prima rivoluzione industriale, acquisì anche un'importanza economica divenendo la principale fonte di energia per i Paesi industrializzati e oggi continua ancora ad esserlo per alcuni Paesi in via di sviluppo.

Tuttavia anche l'epoca pre-industriale basò la sua economia sulla risorsa biomassa.

Il carbone, per esempio, venne utilizzato per lo "smelting" del ferro per migliaia di anni.

Gli archeologi suggeriscono che fu proprio quest'utilizzo la causa principale della prima deforestazione ad ampia scala avvenuta nei pressi del Lago Vittoria, in Africa Centrale, circa 2500 anni fa (de Groot et al., 2009).

Dall'era pre-industriale passando attraverso il nero fumo di una Londra ottocentesca industrializzata si giunge ai giorni nostri quando una nuova rivoluzione avvenuta tra gli anni '60 e la fine degli anni '90 del secolo appena trascorso portò ad un nuovo approccio nelle pratiche agricole. Definita la "rivoluzione verde", essa ha introdotto una serie di tecniche e pratiche agricole orientate al raggiungimento della massima produttività, quali: l'uso di fertilizzanti chimici; l'introduzione di nuove e più produttive varietà di piante; l'introduzione di specie ibride geneticamente migliorate; l'impiego di macchine agricole; l'uso di prodotti fitosanitari di sintesi per controllare le malerbe (diserbanti) e gli insetti nocivi (antiparassitari) (de Groot et al., 2009).

Tale "rivoluzione" se da un lato ha consentito un incremento delle produzioni agricole in gran parte del mondo, dall'altro non si è comunque rivelata esente da problematiche, prevalentemente ambientali, ed è oggi in corso una sua revisione che sappia fare tesoro dei suoi successi e al contempo riduca i livelli di inquinamento ambientale ad essa spesso correlati.

In particolar modo viene criticata per la dipendenza dai combustibili fossili. Nonostante le innovazioni aumentassero le rese dei prodotti agricoli, la quantità di energia richiesta dal processo di produzione cresceva anch'essa ad un ritmo più

elevato in modo che il rapporto tra raccolto prodotto ed energia in input andasse via via diminuendo. Le tecniche della rivoluzione verde fanno affidamento sui fertilizzanti e pesticidi che spesso devono essere prodotti a partire dai combustibili fossili rendendo l'agricoltura sempre più "schiava" dei prodotti del petrolio.

Un'altra forte critica che gli esperti rivolgono alla rivoluzione è legata al degrado del suolo. La perdita per lisciviazione di alcuni componenti del suolo, l'aumento della salinità del suolo derivante da una massiccia concimazione minerale sono alcuni dei fattori che non permettono lo sviluppo adeguato dei microrganismi benefici al suolo peggiorandone la qualità.

Si rende necessario quindi ripensare a questo modello di sviluppo basato sullo sfruttamento eccessivo delle risorse e di realizzare invece uno sviluppo sostenibile.

Necessità che nasce negli stessi anni della rivoluzione verde con il movimento ambientalista, con il quale si prende coscienza che l'utilizzo umano delle risorse naturali stava raggiungendo il limite e che questa tendenza, invece di diminuire, stava raggiungendo un livello di allarme. Tuttavia per vedere concretizzata, almeno in parte, questa presa di coscienza bisognerà attendere il 1987 quando la Commissione Mondiale sull'Ambiente e lo Sviluppo (WCED) diede la definizione di sviluppo sostenibile contenuta all'interno del rapporto Brundtland "*Our Common Future*" :

«Lo sviluppo sostenibile, lungi dall'essere una definitiva condizione di armonia, è piuttosto un processo di cambiamento tale per cui lo sfruttamento delle risorse, la direzione degli investimenti, l'orientamento dello sviluppo tecnologico e i cambiamenti istituzionali siano resi coerenti con i bisogni futuri oltre che con gli attuali»

Il passo più importante per la realizzazione di uno sviluppo sostenibile sarebbe il graduale abbandono delle risorse non rinnovabili a favore delle rinnovabili.

L'utilizzo delle biomasse, per esempio, può dare un notevole contributo al settore energetico.

Oggi l'energia da biomasse continua ad essere la principale fonte energetica in alcuni Paesi in via di sviluppo, fornendo in media il 35 per cento del fabbisogno

energetico di tre quarti della popolazione mondiale. Questo valore sale fino a 60-90 per cento nei Paesi in via di sviluppo più poveri.

La biomassa è l'unica fonte di energia rinnovabile che può essere convertita in combustibili solidi (pellets, briquettes, cippato o carbone di legna), in combustibili liquidi (bioetanolo, bio-olio, biodiesel) e in combustibili gassosi (biogas, syngas e idrogeno).

Le piante costituiscono la forma più comune di biomassa.

In genere vengono scelte piante capaci di riprodursi in tempi brevi, sia alberi (pini, pioppi, eucalipti) che piante annuali a basso fusto (canna da zucchero, mais, soia).

Le ricerche sono orientate verso l'ottimizzazione delle potenzialità energetiche delle piante, andando ad individuare le specie colturali caratterizzate da un alto tasso di efficienza fotosintetica e da una limitata necessità di pratiche agronomiche quali lavorazione del terreno, concimazione, irrigazione. Oltre alle piante recentemente vengono utilizzati anche le cosiddette biomasse "non legnose" (*non-woody*). Le biomasse "non legnose" includono i residui agricoli, residui industriali, reflui zootecnici e rifiuti animali (de Groot et al., 2009).

L'utilizzo degli scarti di produzione delle attività agricole è un ulteriore vantaggio economico e sociale in quanto il settore agro alimentare riutilizza e smaltisce i rifiuti in modo ecologico. Un ulteriore utilizzo delle biomasse è quello finalizzato alla produzione di carboni vegetali (char) mediante pirolisi o gassificazione.

Il carbone vegetale veniva prodotto tradizionalmente nelle carbonaie, ossia cumuli di legna coperti da terra per isolare il legname dall'aria e permetterne la trasformazione in condizioni di carenza di ossigeno. Sullo stesso principio si basano i processi industriali di pirolisi: la decomposizione termochimica di materiali organici si ottiene mediante l'applicazione di calore in assenza di agenti ossidanti. Applicato in campo agricolo il carbone vegetale prende il nome di biochar. I vantaggi associati al biochar sono molteplici. In particolare, se applicato ai suoli, il biochar è un potente ammendante. Infatti, la sua alta porosità aumenta la ritenzione idrica e quella degli elementi nutritivi, che rimangono così più a lungo disponibili per le piante; migliora, inoltre, la struttura del terreno e le sue proprietà meccaniche (Chan et al., 2007). Molti studi hanno già dimostrato l'impatto positivo dell'applicazione del biochar sulle rese agricole. Esso infatti determina la diminuzione del fabbisogno di acqua e fertilizzanti (Lehmann et al.,

2003; Yamato et al., 2006; Chan et al., 2007; Rondon et al., 2007; Baronti et al., 2010; Vaccari et al., 2011), consentendo altresì la riduzione dell'utilizzo di prodotti chimici di sintesi ad alta intensità energetica.

Un'altra potenzialità del biochar è rappresentata dalla mitigazione dei cambiamenti climatici. Infatti, la struttura compatta del biochar permette a questo prodotto di non essere degradato dai microrganismi del suolo e quindi di stoccare carbonio invece che farlo tornare in atmosfera sotto forma di CO₂.

Investire sul biochar e applicarlo sui terreni agricoli può essere sia economicamente sostenibile che vantaggioso. Infatti, l'aumento dei prezzi dei combustibili fossili, la necessità di aumentare la resa agricola in vista dell'aumento della popolazione mondiale e della conseguente richiesta alimentare mondiale, e la possibile nascita di un importante mercato mondiale di crediti di emissione di CO₂ legati all'impiego di biochar che le imprese potranno comprare per compensare le loro emissioni, sono tutti aspetti che rendono l'uso del biochar vantaggioso non solo dal punto di vista ambientale, ma anche da quello economico.

CAPITOLO I

INTRODUZIONE

1.1 Cos'è il biochar?

Con il termine “biochar” si intende un materiale ricco in carbonio ottenuto dalla “combustione” di biomasse in ambiente privo di ossigeno (pirolisi) allo scopo di essere applicato nei suoli sia a fini agronomici che di gestione ambientale (Lehmann, 2006).

Il termine “biochar” è quindi strettamente legato alle sue applicazioni. Tale terminologia permette infatti di distinguere il termine biochar dal più comune “char” (o charcoal) il quale è invece il termine usato in senso generale per definire il prodotto solido derivante dalla pirolisi di un qualsiasi materiale organico.

Nella letteratura scientifica sono presenti anche altri termini impiegati, a volte, in modo non del tutto corretto.

Schimdt e Noack (2000) utilizzano il termine “Black Carbon” per definire tutti i residui ricchi in carbonio ottenuti per via termica o semplicemente con un fuoco (fiamma libera, incendio). Combustibili fossili come il carbone, il gas e il petrolio oltre che le biomasse, possono produrre “Black Carbon”.

Il biochar rientra quindi nella definizione di “Black Carbon” in quanto materiale ricco in carbonio; tuttavia vi è una restrizione da dover considerare: escludere quelle forme di Black Carbon derivanti da fonti non rinnovabili (combustibili fossili) (Lehmann et al., 2006).

Un altro termine in uso è “carbone attivo” con il quale si intende un materiale carbonioso riscaldato ad elevate temperature per lunghi tempi (ore), spesso in presenza di reagenti, e utilizzato in processi industriali per filtrazione, pulizia, adsorbimento di gas, liquidi e contaminanti.

Il recente aumento di studi scientifici sul biochar (dal 2000 al 2011 il numero di pubblicazioni annuali è passato da circa 10 ad un numero superiore a 180 (dati presenti nel database dell' *ISI Web of Knowledge*)) ha reso necessario standardizzare la definizione di biochar e le caratteristiche chimico fisiche in relazione all'uso di biochar come ammendante per i suoli.

Per questo motivo l'*International Biochar Initiative* (IBI) ha redatto nel 2012 un documento di guide linea.

1.2 Produzione di biochar

La pirolisi è una tecnologia antica e ancora oggi si dimostra rilevante per la produzione di energia e la conversione di biomassa.

Il char è stato prodotto dalla pirolisi del legno per migliaia di anni e recentemente questa tecnologia ha riscontrato interesse per la produzione di biochar (Bruun et al., 2011).

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica in atmosfera inerte che permette la conversione di un materiale organico in tre sotto prodotti: un solido ricco in carbonio, una frazione liquida (bio-olio) e una miscela di gas (syngas).

Il bio-olio si forma per depolimerizzazione della cellulosa, emicellulosa e lignina. Chimicamente è una miscela di acqua e composti organici condensabili quali metanolo, acetone, fenoli e moltissimi altri (Mohan et al., 2006).

Il syngas consiste invece in una miscela costituita principalmente da CO, CO₂ e idrocarburi leggeri.

Il processo di pirolisi avviene a temperature elevate (> 300 °C) e per tempi variabili (da pochi secondi ad ore).

Sulla base di questi parametri si possono distinguere tre diverse tipologie di processo:

Slow Pyrolysis: caratterizzata da basse velocità di riscaldamento, da temperature relativamente basse (300-400°C) e da tempi di residenza lunghi. È la tecnica di pirolisi maggiormente utilizzata per produrre elevate quantità di biochar (rese di circa 30 %).

Fast Pyrolysis: caratterizzata da elevati gradienti termici (≈ 100 °C/s), temperature elevate (400-700 °C) e presenta tempi di residenza molto brevi (secondi). È impiegata per ottenere elevate rese di bio-olio (oltre il 50 %).

Pirolisi convenzionale: caratterizzata da moderate velocità di riscaldamento (≈ 20 °C/s) e altrettanto moderate temperature di reazione (minori di 600°C), con tempi di residenza variabili da 10 s a 10 min. Questo secondo tipo di pirolisi dà luogo a quantità comparabili di char, gas e liquido.

Il processo di pirolisi e i parametri di processo, soprattutto la temperatura e il tempo di residenza, sono quindi particolarmente importanti, ma va comunque evidenziato che nel determinare il prodotto finale influisce anche il tipo di biomassa utilizzata.

Il biochar può essere ottenuto a partire da numerosi tipi di residui: stocchi di mais, gusci di noce o di arachide, pula di riso, scarti di potatura e di lavorazione del legno, ma anche da biomasse appositamente coltivate per essere carbonizzate.

Come messo in evidenza da Gundale e De Luca (2006), Harris et al. (2007) e Gaskin et al. (2007), la temperatura di pirolisi e il tipo di materiale usato determinano la formazione di biochar con caratteristiche diverse, tra cui, fra le proprietà di interesse agronomico, le concentrazioni di nutrienti, la capacità di scambio cationico (CEC) e il pH.

Tuttavia la formazione di biochar dalle biomasse di partenza è un processo complesso e finora non del tutto chiaro.

Demirbas (2004) suggerisce un meccanismo di reazione in tre stadi per la pirolisi delle biomasse e la seguente formazione di char:

1° step: biomassa —————> **acqua + residuo non reattivo**

2° step: residuo non reattivo —————> **(prodotti volatili + gas)₁ + (char)₁**

3° step: (char)₁ —————> **(p. volatili + gas)₂ + (char)₂**

In base a questo meccanismo di reazione il biochar si produce in tre fasi.

Si ottiene un biochar primario nel secondo step di reazione che si decompone ulteriormente in un solido maggiormente ricco in carbonio (biochar secondario) a causa di riarrangiamenti chimici.

1.3 Composizione delle biomasse

La biomassa vegetale terrestre è principalmente costituita da cellulosa, emicellulosa e lignina con piccole quantità di minerali inorganici.

Queste costituenti possono variare notevolmente in base alla tipologia di biomassa.

La cellulosa è un omopolisaccaride lineare non ramificato formato dalla ripetizione di

unità di glucosio legate attraverso legami β (1-4) glicosidici che permettono alla cellulosa di formare molecole sufficientemente estese e lineari da poter dare origine a zone altamente ordinate e cristalline (fig. 1.1).

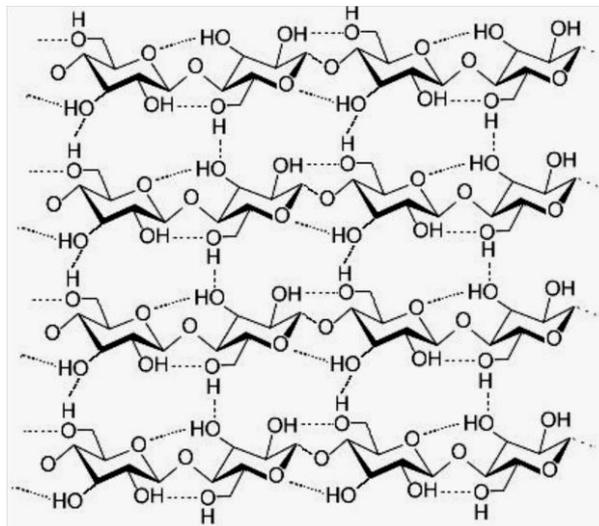


Figura 1.1: struttura della cellulosa (Fonte: www.chemistry.gcsu.edu)

Una catena di cellulosa contiene circa 10.000 unità di glucosio con un peso molecolare approssimativo di 1.5 - 2 milioni u.m.a.

L'emicellulosa è costituita invece da un ampio numero di etero polisaccaridi (fig.1.2) esosi (D-glucosio, D-mannosio, D-galattosio) e pentosi (D-xilosio, L-arabinosio e D-arabinosio).

È un polimero ramificato costituito da circa 50-200 monosaccaridi e presenta una struttura per lo più amorfa.

A causa di questa loro struttura amorfa le emicellulose hanno una notevole capacità di assorbire acqua.

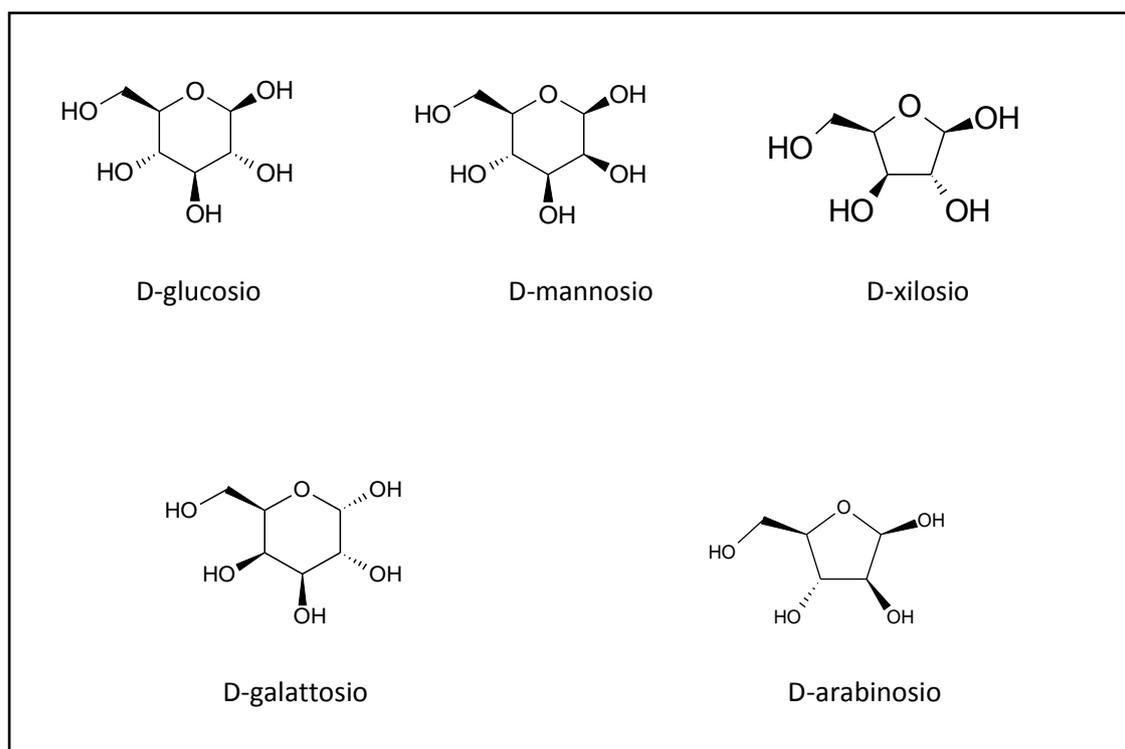


Fig.1.2: principali monomeri costituenti l'emicellulosa

La lignina infine è la terza componente e costituisce il 16-33 % in peso di massa secca. Si trova, in tutte le piante, nelle pareti cellulari e fornisce un supporto meccanico alla cellulosa a cui è legata tramite legami covalenti o ponti ad idrogeno.

È la più grande frazione di origine non carboidratica costituente i materiali lignocellulosici.

È una macromolecola tridimensionale composta da unità fenilpropaniche e più precisamente da unità fenoliche, guaiaciliche (2-metossi fenoliche) e siringiliche (2,6-dimetossifenoliche) (fig.1.3)

Queste molecole di fenilpropano derivano direttamente da tre alcoli detti cinnamili che sono: alcol 4-idrossicinnamilico, alcol coniferilico e alcol sinapilico (fig. 1.4).

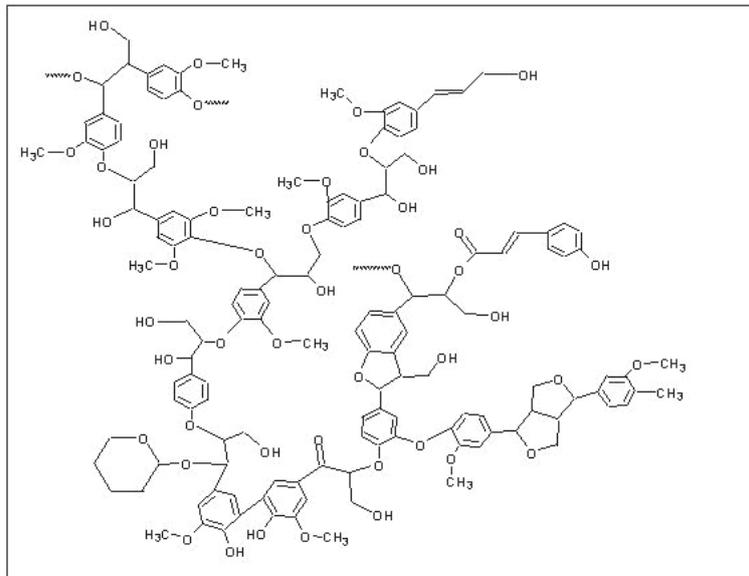


Figura 1.3: ipotetica struttura della lignina (Fonte: <http://academic.uofs.edu>)

La struttura della lignina può variare tra le diverse specie vegetali ed è fortemente legata all'affinità tassonomica della pianta. La lignina delle gimnosperme (lignina G), in particolare quella delle conifere è composta solamente da unità guaiaciliche (2-metossifenolo e derivati). All'interno della famiglia delle angiosperme, invece, si distinguono le monocotiledoni costituite da una lignina contenente unità di guaiacolo e di idrossibenzene (lignina HG) dalle dicotiledoni che contengono anche le unità di siringolo (lignina HGS).

La lignina ha una struttura amorfa che porta ad un ampio numero di possibili interconnessioni tra le singole unità (Sjostrom, 1993).

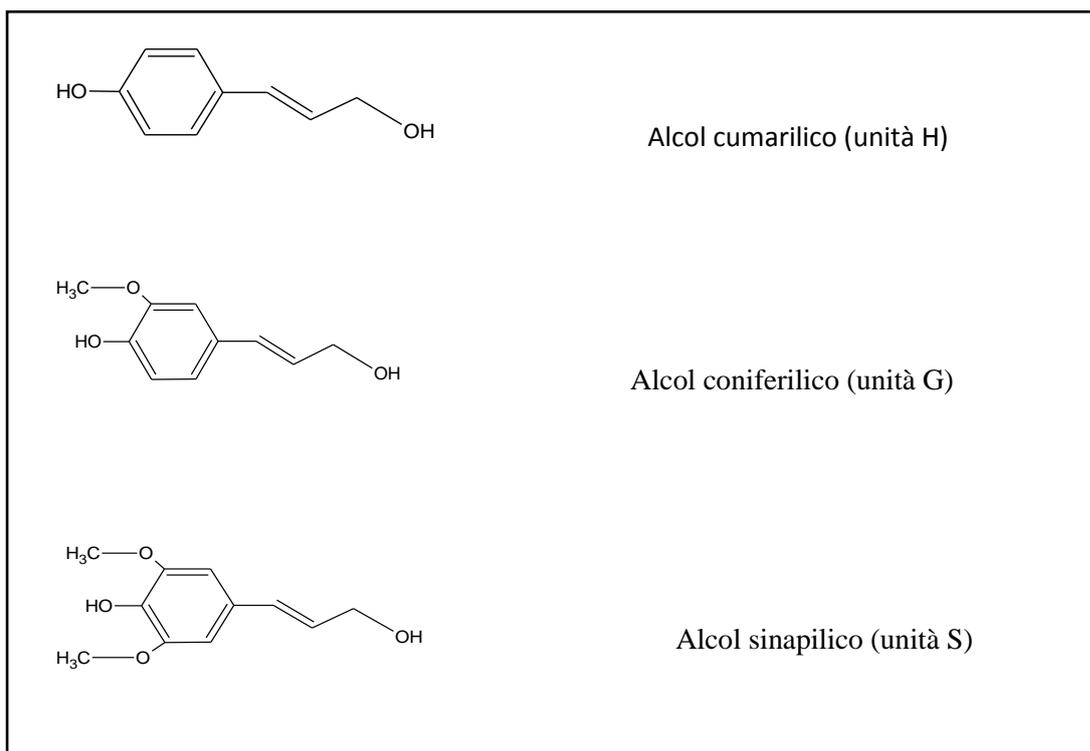


Fig.1.4: Alcoli cinnaminici

La cellulosa, l'emicellulosa e la lignina hanno un diverso comportamento relativo alla degradazione termica che dipende dalla velocità di riscaldamento.

I principali processi pirolitici della cellulosa sono: l'eliminazione d'acqua che avviene a basse temperature (200-220 °C) con formazione di doppi legami (fig.1.5). L'eliminazione avviene solitamente in posizione 2-3 sul monomero di glucosio, e può essere eliminato l'idrossile in posizione 2 o 3.

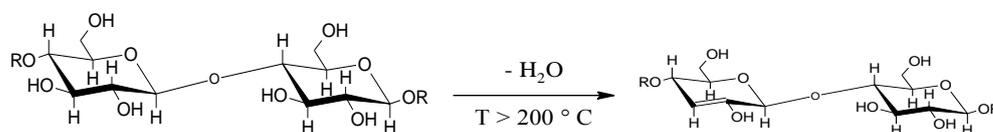


fig. 1.5: eliminazione d'acqua nel processo pirolitico della cellulosa. (Moldovenau, 1998)

A temperature maggiori (350-500 °C) hanno inizio altre reazioni: reazioni di scissione che portano a processi di depolimerizzazione per transglucosidazione portando alla formazione di molecole più piccole tra cui il levoglucosano, principale prodotto di pirolisi della cellulosa (fig. 1.6).

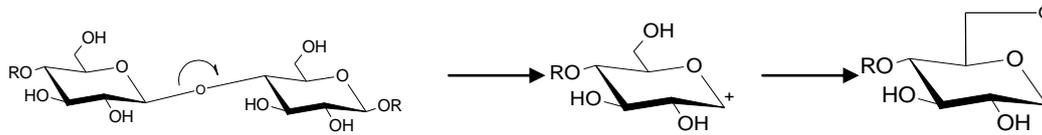


Fig. 1.6: Depolimerizzazione della catena di cellulosa con formazione di levoglucosano. (Moldovenau, 1998)

e infine una serie di reazioni retro aldoliche che causano la rottura all'interno del monomero con formazione di frammenti più piccoli (fig. 1.7).

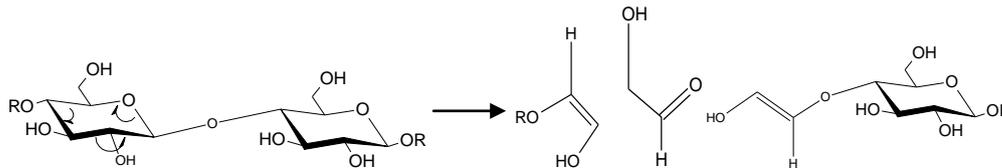


Fig. 1.7: scissione della catena con reazioni retro aldoliche e formazioni di frammenti minori. (Moldovenau, 1998)

L'emicellulosa inizia a degradarsi termicamente a temperature inferiori rispetto alla cellulosa, inoltre sui processi di degradazione si hanno minori informazioni. Ciò ha spinto molti autori a considerare uguale il processo degradativo della cellulosa e dell'emicellulosa considerandole in un'unica struttura generale detta "olocellulosa".

Infine a temperature maggiori avviene la frammentazione della struttura polifenolica della lignina che porta alla formazione di fenoli, catecoli, guaiacoli e siringoli.

Sulla base dei dati di Yang et al.2007 (fig.1.8) è illustrata la dipendenza dalla temperatura della decomposizione della cellulosa, emicellulosa e lignina tramite analisi termo gravimetrica (TGA) effettuata con un gradiente termico di $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sotto flusso di N_2 .

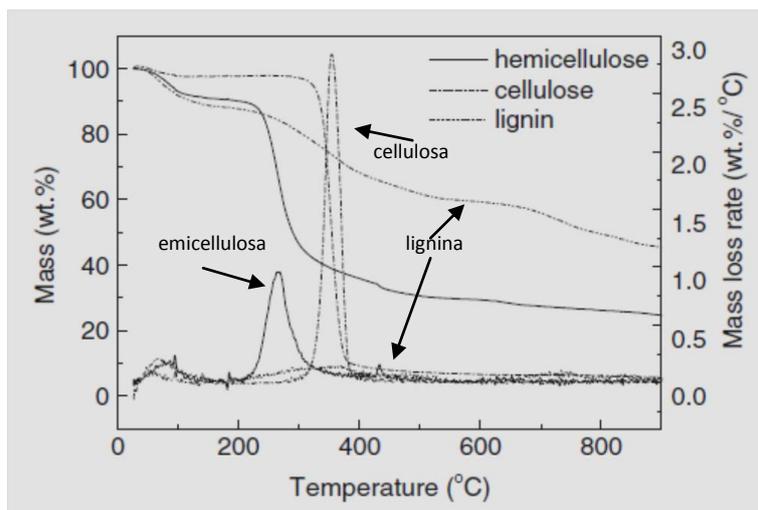


Figura 1.8: Decomposizione dei componenti ligneo cellulose tramite TGA (adattata da Yang et al., 2007)

L'emicellulosa è la prima componente a decomporsi iniziando a circa 220 °C e completando il processo di decomposizione a 315 °C.

La cellulosa non inizia a decomporsi prima del raggiungimento della temperatura di 315 °C terminando a 400 °C.

La lignina inizia a degradarsi a 160 °C ma è un processo molto lento e costante che si estende fino ai 900 °C.

La lignina, quindi, ha maggior difficoltà a deidratarsi rispetto alla cellulosa e l'emicellulosa. A parità di temperatura e tempo di residenza la perdita in peso di lignina è tipicamente meno della metà della cellulosa.

1.4 Proprietà chimico-fisiche del biochar

Le proprietà del biochar dipendono dalla tipologia di biomassa di partenza e dalle condizioni termiche (es.: temperatura e tempo di residenza) del processo di sintesi.

Si deduce chiaramente che le caratteristiche possono quindi variare in modo considerevole.

Il biochar è un materiale altamente eterogeneo caratterizzato da componenti stabili e molte componenti labili.

È caratterizzato principalmente da un elevato contenuto di carbonio organico (fino al 90%) con prevalente struttura aromatica (Bruun et al., 2011).

Materiali solidi carboniosi, quali il carbone, contengono particelle cristalline con diametri dell'ordine dei nanometri, composti da strati di tipo grafítico arrangiati in modo da essere non allineati.

La struttura del biochar, determinata tramite diffrazione ai Raggi X (XRD), è prevalentemente amorfa ma può contenere anche alcune strutture cristalline di composti aromatici altamente coniugati (Downie et al., 2009).

La struttura del biochar si può definire composta da strati di carbonio *graphite-like* (cristallini) e da altri strati definiti *non-graphitic C* (non hanno un ordine cristallografico misurabile nelle tre dimensioni).

Il processo di pirolisi comporta un aumento della cristallinità della struttura rendendola quindi maggiormente ordinata. Fu Rosalind Franklin la prima a dimostrare che processi di pirolisi sono in grado di convertire gli strati non grafíticos di carbonio in strati grafíticos (Franklin 1951).

Questo effetto incrementa all'aumentare della temperatura (fig. 1.9)

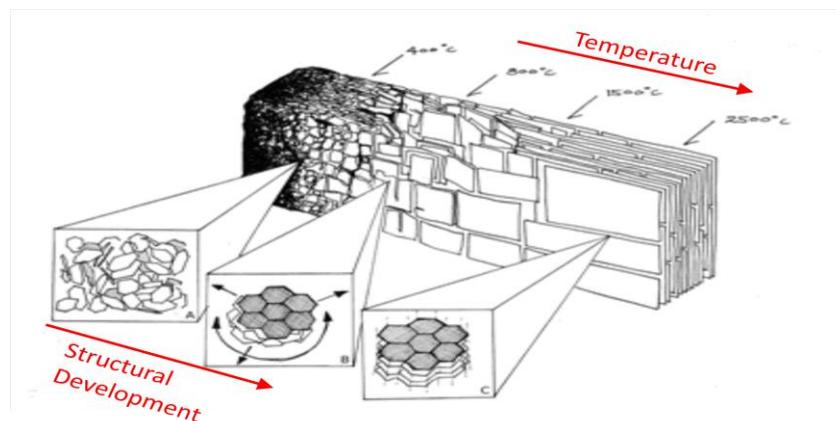


Figura 1.9: Dipendenza della temperatura nello sviluppo della struttura del biochar. (adattata da Downie et al., 2009)

È stato dimostrato da Lua et al. (2004) che l'aumento della temperatura da 250 °C a 500°C, su campioni di gusci di noce di pistacchio, porta ad un aumento della area superficiale BET (Brunauer Emmett Teller) dovuto ad un maggior sviluppo di cavità porose nel biochar.

A temperature maggiori di 2000 °C la biomassa viene infine convertita in grafite (Downie et al., 2009).

Oltre che da carbonio il biochar è caratterizzato da idrogeno, ossigeno e in minor percentuale da azoto, zolfo e differenti minerali.

Il contenuto di azoto, zolfo e degli altri minerali dipende dalla biomassa di partenza.

Evidenze sperimentali dimostrano che esistono differenti gruppi funzionali sulla superficie dei fogli di grafene.

Gli eteroatomi, soprattutto ossigeno, sono incorporati negli anelli aromatici dando luogo quindi a gruppi funzionali superficiali (Brennan et al., 2001).

I gruppi quali OR, (C=O)R sono classificati come elettrone-donatori (per la presenza di elettroni π), mentre sono classificati come elettrone-attrattori i gruppi NO_2 , (C=O)OH, (C=O)H.

Da un punto di vista di caratterizzazione elementare, i biochar variano considerevolmente in base alla materia prima utilizzata. In fig.1.6 vengono riportati alcuni esempi.

Materia prima	Composizione elementare (%)			
	C	H	N	O
Tronchi di faggio	87,9	2,9	0,6	10,6
Residui di colza	66,6	2,5	6,1	24,3
Corteccia di legno	85,0	2,8	-	12,2
Gambo di cotone	72,2	1,2	-	26,6
Legno di noccioli	95,6	1,3	-	3,1

Figura 1.10: Composizione elementare di biochar derivanti da differenti materie prime (Demirbas, 2004)

Si è visto che nei biochar derivati da concimi, fanghi di depurazione e rifiuti, il contenuto di N e S è molto più abbondante rispetto ai materiali lignocellulosici.

Oltre alla composizione elementare è importante considerare anche i rapporti elementari associati.

I rapporti H/C e O/C sono in grado di dare informazioni importanti sulla struttura delle biomasse.

Kuhlbusch e Crutzen (1995) e Krull et al. (2009) utilizzano tali rapporti molari per definire il black carbon.

In materiali non bruciati il rapporto H/C è approssimativamente di 1.5 e diminuisce durante il processo di pirolisi all'aumentare della temperatura. Si definisce un materiale char se presenta valori per il rapporto H/C minori di 0.5 (fig. 1.11)

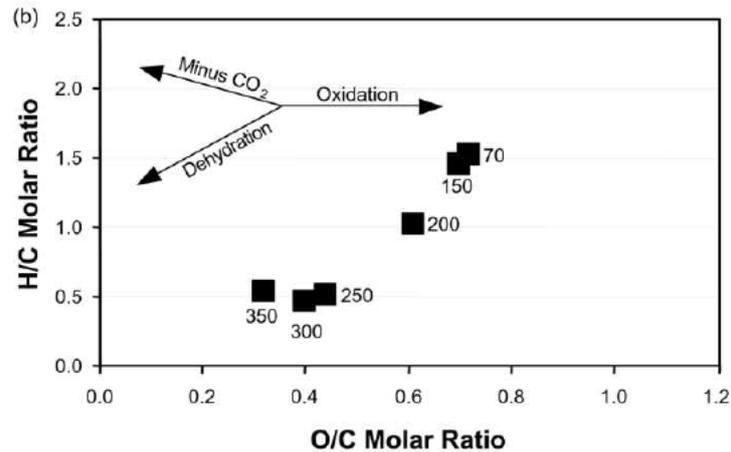


Figura 1.11: Andamento dei rapporti elementari H/C e O/C in rapporto alla temperatura del processo di pirolisi (Baldock e Smernik, 2002)

Baldock e Smernik (2002) per studiare come i cambiamenti di tali rapporti elementari riflettono la composizione elementare del biochar hanno ottenuto spettri ^{13}C NMR di biochar ottenuti a differenti temperature. I risultati hanno dimostrato che i cambiamenti dei rapporti elementari sono accompagnati da un cambio dei gruppi funzionali come identificato tramite le variazioni della distribuzione delle intensità degli spettri ^{13}C NMR (fig. 1.12)

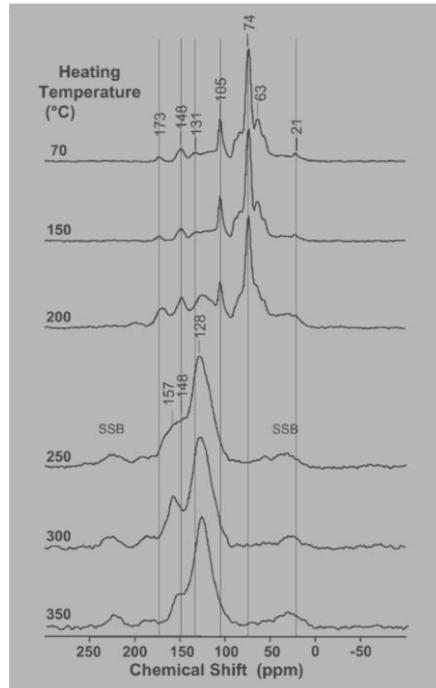


Figura 1.12: Cambiamenti dei gruppi funzionali dei biochar all'aumentare della temperatura ottenuti tramite ^{13}C -NMR (Baldock a Smernik, 2002)

I dati ^{13}C -NMR di Baldock e Smernik mostrano un progressivo cambiamento della composizione con l'aumento della temperatura. I risultati in fig. 1.13 mostrano un aumento dei gruppi funzionali C-arile rispetto ai gruppi O-arile incrementando la temperatura.

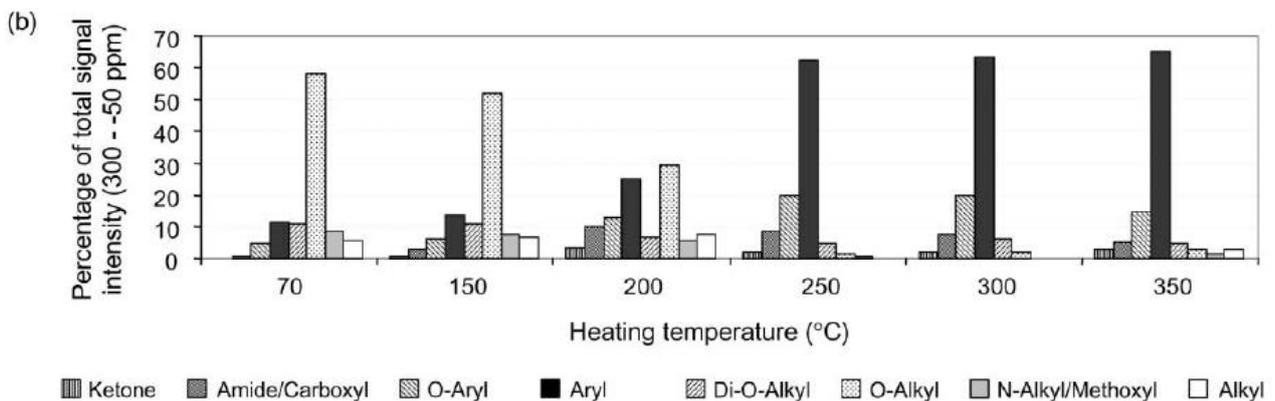


Figura 1.13: Cambiamento della composizione dei biochar in relazione alla temperatura ottenuto dai dati ^{13}C -NMR (Baldock a Smernik, 2002)

1.5 Stabilità del biochar

Conoscere e studiare la stabilità del biochar è di fondamentale importanza per le sue applicazioni nel suolo o in senso più generale per le applicazioni in campo agronomico e ambientale.

Prima di tutto la stabilità è in grado di dare informazioni sul tempo di residenza del carbonio nel suolo e conseguentemente, quindi, per quanto tempo il biochar può influire sulle emissioni di gas serra e quanto può contribuire alla mitigazione del cambiamento climatico.

La stabilità del biochar può essere considerata in termini di frazione di carbonio labile e stabile nel materiale carbonizzato; la prima è la frazione che si decompone con tempi che vanno da settimane a decenni, la seconda frazione è invece caratterizzata dalla quantità di carbonio che rimane nel suolo per secoli o millenni (Calvelo Pereira et al., 2011).

Il processo di pirolisi aumenta significativamente la percentuale di carbonio recalcitrante (stabile) nella biomassa poiché, come è stato detto nei paragrafi precedenti, la composizione cambia attraverso una degradazione della cellulosa e della lignina ottenendo un'apparente struttura aromatica.

Questa alterazione della composizione ha effetti importanti sulla stabilità del biochar.

A causa della complessità della struttura tuttavia non è facile determinare per la frazione stabile i tempi di residenza nel suolo, mentre le conoscenze sulla frazione labile sotto differenti condizioni pedoclimatiche possono permettere di ottenere informazioni per valutazioni a posteriori sulla parte di carbonio stabile.

Recenti studi si sono focalizzati sulla caratterizzazione di biochar, dalla quale è possibile stimare la componente labile di carbonio, usando differenti approcci:

- i) Approcci spettroscopici, come ^{13}C -NMR allo stato solido (Baldock e Smernik 2002; Bruun et al., 2008; Zimmerman et al., 2011; Calvelo Pereira et al., 2011; Kim et al., 2012), o spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) (Labbè et al., 2006; Novak et al., 2010; Carriere et al., 2012)
- ii) Analisi termiche (TGA) (Calvelo Pereira et al., 2011; Kim et al., 2012)
- iii) Studi su markers molecolari tramite Py-GC-MS (pirolisi-gas cromatografia-spettrometria di massa) (Fabbri et al., 2011, Kaal et al., 2009a, 2009b, 2012).

Molti studi per determinare la frazione labile, e quindi il tasso di degradazione del biochar, prevedono, inoltre, test di incubazione in suolo basati sulla produzione di CO₂. Esperimenti di laboratorio effettuati da Hamer et al., (2004) hanno riscontrato una produzione di CO₂ pari ad una perdita di carbonio di circa 0.3 e 0.8 % rispetto al C iniziale per biochar prodotti da legno di quercia e da una miscela di paglia di segale e mais a 800 °C e 350 °C, rispettivamente, per una durata di incubazione di 60 giorni.

Baldock e Smernik (2002) riportano una perdita di carbonio pari al 2 % da biochar ottenuti da *Pinus resinosa* a 350 °C e incubati per oltre 120 giorni.

Bruun et al., 2008 ha effettuato test di incubazione in suolo della durata totale di 113 giorni, usando char marcati con ¹⁴C e prodotti a diverse temperature comprese tra 75 °C e 375°C al fine di misurare la degradazione dei biochar da parte dell'attività microbica.

I risultati mostrano che solo una piccola percentuale di carbonio si degrada e ciò avviene con velocità elevate nei primi giorni per poi ridursi progressivamente.

Inoltre il tasso di degradazione diminuisce all'aumentare della temperatura mettendo in evidenza una dipendenza tra degradazione e temperatura di processo.

Questi risultati sono in forte contrasto con quelli riscontrati da Brodowski (2004) il quale riporta perdite pari a 16 e 51 % (da residui di segale e mais) dopo i primi due anni.

Tali differenze potrebbero trovare spiegazione nelle differenti proprietà delle biomasse o nelle condizioni in cui vengono carbonizzate.

Un'altra spiegazione potrebbe però essere legata ai differenti approcci analitici applicati.

1.6 Applicazione del biochar in suolo

Le applicazioni associate al biochar sono molteplici ma nonostante ciò complementari e spesso sinergiche: il miglioramento dei suoli (aumento della produttività agricola, riduzione degli inquinanti); gestione dei rifiuti; mitigazione dei cambiamenti climatici e produzione di energia (fig. 1.14).

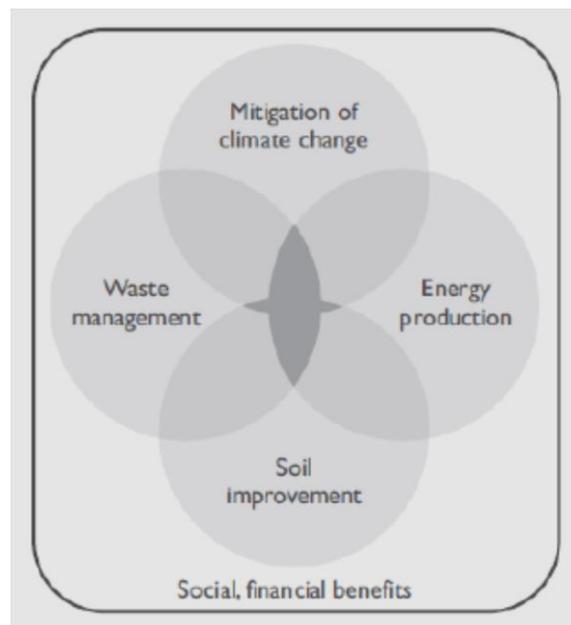


Figura 1.14: Benefici del biochar (Lehmann, 2009)

Il miglioramento dei suoli è un'operazione necessaria in alcune regioni della Terra.

La scarsità di cibo è comune nell'Africa sub-Sahariana e nel sud dell'Asia, con percentuali di malnutrizione rispettivamente del 32 e del 22 per cento rispetto alla popolazione totale (FAO, 2002).

La "Green Revolution" avviata dal premio Nobel Laureate Norman Borlaug a *International Centre for Maize and Wheat Improvement* (CIMMYT) ha riscontrato un enorme successo nell'aumentare le produttività agricole in America Latina (Lehmann, 2009) e il biochar offre grandi opportunità nell'attivare la rivoluzione verde con pratiche agronomiche sostenibili.

L'applicazione di biochar nel suolo potrebbe dimostrarsi una strategia vincente in quanto le componenti del carbonio nel biochar sono altamente recalcitranti nel suolo, con tempi di residenza nel suolo stimati tra i 100 e i 1000 anni (approssimativamente circa 10 volte superiori ai tempi di residenza della sostanza

organica del suolo). Per questo il biochar aggiunto al suolo può risultare essere un potenziale *sink* per il carbonio.

Tuttavia le tecniche di applicazione del biochar in suolo fino ad oggi sono state scarsamente investigate. L'applicazione di compost, letame animale o fertilizzanti minerali è riconosciuta efficace se essi vengono incorporati o posti sulla superficie del suolo e si può supporre che l'applicazione di biochar possa dare risposte simili.

I metodi d'applicazione del biochar in suolo dipendono soprattutto dallo scopo che si vuole raggiungere. Difatti l'applicazione di biochar in suolo comporta diversi benefici, riassumibili in quattro principali categorie:

1. Incremento delle rese agricole
2. Gestione degli inquinanti e del rischio di eutrofizzazione
3. Miglioramento della qualità dei suoli
4. Sequestro di carbonio dall'atmosfera

I fattori principali che determinano il miglioramento delle rese agricole comprendono la riduzione dell'acidità del suolo, il miglioramento della capacità di scambio cationico (CEC) e del pH del suolo, e la capacità di ritenzione idrica (Blackwell et al., 2009).

È stato ben documentata in letteratura l'efficacia del biochar nel migliorare la produttività delle colture attraverso il miglioramento della qualità del suolo.

Asai et al., (2009) hanno esaminato l'effetto dell'applicazione di biochar, ottenuto da residui di legno teck (*Tectona grandis L.*) e da Palissandro (o legno di rosa), sulle proprietà fisiche del suolo e sulle rese di chicchi di riso montano (*Oryza sativa L.*) variando la quantità di biochar (0-16 t ha⁻¹) e i rapporti di fertilizzanti (N e P).

I risultati ottenuti suggeriscono che l'applicazione di biochar ha le potenzialità per migliorare la produttività del terreno ma che l'effetto dell'applicazione è fortemente dipendente dalla fertilità del suolo e dalla gestione dei fertilizzanti.

Haefel et al., (2011) hanno invece testato in campo l'effetto di biochar da residui di riso sulla crescita del riso e sulle caratteristiche del suolo.

I risultati hanno mostrato che l'applicazione dei biochar da residui di riso ha portato ad un aumento del carbonio organico totale, dell'azoto totale del suolo, il

rapporto C/N, e il P e K disponibile. Sono stati osservati effetti piccoli o non significativi sulla capacità di scambio di Ca, Mg, Na, e la CEC.

I risultati, inoltre, suggeriscono fortemente che il biochar è molto stabile in terreni diversi e in sistemi di riso, possibilmente per migliaia di anni. Gli autori concludono affermando che il biochar da residui di riso può essere utile in sistemi basati sul riso, ma che gli effetti reali sulla fertilità del suolo, sulla resa di carbonio organico del suolo dipenderà dalle condizioni specifiche del sito.

Risultati simili sono stati ottenuti da Zhang et al., (2012) i quali però ha studiato l'applicazione di biochar anche come contromisura per mitigare il cambiamento climatico monitorando le emissioni di CO₂, CH₄, N₂O in camera chiusa.

I risultati confermano che il biochar migliora le rese produttive e le proprietà del suolo ed inoltre è stato visto che riduce le emissioni di protossido di azoto ma aumentano le emissioni di metano.

Dai dati presenti in letteratura si evince che sembrano necessari ulteriori studi per comprendere meglio gli effetti biochar e studiare il suo comportamento nel suolo.

L'applicazione di biochar è in grado, inoltre, di modificare il pH dei suoli.

I biochar hanno solitamente pH neutri o basici. Alcuni studi hanno dimostrato che il pH dei suoli aumentava dopo l'applicazione del biochar per suoli con valori di pH iniziali bassi.

L'ulteriore beneficio che si può trarre dall'applicazione di biochar in suolo è la riduzione delle emissioni di gas serra.

La CO₂ viene assimilata dalle piante attraverso la fotosintesi, quindi bruciando le piante la CO₂ viene emessa nuovamente in atmosfera; tuttavia se dalle piante si produce biochar tramite pirolisi, il residuo viene mantenuto e successivamente stoccato in suolo. Il biochar sepolto in suolo diventa un sink di carbonio (fig.1.15). Si ipotizza che la trasformazione della biomassa in biochar, che si decompone molto più lentamente, fa sì che il carbonio passi dal ciclo biologico rapido al ciclo del biochar molto più lento (Lehmann, 2007). Perché ciò si verifichi, tuttavia, è anche necessario che il biochar sia molto più stabile della biomassa da cui si è formato.

Le stime sul potenziale di cattura del carbonio attraverso l'utilizzo di biochar non sono molte, ma suggeriscono che su scala globale tale potenziale potrebbe raggiungere livelli elevati, superando addirittura le emissioni attuali di

combustibili fossili (Lehmann et al., 2006). Tali stime comunque si basano su varie ipotesi.

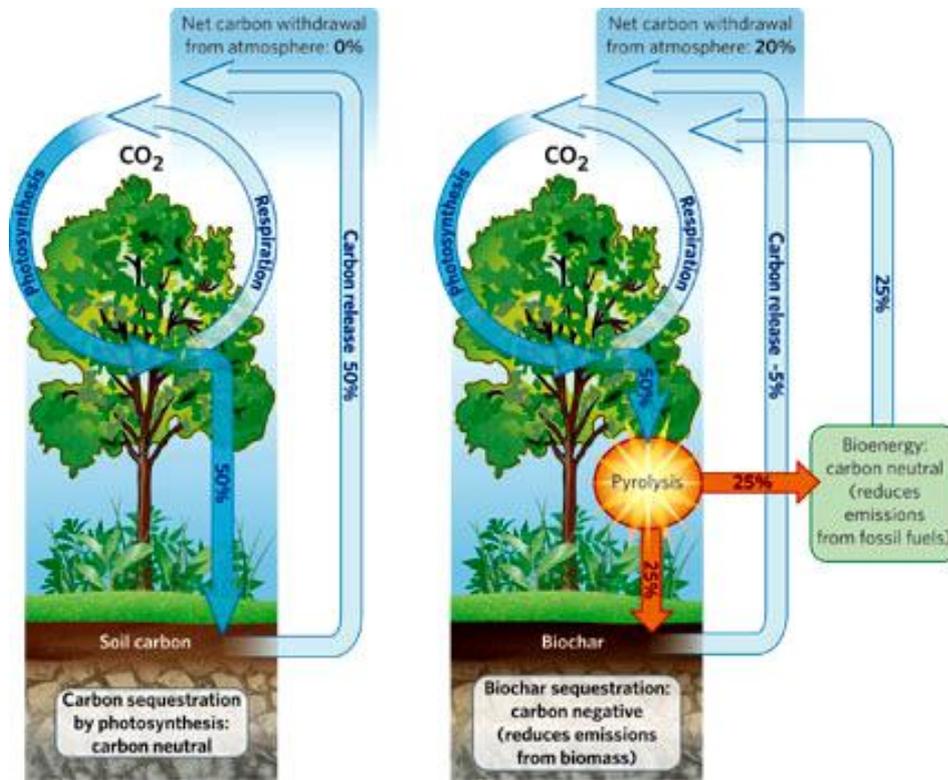


Figura 1.15: biochar in suolo. Sink di carbonio. (Lehmann et al., 2009)

Oltre agli effetti benefici del biochar è necessario sottolineare che vi possono essere anche aspetti negativi dovuti all'interazione biochar-suolo.

L'aspetto negativo principale è il rischio di contaminazione del suolo.

In letteratura sono presenti alcuni studi (Garcia-Perez M. et al., 2008) sul potenziale sviluppo di pericolose sostanze tossiche nel biochar come risultato del processo di pirolisi della biomassa e l'impatto potenziale di questi prodotti sull'ambiente. In particolare, in tali lavori è stata studiata la possibile formazione durante la pirolisi di policlorodibenzofurani (PCDF), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA), e si è concluso che la presenza degli stessi non è riscontrabile nei biochar prodotti da pirolisi veloce e pirolisi lenta.

Per quanto riguarda gli IPA, in particolare, è noto che essi si formano in grandi quantità da reazioni termo-chimiche secondarie a temperature superiori a 700°C (Ledesma et al., 2002). Esistono tuttavia prove scientifiche in base alle quali è possibile dimostrare che piccole quantità di questi composti possono essere prodotte alle temperature utilizzate nei reattori di pirolisi (350 – 600°C). Viene quindi evidenziata la necessità di esaminare i meccanismi e le cinetiche coinvolte nella creazione di questi composti come sistema per limitare la loro sintesi in pirolisi.

Per quanto riguarda invece le PCDD, i due principali meccanismi proposti per spiegarne la formazione durante l'incenerimento dei rifiuti solidi urbani sono la pirosintesi (o meccanismo precursore) e la sintesi *de novo*. Entrambi possono verificarsi in modo simultaneo e/o indipendente.

La pirosintesi presuppone che le PCDD si formino dalla policondensazione dei precursori (policlorobifenili, policlorobenzoni), che si formano a loro volta ad una temperatura di circa 1000°C.

La sintesi *de novo*, invece, implica la presenza di carbonio in fase solida e di O₂ e avviene a temperature comprese tra i 200 e i 400°C.

La mancanza di ossigeno nei reattori di pirolisi, il contenuto molto basso di cloro nella biomassa e il fatto che i precursori di formazione delle PCDD dovrebbero essere generati a temperature elevate di circa 1200°C, potrebbe spiegare perché non è possibile trovare alcun riscontro della presenza di PCDD e PCDF nel biochar.

Ulteriori studi hanno dimostrato la formazione di IPA e diossine nei biochar che possono quindi essere biodisponibili per gli organismi. Sono state quantificate le concentrazioni totali e biodisponibili dimostrando la loro dipendenza dalla tipologia di biomassa di partenza e dalla temperatura e dal tempo di pirolisi. Le concentrazioni diminuiscono all'aumentare del tempo e della temperatura di pirolisi. (Hale et al., 2012)

D'altra parte si è visto che l'applicazione di biochar è in grado di migliorare la capacità complessiva di assorbimento dei suoli verso comuni composti organici di origine antropica (es. IPA, pesticidi ed erbicidi), e quindi influenzano la tossicità, il trasporto e il destino di questi contaminanti. (Verheijen et al., 2010).

1.7 Scopo della tesi

L'importanza del biochar come ammendante nel suolo e il suo impatto sull'ambiente richiedono una piena comprensione delle sue proprietà e dei meccanismi che controllano la sua attività nel terreno.

In letteratura esistono numerosi studi sulle caratteristiche del biochar e sulla loro dipendenza dalla temperatura del processo di pirolisi. Tuttavia non esistono molti studi che prendono in considerazione, oltre la temperatura di processo, il tempo di residenza come ulteriore parametro in grado di influenzare il processo di pirolisi.

Sono presenti inoltre studi sul tasso di degradazione del biochar in suolo, al fine di determinarne la stabilità, ottenuti con diversi metodi e raggiungendo risultati molto diversi per i quali non esistono interpretazioni univoche.

Risultano quindi necessari ulteriori studi al fine di comprendere meglio le relazioni tra processo di produzione, qualità del biochar e stabilità in suolo.

In questo studio sono stati prodotti in laboratorio biochar, da tre diverse tipologie di biomassa, a diverse condizioni di sintesi in termini di temperatura e tempo di residenza.

Lo scopo di questa tesi è di studiare l'influenza dei parametri di sintesi sulle proprietà dei biochar tramite analisi convenzionali quali analisi elementare e spettroscopia infrarossa, e analisi a livello molecolare mediante pirolisi accoppiata al sistema GC-MS.

Sono stati inoltre effettuati test di biodegradazione in suolo su alcuni biochar al fine di studiare come la struttura sia in grado di influenzarne la degradazione.

Si vuole inoltre verificare se lo screening molecolare ottenuto in Py-GC-MS è in grado di fornire informazioni sulla relazione tra processo di sintesi e struttura ed eventuali relazioni con la stabilità.

PARTE SPERIMENTALE

CAPITOLO II

MATERIALI E METODI

2.1 Materiali

Biomasse e Biochar

La fase sperimentale di questo studio è stata effettuata su tre tipologie di biochar ottenuti dalla pirolisi di differenti biomasse.

Le biomasse utilizzate sono le seguenti:

- *Panicum Virgatum* (Panico)
- Pellet di stocchi di mais
- Pellet di pollina

I pellet di stocchi di mais e di pollina sono stati pirolizzati senza subire nessun trattamento preliminare, tuttavia i rispettivi campioni di biochar sono stati in seguito macinati manualmente utilizzando un mortaio ottenendo così campioni con morfologia pulverulenta adatta per le analisi da effettuare. Il panico utilizzato non è stato trattato poiché presentava in partenza la morfologia necessaria per le analisi.

Materiale usato per i test di biodegradazione

Acido cloridrico (J.T. Baker, 37%)

Potassio Idrossido (J.T. Baker, electronic grade)

Fenoltaleina (ACS reagent, Sigma-Aldrich)

Ammonio fosfato dibasico (ACS reagent, ≥ 98.0 %, Sigma-Aldrich)

Amido (ACS reagent, ≥ 99.0 %, Sigma-Aldrich)

Campione di suolo: Il suolo utilizzato per i test di biodegradazione è stato prelevato in superficie (< 10 cm) lungo l'area costiera Pialassa Baiona, alcuni chilometri a Nord di Ravenna (279600m E, 492715m N).

Al fine di determinare la tessitura del suolo è stato applicato il Metodo 6 della Gazzetta Ufficiale n°121 (25 Maggio 1992).

Solventi e reagenti

Acetone (CHROMASOLV[®] Plus for HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)

Etil acetato (CHROMASOLV[®] Plus for HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)

Vanadio pentossido (Santis Analytical)

Soluzione Standard esterno per analisi Py GC-MS

La soluzione *stock* di etil benzoato è stata ottenuta sciogliendo 4.0 mg di composto in 4 mL di etil acetato (concentrazione di 1000 mg/L)

2.2 Sintesi dei biochar

I campioni di biochar sono stati ottenuti dalla pirolisi di 3.0 ± 0.1 g di biomassa in atmosfera inerte (sotto flusso di azoto) tramite un pirolizzatore a letto fisso (fig.2.1) costituito da una fornace in cui è inserito un tubo di quarzo (camera di pirolisi) all'interno del quale viene posto il campione su un apposito porta campione in quarzo.

La camera di pirolisi presenta due aperture: una per l'introduzione della termocoppia e del porta campioni, una per introdurre il flusso di gas inerte.

All'estremità della camera di pirolisi sono state applicate delle trappole per la raccolta della frazione liquida (bio-olio).

La temperatura interna della fornace è stata misurata tramite termocoppia prima dell'inserimento del campione; quindi il campione posto in modo uniforme sulla navicella porta campione è stato inserito nella camera sotto flusso di azoto fissato a $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e posizionato al centro della fornace.

La pirolisi è stata condotta a diverse temperature, da un minimo di $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ad un massimo di $700 \text{ }^\circ\text{C}$, con incrementi di $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Per ciascuna temperatura sono state effettuate pirolisi a 1, 2, 5, 10, 20 minuti ottenendo così per ciascuna biomassa trentacinque campioni di biochar.

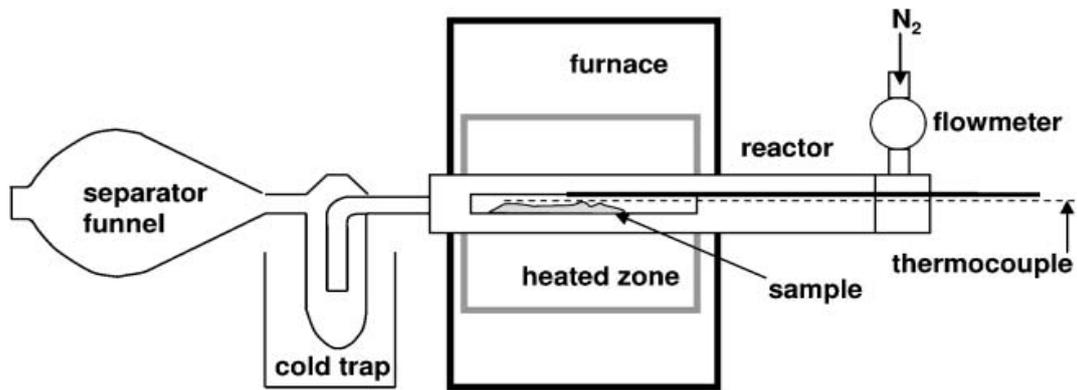


Figura 2.1: Schema del reattore pirolitico (Fabbri et al., 2007)

2.3 Analisi elementare

Per le analisi elementari è stato utilizzato un analizzatore elementare Flash 2000 series CHNS/O (thermo scientific).

Le analisi hanno fornito i valori di C, H, N e S.

I campioni (sia di biomassa che di biochar, circa 4-5 mg) analizzati in duplicato vengono posti in un crogiuolo di stagno e miscelati con circa 10 mg di vanadio pentossido (catalizzatore per ottenere una miglior identificazione dello zolfo) e bruciati alla temperatura di 900 °C sotto flusso di azoto.

Il contenuto di ceneri (A) è stato calcolato per perdita in peso dopo calcinazione a 600°C per 2 h

Il contenuto di ossigeno è stato calcolato nel seguente modo:

$$O = 100 - (C + N + H + S + A) \text{ espresso in } g \text{ kg}^{-1}.$$

Il potere calorifico (HHV) è stato calcolato sulla base della composizione elementare per mezzo dell'equazione proposta da Channiwala and Parikh (2002):

$$HHV \text{ (MJ kg}^{-1}\text{)} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A$$

con C, H, S, O, N e A espresse in $g \text{ kg}^{-1}$.

Per la determinazione del pH è stata miscelata un'aliquota di biochar polverizzato (circa 100 mg) con acqua deionizzata (1:10 w/w) ottenendo un soluzione acquosa.

Il pH della soluzione è stato quindi determinato tramite pHmetro Checker® (Hanna instruments).

2.4 Py- GC-MS

Il sistema utilizzato consiste in un pirolizzatore CDS pyroprobe 1000 interfacciato ad un GC Varian star 3400 equipaggiato con una colonna capillare HP-5MS con fase stazionaria di polimetilsilossano (30 m, diametro 0.25 mm, spessore del film 0.25 μm) accoppiato ad un spettrometro di massa a trappola ionica Varian saturn 2000 con sorgente a impatto elettronico a 70 eV acquisendo i segnali in *full scan* nell'intervallo di m/z 10-450.

Un campione pesato di biochar è stato introdotto in un tubo di quarzo chiuso all'estremità da lana di quarzo e posto in un filamento di platino all'interno del probe.

Il probe è stato interfacciato al GC sotto flusso di elio (100 mL min^{-1}). Il filamento è stato quindi immediatamente riscaldato a $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Le condizioni termiche della colonna sono: temperatura iniziale $35 \text{ }^\circ\text{C}$, quindi 5°C/min fino ad una temperatura finale di $310 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per la quantificazione dei prodotti di pirolisi è stato utilizzato uno standard esterno (etil benzoato) con concentrazione pari a 1000 mg/L .

È stato prelevato $1 \mu\text{L}$ di standard esterno pari a $1\mu\text{g}$ e iniettato con una micro siringa direttamente all'interno dell'interfaccia, quindi analizzato in GC-MS.

Le quantità dei prodotti di pirolisi sono state calcolate quindi dal rapporto dell'area di ciascun picco del cromatogramma ottenuto in TIC (corrente ionica totale) e l'area del picco di etil benzoato (standard esterno). Secondo la seguente formula matematica:

$$Q_c = (A_c * Q_{is} * F) / A_{is}$$

Dove:

A_c = Area del picco dell'analita

A_{es} = Area picco standar esterno

Q_{es} = Quantità standard esterno

Q_c = Quantità dell'analita

F = Fattore di risposta

Per la quantificazione di tutti i composti pirolitici è stato considerato come unitario il fattore di risposta. Sono stati quantificati 56 prodotti di pirolisi e raggruppati in quattro principali famiglie in base all'origine: H, olocellulosa

(zuccheri); L, lignina; C, biomassa “charred” (es.:derivati del benzene ed IPA); P, proteine (es.: pirrolo, indolo).

I composti sono stati quindi quantificati in termini di resa ($\mu\text{g g}^{-1}$) e in termini di abbondanza relativa prendendo in considerazione una deviazione standard relativa (RSD) compresa tra 25-30 % tipica per le analisi Py-GC-MS.

2.5 FT-IR

Per le analisi all' infrarosso una piccola aliquota di ciascun campione di biochar è stata miscelata con KBr e successivamente pressata tramite pressa idraulica. Il campione quindi è stato analizzato con uno spettrometro Nicolet 5700. Gli spettri sono stati acquisiti nel range di frequenze compreso tra 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} con una risoluzione di 4 cm^{-1} e un accumulo di 64 scansioni per campione. Per l'identificazione degli spettri IR è stato utilizzato il pacchetto software OMNIC®.

2.6 Test di biodegradazione in suolo

Al fine di determinare il grado e velocità di biodegradazione aerobica del biochar è stato applicato il metodo standard ASTM D 5988-96 (Annual Book of ASTM Standard, 1997)

Il test è stato effettuato su quattro campioni di Panico.

Per ogni test sono stati miscelati 5 g di biochar con 300 g di suolo, setacciato a 2 mm di diametro, e posti in essiccatori.

Il rapporto C:N del suolo è stato portato al valore di 15:1 aggiungendo un volume appropriato di ammonio fosfato.

All'interno degli essiccatori sono stati posti due beaker, uno con 20 mL di KOH 0.28 M come soluzione per catturare CO_2 e uno con circa 50 mL di acqua distillata per mantenere il contenuto di umidità del suolo. Il contenuto iniziale di acqua è stato determinato con il metodo D 2216, e in seguito portato a circa il 90% della MHC (moisture holding capacity), determinata con il metodo D 425 (Annual Book of ASTM Standard, 1996).

La quantità di CO_2 prodotta è stata misurata per titolazione della soluzione di KOH dei test e dei bianchi con acido cloridrico 0.25 M all'end-point della fenolftaleina.

Come previsto dal metodo, è stata contemporaneamente sottoposta a test una sostanza di riferimento (amido) allo scopo di controllare l'attività dei microorganismi del suolo.

Per ciascun campione di biochar, bianco e riferimento il test è stato effettuato in tre repliche.

Ogni volta che si titola la soluzione basica si calcola la differenza fra i mL utilizzati per titolare il campione ed i mL utilizzati per titolare il bianco. Da questo valore vengono poi calcolate le mmoli di CO₂. Le mmoli totali di CO₂ vengono successivamente convertite in mg di CO₂ e quindi si calcola la percentuale di degradazione dalla percentuale di CO₂ evoluta, rispetto a quella teorica ottenibile dalla trasformazione del carbonio immesso sotto forma di polimero, applicando la seguente formula:

$$\% \text{ di } CO_2 = (mg \text{ } CO_2 \text{ prodotti} / mg \text{ } CO_2 \text{ teorici}) \times 100$$

L'errore standard, s_e , sulla percentuale di biodegradazione si ottiene applicando la seguente formula:

$$s_e = ((s_{test}^2 / n1) + (s_{blank}^2 / n2))^{1/2} \times 100 / C_i$$

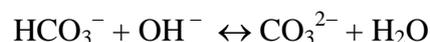
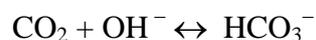
dove:

$n1$ e $n2$ = numero di essiccatori replicati per il test e per il bianco,

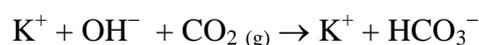
s = deviazione standard del carbonio gassoso totale prodotto (mg),

C_i = quantitativo di carbonio (mg) inizialmente aggiunto all'essiccatore.

Poiché utilizzando KOH come trappola di CO₂ non si ha precipitazione di alcun solido insolubile, si instaurano i seguenti equilibri:



Dalla costante di dissociazione (Lide, D.R., 1993) di $HCO_3^- = 4.7 \times 10^{-11}$ si può calcolare che a pH 9 (viraggio della fenolftaleina) il rapporto tra la concentrazione di CO_3^{2-} e di HCO_3^- è 0.047, ovvero, oltre il 95% del carbonio si trova sotto forma di HCO_3^- . Quindi in soluzione acquosa la reazione predominante è la seguente:



Il biossido di carbonio sottrae quindi OH^- alla soluzione basica di KOH in rapporto molare di circa 1:1. Studi precedenti (Modelli et al., 1999) hanno dimostrato che il 99 % delle moli di carbonato viene catturato sotto forma di HCO_3^- . In base a questo dato si è assunto uguale ad 1 il fattore di proporzionalità tra moli di CO_2 e la differenza in moli di HCl necessarie per titolare il bianco ed il campione.

CAPITOLO III

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi dei Biochar

3.1.1. Scelta delle biomasse

La sintesi dei campioni è stata effettuata pirolizzando a diverse temperature e tempi di residenza tre differenti biomasse: Panico (PA), pellet di stocchi di mais (PM) e pellet di pollina (PP).

La scelta di queste tre tipologie di biomassa è dettata dal largo impiego che trovano nell'industria bio energetica e allo stesso tempo per la loro differente classificazione.

Il panico è una graminacea (C4) ampiamente utilizzata negli USA per la produzione di bioetanolo. (Mc Laghlin e Kszos, 2005).

Il potenziale del panico come fonte di energia è stato studiato in maniera intensiva negli USA, dove si adatta molto bene alle condizioni climatiche della maggior parte del Nord America. Il panico è una coltivazione auto-seminante, il che significa che chi la coltiva non deve ri-seminarla dopo il raccolto. Inoltre, a differenza del mais, il panico può crescere lungo i confini e non richiede fertilizzanti per crescere.

Viene usato come copertura del terreno per controllare l'erosione e viene inoltre coltivato come mangime per il bestiame.

Mc Laughlin e Kszos, (2005) sostengono che circa 25 anni fa, negli USA è stato riconosciuto che la produzione di bioenergia da colture dedicate finirebbe per fornire un contributo importante a qualsiasi sostanziale strategia nazionale nel campo delle energie rinnovabili.

Circa 12 anni fa, è stato inoltre riconosciuto con enfasi che lo sviluppo di colture bioenergetiche erbacee potrebbe rendere compatibili le strategie di gestione delle colture con le pratiche agricole esistenti.

È stato quindi sviluppato il panico verga (*Panicum virgatum*) come coltura bioenergetica. Molti fattori suggeriscono che il panico sia idoneo come pianta con finalità bioenergetiche; i livelli di produttività raggiunti sono stati maggiori rispetto a quelli di altre specie erbacee valutate. Inoltre la natura perenne del

panico ne riduce la gestione dei consumi energetici e dei prodotti chimici di sintesi. L'adattabilità del panico a terreni poveri la rende una scelta eccellente come specie modello per ulteriori ricerche, dal momento che le colture bioenergetiche sono state pensate per essere prodotte principalmente su terreni non utilizzati per usi agro-alimentari.

La seconda biomassa selezionata per questo studio è stata il mais, più precisamente gli stocchi del mais (il gambo della pianta). È una scelta interessante poiché gli stocchi di mais sono il residuo di un prodotto agricolo ampiamente utilizzato a fini alimentari e con elevate potenzialità d'uso nel settore energetico. Le ragioni della scelta di prendere in esame i resti del processo di raccolta del mais sono legate, quindi, essenzialmente all'ampia diffusione di questo residuo ed al suo basso costo. Il mais, infatti, è una delle colture più diffuse in Europa, con una produzione annua di circa 40 milioni di tonnellate su una superficie di 4.4 milioni di ettari. In Italia la produzione è di circa 10 milioni di tonnellate, su 1.14 milioni di ettari (FAO, 2006).

La pollina invece rappresenta la biomassa ottenuta da reflui zootecnici (rifiuti del trattamento industriale delle deiezioni avicole). È il residuo delle lettiere degli allevamenti avicoli ed è costituito da segatura, paglia e carta tritate, il tutto mischiato a sterco.

La pollina fresca ha un potere calorifico compreso tra 9-15 GJ/t, un'umidità compresa tra 20-50% e un contenuto elevato di azoto (circa 5%) oltre che di fosforo (1.5%) e potassio (4%) che rende la pollina un buon fertilizzante naturale.

Gli stocchi di mais e la pollina sono stati utilizzati sotto forma di pellet (biomassa compressa in pezzi di forma cilindrica solitamente con diametri massimi di 25 mm) mentre il panico è stato utilizzato finemente macinato.

La densificazione delle biomasse sotto forma di pellet o briquettes è spesso utilizzato su residui agro forestali, segatura o fibre di canna da zucchero. È un processo importante poiché non solo facilita l'uso di residui come energia ma ne facilita anche il trasporto riducendone i costi.

3.1.2 Pirolisi delle biomasse

Il processo di pirolisi più frequentemente utilizzato per produrre biochar è detto *slow pyrolysis*. Prevede un range di temperature tipicamente compreso tra i 300-600 °C e tempi di residenza lunghi (da minuti ad ore) (Brownsort 2009).

In questo studio sono state scelte sette temperature da un minimo di 400°C ad un massimo di 700°C e cinque tempi di residenza (1,2,5,10, 20 minuti).

L'intervallo di temperature selezionato è stato scelto in accordo con i dati presenti in letteratura. (Kaal et al., 2009; Brewer et al., 2009; Spokas et al., 2009; Nguyen et al., 2010; Bruun et al., 2011; Calvelo Pereira et al., 2011).

La decisione di non usare tempi di residenza maggiori di 20 minuti è stata presa su base empirica in quanto tale tempo si è dimostrato sufficiente per completare il processo di pirolisi.

Dalle diverse combinazioni di temperatura e tempo di residenza sono stati ottenuti 35 campioni di biochar per ciascuna biomassa.

Le rese di biochar, definite come il rapporto in peso tra il campione di biomassa iniziale prima e dopo il processo di pirolisi, sono riportate in Tabella 3.1 e in fig.3.1 a,b,c.

La precisione dei valori di resa dei biochar è stata valutata effettuando nelle stesse condizioni (400 °C per 20 minuti) cinque repliche di un campione di stocchi di mais.

Risultato: 36.6 ± 1.9 % con una deviazione standard relativa del 5%;

Si assume che questa precisione sia valida per tutte le prove.

Le rese di biochar relative alla biomassa di panico variano dal 16% al 92%; si riscontrano i valori più elevati per le combinazioni di basse temperature (< 600 °C) e tempo di residenza di 1 minuto. Si nota inoltre che alle temperature più elevate (>600°C) all'aumentare dei tempi di residenza si hanno variazioni di peso più piccole (tra 17% e il 26%).

Per i campioni ottenuti da pellet di stocchi di mais (PM) e pellet di pollina (PP) si riscontrano trend simili, ma con valori di rese comprese tra il 27% e il 92% (PM) e tra il 34% e il 92% (PP).

In generale per tempi di residenza brevi (1-2 minuti) le rese di biochar diminuiscono direttamente all'aumentare della temperatura, per tempi lunghi (5-20 minuti) le rese si mantengono più costanti. La diminuzione con la temperatura è meno marcata.

Tabella 3.1 : Rese % di biochar ottenute alle diverse condizioni di pirolisi per ciascuna biomassa

Temp. (°C)	Tempo (min)	Panico #	char (%)	Pellet Mais #	char (%)	Pellet Pollina #	char (%)
500	20	PA 01	20.4	PM 01	29.9	PP 01	39.8
500	10	PA 02	22.2	PM 02	31.1	PP 02	39.5
500	5	PA 03	22.9	PM 03	30.8	PP 03	44.3
500	2	PA 04	37.5	PM 04	70.7	PP 04	77.2
500	1	PA 05	89.1	PM 05	91.3	PP 05	85.0
550	20	PA 06	19.0	PM 06	30.0	PP 06	38.8
550	10	PA 07	18.8	PM 07	30.0	PP 07	39.3
550	5	PA 08	20.6	PM 08	29.2	PP 08	39.8
550	2	PA 09	24.5	PM 09	41.1	PP 09	59.6
550	1	PA 10	68.0	PM 10	90.2	PP 10	82.4
600	20	PA 11	18.8	PM 11	29.2	PP 11	37.4
600	10	PA 12	19.8	PM 12	30.3	PP 12	37.7
600	5	PA 13	20.4	PM 13	30.4	PP 13	38.1
600	2	PA 14	21.2	PM 14	33.7	PP 14	52.9
600	1	PA 15	53.4	PM 15	85.9	PP 15	82.5
650	20	PA 16	17.8	PM 16	28.4	PP 16	34.6
650	10	PA 17	17.5	PM 17	26.9	PP 17	36.5
650	5	PA 18	16.7	PM 18	29.3	PP 18	36.5
650	2	PA 19	18.6	PM 19	32.8	PP 19	42.5
650	1	PA 20	26.5	PM 20	64.5	PP 20	70.9
700	20	PA 21	17.3	PM 21	26.8	PP 21	32.6
700	10	PA 22	16.8	PM 22	26.5	PP 22	32.5
700	5	PA 23	15.7	PM 23	26.7	PP 23	34.1
700	2	PA 24	16.7	PM 24	29.0	PP 24	37.2
700	1	PA 25	19.6	PM 25	38.4	PP 25	45.0
400	20	PA 26	27.7	PM 26	38.8	PP 26	45.0
400	10	PA 27	26.5	PM 27	37.2	PP 27	48.1
400	5	PA 28	31.4	PM 28	38.7	PP 28	50.8
400	2	PA 29	86.0	PM 29	90.2	PP 29	78.6
400	1	PA 30	92.0	PM 30	92.4	PP 30	91.2
450	20	PA 31	25.5	PM 31	32.2	PP 31	37.7
450	10	PA 32	23.8	PM 32	41.1	PP 32	44.0
450	5	PA 33	26.7	PM 33	36.9	PP 33	48.3
450	2	PA 34	60.8	PM 34	88.4	PP 34	80.6
450	1	PA 35	91.0	PM 35	92.3	PP 35	84.8

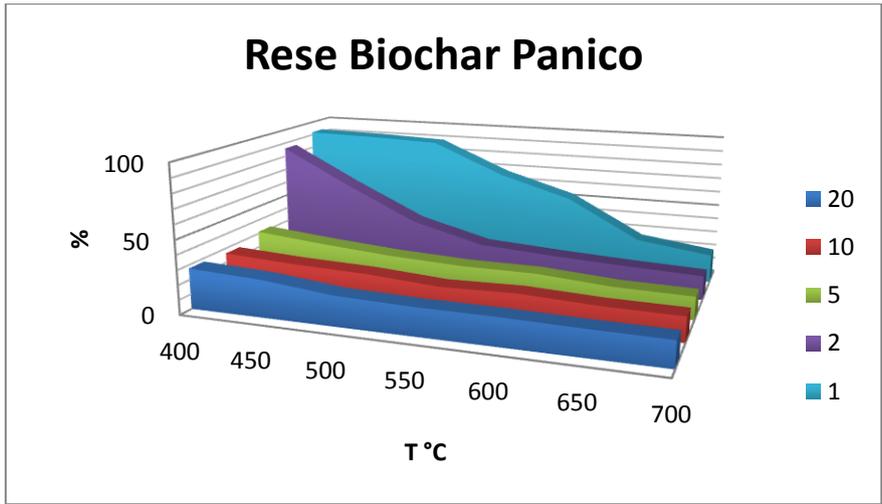


Figura 3.1a: Rese % di biochar da panico ottenute a diverse condizioni di pirolisi

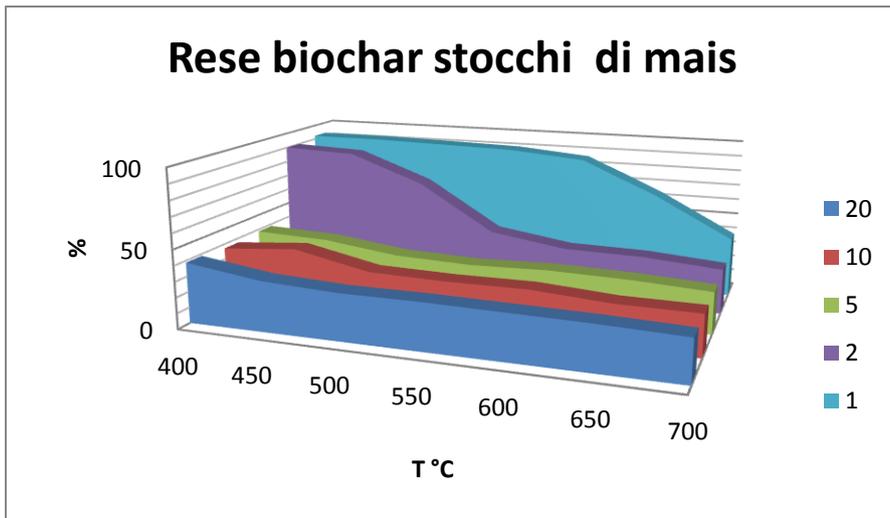


Figura 3.1b: Rese % di biochar da pellet di stocchi di mais ottenute a diverse condizioni di pirolisi

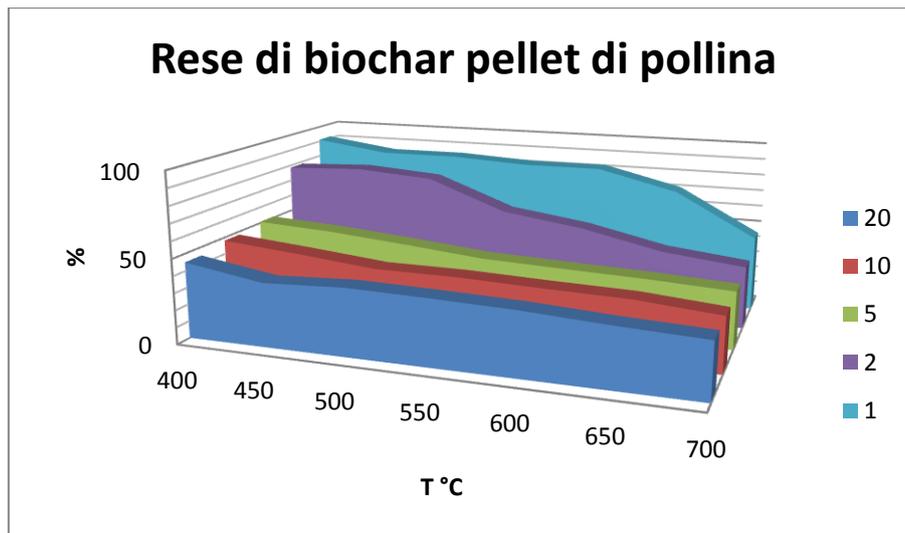


Figura 3.1c: Rese % di biochar da pellet di pollina ottenute a diverse condizioni di pirolisi

Secondo i risultati mostrati in tab. 3.1 e fig. 3.1a, b, c, si evidenzia che le rese dei biochar presentano una maggior dipendenza dalla temperatura e dal tempo di residenza mentre risulta meno influente la tipologia di biomassa originaria. Inoltre a parità di condizioni di sintesi si osserva che la pollina presenta valori di resa maggiori rispetto al mais e al panico.

Le rese di biochar diminuiscono all'aumentare della temperatura in accordo con i dati presenti in letteratura (Antal e Gronli, 2003, Demirbas, 2004, Kim et al., 2012; Song et al., 2012; Imam e Capareda, 2012).

Per esempio Imam e Capareda (2012) hanno caratterizzato i sottoprodotti ottenuti dalla pirolisi del panico (bio olio, syngas e biochar). Nel loro studio hanno effettuato pirolisi a 400, 500 e 600 °C per un tempo di residenza di 20 minuti riscontrando valori di resa rispettivamente pari a 48, 43 e 25 % confermando che le rese diminuiscono all'aumentare della temperatura, riscontrando tuttavia rese ben più elevate rispetto a quelle riscontrate dalle nostre analisi a parità di condizioni. Difatti riscontriamo dalle pirolisi a 400 °C, 500°C e 600 °C per 20 minuti di tempo di residenza rispettivamente rese pari a 27.7%, 20.4 % e 18.8 %.

Song et al., (2012) hanno studiato invece l'influenza della temperatura su biochar di pollina. Per le temperature comprese tra 400°C e 600°C si riscontrano valori di resa comprese tra 51.5 % e 45.7%. I valori da noi riscontrati sono compresi rispettivamente tra 45% e 37 %.

Comparando i risultati del loro lavoro con il nostro si nota che i valori da noi ottenuti sono leggermente più bassi.

A parità di temperatura di sintesi le rese di biochar diminuiscono anche all'aumentare del tempo di residenza mettendo in evidenza che anche brevi variazioni di tempo durante il processo di pirolisi influenzano fortemente le rese finali di biochar.

Questo accade specialmente per le temperature relativamente basse; infatti per temperature comprese tra 450 e 550°C, si ha una notevole diminuzione di resa passando da 1 a 2 minuti come tempo di residenza. Per le temperature più elevate questa variazione risulta meno evidente.

Questa osservazione indica che il processo di carbonizzazione si completa per la combinazione dei due parametri presi in considerazione e non esclusivamente con l'aumento della temperatura seppure quest'ultima rimane essere il parametro più influente.

3.2 Analisi elementare

Biomasse originarie

I valori riscontrati dalle analisi elementari effettuate sulle tre biomasse originarie sono paragonabili con i dati presenti nel database dell'istituto di ricerca olandese ECN-biomass e riportati in Tab. 3.2a.

I risultati delle analisi elementari effettuate sulle biomasse sono riportati in Tabella 3.2b.

Il panico presenta: C 425 g kg⁻¹; H 57 g kg⁻¹; N 6.6 g kg⁻¹; O 442 g kg⁻¹ e A 69 g kg⁻¹.

Il rapporto molare H/C è pari a 1.60 mentre O/C pari a 0.78. Il pH è di 7.15; il potere calorifico superiore (HHV) di 17 MJ kg⁻¹.

Il pellet di stocchi di mais invece presenta: C 402 g kg⁻¹; H 54 g kg⁻¹; N 10 g kg⁻¹; O 431 g kg⁻¹ e A 103 g kg⁻¹. Il rapporto molare H/C è pari a 1.60 mentre O/C pari a 0.81.

Il pH è di 7.39 mentre il potere calorifico superiore (HHV) di 16 MJ kg⁻¹.

Infine il pellet di pollina: C 335 g kg⁻¹; H 48 g kg⁻¹; N 41 g kg⁻¹; S 13 g kg⁻¹; O 326 g kg⁻¹ e A 203 g kg⁻¹. Il rapporto molare H/C è pari a 1.70 mentre O/C pari a 0.73.

Il pH riscontrato è di 7.09 e il potere calorifico superiore (HHV) di 13 MJ kg⁻¹.

Dalla caratterizzazione delle tre biomasse originarie si può subito notare che i valori relativi al panico e al pellet di stocchi di mais sono molto simili e tipici di biomasse erbacee caratterizzate da bassi valori di azoto e significativi contenuti in cenere. Il residuo agro-industriale come il pellet di pollina presenta un elevato contenuto in azoto, e di ceneri. L'elevato contenuto in ceneri di conseguenza comporta un minore potere calorifico rispetto alle biomasse erbacee.

Lo zolfo è praticamente assente nelle biomasse erbacee, mentre nella pollina è presente a livello del 1%

Tabella 3.2 a: Composizione elementare (su peso umido) delle biomasse ottenute dal ECN Biomass.

Biomassa	C (g Kg⁻¹)	N (g Kg⁻¹)	H (g Kg⁻¹)	S (g Kg⁻¹)	O (g Kg⁻¹)	A (g Kg⁻¹)
Panico	470	6.0	59	0	415	50
Pellet mais	446	4	54	0	400	85
Pellet pollina	400	60	63	5	280	180

Tabella 3.2b: caratteristiche elementari delle biomasse originarie (su peso umido)

Biomassa	C (g Kg⁻¹)	N (g Kg⁻¹)	H (g Kg⁻¹)	S (g Kg⁻¹)	O (g Kg⁻¹)	A (g Kg⁻¹)	pH	Rapporto atomico		HHV (MJ Kg⁻¹)
								H/C	C/N	
Panico	425	6.6	57	0	442	69	7.15	1.60	97	17
Pellet mais	402	10	54	0	431	103	7.39	1.60	49	15.7
Pellet pollina	335	41	48	13	326	250	7.09	1.7	9.50	13.4

Biochar da Panicum Virgatum

I biochar di panico (Tab. 3.3) presentano valori di C compresi tra 754 g kg⁻¹ e 445 g kg⁻¹; l'azoto è compreso tra 3.1 g kg⁻¹ e 5.3 g kg⁻¹; l'idrogeno compreso tra 15 e 59 g kg⁻¹; O tra 111 e 449 g kg⁻¹ e il contenuto di ceneri (A) tra 19 e 123 g kg⁻¹.

I valori di pH variano da un minimo di 5.6 (basse temperature e brevi tempi di residenza) ad un massimo di 10.2 (temperature e tempi di residenza elevati).

I rapporti H/C e O/C decrescono rispetto alla biomassa d'origine in accordo con i dati di letteratura (Krull et al.2009). Si ottengono difatti valori compresi tra 1.54 e 0.26 (H/C) e tra 0.19-0.80 (O/C).

Per ogni temperatura di pirolisi all'aumentare dei tempi di residenza diminuiscono i rapporti H/C e O/C, mentre aumenta il pH.

I biochar ottenuti da Panico presentano inoltre valori di HHV compresi tra 17 MJkg⁻¹ (in condizioni di bassa temperatura e bassi tempi di residenza) e 27 MJkg⁻¹ (alte temperatura).

Tabella 3.3: Caratteristiche elementari, determinazione di pH e calcolo dell'HHV di biochar da panico ottenuti in diverse condizioni di pirolisi

T°C	Biochar	C (g Kg ⁻¹)	N (g Kg ⁻¹)	H (g Kg ⁻¹)	O (g Kg ⁻¹)	A (g Kg ⁻¹)	pH	Rapporto atomico		HHV (MJ Kg ⁻¹)
								H/C	O/C	
500	PA 01	684±3	4.9±0.6	25±0.4	189±23	97±26	8.6	0.44	0.21	25
	PA 02	691±9	5.0±0.6	29±0.3	180±11	96±20	8.1	0.49	0.20	25
	PA 03	685±11	4.9±0.5	32±0.3	190±3	88±9	8.0	0.56	0.21	26
	PA 04	601±9	4.0±0.2	48±1.0	293±11	54±3	7.0	0.96	0.37	24
	PA 05	463±9	3.1±0.6	58±0.8	449±10	27±1	5.6	1.49	0.73	18
550	PA 06	691±41	4.9±0.9	23±1.7	189±72	92±27	9.3	0.40	0.21	25
	PA 07	668±30	4.9±0.9	24±0.3	194±17	110±14	9.2	0.43	0.22	24
	PA 08	689±17	4.7±1.0	26±1.0	191±24	89±5	8.2	0.45	0.21	25
	PA 09	642±6	5.4±0.7	35±0.1	233±12	84±7	7.5	0.65	0.27	24
	PA 10	484±1	3.2±0.3	54±0.9	431±2	28±3	6.1	1.33	0.67	19
600	PA 11	728±12	4.6±0.0	21±0.7	142±7	104±19	9.5	0.34	0.15	26
	PA 12	716±8	4.0±1.6	22±1.7	156±19	102±15	9.4	0.37	0.16	26
	PA 13	704±1	5.0±0.6	24±0.2	163±11	104±13	9.2	0.41	0.17	26
	PA 14	672±7	5.1±0.4	31±0.3	216±27	77±34	8.4	0.54	0.24	25
	PA 15	521±1	3.6±0.0	53±0.5	389±1	33±1	6.8	1.22	0.56	20
650	PA 16	718±14	4.4±0.5	17±0.1	143±16	118±1	9.9	0.29	0.15	25
	PA 17	717±9	4.4±0.7	18±0.3	153±11	107±1	9.40	0.31	0.16	25
	PA 18	642±67	4.3±1.3	19±1.7	211±70	125±0	9.6	0.35	0.25	22
	PA 19	689±6	5.5±0.3	26±1.0	178±13	102±19	9.5	0.45	0.19	25
	PA 20	622±9	4.6±0.4	41±0.2	255±5	78±4	8.2	0.79	0.31	24
700	PA 21	734±87	3.9±0.9	15±2.7	124±80	123±10	10.2	0.25	0.13	26
	PA 22	698±49	4.0±0.8	15±0.3	164±44	119±6	9.8	0.26	0.18	24
	PA 23	754±7	4.0±0.2	18±0.7	111±16	113±10	9.6	0.28	0.11	27
	PA 24	709±17	4.7±0.0	23±0.2	146±9	117±9	9.2	0.39	0.15	26
	PA 25	661±14	4.6±0.3	35±0.5	203±12	96±3	8.2	0.64	0.23	25
400	PA 26	678±14	5.2±0.4	38±1.5	214±25	66±9	7.0	0.66	0.24	26
	PA 27	639±25	4.4±0.7	38±0.8	236±24	83±1	7.0	0.71	0.28	24
	PA 28	655±18	4.5±0.5	44±1.6	242±26	55±6	7.0	0.80	0.28	25
	PA 29	472±15	3.5±0.8	57±2.5	453±18	14±0	6.0	1.45	0.72	19
	PA 30	445±3	3.5±0.3	58±0.4	475±4	19±0	5.7	1.54	0.80	17
450	PA 31	689±5	5.3±0.8	33±1.3	183±15	89±8	8.1	0.58	0.20	26
	PA 32	659±19	6.2±1.7	33±1.4	227±20	75±3	7.8	0.59	0.26	24
	PA 33	673±8	5.1±0.3	39±0.4	224±7	60±2	7.5	0.69	0.25	26
	PA 34	502±6	3.2±0.4	53±0.4	413±2	29±5	6.4	1.26	0.62	19
	PA 35	468±1	3.4±0.2	59±0.8	441±4	28±4	5.6	1.52	0.71	19

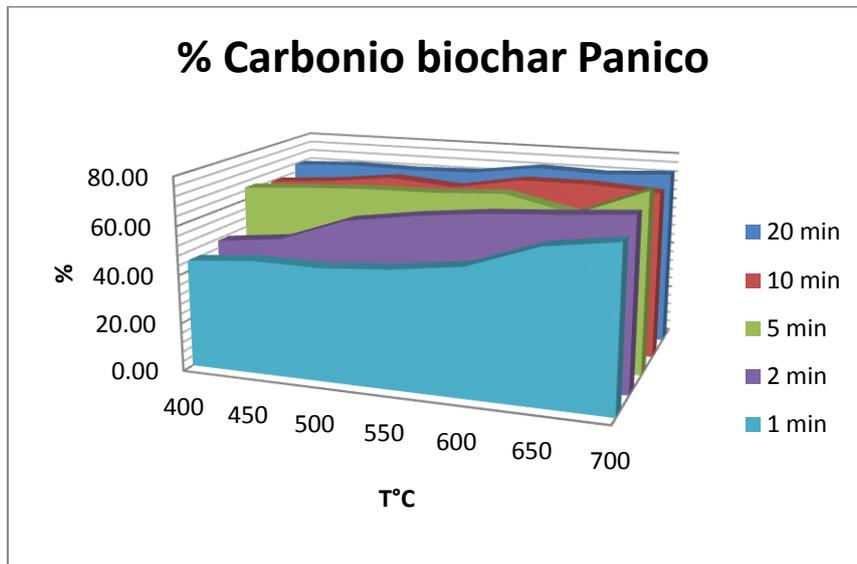


Figura 3.2: Carbonio % presente in biochar da panico ottenuti a diverse condizioni di pirolisi

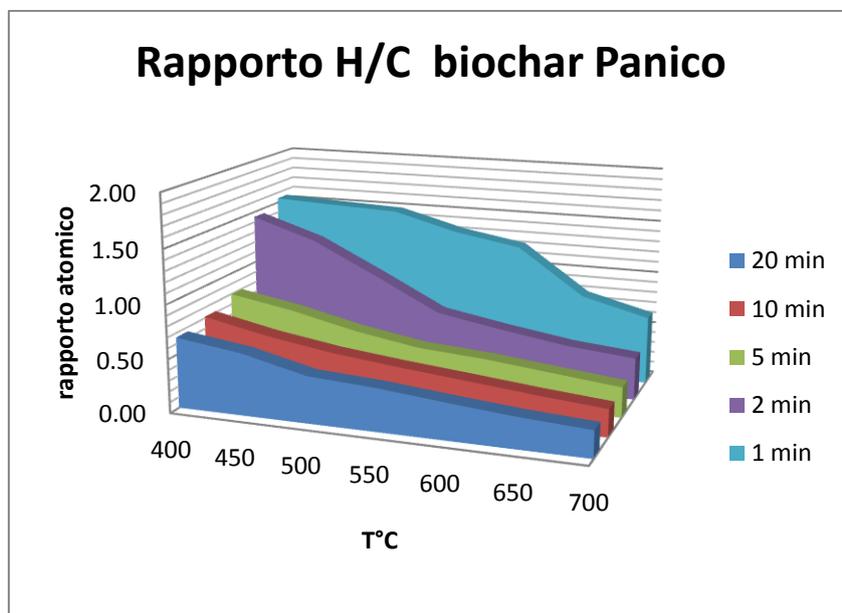


Figura 3.3: Rapporto H/C in biochar da panico ottenuti a diverse condizioni di pirolisi

Biochar da pellet di stocchi di mais

I biochar da pellet di stocchi di mais (Tab. 3.4) presentano valori di C compresi tra 381 e 557 g kg⁻¹; l'azoto è compreso tra 5.1 g kg⁻¹ e 14.5 g kg⁻¹; l'idrogeno è compreso tra 12 e 55 g kg⁻¹; l'ossigeno tra 101 e 428 g kg⁻¹ e il contenuto di ceneri (A) tra 82 e 345 g kg⁻¹.

I valori di pH sono compresi tra 7.10 e 11.05

Il rapporto H/C è compreso tra 1.57-0.28 e il rapporto O/C tra 0.19-0.81.

L' HHV oscilla da 17 MJ kg⁻¹ a 20 MJ kg⁻¹.

Anche per biochar di pellet di stocchi di mais, come in quelli di panico, all'aumentare del tempo di residenza ad una determinata temperatura di pirolisi i rapporti molari H/C e O/C decrescono mentre il pH aumenta

Tabella 3.4: Caratteristiche elementari, determinazione di pH e calcolo dell'HHV di biochar da pellet di stocchi di mais ottenuti in diverse condizioni di pirolisi

T°C	Biochar	C (g Kg ⁻¹)	N (g Kg ⁻¹)	H (g Kg ⁻¹)	O (g Kg ⁻¹)	A (g Kg ⁻¹)	pH	Rapporto atomico		HHV (MJ Kg ⁻¹)
								H/C	O/C	
500	PM 01	539±30	8.1±3	23±0	147±27	283±0	10.4	0.51	0.21	19.4
	PM 02	536±7	9.4±5	25±1	142±2	288±10	10.3	0.55	0.20	19.5
	PM 03	556±9	9.9±5	28±0	162±16	244±12	10.1	0.60	0.22	20.5
	PM 04	497±8	9.4±5	48±2	305±1	140±15	8.2	1.14	0.46	19.5
	PM 05	424±2	6.6±3	55±0	416±1	98±5	7.3	1.54	0.74	16.8
550	PM 06	522±17	9.3±3	20±3	139±24	310±7	10.3	0.45	0.20	18.4
	PM 07	515±22	7.9±5	19±1	132±27	326±0	10.5	0.45	0.19	18.2
	PM 08	529±13	13.2±5	24±1	130±11	304±2	10.4	0.55	0.18	19.3
	PM 09	515±6	10.4±5	38±0	205±16	232±6	9.3	0.87	0.30	19.8
	PM 10	402±29	10.2±4	51±3	428±40	109±4	7.0	1.52	0.80	15.4
600	PM 11	518±16	9.5±4	15±1	125±12	332±9	10.4	0.35	0.18	17.9
	PM 12	494±11	8.7±4	16±0	128±4	354±4	10.1	0.38	0.19	17.0
	PM 13	498±7	8.9±4	19±1	112±3	362±15	9.9	0.45	0.17	17.7
	PM 14	521±16	10.0±4	30±1	156±18	283±4	9.6	0.69	0.23	19.5
	PM 15	435±2	6.8±3	53±1	422±4	82±4	7.2	1.46	0.73	16.9
650	PM 16	507±43	6.4±0	14±1	123±10	349±65	11.1	0.33	0.19	17.3
	PM 17	556±28	10.0±2	15±1	101±23	318±8	10.3	0.33	0.14	19.5
	PM 18	487±21	8.5±2	15±1	104±24	385±0	10.2	0.38	0.16	16.9
	PM 19	458±5	9.9±2	22±0	119±	391±6	10.3	0.57	0.20	16.5
	PM 20	453±41	11.7±4	43±2	336±52	156±4	7.6	1.12	0.56	17.0
700	PM 21	508±11	8.7±3	12±0	94±27	378±13	10.8	0.28	0.14	17.3
	PM 22	529±40	11.9±3	13±0	70±33	376±11	10.7	0.29	0.10	18.5
	PM 23	557±17	10.2±2	15±0	116±16	302±36	10.2	0.32	0.16	19.3
	PM 24	491±13	9.3±2	19±1	126±13	355±3	10.2	0.45	0.19	17.3
	PM 25	514±11	12.4±3	35±1	223±44	216±59	9.3	0.82	0.33	19.3
400	PM 26	463±12	9.6±3	28±1	152±6	347±9	9.6	0.72	0.25	17.1
	PM 27	532±68	11.5±3	34±3	165±42	257±25	9.8	0.76	0.24	20.3
	PM 28	536±27	14.5±4	37±3	213±6	199±27	8.9	0.82	0.30	20.4
	PM 29	381±5	7.7±3	49±1	391±14	171±17	7.1	1.54	0.77	14.7
	PM 30	418±6	7.0±1	55±1	431±3	89±5	7.4	1.57	0.77	16.4
450	PM 31	521±62	8.7±0	27±3	140±57	304±8	10.3	0.61	0.21	19.2
	PM 32	511±19	8.9±1	28±1	192±20	260±1	10.1	0.66	0.28	18.6
	PM 33	513±30	9.5±1	32±2	163±28	283±3	9.8	0.74	0.24	19.4
	PM 34	443±35	5.1±1	54±3	356±38	142±1	7.4	1.46	0.61	17.9
	PM 35	425±16	8.3±2	55±2	417±21	94±4	7.4	1.56	0.74	16.9

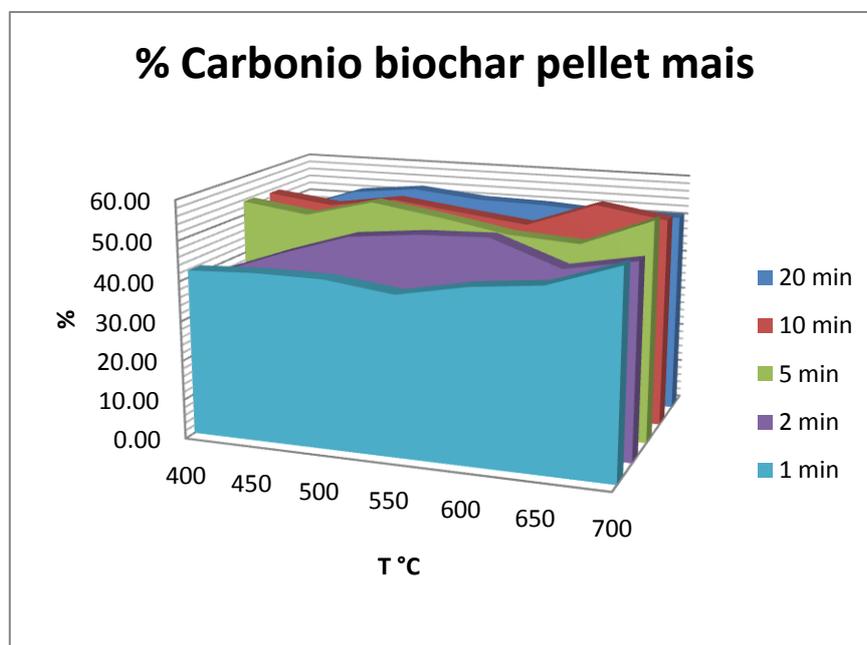


Figura 3.4: % C presente in biochar da pellet stocchi di mais ottenuti a diverse condizioni di pirolisi

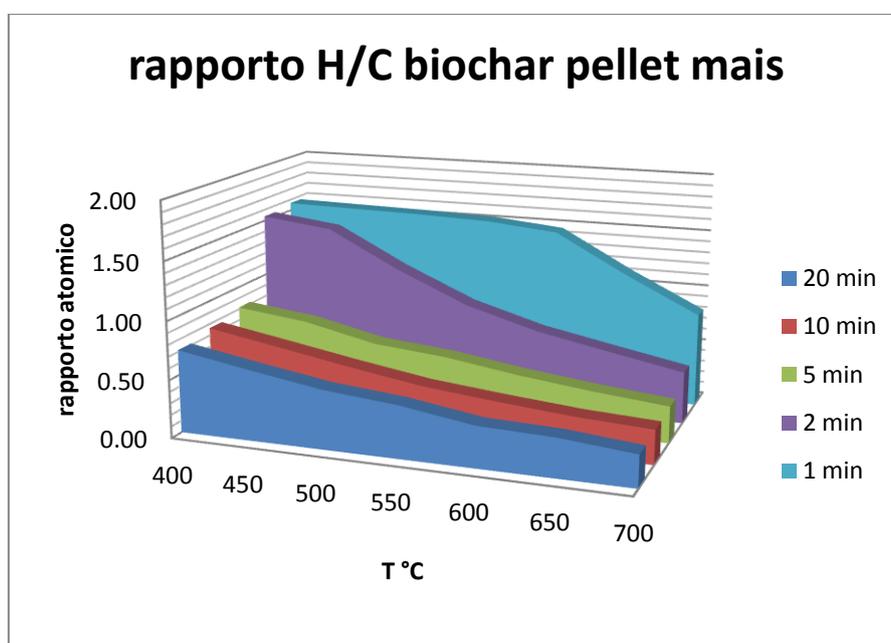


Figura 3.5: rapporto H/C in biochar da pellet di stocchi di mais ottenuti a diverse condizioni di pirolisi

Biochar da pellet di pollina

I biochar da pellet di pollina (tab. 3.5) presentano valori di carbonio compresi tra 397 e 292 g kg⁻¹; L'azoto tra 47 e 26 g kg⁻¹; l'idrogeno tra 51 e 9 g kg⁻¹; Ossigeno tra 294 e 0 g kg⁻¹; Lo zolfo tra 8 e 31 g kg⁻¹. Il contenuto in ceneri (A) è molto elevato con valori compresi tra 641g kg⁻¹ e 266 g kg⁻¹.

Il valori di pH ottenuti sono compresi tra 6.0 e 11.3 riscontrando, come visto per i biochar precedenti, i valori più elevati nei campioni sintetizzati ad alte temperature ed elevati tempi di residenza mentre i valori più bassi per le basse temperature e brevi tempi di residenza.

Il rapporto H/C è compreso tra 1.64-0.33 e il rapporto O/C tra 0.64-0.00.

Come già riscontrato per i biochar di biomasse erbacee, anche nel caso dei biochar di pollina i rapporti H/C e O/C decrescono all'aumentare della temperatura e all'aumentare dei tempi di residenza per ogni temperatura di pirolisi.

Il potere calorifico (HHV) presenta valori compresi tra circa 10 e 17 MJ kg⁻¹.

Tabella 3.5: : Caratteristiche elementari, determinazione di pH e calcolo dell'HHV di biochar da pellet di pollina ottenuti in diverse condizioni di pirolisi

T°C Biochar	C (g kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)	H (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)	O (g kg ⁻¹)	A (g kg ⁻¹)	pH	Rapporto atomico		HHV (MJ kg ⁻¹)	
								H/C	O/C		
500	PP 01	307±24	32±1	16±2	22±1	32±15	591±2	9.5	0.64	0.08	11.3
	PP 02	309±7	32±0	17±0	23±2	38±3	581±7	9.9	0.67	0.09	11.4
	PP 03	349±15	40±1	25±1	23±1	52±12	512±6	10.3	0.84	0.11	13.6
	PP 04	368±6	41±2	46±1	16±2	225±23	304±16	6.9	1.49	0.46	15.4
	PP 05	372±1	43±5	50±1	14±2	248±12	272±19	6.1	1.62	0.50	15.9
550	PP 06	315±17	30±3	13±0	26±0	2±4	614±12	10.4	0.49	0.00	11.4
	PP 07	307±6	30±1	14±0	25±3	32±12	592±7	9.7	0.55	0.08	11.0
	PP 08	293±11	29±2	17±1	23±1	71±1	567±4	9.9	0.70	0.18	10.5
	PP 09	373±7	45±0	36±0	18±0	133±1	394±5	8.5	1.14	0.27	15.1
	PP 10	370±9	39±1	47±1	16±2	238±19	290±11	6.0	1.53	0.48	15.5
600	PP 11	306±7	29±1	10±1	26±1	0±3	628±9	10.7	0.39	0.00	10.9
	PP 12	312±3	32±3	11±0	25±0	3±7	617±6	10.6	0.43	0.01	11.2
	PP 13	311±2	29±0	15±1	24±2	23±5	598±7	10.2	0.56	0.06	11.5
	PP 14	365±7	45±2	30±1	22±2	73±10	465±7	8.9	1.00	0.15	13.2
	PP 15	377±12	40±3	49±2	13±2	221±21	301±13	6.2	1.55	0.44	16.1
650	PP 16	311±9	28±2	9±1	27±0	3±6	623±4	10.7	0.33	0.01	11.0
	PP 17	297±12	26±1	9±1	24±4	0±4	644±2	10.7	0.37	0.00	10.6
	PP 18	310±28	27±2	10±1	28±1	5±5	620±24	10.6	0.40	0.01	10.9
	PP 19	329±13	36±2	22±1	25±2	42±1	546±19	10.1	0.80	0.10	12.7
	PP 20	374±10	42±1	42±1	8±2	179±27	353±2	7.4	1.34	0.36	15.4
700	PP 21	292±10	28±2	9±1	30±0	1±3	641±1	11.3	0.36	0.00	10.6
	PP 22	299±1	28±1	9±0	31±3	2±6	632±1	10.8	0.35	0.00	10.8
	PP 23	312±8	27±0	9±1	28±1	9±18	615±7	10.8	0.33	0.02	11.0
	PP 24	319±12	29±1	13±1	27±1	16±20	595±2	10.1	0.50	0.04	11.5
	PP 25	362±11	42±1	28±0	22±1	68±	477±9	9.6	0.93	0.14	14.4
400	PP 26	347±5	39±2	25±0	22±1	50±4	517±12	10.3	0.86	0.11	13.6
	PP 27	370±8	45±1	28±0	22±0	51±15	484±22	9.6	0.91	0.10	14.8
	PP 28	385±15	47±3	35±1	20±1	94±27	419±7	8.4	1.08	0.18	15.8
	PP 29	352±34	39±4	46±5	15±0	259±46	289±11	6.0	1.55	0.56	14.5
	PP 30	351±30	45±5	48±4	8±1	294±88	253±38	6.2	1.64	0.64	14.4
450	PP 31	330±20	34±2	21±2	24±1	52±11	539±14	9.8	0.76	0.12	12.5
	PP 32	332±11	36±2	22±1	22±2	70±2	518±13	10.2	0.81	0.16	12.6
	PP 33	359±2	45±1	28±0	22±0	70±20	476±19	9.6	0.94	0.15	14.3
	PP 34	371±4	44±3	47±2	14±1	231±7	294±11	6.1	1.50	0.47	15.5
	PP 35	397±6	44±8	51±2	16±2	225±28	266±9	6.0	1.53	0.43	17.1

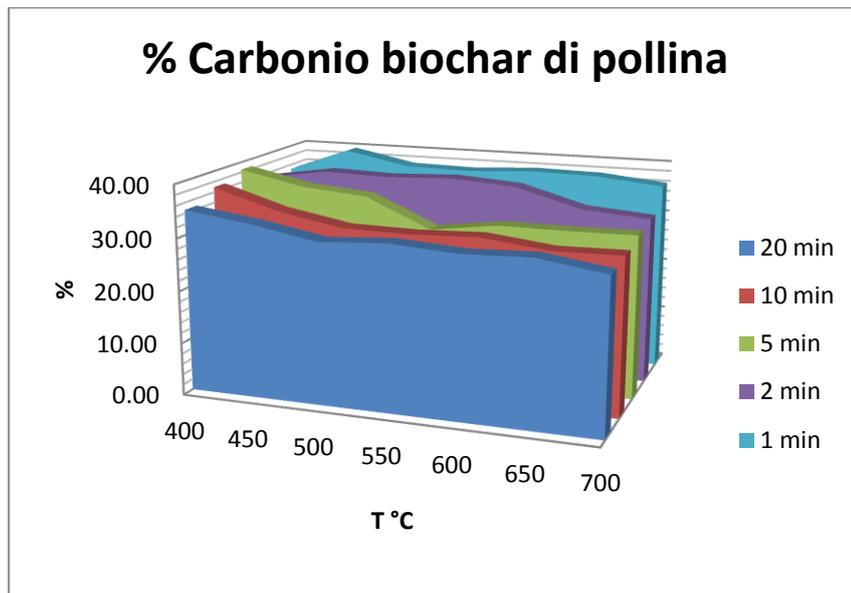


Figura 3.6: % C presente in biochar di pellet di pollina ottenuti a diverse condizioni di pirolisi

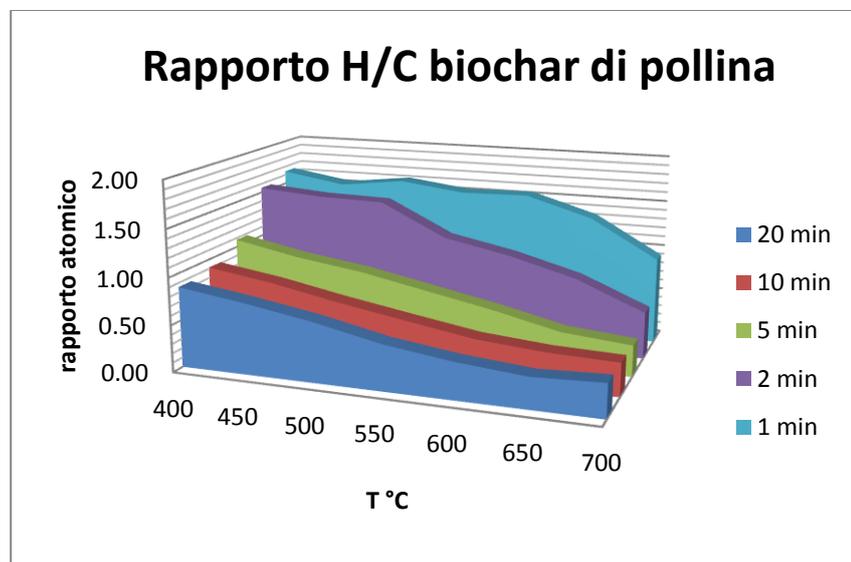


Figura 3.7: Rapporto H/C in biochar di pellet di pollina ottenuti a diverse condizioni di pirolisi

Considerazioni generali

Come riscontrato per le rese dei biochar, i parametri di sintesi influenzano anche la composizione elementare dei biochar (tab. 3.3-3.5).

Prendendo in considerazione i biochar derivanti dalle biomasse erbacee si osserva che la percentuale di carbonio aumenta all'aumentare della temperatura mentre i valori di ossigeno ed idrogeno decrescono.

Le perdite in idrogeno e ossigeno all'aumentare della temperatura di pirolisi vengono attribuite alla scissione e la rottura dei legami deboli all'interno della struttura biochar (Demirbas, 2004).

Imam e Capareda (2012) nel loro recente studio hanno riscontrato per i biochar da panico valori di carbonio elementare pari a 750, 780 e 820 g kg⁻¹ rispettivamente per le temperature di 400, 500 e 600°C per 20 minuti.

In accordo con Krull et al., 2009 i rapporti molari H/C e O/C decrescono andando ad indicare un progressivo aumento del livello di aromaticità della struttura.

I rapporti relativamente elevati di H/C e O/C riscontrati nei biochar ottenuti a basse temperature e brevi tempi di residenza (es.: PA 35 ovvero 450°C per 1 minuto: rispettivamente 1.52 e 0.71) sono stati attribuiti al residuo di materia organica, come i carboidrati (Chun et al., 2004). In queste condizioni la biomassa non subisce un processo completo di pirolisi e alcuni componenti celluloseici rimangono probabilmente all'interno della struttura (Demirbas, 2004).

Diversamente dai biochar di biomasse erbacee, i biochar di pellet di pollina presentano valori di carbonio simili alla biomassa di partenza e a differenza di altre tipologie di biomassa il carbonio decresce all'aumentare della temperatura; la pollina presenta invece una maggior quantità di ceneri. I dati relativi alla pollina dimostrano che i biochar ottenuti a basse temperature avendo una maggior percentuale di carbonio rispetto a quelli ottenuti a temperature più elevate, presentano una composizione maggiormente idonea per le applicazioni in campo agricolo.

Questi andamenti e differenze sono confermati da Song e Guo 2012, i quali studiando l'influenza della temperatura (300-600°C) su biochar da pollina riscontrano valori massimi di carbonio pari a 379 g kg⁻¹ (ottenuti alla temperatura di 300°C) mentre il contenuto in cenere è circa 600 g kg⁻¹.

Gli autori confermano quindi che per applicazioni in suolo sono consigliabili i biochar ottenuti a temperature comprese tra i 300-500°C.

L'influenza dei parametri di sintesi si riscontra anche sul pH che infatti aumenta all'incrementare della temperatura (Lehmann, 2009; Gaskin et al., 2008, Song e Guo, 2012).

I pH dei biochar utilizzati come ammendanti per il suolo sono solitamente alcalini (pH > 7.0) ma possono essere prodotti anche biochar con pH intorno a 4 (acidi) (Lehmann, 2007).

I pH riscontrati nei biochar analizzati sono generalmente basici per tutte e tre le biomasse studiate in accordo con Lehmann (2007) e Gaskin et al., (2008).

Tuttavia si riscontrano pH con valori < di 7 (valori più bassi rispetto alla biomassa originaria) per i campioni la cui sintesi prevede basse temperature e brevi tempi di residenza. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che nelle prime fasi del processo di pirolisi si ha la formazione di funzioni carbossiliche che rimangono nel biochar.

I biochar da pollina presentano valori di pH generalmente più elevati rispetto alle altre due biomasse; l'elevata basicità può essere dovuta all'elevato contenuto in ceneri caratteristico della pollina (Lehmann 2009)

Considerando solo i campioni con elevati tempi di residenza per le differenti temperature, come nel recente studio di Song e Guo (2012) si vede che i pH variano da un minimo di 9 a 400°C ad un massimo di 11 a 700 °C in accordo con quanto riscontrato da Song e Guo (2012).

3.3 Py-GC-MS

3.3.1 Considerazioni generali

Le analisi in Py-GC-MS, sia delle biomasse originarie sia dei relativi biochar ottenuti sotto diverse condizioni di sintesi, sono state effettuate al fine di ottenere i pirogrammi dei prodotti di pirolisi tipici della lignina, dell'olocellulosa, dei frammenti proteici e dei prodotti cosiddetti "charred" caratteristici del processo di carbonizzazione delle biomasse sulla base di un precedente studio di Fabbri et al. (2011).

Sono stati identificati 56 prodotti di pirolisi (Tab. 3.4) raggruppati nelle quattro principali famiglie in base all'origine : H, olocellulosa (zuccheri); L, lignina; C, biomassa "charred" (es.: derivati del benzene ed IPA) ; P, Proteine (es.: pirrolo, indolo). Per "charred" si intende la porzione carboniosa originata dalla degradazione termica dei costituenti della biomassa e si presume che in Py-GC-MS si formino principalmente benzene, toluene, xilene, stirene, IPA e benzofurani. Questi prodotti di pirolisi sono presi come indicativi della porzione charred delle biomasse (Kaal et al., 2009a).

È necessario tenere in considerazione che la loro formazione si può avere anche dalla pirolisi di lignina e soprattutto lipidi o proteine presenti nella biomassa originaria. Nonostante questi limiti è stato dimostrato che la percentuale di "charred" è indicativa del grado di carbonizzazione del char (Kaal et al. 2009a).

Oltre alle percentuali di prodotti associati alla frazione "charred", il grado di alterazione termica è indicato dal livello di de-alchilazione.

Il livello di de-alchilazione si può descrivere tramite il rapporto tra un composto e il suo alchilato come per esempio il rapporto benzene/toluene (B/T) (Kaal et al. 2009b; Fabbri et al. 2011).

Secondo i dati in letteratura il rapporto B/T dovrebbe aumentare con l'aumento delle rese relative di composti rappresentativi del processo di carbonizzazione (prodotti "charred").

Tabella 3.4: Prodotti di pirolisi identificati tramite analisi Py-GC-MS

Legenda: *m/z* : rapporto massa/carica; *H*: Olocellulosa; *L*: Lignina; *C*: Charred; *P*: Proteine

#	Composto	m/z	Origine
1	ciclopentadiene	66	H
2	Acido acetico	60	H
3	Benzene	78	C
4	Idrossiacetone	75	H
5	Dimetil furano	96	H
6	Pirrolo	67	P
7	Toluene	91	C
8	2-Metil tiofene	98	P
9	Furaldeide	95	H
10	o-xilene	91	C
11	Alcool Furfurilico	98	H
12	m-xilene	91	C
13	Stirene	104	C
14	p-xilene	91	C
15	2-ciclopentanedione	98	H
16	Fenolo	94	L
17	Benzaldeide	105	H
18	Benzofurano	118	C
19	4-idrossi-5,6-diidro-(2H) piranone	114	H
20	Indolo	117	P
21	3-idrossi-2-metil-ciclopentenone	112	H
22	2-idrossibenzaldeide	115	H
23	m-cresolo	108	L
24	p-cresolo	108	L
25	Guaiacolo	109	L
26	metil-benzofurano (3 isomeri)	132	C
27	Fenolo, 2-etil	122	L
28	Fenolo, 2,5-dimethyl	107	L
29	Fenolo, 2,3-dimethyl	107	L
<hr/>			
#	Composto	m/z	Origine
30	Fenolo, 3-etil	122	L
31	Naftalene	128	C
32	Catecolo	110	L
33	Vinil fenolo	120	L
34	Metil furfurolo	110	H
35	Idrossi metil furfurolo	97	H
36	Sconosciuto	134	?
37	4-vinilsiringolo	180	L
38	4-metilsiringolo	168	L
39	Siringolo	154	L
40	Bifenile	154	C

41	Vanillina	151	H
42	4-etilguaiacolo	137	L
43	4-metilsiringolo	168	L
44	trans-isoegenolo	164	L
45	Eugenolo	164	L
46	cis-iso-eugenolo	164	L
47	4-vinilsiringolo	180	L
48	Cis-metossi-isoegenolo	194	L
49	Trans-metossiisoegenolo	194	L
50	2-metossi-eugenolo	194	L
51	4-hydroxy-2-methoxycinnamaldeide	181	L
52	Acetosiringone	167	L
53	Fenantrene	178	C
54	Antracene	178	C
55	Pirene	202	C
56	Fluorantene	202	C

3.3.2 Biomasse originarie

La prima fase del lavoro ha previsto l'acquisizione dei pirogrammi delle biomasse originarie allo scopo di evidenziare la tipologia e la quantità relativa dei prodotti di pirolisi al fine di confrontarne gli andamenti con le successive analisi effettuate sui campioni di biochar.

In fig. 3.9 sono rappresentati i pirogrammi relativi alle tre biomasse. Nelle figure sono stati messi in evidenza solo alcuni dei 56 analiti (prodotti di pirolisi) considerati nello studio, prendendo in considerazione solo i più abbondanti.

Il panico presenta un totale di resa relativa dei prodotti di pirolisi di circa 12800 $\mu\text{g g}^{-1}$; il pellet di stocchi di mais invece di circa 13700 $\mu\text{g g}^{-1}$ mentre il pellet di pollina presenta una resa di circa 7000 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Dai risultati espressi in Tab.3.7 risulta che i prodotti di pirolisi più abbondanti nelle biomasse fresche sono quelli di origine cellulosa e ligninica. Il Panico presenta valori elevati di vinil fenolo (4700 $\mu\text{g g}^{-1}$) e fenolo (770 $\mu\text{g g}^{-1}$) marker della lignina, e di furaldeide (1200 $\mu\text{g g}^{-1}$), idrossiacetone (2020 $\mu\text{g g}^{-1}$) e 2-ciclopentanedione (640 $\mu\text{g g}^{-1}$) rappresentativi della cellulosa. Risulta invece essere poco abbondante la resa di benzene (340 $\mu\text{g g}^{-1}$) e toluene (530 $\mu\text{g g}^{-1}$); i valori degli idrocarburi policiclici aromatici (naftalene, antracene, pirene, fluorantene) risultano essere al di sotto del limite di rilevabilità.

Nonostante il contenuto relativamente basso di azoto, sono rilevabili composti azotati come il pirrolo con rese di $25 \mu\text{g g}^{-1}$.

Il pellet di stocchi di mais presenta valori di vinil fenolo ($3930 \mu\text{g g}^{-1}$) e fenolo ($1010 \mu\text{g g}^{-1}$) confrontabili con i valori di panico.

Si evidenzia anche un elevato contenuto di acido acetico, furaldeide e idrossiacetone quali marker dell'olocellulosa.

Per quanto riguarda la componente charred il benzene e il toluene presentano valori rispettivamente di 540 e $1010 \mu\text{g g}^{-1}$.

Nella terza biomassa analizzata, il pellet di pollina, i marker della lignina più abbondanti sono il fenolo ($630 \mu\text{g g}^{-1}$) e vinil fenolo ($240 \mu\text{g g}^{-1}$). I marker della cellulosa più abbondanti sono idrossiacetone ($1480 \mu\text{g g}^{-1}$) e 2-ciclopentanedione ($290 \mu\text{g g}^{-1}$). Risulta invece maggiormente abbondante in termini relativi la resa di benzene ($630 \mu\text{g g}^{-1}$) e toluene ($1460 \mu\text{g g}^{-1}$).

A differenza delle prime due biomasse descritte, nel pirolizzato della pollina si riscontra una resa maggiore di pirrolo ($657 \mu\text{g g}^{-1}$), probabilmente per il maggiore contenuto di materiale proteico, e 2-metiltofene ($5 \mu\text{g g}^{-1}$) che può essere dovuto alla presenza di zolfo riscontrata nella pollina dalle analisi elementari (tab.3.5).

Tali valori di resa si possono meglio evidenziare prendendo in considerazione la composizione percentuale relativa delle quattro famiglie di composti (fig.3.8).

Il panico presenta al 90% prodotti di pirolisi caratteristici di lignina (54%) e olocellulosa (37%), mentre i prodotti charred 8% e i prodotti proteici 0.5%.

Il pellet di stocchi di mais presenta una composizione simile: 45 % lignina, 41 % olocellulosa, 13% charred e 1% di prodotti proteici.

Il pellet di pollina presenta un valore di olocellulosa del 33 % , il 23 % di lignina e il 33% di charred e il 9% di proteine.

La frazione "charred" del pirolizzato delle biomasse non è ovviamente associabile alla frazione carboniosa, ma ai prodotti di pirolisi dei costituenti originali (olocellulosa, lignina e proteine). I valori 8% e 13% per il panico e per il mais possono essere considerati come valori massimi del contributo della frazione "charred" nella biomassa. La frazione "charred" per la pollina è decisamente superiore a quella erbacea (33%) probabilmente per il contenuto maggiore di materiale proteico.

Il rapporto B/T nelle biomasse studiate risulta essere 0.4 per il panico, 0.5 per il pellet di mais e 0.6 per il pellet di pollina.

Tabella 3.5: rese relative ($\mu\text{g g}^{-1}$) dei prodotti di pirolisi riscontrati nelle tre biomasse originarie

Composto	Panico	Mais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pollina
ciclopentadiene	206	245	286
acido acetico	373	1432	174
benzene	336	538	627
idrossiaacetone	2023	1992	1475
dimetilfurano	10	60	25
pirrolo	25	150	657
toluene	528	1011	1459
2-metil tiofene	0	0	5
furaldeide	1203	935	228
o-xilene	148	245	241
alcol furfurilico	90	164	76
m-xilene	0	0	0
stirene	0	0	0
p-xilene	0	0	0
2-ciclopentanedione	641	542	66
fenolo	767	1010	631
benzaldeide	0	0	0
benzofurano	0	0	3
4-idrossi-5,6-diidro-(2H) piranone	0	0	0
indolo	8	0	15
3-idrossi-2-metil-ciclopentenone	0	0	0
2-idrossibenzaldeide	0	0	0
m-cresolo	156	216	125
p-cresolo	462	194	220
2-metossi fenolo	0	0	0
metil-benzofurano(1 isomero)	0	0	0
metil-benzofurano(2)	20	28	0
metil-benzofurano(3)	0	0	0
Fenolo, 2-etil	110	97	43
Fenolo, 2,5-dimethyl	145	168	92
Fenolo, 2,3-dimethyl	148	168	92
fenolo 3-etil	0	29	143
fenolo, 2,3-dimetil-	228	29	39
Naftalene	0	0	0
Catecolo	139	292	0
Vinil fenolo	4680	3929	243
Metil furfural	81	119	81
Idrossi metil furfural	159	101	0
Benzotiofene	25	29	0
4-vinilsiringolo	0	0	0
4-metilsiringolo	25	0	0
Siringolo	40	0	0

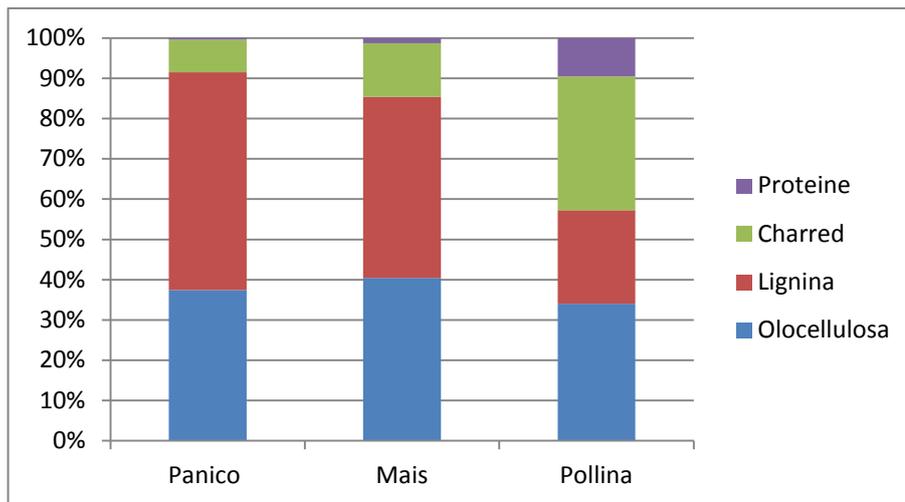
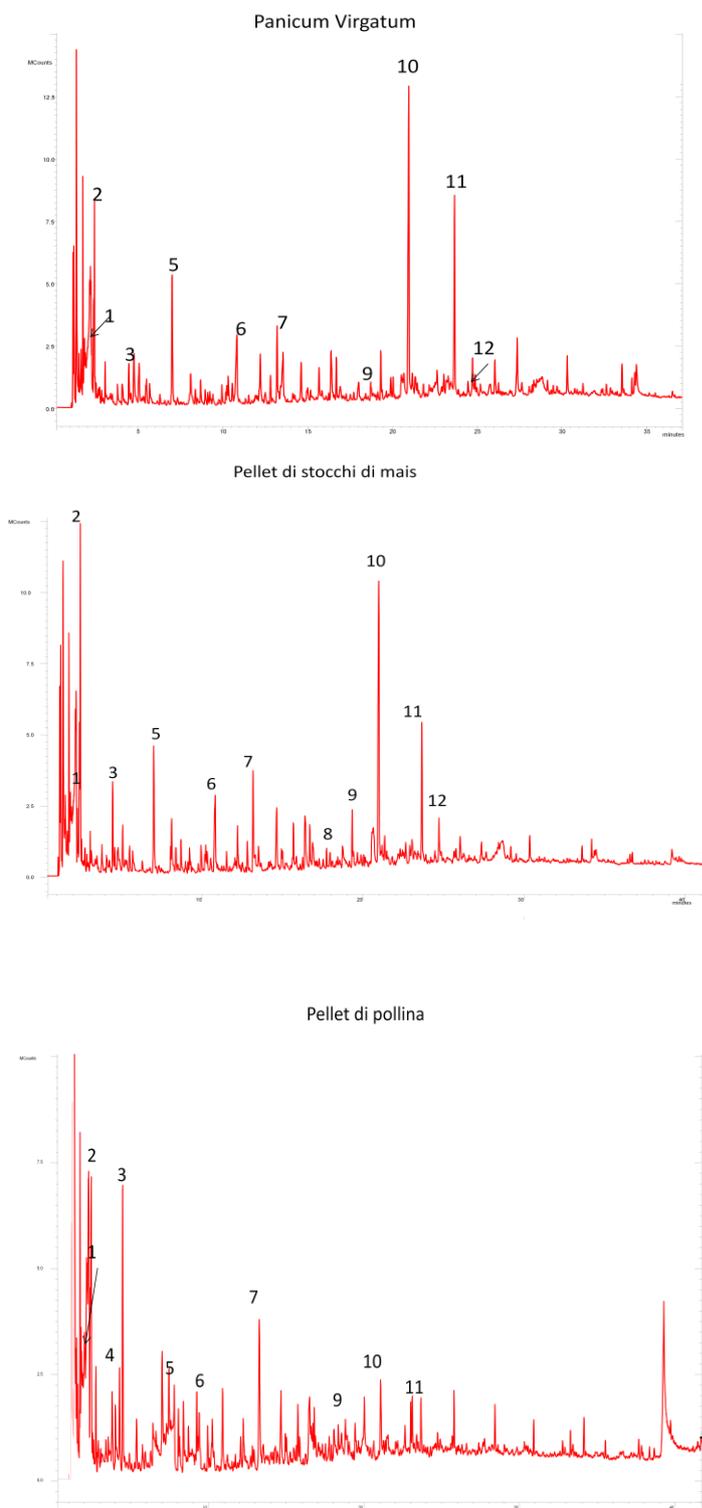


Figura 3.8: Composizione percentuale relativa alle 4 famiglie di composti delle tre biomasse originarie

Fig.: 3.9: Pirogrammi delle tre biomasse originarie



Legenda: #1 Benzene; #2 Idrossi acetone; #3 Toluene; #4 Pirrolo; #5Furaldeide; #6 2-ciclopentanedione; #7 Fenolo; #8 2-idrossi benzenaldeide; #9 2,5-dimetil fenolo; #10 Vinil fenolo; #11 4-Vinil guaiacolo; #12 Siringolo

3.3.3 Biochar di *Panicum virgatum*

Date le differenti condizioni di sintesi dei biochar è prevedibile aspettarsi una differente distribuzione (già vista per la caratterizzazione elementare) dei prodotti di pirolisi.

Vengono riportati in fig. 3.10 quattro pirogrammi di biochar per confronto con il pirogramma della biomassa originaria; le rese dei prodotti di pirolisi sono riportati in fig. 3.11a e le abbondanze relative in fig. 3.11b.

Il pirolizzato del campione prodotto a 500°C per 1 minuto presenta una resa totale di prodotti di pirolisi di circa 7900 $\mu\text{g g}^{-1}$ e i prodotti di pirolisi più abbondanti sono quelli di origine cellulosa e ligninica con rese simili alla biomassa originaria. Per la componente cellulosa i prodotti con le rese più elevate sono l'idrossiacetone (1050 $\mu\text{g g}^{-1}$), furaldeide (500 $\mu\text{g g}^{-1}$) e 2-ciclopentenedione (335 $\mu\text{g g}^{-1}$), mentre per la lignina i marker principali sono fenolo (450 $\mu\text{g g}^{-1}$), vinil fenolo (1900 $\mu\text{g g}^{-1}$) e 4-vinil guaicol (250 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Fra i composti definiti charred sono presenti solo benzene e toluene con rese relative rispettivamente pari a 180 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 260 $\mu\text{g g}^{-1}$. I valori degli idrocarburi policiclici aromatici, come per la biomassa originaria, non sono stati rivelati.

Il campione prodotto a 400 °C per 20 minuti presenta una resa totale di 1400 $\mu\text{g g}^{-1}$. I valori di fenolo sono circa 420 $\mu\text{g g}^{-1}$, il vinil fenolo (57 $\mu\text{g g}^{-1}$); non si riscontrano invece rese significative di prodotti di pirolisi dell'olocellulosa. Tra i prodotti charred si riscontrano m-xilene (70 $\mu\text{g g}^{-1}$) e piccole rese di stirene (10 $\mu\text{g g}^{-1}$), naftalene (24 $\mu\text{g g}^{-1}$) e fenantrene (2 $\mu\text{g g}^{-1}$) oltre che benzene e toluene con rese rispettivamente di 120 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 185 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Il campione prodotto a 600 °C per 5 minuti presenta un pirolizzato caratterizzato quasi esclusivamente da prodotti charred e una resa totale molto bassa (68 $\mu\text{g g}^{-1}$). Più del 50% della resa totale è data da benzene (48 $\mu\text{g g}^{-1}$) e toluene (8 $\mu\text{g g}^{-1}$), inoltre si riscontrano piccole rese di naftalene (7 $\mu\text{g g}^{-1}$) e fenantrene (0.1 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Il pirolizzato del campione prodotto a 700 °C per 1 minuto presenta invece una resa totale di 1300 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Il pirolizzato è caratterizzato prevalentemente da prodotti della lignina e composti charred. Il prodotto di pirolisi principale è il fenolo (300 $\mu\text{g g}^{-1}$), inoltre come composto di origine ligninica si rileva il vinil fenolo (6 $\mu\text{g g}^{-1}$). Tra i composti charred si riscontra benzene (125 $\mu\text{g g}^{-1}$), toluene (260 $\mu\text{g g}^{-1}$), e idrocarburi policiclici aromatici quali naftalene (26 $\mu\text{g g}^{-1}$) e fenantrene (2 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Prendendo in considerazione tutti i biochar analizzati e considerando le percentuali relative alle quattro famiglie di composti si nota che la percentuale di olocellulosa varia dallo 0.1% (per campioni sintetizzati ad alte temperature ed elevati tempi di residenza) al 41% (basse temperature e brevi tempi di residenza).

La componente ligninica in funzione delle condizioni di sintesi varia da un minimo di 0.1% , riscontrato nei campioni ottenuti ad elevate temperature ed elevati tempi di residenza, ad un massimo di 72 % nei campioni sintetizzati a basse temperature e brevi tempi di residenza.

I composti definiti “charred” presentano un’abbondanza relativa con un minimo del 6% ed un massimo del 99% in funzione delle condizioni di sintesi.

I frammenti proteici sono poco presenti nei campioni di Panico con valori compresi tra 0.1-8%.

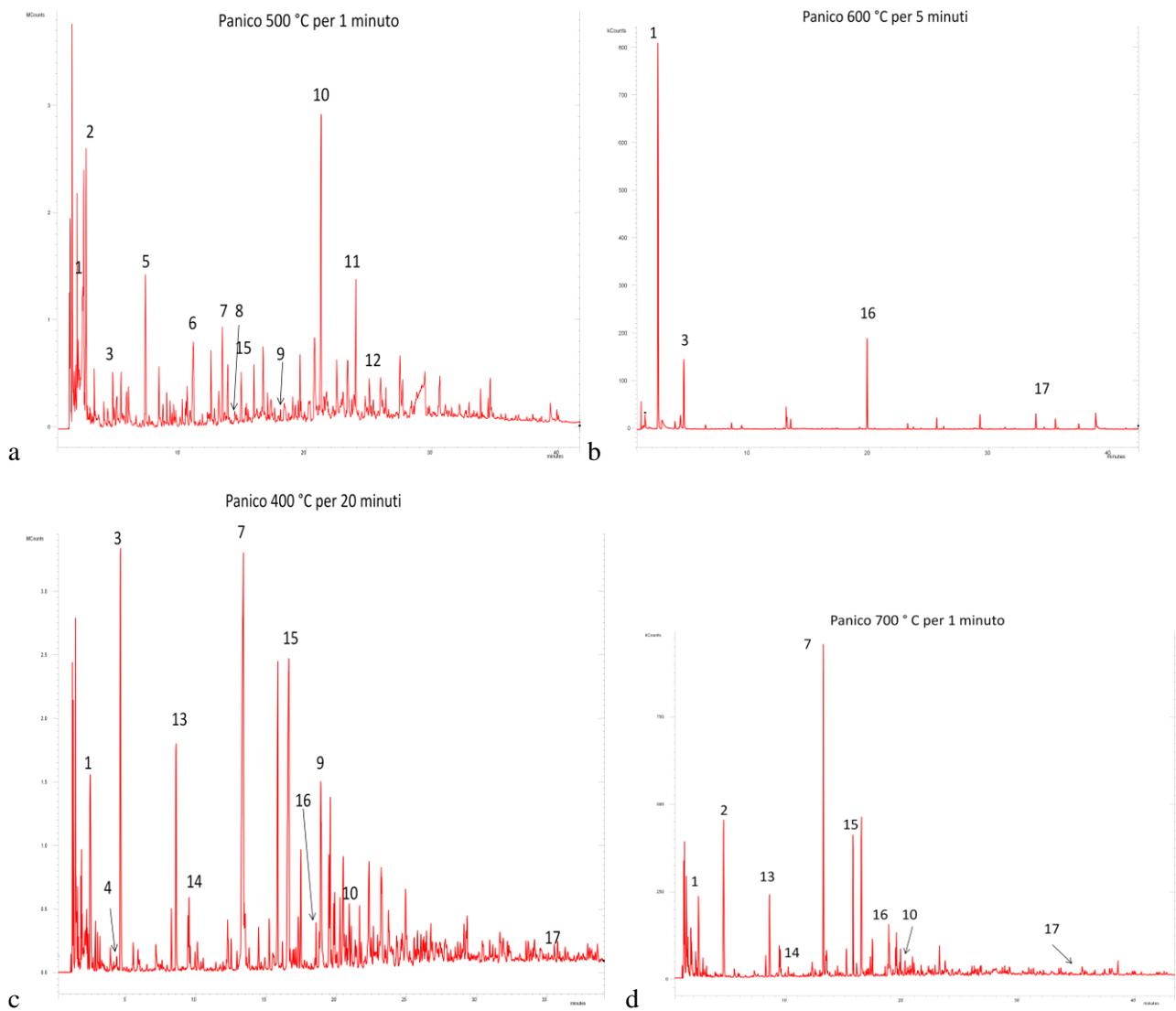
Le rese totali e il contributo in termini percentuali dei prodotti di pirolisi raggruppati nelle quattro famiglie è riportato in figg. 3.11a e 3.11b.

Dalla fig.3.11a si può notare che le rese totali decrescono all’aumentare della temperatura e del tempo di residenza.

I risultati presenti in fig. 3.11b mostrano una notevole diminuzione, per la maggior parte dei campioni, delle rese dei marker della lignina e della cellulosa all’aumento della temperatura e nei campioni a uguale temperatura diminuiscono all’aumentare dei tempi di residenza. Con gli stessi andamenti incrementano invece le rese dei prodotti “charred”. Il contributo dei composti azotati (proteine) rimane minimo come per la biomassa d’origine, e si segnala un leggero incremento (circa il 9 %) solo per il campione PA21 ottenuto A 700 °C per 20 min. Si può notare che i campioni pirolizzati per bassi tempi di residenza (1 e 2 minuti) e a temperature comprese tra 550 e i 400 °C (PA05, PA10, PA15, PA29, PA30, PA34 e PA35) presentano una composizione simile alla biomassa d’origine ovvero con elevati contenuti di olocellulosa e lignina. I campioni pirolizzati ad elevate temperature comprese tra i 600-700 °C e per tempi di residenza tra 2-20 min presentano invece una struttura ricca di composti charred (> 70 %).

Il rapporto B/T precedentemente espresso per le biomasse d’origine presenta valori compresi tra 0.5-7.0 (Appendice I). I valori di B/T > 1 sono rappresentativi dei biochar con elevato grado di carbonizzazione in accordo con i dati riscontrati in letteratura (Fabbri et al., 2011).

Figura 3.10: Pirogrammi di 4 biochar di panico ottenuti a diverse condizioni di pirolisi: a) 500 °C per 1 minuto; b) 600 °C per 5 minuti; c) 400°C per 20 minuti; d) 700 °C per 1 minuto



Legenda: #1 Benzene; #2 Idrossi acetone; #3 Toluene; #4 Pirrolo; #5Furaldeide; #6 2-ciclopentanedione; #7 Fenolo; #8 2-idrossi benzenaldeide; #9 2,5-dimetil fenolo; #10 Vinil fenolo; #11 4-Vinil guaiacolo; #12 Siringolo; #13 m-xylene; #14 Stirene; #15 Cresolo; #16 Naftalene; #17 Fenantrene.

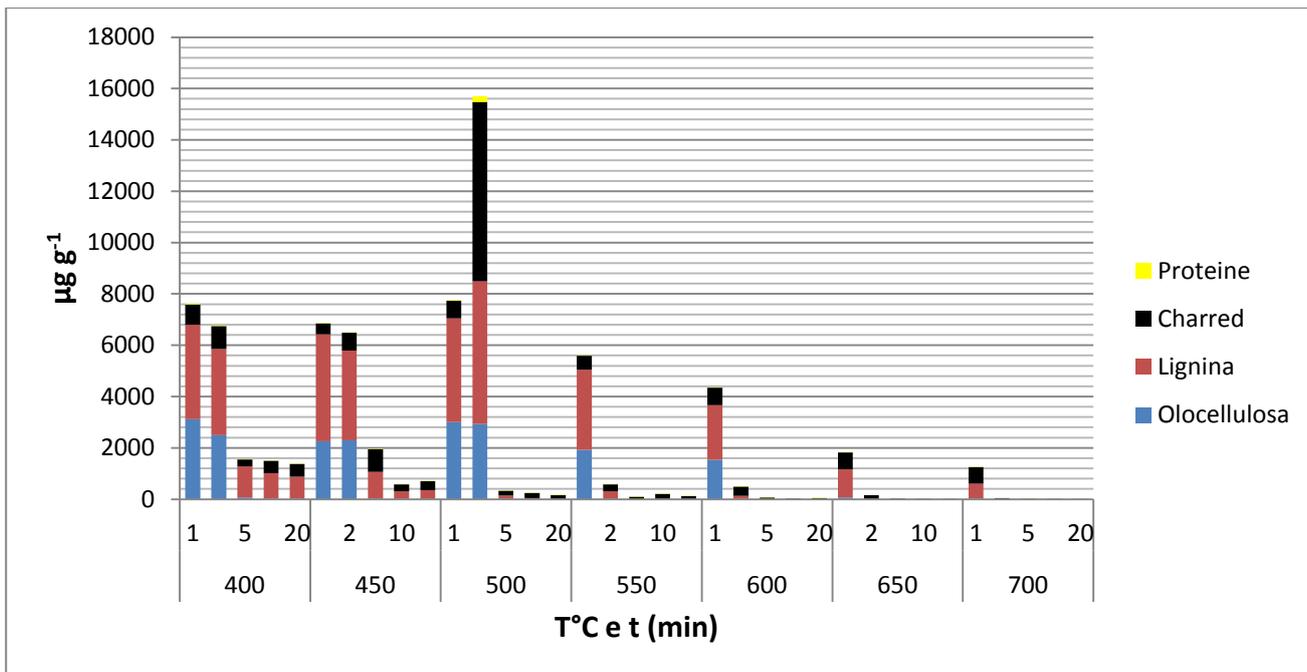


Figura 3.11a: Rese totali dei prodotti di pirolisi raggruppati in 4 famiglie - biochar di Panico

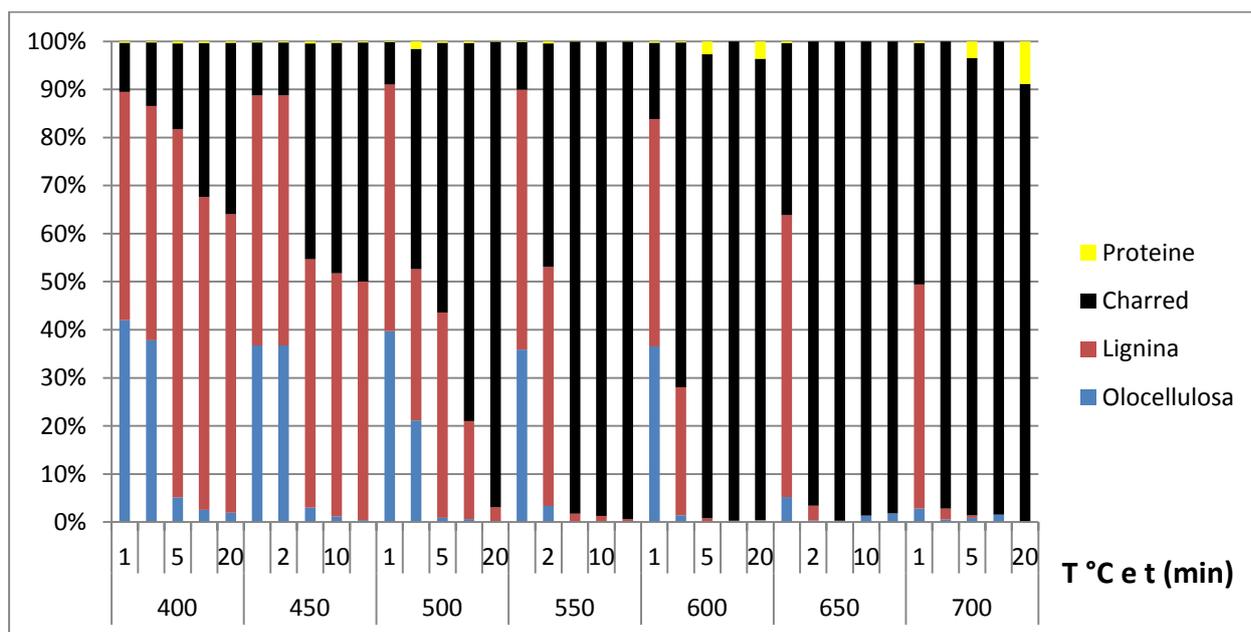


Figura 3.11b: Composizione percentuale relativa alle 4 famiglie di composti nei biochar di Panico

Influenza dei parametri di sintesi e distribuzione dei prodotti di pirolisi

In questo paragrafo si vogliono mettere in evidenza gli andamenti delle principali famiglie di composti in relazione ai parametri di sintesi.

In fig. 3.12 è espressa l'abbondanza relativa delle quattro famiglie di prodotti e il loro andamento con l'incremento di temperatura di pirolisi e del tempo di residenza. Nelle figure, sull'asse dell'ascisse viene espresso il "tempo 0" ad indicare il valore relativo alla biomassa d'origine.

Si può vedere che a 400 °C la percentuale di prodotti charred aumenta da un 8 % per la biomassa originaria fino ad un massimo di circa il 40 %. Il valore massimo viene raggiunto dopo un tempo di residenza di 10 minuti.

Per le alte temperature (≥ 550 °C) si raggiunge sempre quasi il 100% di prodotti charred ma con velocità differenti.

A 700°C il processo di pirolisi si può definire completo dopo soli 2 minuti mentre a 600°C dopo 5 minuti.

Osservando gli andamenti dei prodotti appartenenti all'olocellulosa si mette in evidenza che a 400 °C il biochar durante il processo di pirolisi necessita di un tempo minimo di 5 minuti per perdere il contenuto di olocellulosa, il quale rimane invece quasi invariato rispetto alla biomassa originaria per tempi brevi (1-2 minuti).

Il processo a temperature di 600-700 °C risulta essere invece più veloce. I valori di olocellulosa diminuiscono rispettivamente dopo 2 minuti a 600 °C e dopo 1 minuto a 700°C.

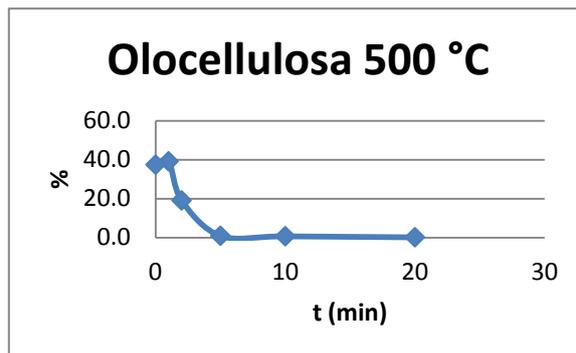
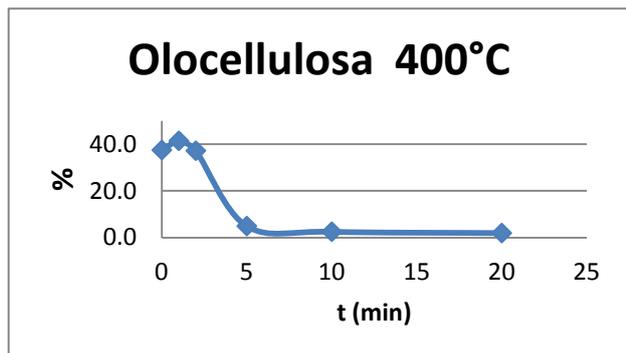
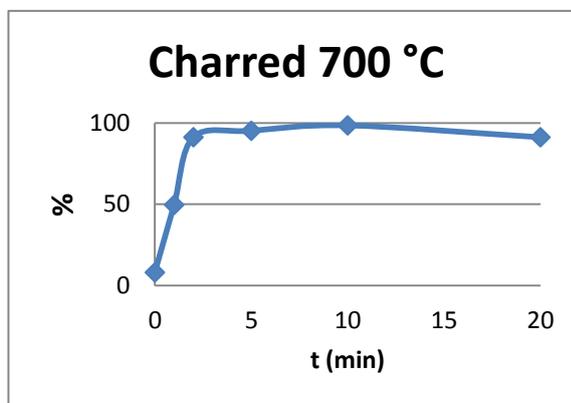
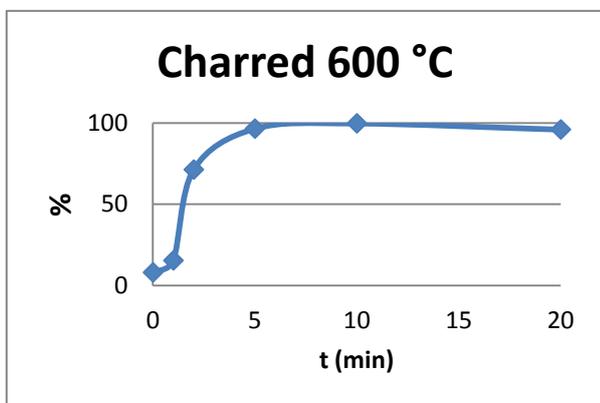
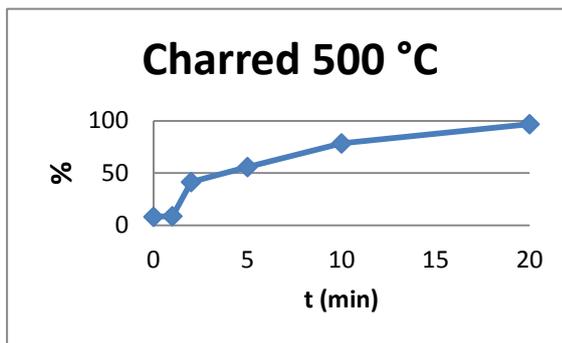
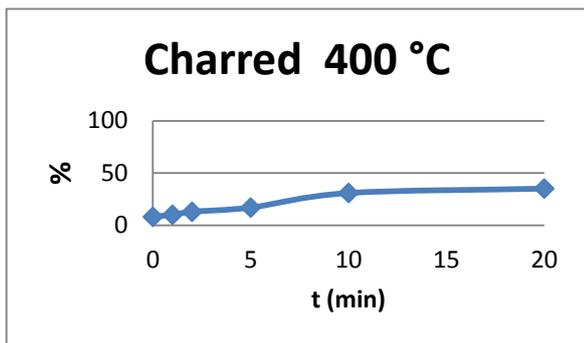
Per quanto riguarda i prodotti della lignina si nota un leggero incremento a 400°C.

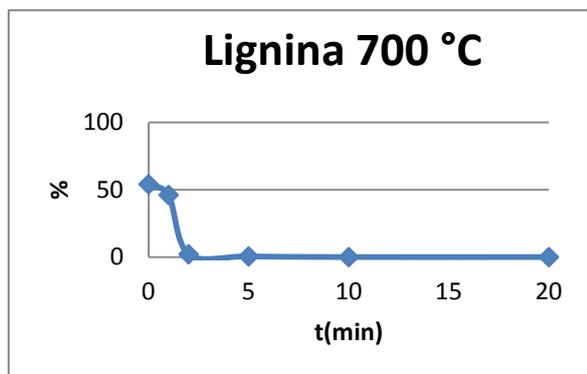
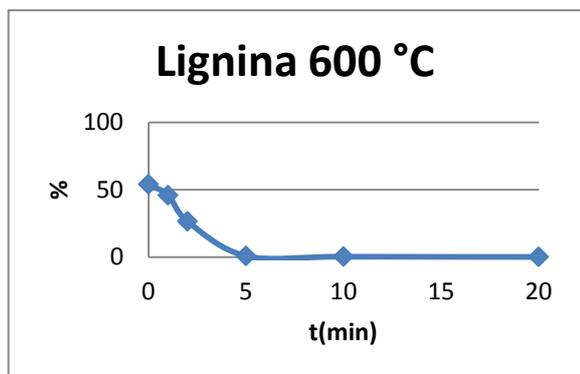
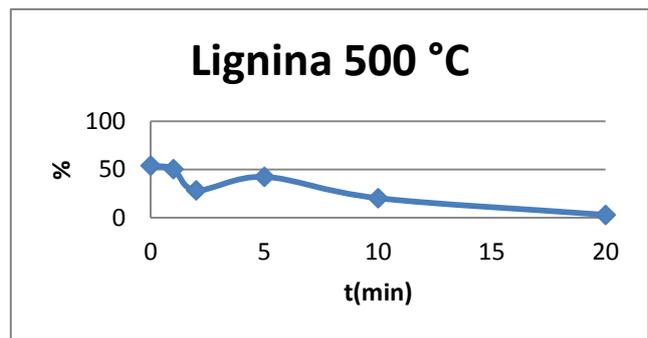
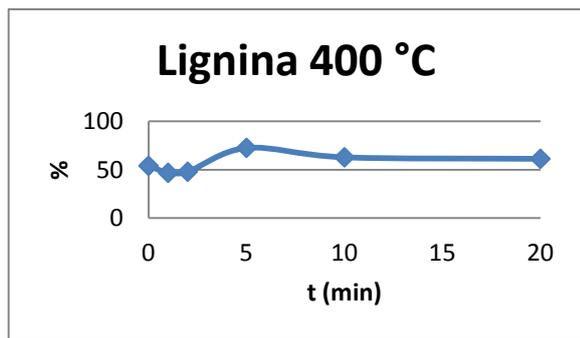
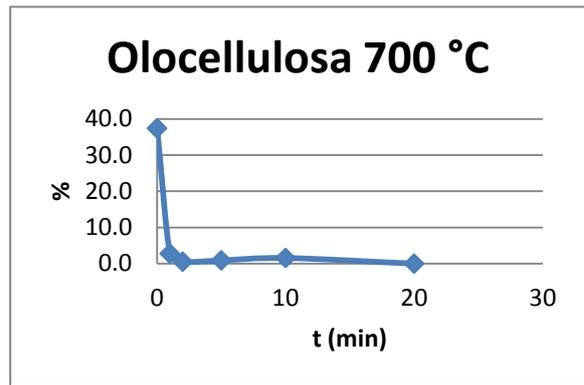
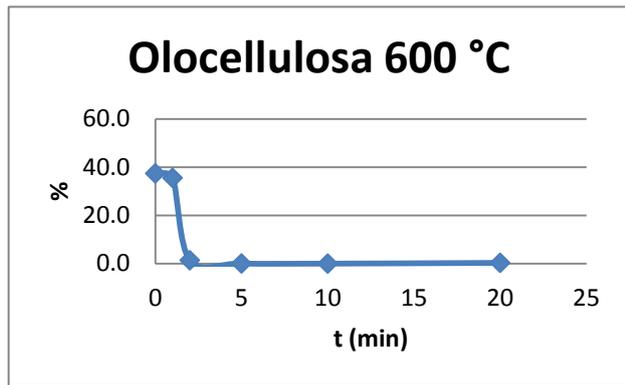
A 500 °C si ha un andamento discontinuo dovuto ad una leggera diminuzione a 1 e 2 minuti e un aumento a 5 minuti.

Alle temperature di 600°C e 700 °C si ha lo stesso andamento descritto per l'olocellulosa.

Infine correlando le percentuali di charred con il rapporto B/T, si è riscontrata una discreta correlazione positiva ($r(35) = + 0.56$).

Figura 3.12: Abbondanze relative delle quattro famiglie di prodotti di pirolisi in funzione delle condizioni di sintesi dei biochar di panico





3.3.4 Biochar di pellet di stocchi di mais

Come visto precedentemente per i biochar di panico, vengono riportati di seguito i pirogrammi di 4 biochar di pellet di stocchi di mais prodotti a diverse condizioni di sintesi (fig. 3.13), mentre in figg. 3.14a e 3.14 b vengono riportate le rese e le abbondanze relative dei prodotti di pirolisi.

Il campione prodotto a 500 °C per 1 minuto presenta una resa totale dei prodotti di pirolisi di circa 750 $\mu\text{g g}^{-1}$. Il pirolizzato è caratterizzato prevalentemente da prodotti di origine ligninica (425 $\mu\text{g g}^{-1}$). Tra i più abbondanti si riscontrano vinil fenolo (94 $\mu\text{g g}^{-1}$), fenolo (57 $\mu\text{g g}^{-1}$), vinil guaicolico (54 $\mu\text{g g}^{-1}$) e cresolo (51 $\mu\text{g g}^{-1}$). Come marker della componente cellulosa riscontriamo invece idrossiacetone (45 $\mu\text{g g}^{-1}$) e furaldeide (28 $\mu\text{g g}^{-1}$). Infine benzene (45 $\mu\text{g g}^{-1}$) e toluene (69 $\mu\text{g g}^{-1}$) ad indicare la presenza di prodotti charred.

Il campione prodotto a 600 °C per 5 minuti presenta una resa totale di 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. Il pirolizzato è caratterizzato quasi esclusivamente da benzene (310 $\mu\text{g g}^{-1}$), toluene (85 $\mu\text{g g}^{-1}$), stirene (22 $\mu\text{g g}^{-1}$) e naftlene (52 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Il pirogramma del campione prodotto a 400 °C per 20 minuti presenta una resa di 1450 $\mu\text{g g}^{-1}$ ed è prevalentemente caratterizzato da lignina e composti charred.

Tra i composti di origine ligninica tra i più abbondanti si riscontrano il fenolo (360 $\mu\text{g g}^{-1}$) e il cresolo (91 $\mu\text{g g}^{-1}$) mentre tra i composti charred si riscontrano benzene e toluene con rese rispettivamente di 130 e 325 $\mu\text{g g}^{-1}$, xilene (125 $\mu\text{g g}^{-1}$) e naftalene (25 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Il campione prodotto a 700 °C per 1 minuto presenta una composizione simile. È caratterizzato infatti prevalentemente da lignina e composti charred. Su una resa totale di 3300 $\mu\text{g g}^{-1}$ la lignina rappresenta più del 50% (1770 $\mu\text{g g}^{-1}$): fenolo (200 $\mu\text{g g}^{-1}$), cresolo (490 $\mu\text{g g}^{-1}$), 4-vinil guaicolico (110 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Tra i composti charred sono presenti benzene (210 $\mu\text{g g}^{-1}$) e toluene (440 $\mu\text{g g}^{-1}$), xilene (156 $\mu\text{g g}^{-1}$) e naftalene (30 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Considerando invece le rese totali e la distribuzione relativa (figg. 3.14a. 3.14b) dei prodotti di pirolisi di tutti i campioni analizzati si evidenziano andamenti simili a quelli precedentemente descritti per il panico. Tuttavia per le rese totali di pirolizzato si riscontra qualche differenza significativa. Le rese più elevate (4500 $\mu\text{g g}^{-1}$) si riscontrano difatti per il campione PM 15 (600°C per un minuto). Nei campioni ottenuti a 400 e 450°C non si riscontrano invece significativi cambiamenti di resa per i campioni con tempi di residenza compresi tra 1 e 5

minuti. In linea generale si riscontra comunque una diminuzione delle rese con l'incremento della temperatura e dei tempi di residenza.

In termini di distribuzione relativa, nei biochar da pellet di stocchi di mais la percentuale di olocellulosa varia dallo 0.1% al 28%. La componente ligninica è compresa tra lo 0 e il 72%.

I composti definiti "charred" presentano un'elevata abbondanza relativa con un minimo del 6% ed un massimo del 99%.

I prodotti proteici sono poco presenti come nei campioni di Panico con valori compresi tra 0.1-13%.

Le maggiori percentuali di olocellulosa sono osservabili nei campioni pirolizzati a bassi tempi di residenza.

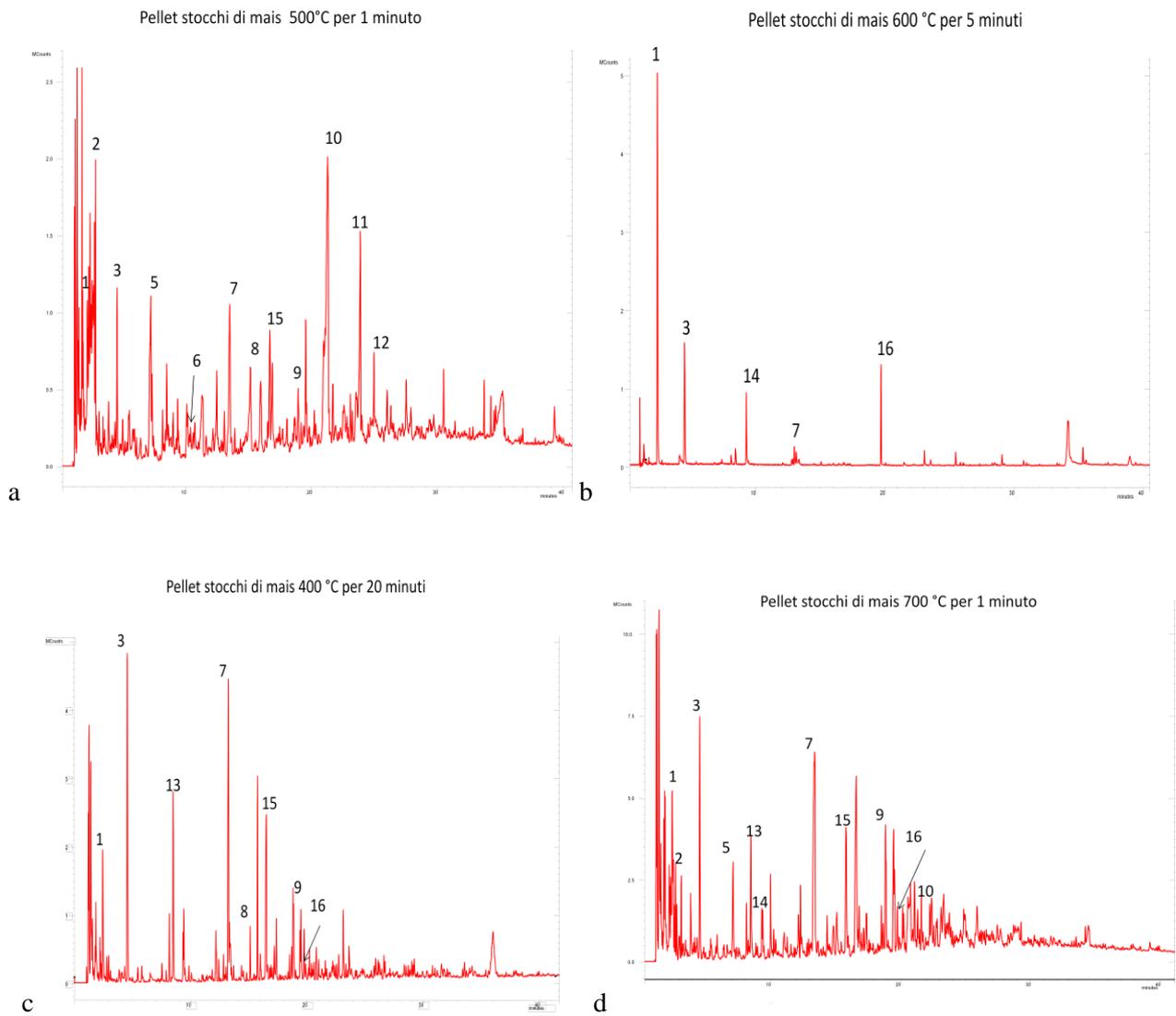
Il valore massimo del 28% si osserva per il campione PM 20 (650 °C per 1 min.)

I campioni pirolizzati per bassi tempi di residenza mostrano anche elevate percentuali dei prodotti derivati dalla lignina.

Per le condizioni di sintesi che prevedono lunghi tempi di residenza (5-20 minuti) si riscontrano campioni ricchi in composti charred.

Il rapporto B/T (Appendice II) anche in questo caso presenta valori elevati (>1) per i biochar ottenuti ad alte temperature e alti tempi di residenza in pirolisi.

Figura 3.13: Pirogrammi di 4 biochar di pellet di stocchi di mais ottenuti a diverse condizioni di pirolisi: a) 500 °C per 1 minuto; b) 600 °C per 5 minuti; c) 400 °C per 20 minuti; d) 700 °C per 1 minuto



Legenda: #1 Benzene; #2 Idrossi acetone; #3 Toluene; #4 Pirrolo; #5 Furaldeide; #6 2-ciclopentanedione; #7 Fenolo; #8 2-idrossi benzaldeide; #9 2,5-dimetil fenolo; #10 Vinil fenolo; #11 4-Vinil guaiacolo; #12 Siringolo; #13 m-xylene; #14 Stirene; #15 Cresolo; #16 Naftalene; #17 Fenantrene.

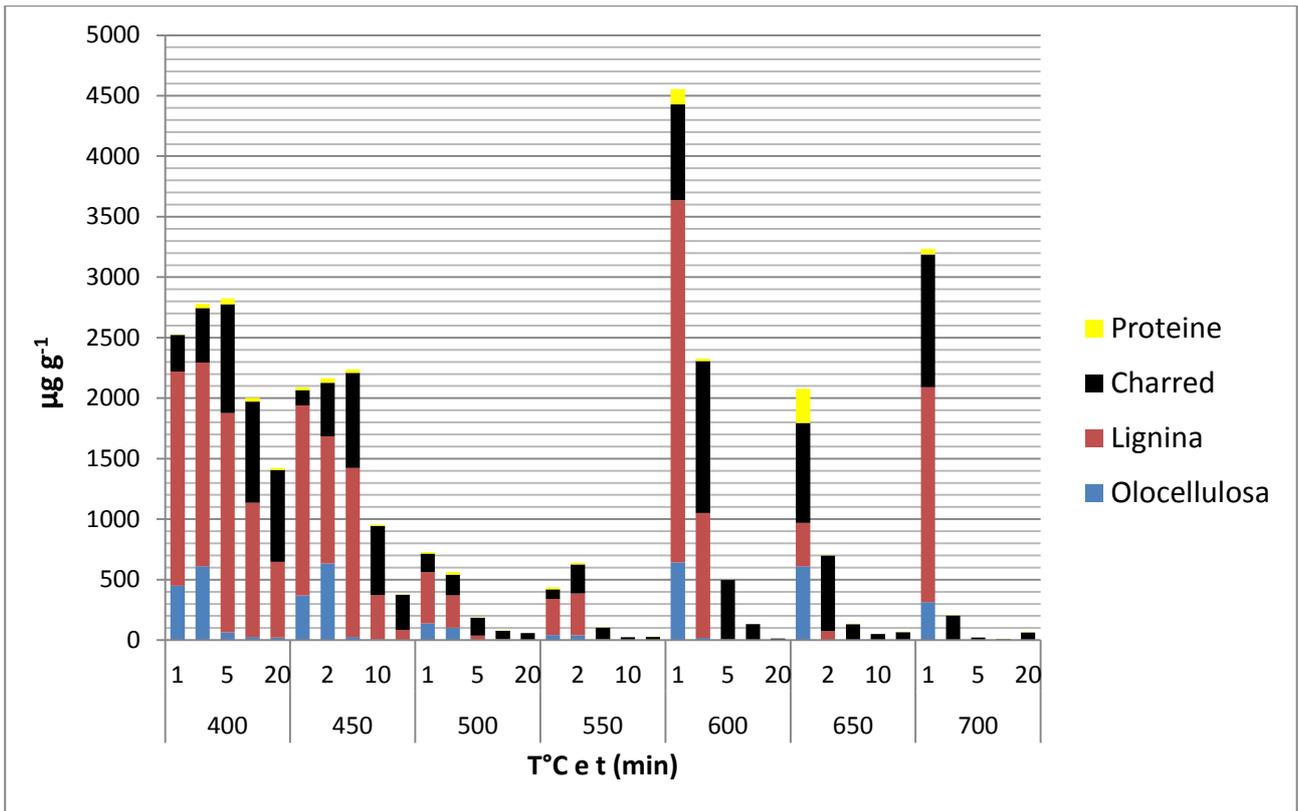


Figura 3.14a: Rese totali dei prodotti di pirolisi raggruppati in 4 famiglie - biochar da pellet stocchi di mais

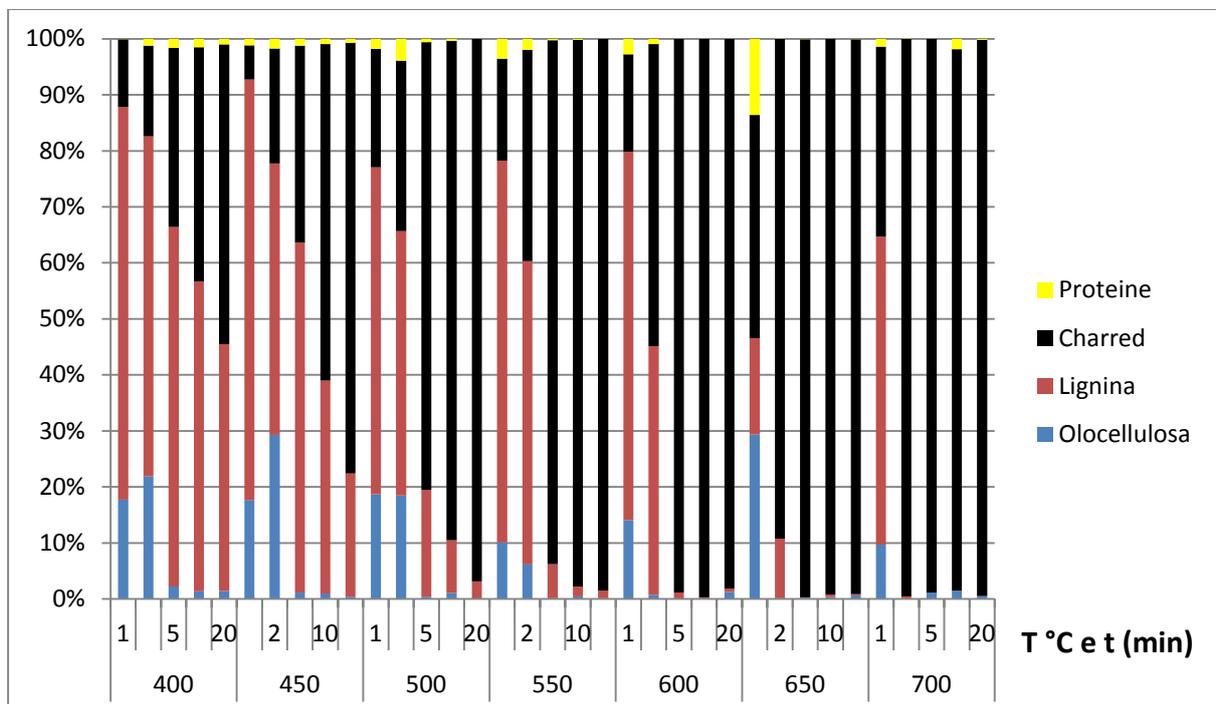


Figura 3.14b: Composizione percentuale relativa alle 4 famiglie di prodotti di pirolisi di biochar da pellet di stocchi di mais

Influenza dei parametri di sintesi e distribuzione dei prodotti di pirolisi

In fig. 3.15 vengono espresse le abbondanze relative delle quattro famiglie di composti.

Nei biochar da pellet di stocchi di mais prendendo in considerazione i prodotti charred a 400 °C si osserva un aumento per tempi di residenza maggiori di 2 minuti. Si raggiunge il valore massimo del 52 % al tempo di residenza di 20 minuti.

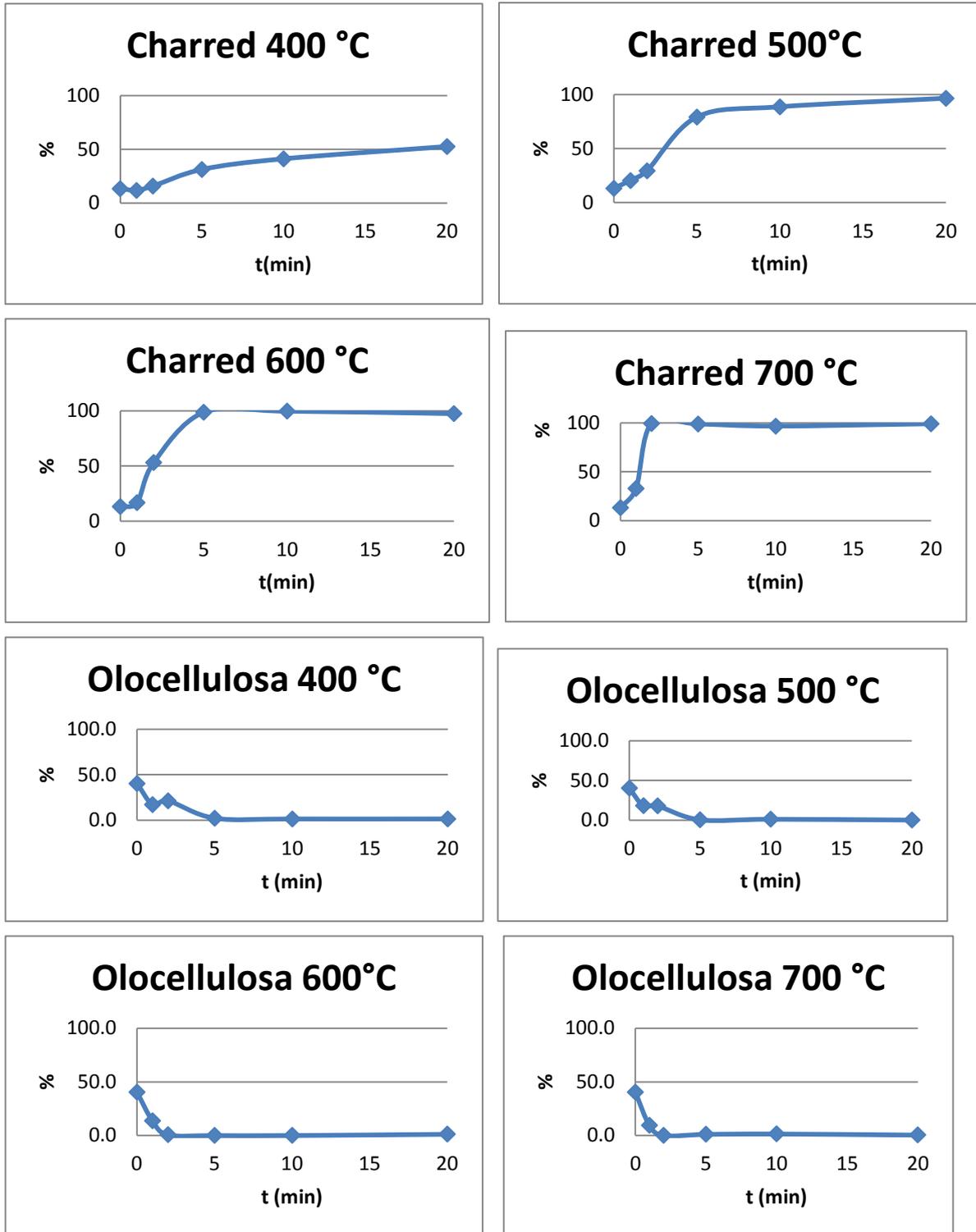
A 500 °C la percentuale di charred ha un leggero aumento a bassi tempi di residenza (1-2 minuti) per poi raggiungere un valore del 80 % a 5 minuti e > 90 % a 10 e 20 minuti.

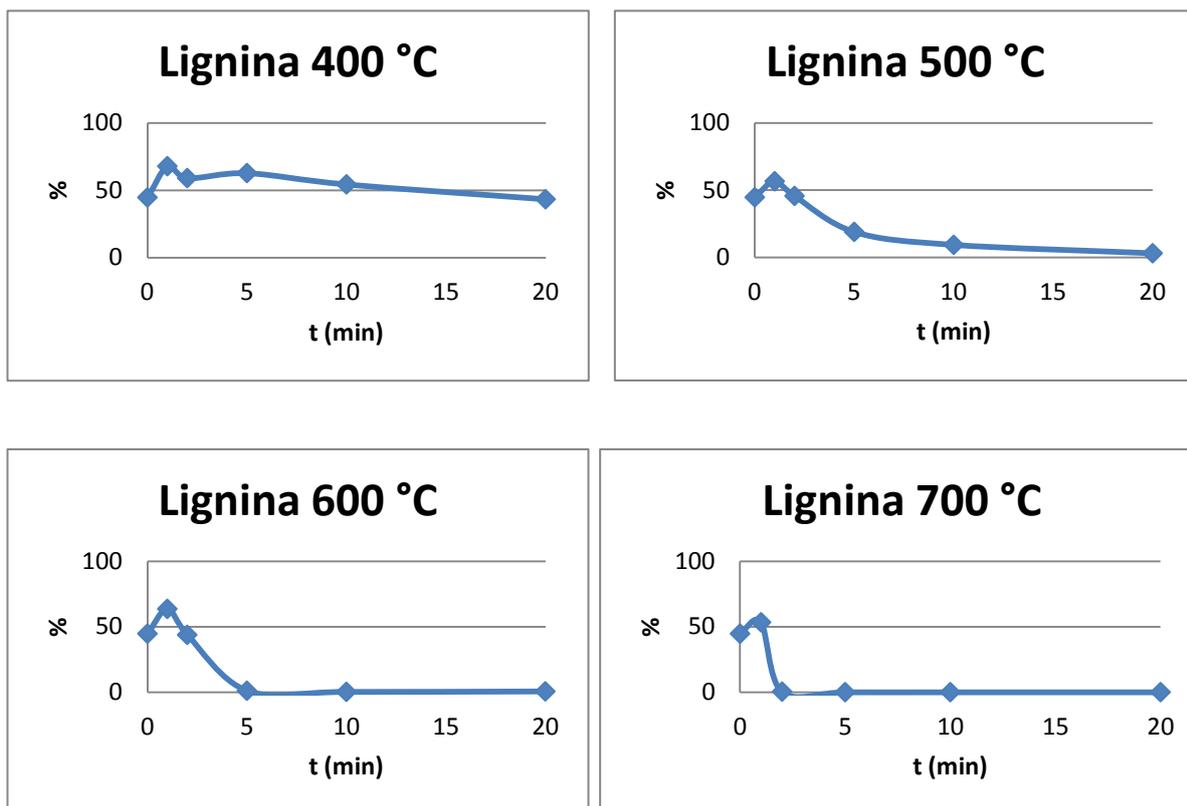
A 600 e 700 °C si raggiungono valori percentuali > 90 % rispettivamente dopo 5 e 2 minuti.

I prodotti dell'olocellulosa rispetto alla biomassa d'origine (40%) presentano valori molto bassi (~ 2%) dopo 5 minuti indipendentemente dalle temperature di pirolisi. L'unica differenza osservabile è la velocità con cui si raggiunge tale valore (maggiore ad elevate temperature).

Inoltre, come già riscontrato per i biochar di Panico, il rapporto benzene/toluene (B/T) ha riscontrato una forte correlazione positiva con la percentuale di composti Charred ($r(35) = + 0.74$).

Figura 3.15: Abbondanze relative delle quattro famiglie di prodotti di pirolisi in funzione delle condizioni di sintesi dei biochar di pellet di stocchi di mais.





3.3.5 Biochar di pellet di pollina

Anche per i biochar di pellet di pollina si riportano i pirogrammi di 4 biochar prodotti a diverse condizioni di sintesi (fig.3.16) e le rese e le abbondanze relative dei prodotti di pirolisi per ogni campione di biochar (figg. 3.17a, 3.17b).

Il campione prodotto a 500 °C per 1 minuto presenta una resa totale di prodotti di pirolisi di circa 7200 $\mu\text{g g}^{-1}$. I prodotti pirolitici più abbondanti sono il benzene (1150 $\mu\text{g g}^{-1}$) e il toluene (1800 $\mu\text{g g}^{-1}$). Si riscontrano inoltre rese significative di idrossiacetone (olocellulosa) (725 $\mu\text{g g}^{-1}$) e fenolo (lignina) (630 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Il pirolizzato presenta inoltre una resa elevata di pirrolo (650 $\mu\text{g g}^{-1}$), a differenza delle due biomasse erbacee, panico e mais.

Il campione prodotto a 600 °C per 5 minuti presenta una scarsa resa totale (330 $\mu\text{g g}^{-1}$) caratterizzata principalmente da benzene (240 $\mu\text{g g}^{-1}$) e toluene (45 $\mu\text{g g}^{-1}$). Sono presenti inoltre, con basse rese, naftalene (12 $\mu\text{g g}^{-1}$) e fenolo (7 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Il campione prodotto a 400 °C per 20 minuti ha una resa totale di 2600 $\mu\text{g g}^{-1}$ caratterizzata principalmente da prodotti charred e della lignina.

Tra i prodotti charred si riscontrano benzene e toluene rispettivamente con valori di 475 e 900 $\mu\text{g g}^{-1}$ e xilene 155 $\mu\text{g g}^{-1}$.

I prodotti di pirolisi di origine ligninica più abbondanti sono invece fenolo ($2210 \mu\text{g g}^{-1}$) e 2,5 dimetil fenolo ($60 \mu\text{g g}^{-1}$). Per i prodotti di origine proteica si riscontra il pirrolo con una resa di $90 \mu\text{g g}^{-1}$.

Infine il campione prodotto a 700°C per 1 minuti con una resa totale di circa $5480 \mu\text{g g}^{-1}$. Il prodotto di pirolisi più abbondante è il toluene con una resa molto elevata ($3480 \mu\text{g g}^{-1}$). Il benzene presenta una resa di $700 \mu\text{g g}^{-1}$. Si riscontrano inoltre prodotti di pirolisi della lignina quali il fenolo ($230 \mu\text{g g}^{-1}$), 2,5 dimetil fenolo ($100 \mu\text{g g}^{-1}$) e vinil fenolo ($30 \mu\text{g g}^{-1}$).

Osservando le rese totali dei biochar e le abbondanze relative si può notare la maggior abbondanza di prodotti di origine proteica nei campioni ottenuti da pellet di pollina rispetto ai biochar da biomasse erbacee.

I prodotti di natura proteica sono presenti in tutti i campioni ad esclusione di quelli ottenuti a 700°C .

La percentuale di prodotti d'origine proteica risultava esser circa il 9% nella biomassa d'origine (fig.2). Tale percentuale è riscontrabile nei biochar ottenuti dalla pirolisi di durata pari a 1 minuto per le elevate temperature ($600\text{-}650^\circ\text{C}$) e di 1 e 2 minuti per le temperature inferiori ai 600°C .

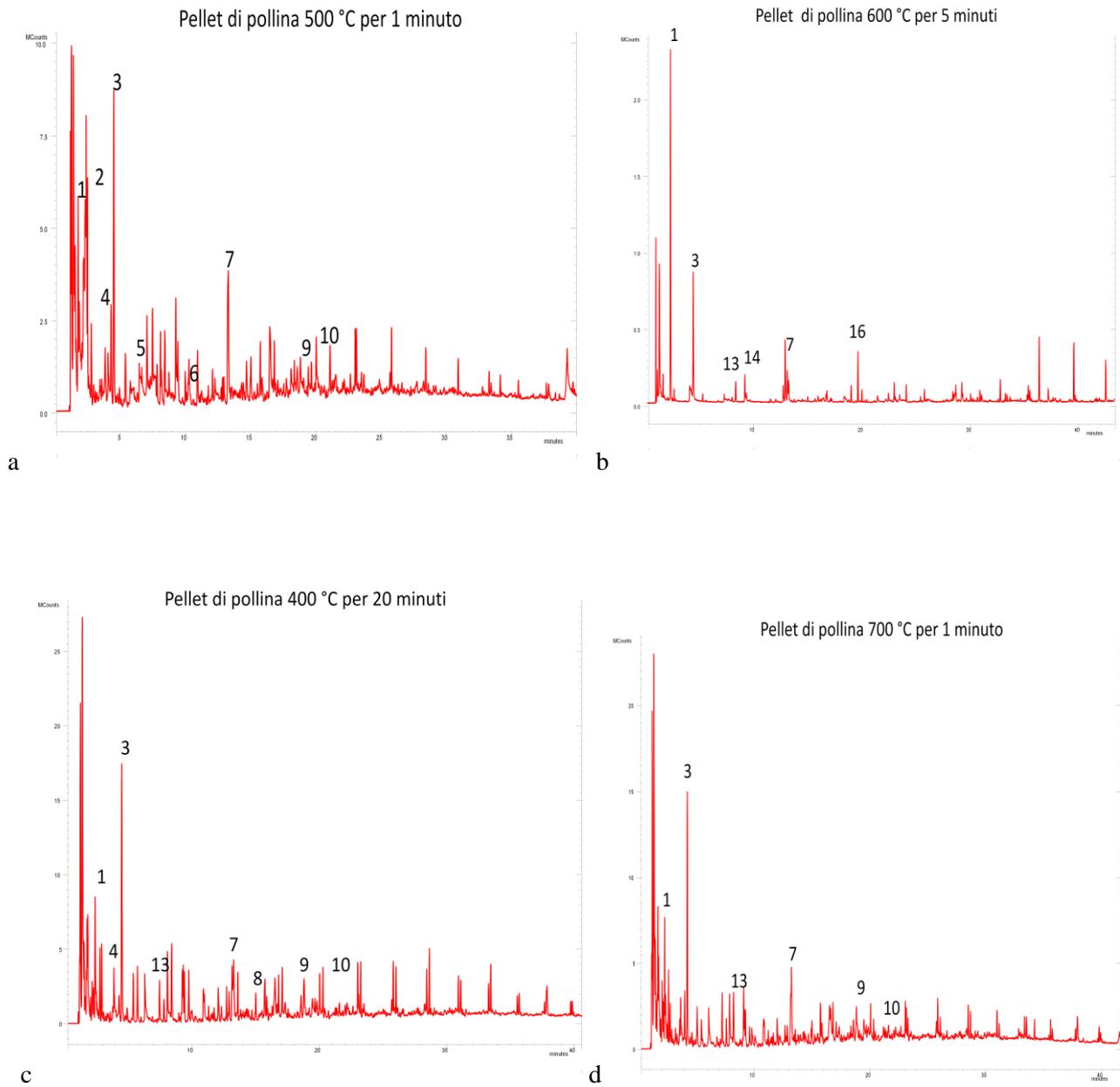
Percentuali minori intorno all' 1-2 % sono riscontrabili invece a tempi maggiori di 2 minuti.

La percentuale dei prodotti charred risulta essere la più abbondante, tuttavia anche in campioni pirolizzati a 700°C si può riscontrare una piccola percentuale di prodotti dell'olocellulosa.

Le rese totali dei prodotti di pirolisi seguono lo stesso andamento evidenziato precedentemente per le due biomasse erbacee.

Le rese più elevate con valori intorno a $9000 \mu\text{g g}^{-1}$ si riscontrano per i campioni ottenuti a 400 e 600°C per un minuto. Le rese inoltre diminuiscono significativamente, per campioni ottenuti ad uguale temperatura, con l'incremento dei tempi di residenza.

Figura 3.16: Pirogrammi di 4 biochar di pellet di pollina ottenuti a diverse condizioni di sintesi : a) 500°C per 1 minuto; b) 600 °C per 5 minuti; c) 400 °C per 20 minuti; d) 700 °C per 1 minuto



Legenda: #1 Benzene; #2 Idrossi acetone; #3 Toluene; #4 Pirrolo; #5 Furaldeide; #6 2-ciclopentanedione; #7 Fenolo; #8 2-idrossi benzenaldeide; #9 2,5-dimetil fenolo; #10 Vinil fenolo; #11 4-Vinil guaiacolo; #12 Siringolo; #13 m-xylene; #14 Stirene; #15 Cresolo; #16 Naftalene; #17 Fenantrene

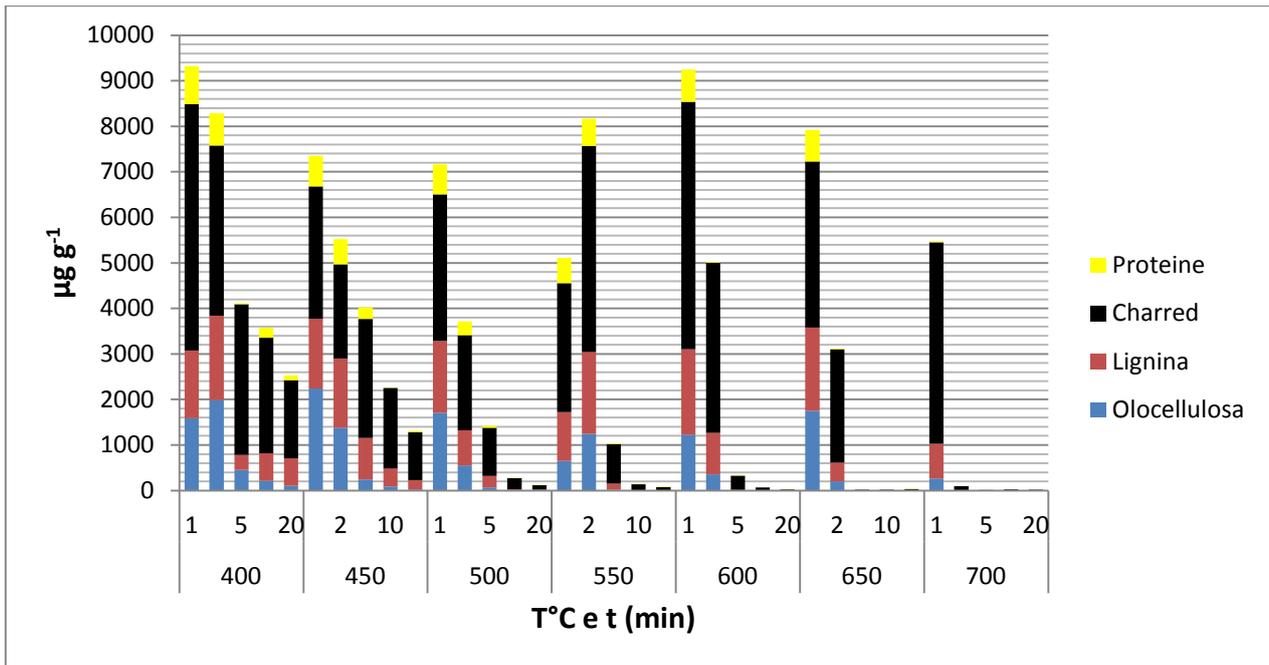


Figura 3.17a: Rese totali dei prodotti di pirolisi raggruppati in 4 famiglie - biochar dia pellet di pollina

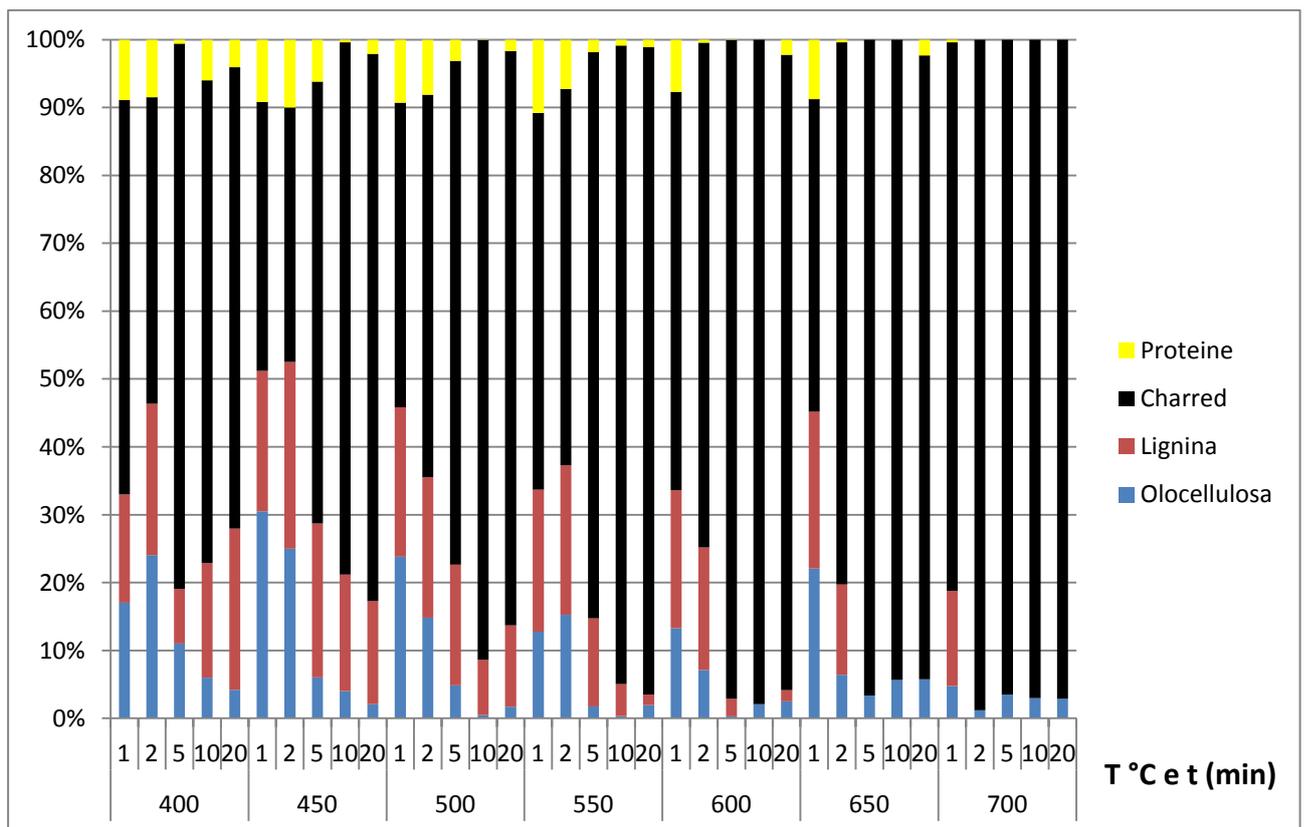


Figura 3.17b: Composizione percentuale delle 4 famiglie di prodotti di pirolisi di biochar di pellet di pollina

Influenza dei parametri di sintesi

Dai valori presenti in fig. 3.18 si mettono in evidenza i seguenti andamenti:

Per i prodotti charred, presenti nella biomassa d'origine con una percentuale di circa il 33%, alla temperatura di 400 °C si nota un leggero aumento per bassi tempi di residenza (1-2 minuti) rispettivamente con percentuali del 56 % e del 44 %. Si raggiunge il valore massimo di circa il 70% al tempo di 5 minuti. Dopo 10-20 minuti si nota una leggera diminuzione (65%).

Alla temperatura di 500 °C si riscontra un aumento costante fino al valore massimo del 90% raggiunto al tempo di 10 minuti per poi decrescere a circa l'80% al tempo di 20 minuti.

Alle temperature di 600 e 700 °C si raggiungono valori prossimi al 100% rispettivamente dopo 5 e 2 minuti.

Per quanto riguarda i prodotti rappresentativi dell'olocellulosa si evidenzia un'elevata diminuzione sia a temperature basse (400 °C) sia a temperature elevate (700 °C).

Per quanto riguarda invece l'andamento della lignina si può notare come a 400 °C si ha un decremento a bassi tempi di residenza e un successivo aumento fino a ottenere durante la pirolisi a 20 minuti una percentuale circa uguale a quella riscontrata nella biomassa di partenza (23%).

L'aumento potrebbe essere dovuto al fatto che a basse temperature e tempi di residenza maggiori di 5 minuti si ha una perdita di olocellulosa e quindi una successiva concentrazione dei prodotti della lignina che a 400 °C non vengono immediatamente degradati termicamente.

Inoltre si potrebbe ipotizzare che questo andamento possa essere dovuto al fatto che i prodotti rappresentativi della lignina sono fenoli e derivati i quali potrebbero essere attribuiti non solo come marker della lignina ma anche come frammentazioni in pirolisi di funzionalità proteiche.

Lo stesso andamento seppur in maniera minore si osserva a 500 °C.

Alle temperature di 600°C e 700 °C si riscontra invece una perdita drastica per tempi di residenza di pochi minuti (vedere fig. 3.14).

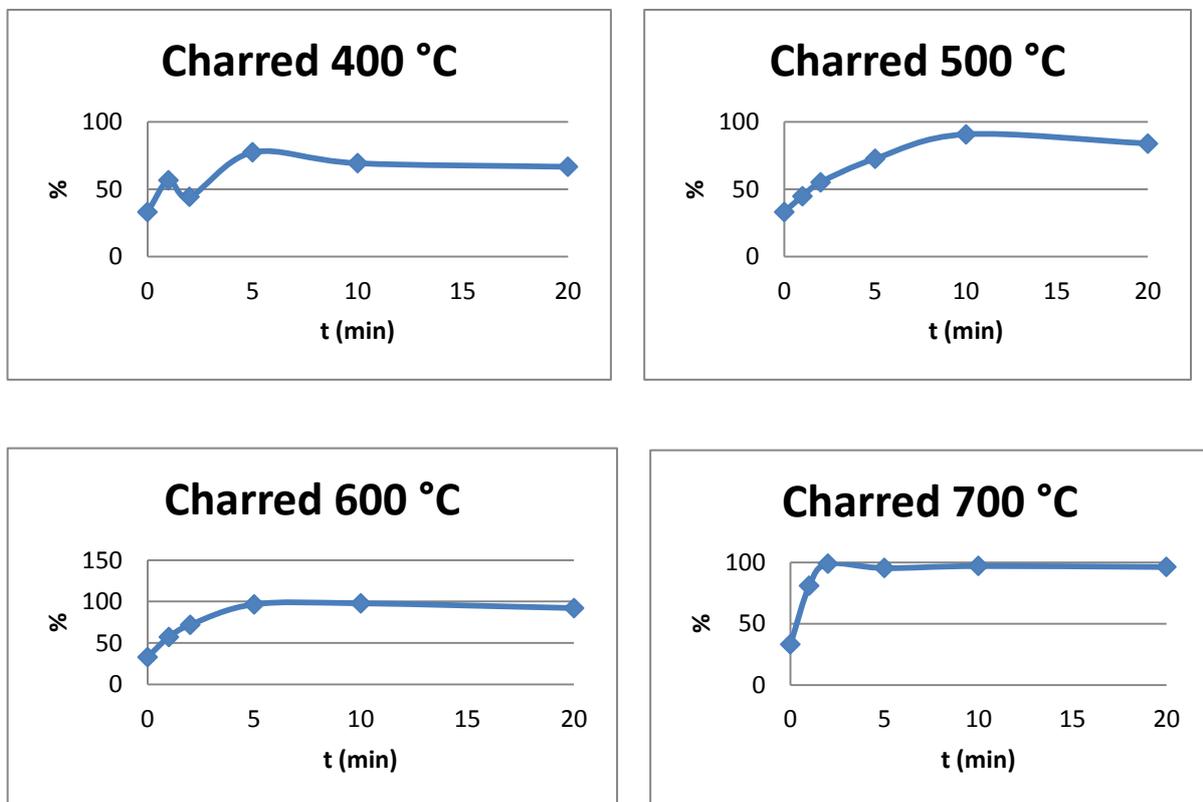
L'andamento dei prodotti proteici mette in evidenza che i composti di origine proteica, presenti nella biomassa originaria al 10%, alla temperatura di 400 e 500°C e per bassi tempi di residenza (1-2 min) mantengono valori prossimi a quelli ottenuti dalle analisi del materiale di partenza.

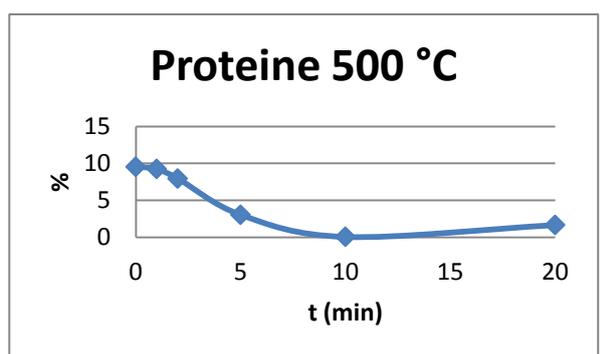
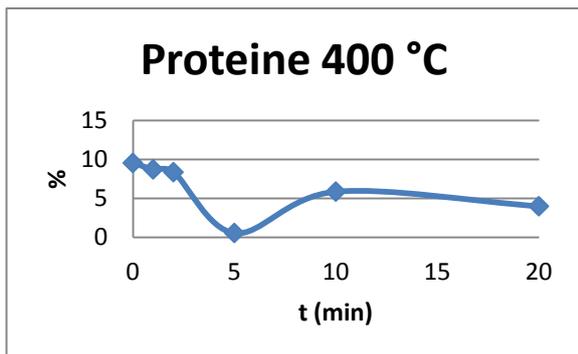
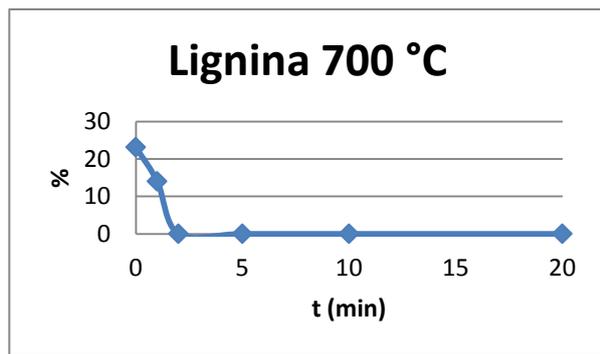
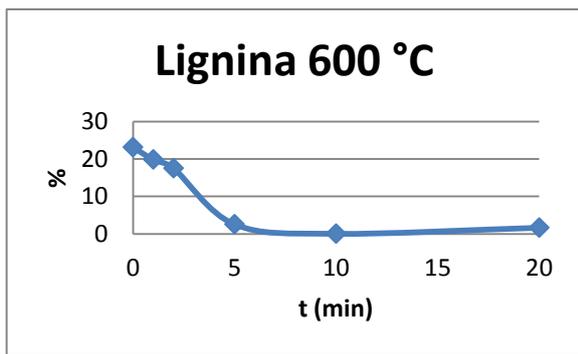
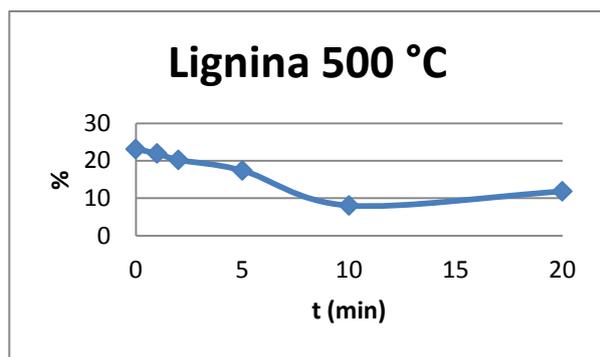
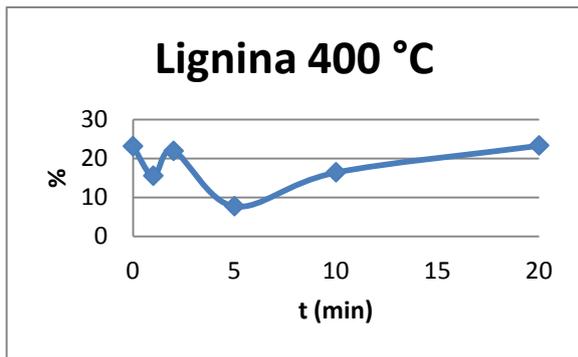
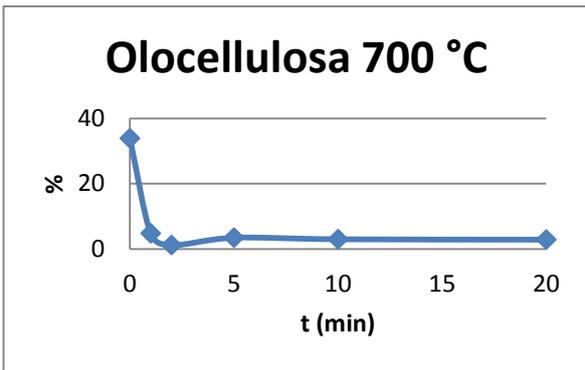
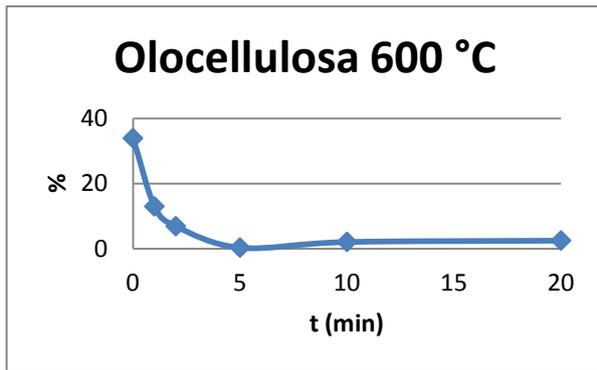
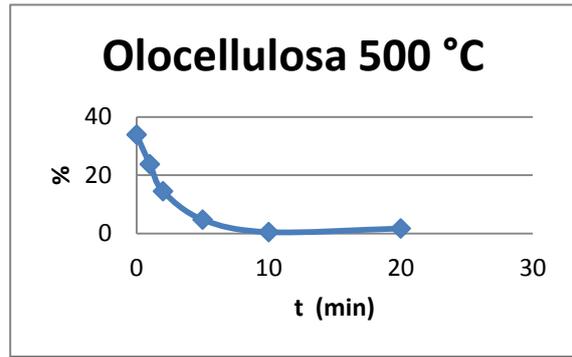
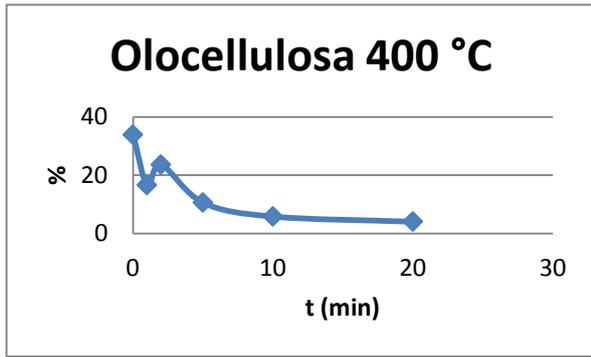
Per i campioni pirolizzati a 500 °C si osserva una diminuzione dei valori all'aumentare dei tempi di residenza con valori di circa 3 % al tempo di 5 minuti e ancora più bassi per i tempi maggiori.

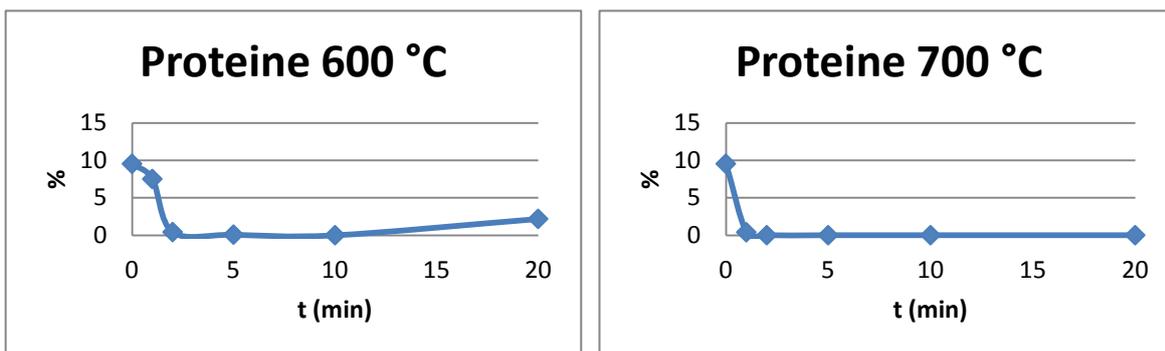
Invece per i campioni pirolizzati a 400 °C si nota che, escludendo il campione ottenuto a 5 minuti il quale dà un valore prossimo allo 0%, per i tempi di pirolisi di 10 e 20 minuti si osservano valori prossimi al 5 %.

Infine anche per i campioni di biochar di pollina si è riscontrata una forte correlazione positiva ($r(35) = +0.73$) tra B/T e % Charred.

Figura 3.18: Abbondanze relative delle quattro famiglie di prodotti in funzione delle condizioni di sintesi dei biochar di pellet di pollina







3.3.5 Considerazione finali

La pirolisi GC-MS ha permesso un'analisi dettagliata della composizione molecolare dei composti volatili (VM) rilevabili in analisi GC.

I risultati ottenuti tramite Py-GC-MS mettono in evidenza, con alcune significative eccezioni, che i campioni ottenuti a basse temperature e bassi tempi di residenza presentano rese totali di pirolizzato elevate, caratterizzate da percentuali significative di olocellulosa e lignina. Al contrario i campioni prodotti ad elevate temperature ed elevati tempi di residenza presentano un pirolizzato con basse rese dominato da idrocarburi aromatici indicativi di strutture carbonizzate (charred). Il raggruppamento dei prodotti di pirolisi nelle quattro famiglie corrispondenti ad olocellulosa, lignina, composti charred e proteine permette di ottenere informazioni sulle possibili relazioni tra struttura molecolare e stabilità dei biochar.

Infine sono state riscontrate delle buone correlazioni tra B/T e % charred per i biochar di ciascuna biomassa. Poiché l'aumento dei valori del rapporto B/T dovrebbe indicare un maggior grado di carbonizzazione, questo risultato conferma che la maggior percentuale di composti charred rilevabili in sistema GC-MS può essere considerata rappresentativa dell'aumento grado di carbonizzazione.

3.4 FT-IR

L'effetto dei parametri di sintesi nel processo di carbonizzazione delle biomasse è stato ulteriormente investigato tramite analisi di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, tecnica che si è dimostrata idonea per lo studio della struttura di materiali carboniosi (Labbè et al., 2006; Novak et al., 2010; Kim et al., 2012; Carrier et al., 2012; Kaal et al., 2012).

Sono stati analizzati i campioni di biochar per ciascuna biomassa studiata.

Vengono riportati in seguito (figg 3.19, 3.20, 3.21) gli spettri di 4 biochar per ognuna delle tre biomasse studiate che mostrano le differenze strutturali in funzione dei parametri di sintesi.

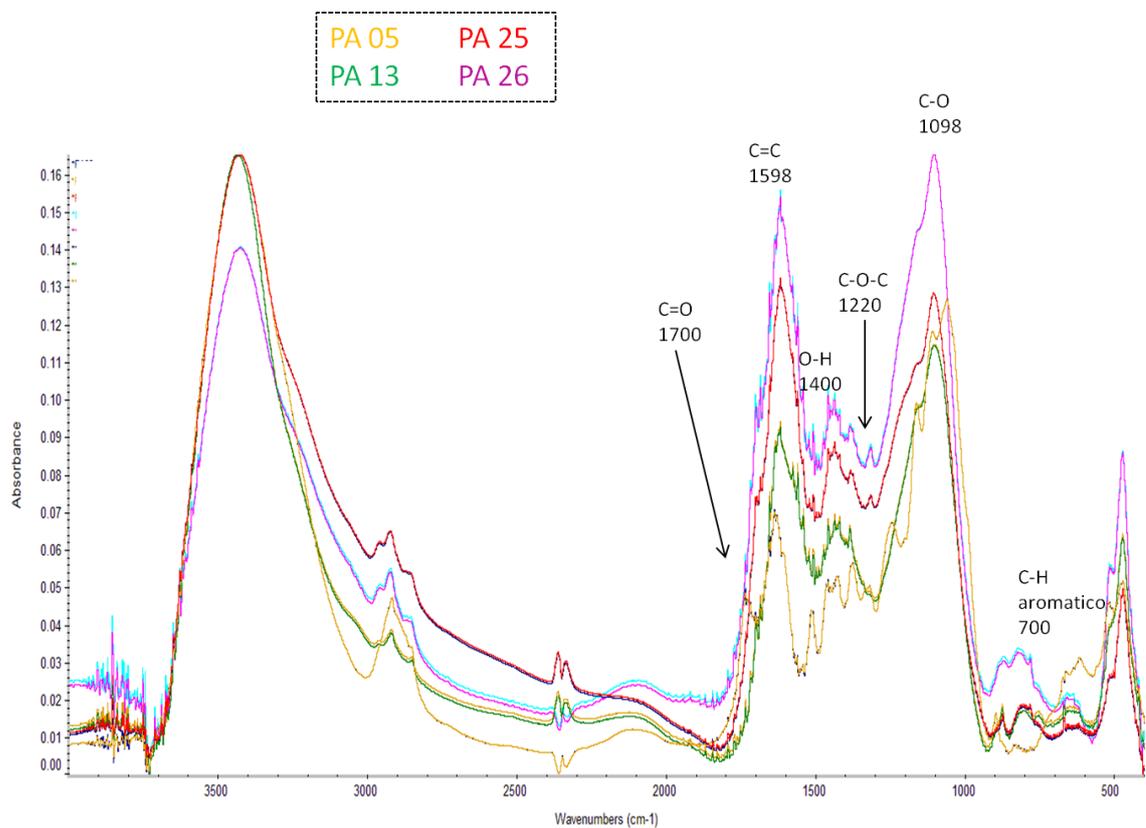


Figura 3.19: Spettri IR dei campioni di biochar di panico PA05, PA13, PA25, PA26

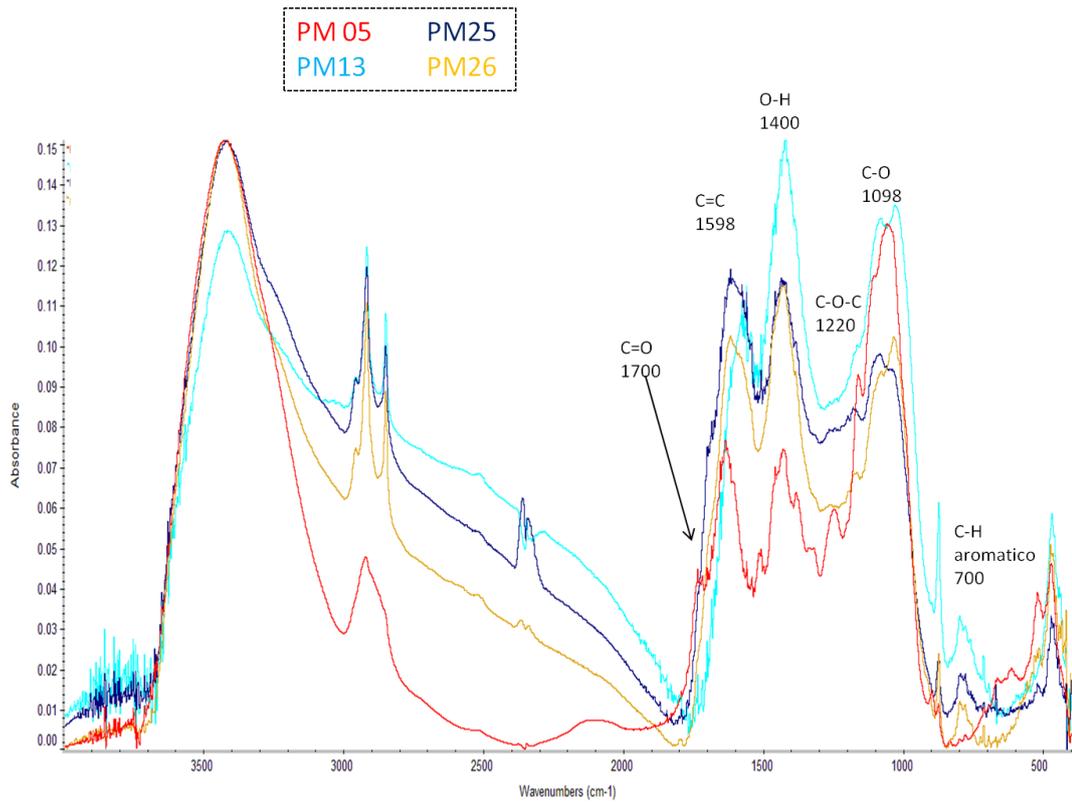


Figura 3.20: Spettri IR dei campioni di biochar di pellet di stocchi di mais PM05, PM13, PM25, PM26

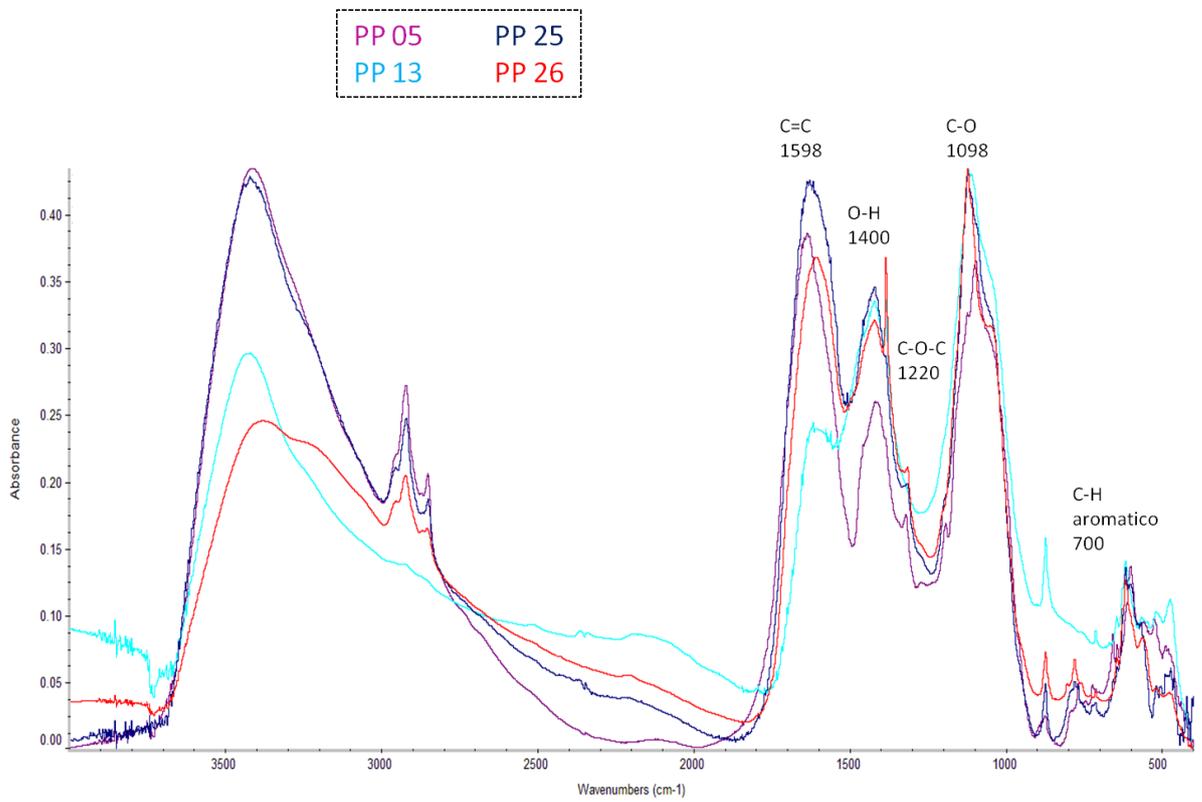


Figura 3.21: Spettri IR de campioni di biochar da pellet di Pollina PP05, PP13, PP25, PP26

Gli spettri FT-IR mostrano numerose bande nella regione compresa tra 1700 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} .

A 1700 si riscontra una banda poco intensa del carbonile C=O del gruppo carbossilico, estere e del gruppo aldeidico attribuibile all'olocellulosa.

Si riscontra una banda intensa (1598 cm^{-1}) corrispondente allo stretching del legame C=C attribuibile alla presenza di anelli aromatici (Kaal et al., 2012); le vibrazioni di stretching a 1400 cm^{-1} e a 1220 cm^{-1} sono identificative del legame OH e del legame C-O-C e potrebbero essere attribuite rispettivamente al gruppo fenolico e al gruppo etere ed indicano la presenza di lignina (Carrier et al., 2012).

La vibrazione a 1098 cm^{-1} del legame C-O è attribuibile sempre alla lignina; infine la banda a 700 cm^{-1} corrisponde alla vibrazione di bending fuori dal piano del legame C-H dell'anello aromatico.

La differenza principale che si nota è data dalla banda del C=O, attribuibile all'olocellulosa, che è presente nel campione sintetizzato a 500 °C per un minuto (#05) mentre è meno intensa o assente nei campioni #13 (600 °C per 5 minuti), #25 (700 °C per un minuto) e #26 (400 °C per 20 minuti). Tuttavia si riscontra solo nelle biomasse erbacee mentre sembra essere assente nei campioni di pollina.

Per le restanti bande considerate non si notano differenze apprezzabili sulla base delle diverse condizioni di sintesi dei diversi campioni; difatti la banda del C=C aromatico è presente in tutti i campioni così come le bande attribuibili alla struttura della lignina.

L'analisi FT-IR permette di evidenziare quindi la maturità termica di un char sulla base della presenza o assenza di alcuni gruppo funzionali tipici di un materiale non carbonizzato come il gruppo carbonile, tuttavia non è in grado di evidenziare differenze sul grado di aromaticità.

Dai risultati ottenuti si conclude che l' FT-IR è una tecnica utile e veloce per una analisi bulk, permette infatti il riconoscimento della struttura di un char, tuttavia non è in grado di fornire informazioni sufficienti sui processi d'alterazione termica al contrario dell'analisi Py GC-MS. Le due tecniche possono essere considerate complementari per la caratterizzazione di biochar.

I risultati sono in accordo con Kaal et al., (2012) che ha effettuato uno studio su biochar a diverse temperature (200 °C - 600 °C) sia tramite FT-IR che tramite Py-GC-MS.

L'analisi FT-IR fornisce informazioni intuitive con un margine minore di bias rispetto alla Py-GC-MS su campioni ad alta temperatura (dato che tramite Py-GC-MS su

campioni ad elevata temperatura si hanno pirolizzati con basse rese), mentre la Py-GC-MS fornisce informazione molecolari più dettagliate (Kaal et al., 2012).

Differentemente Labbè et al., 2006, hanno utilizzato l'analisi spettroscopica FT-IR accoppiata con un'analisi multivariata per un controllo di qualità di char ottenuti a diverse temperature (250-350 °C) dimostrandosi una tecnica idonea per l'identificazione di char ottenuti a diverse temperature.

3.5 Test di biodegradazione

La seconda parte dello studio è stata rivolta alla valutazione del grado di biodegradabilità nel suolo, senza aggiunta di inoculi e in condizioni aerobiche. È stato utilizzato il metodo standard ASTM D 5988-96 che permette di determinare il grado e la velocità di biodegradazione dovuta all'attività microbica in suolo, seguendo i test per un tempo di sette mesi. Non ci risulta che siano mai stati condotti test di biodegradabilità di biochar nel suolo con questa accuratezza e per un tempo così lungo.

Le analisi sul suolo condotte secondo i metodi standard D2216, D4972, D425 e 2540G, come previsto dal metodo ASTM D 5988-96 ad esclusione dell'analisi tessiturale condotta secondo il Metodo 6 della Gazzetta Ufficiale n°121 (25 Maggio 1992), citati in precedenza, hanno fornito, rispettivamente, i seguenti risultati:

- pH = 8.02
- MHC (contenuto in acqua in condizioni di saturazione) = 29.5%
- Umidità = 2.5%;
- solidi volatili = 5.8 %.
- Tessitura: Franco-limosa: Limo 52.4%; Sabbia 34.9%; Argilla 12.7%.

I valori di MHC e solidi volatili sono risultati simili a precedenti risultati sullo stesso terreno (Modelli et al., 1999, 2004, 2008).

I test sono stati effettuati solo su quattro campioni di biochar da panico, scelti tra i trentacinque totali sui quali sono state effettuate le analisi chimiche.

I campioni sono stati caratterizzati tramite analisi PCA (principal component analysis). La PCA è essenzialmente un metodo descrittivo che consente di visualizzare la variabilità di un insieme di dati senza vincoli di un'ipotesi iniziale

di relazioni all'interno del set di campioni (oggetti) o tra i campioni e le variabili. Gli obiettivi principali di questa procedura sono trovare relazioni tra i differenti parametri (oggetti e variabili) e individuare possibili cluster all'interno degli oggetti o variabili. La PCA elimina la ridondanza in un set di dati, riducendo il numero di variabili trasformandole in carichi (loading) che contengono la maggior parte delle informazioni del contenuto originale. Ogni campione ha un punteggio per ogni carico (PC) permettendo in linea generale di mostrare le differenze e le somiglianze tra i campioni.

Per questo studio i campioni sono stati caratterizzati sulla base dei diversi parametri di sintesi (oggetti) e delle strutture chimiche riscontrate mediante Py-GC-MS, considerando i prodotti di pirolisi come set di variabili. I risultati dell'analisi PCA sono osservabili in figg. 3.22 e 3.23.

invece, la cui sintesi prevede temperature superiori ai 600 °C e tempi di residenza pari o superiori a 5 minuti rappresentano quasi un gruppo unico molto ravvicinato (2b).

Sulla base di questi raggruppamenti è stato deciso di selezionare un campione del primo gruppo (500°C * 1 min) rappresentativo di una bassa temperatura e del tempo di residenza minimo; dal secondo gruppo sono stati invece selezionati i restanti tre.

Il campione sintetizzato a 700°C per un minuto e il campione sintetizzato a 400°C per venti minuti in quanto, nonostante le condizioni di sintesi ampiamente differenti, presentano una certa vicinanza nel grafico. Infine il campione sintetizzato a 600 °C per cinque minuti in quanto rientra nel gruppo 2b ed inoltre rappresenta circa il “valore medio” sia in termini di temperature sia in termini di tempi di residenza.

In sintesi i campioni selezionati sono i seguenti:

- **PA 05** (500 °C per 1 minuto)
- **PA 13** (600 °C per 5 minuti)
- **PA 25** (700 °C per 1 minuto)
- **PA 26** (400 °C per 20 minuti)

Sono stati analizzati 5 g di ciascun campione di biochar, conducendo ciascun test in triplicato, contemporaneamente ai test sul bianco e a quelli sull'amido. I campioni sono stati mescolati a 300 g di terreno, ammendato come previsto dal Metodo ASTM D 5988-96 e descritto nella Sezione 2.6 della Parte Sperimentale.

Le titolazioni per misurare la CO₂ prodotta sono state effettuate ogni 2-3 giorni per i primi due mesi, per poi effettuare misure a cadenza settimanale negli ultimi mesi. I test sono stati seguiti per 7 mesi. Durante questo periodo la temperatura è variata tra 19 e 23°C.

Il campione PA 05 contiene il 46 % in peso di carbonio. La degradazione completa di 5 g di campione (2300 mg di C) dovrebbe quindi dar luogo a 192 mmol di CO₂.

I campioni PA 13 (70% C), PA 25 (67% C) e PA 26 (68% C) invece danno luogo rispettivamente a 292, 279 e 283.33 mmol di CO₂.

La produzione percentuale totale di CO₂, in funzione del tempo (giorni), misurata in triplicato è riportata nelle figg. 3.24a, 3.24b, 3.24c, 3.24d. Il tasso di

degradazione giornaliera (percentuale di carbonio al giorno) è dato dalla pendenza della curva.

La fig. 3.24a si riferisce al campione **PA 05** (500 °C * 1 min). Si può notare che i risultati dei test in triplicato, come anche per i tre rimanenti campioni, presentano una riproducibilità molto buona, considerando la complessità del sistema eterogeneo analizzato.

La produzione di CO₂ complessiva dopo i 7 mesi di osservazione è pari a 20.8% (media delle tre repliche) di quella totale corrispondente al carbonio contenuto nel campione introdotto.

Utilizzando le formule indicate nel metodo standard ASTM D 5988-96 (riportate nella Parte Sperimentale, Sezione 2.6), si ricava un errore standard percentuale (S_e) pari a 0.92% e un limite di confidenza al 95% (CL= S_e x t, con t=4) pari a 3.68%. La percentuale di degradazione dopo 7 mesi risulta quindi essere 20.8 ± 3.7%.

Si può notare che il 50% della degradazione osservata dopo 7 mesi viene misurata dopo soli 23 giorni. La velocità massima di degradazione (0.75%/giorno) si osserva all'inizio del processo (dopo 1-2 giorni). Progressivamente la velocità di degradazione diminuisce nel tempo, fino ad ottenere valori pari a 0.03 % al giorno dopo 6 mesi.

La fig. 3.24b si riferisce al campione **PA 13** (600 °C per 5 min). Anche in questo caso la riproducibilità del test risulta essere molto buona. La produzione di CO₂ dopo 7 mesi di osservazione è pari al 5.2 %, molto minore rispetto al campione PA 05. L'errore standard percentuale risulta pari a 0.18%, con un limite di confidenza al 95% pari a 0.72%. La percentuale di degradazione dopo 7 mesi risulta quindi essere 5.2 ± 0.72%. La metà di questa quantità viene degradata in circa 17 giorni.. La velocità massima di degradazione (0.33%/giorno) si osserva all'inizio del processo, come aspettato e riscontrato precedentemente per il campione PA 05.

I campioni **PA 25** (700 °C per 1 min) (fig. 3.24c) e **PA 26** (400 °C per 20 min) (fig.3.24d) presentano andamenti molto simili, quasi sovrapponibili, a quello del campione **PA 13**, con una produzione di CO₂ rispettivamente pari a 5.8% ± 1.2%, e 5.4% ± 0.92%, (sempre con un limite di confidenza al 95%) a fine test, dopo 7 mesi di osservazione. Le velocità massime di degradazione, riscontrate all'inizio del processo, sono rispettivamente di 0.4% e 0.29% al giorno, mentre la metà

della degradazione osservata dopo 7 mesi si osserva dopo circa 18 giorni per entrambi i campioni.

Infine vengono riportati in Tab.3.8 i principali risultati ottenuti tramite le analisi elementari e tramite Py-GC-MS dei 4 campioni di biochar studiati .

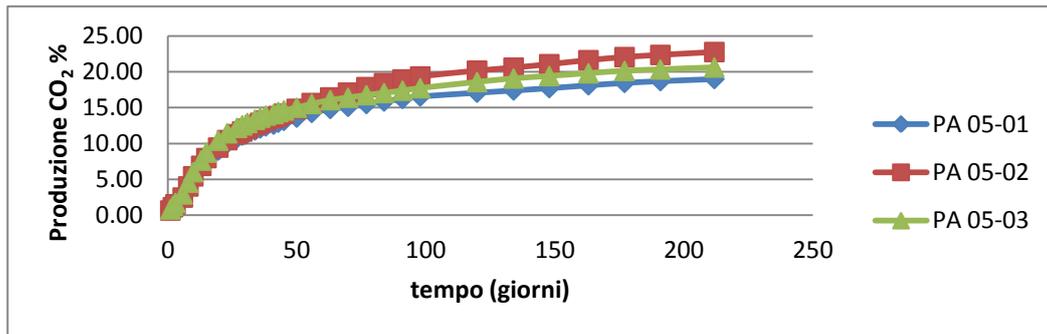


Figura 3.24a: Produzione % CO₂ . triplicato del campione PA 05 (500 °C per 1 minuto)

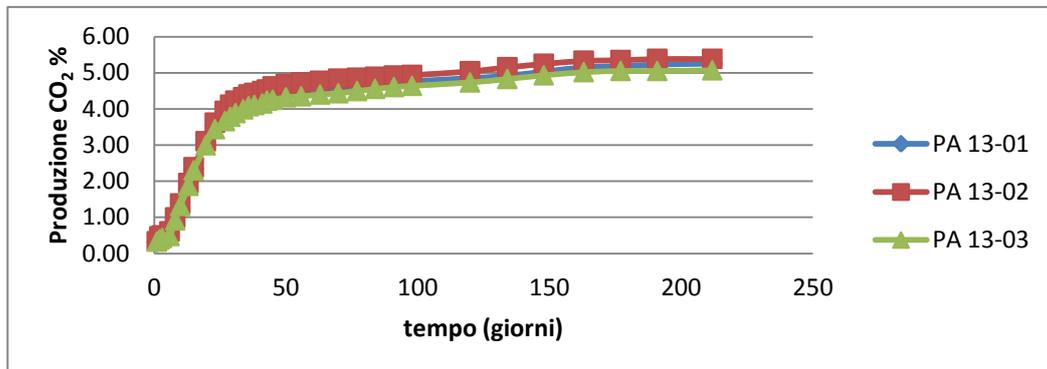


Figura 3.24b: Produzione % CO₂ . triplicato del campione PA 13 (600 °C per 5 minuti)

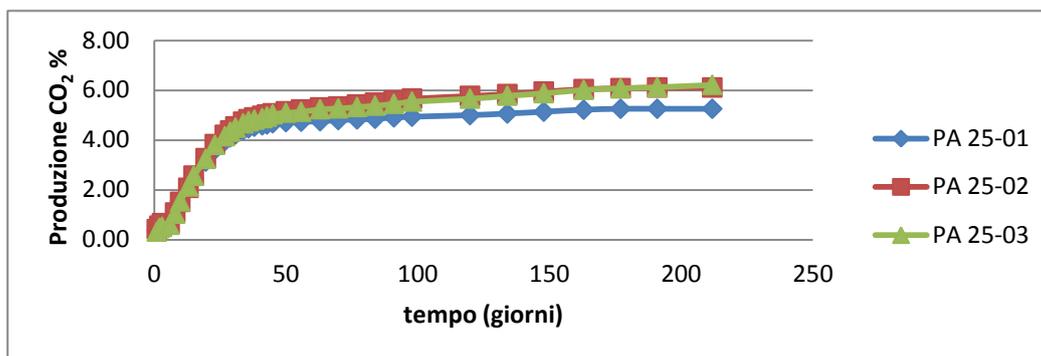


Figura 3.24c: Produzione % CO₂ . triplicato del campione PA 25 (700 °C per 1 minuto)

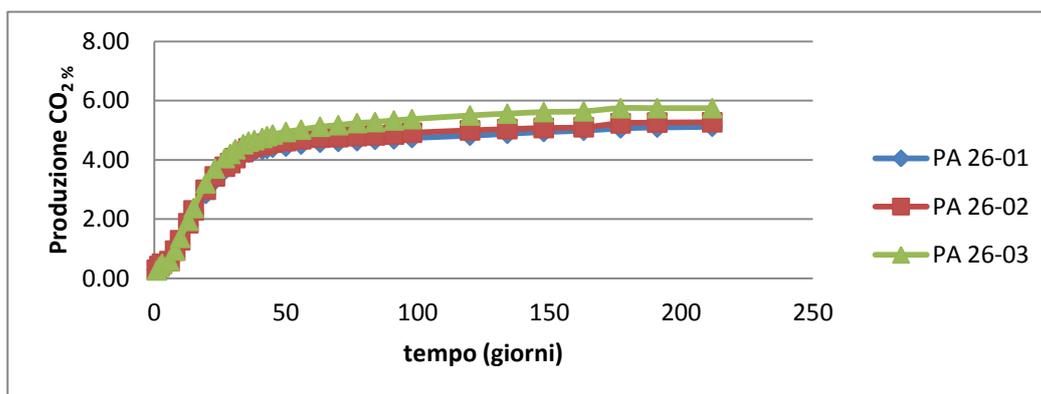


Figura 3.24d: Produzione % CO₂ . triplicato del campione PA 26 (400 °C per 20 minuti)

Tabella 3.8: Confronto dei 4 biochar studiati nei test di biodegradazione con la biomassa di panico. In evidenza i principali risultati ottenuti in Py-GC-MS, il rapporto H/C ottenuto dalle analisi elementari e le percentuali di CO₂ prodotta.

	T °C	t (min)	Rese Py-GC-MS (µg g ⁻¹)	% Charred	% Olocellulosa	H/C	B/T	% CO ₂
PA 05	500	1	8000	9	38	1.5	0.7	21
PA 13	600	5	70	97	0	0.4	6	5.2
PA 25	700	1	1300	50	2	0.6	0.5	5.8
PA 26	400	20	1400	35	1	0.7	0.7	5.4
PANICO	-	-	13000	8	37	1.6	0.6	-

Il metodo ASTM D 5988-96 (Annual Book of ASTM Standards, 1997) era stato in passato utilizzato nei nostri laboratori per lo studio di diversi polimeri dimostrandosi idoneo per la determinazione del grado di degradazione aerobica in suolo. (Modelli et al., 1999, 2004, 2008).

Il metodo è stato applicato per la prima volta su campioni di biochar.

I risultati mostrano che la produzione di CO₂ non mostra significative fasi di latenza, ma una fase di rapida degradazione osservata nei primi giorni seguita da una graduale diminuzione di velocità in accordo con Bruun et al., (2008).

La produzione di CO₂ nel tempo diminuisce all'aumentare dei parametri di sintesi (sia in termini di temperatura che di tempi di residenza). Infatti si riscontra una quantità di CO₂ pari a circa il 21% per il campione PA 05 prodotto a 500°C per un minuto mentre si riscontra una quantità di CO₂ paragonabile sia per il campione PA 25 che per il campione PA 26 nonostante l'elevata differenza di temperatura, evidenziando come anche il tempo di residenza, e non solo la temperatura, gioca un ruolo fondamentale nel processo di degradazione.

Ad eccezione del campione PA 05, i tassi di degradazione dei biochar sono bassi trovando conferma in Hamer et al., (2004) il quale ha riscontrato, dopo test di 60 giorni, bassi tassi di decomposizione del carbonio contenuto nel biochar con valori compresi tra 0,05 e 0,013% al giorno a seconda dell'origine del biochar. Analogamente, Kuzyakov et al. (2009) hanno determinato, usando biochar marcato con ¹⁴C, che non solo il tasso di decomposizione del biochar è basso (circa un ordine di grandezza inferiore rispetto ai risultati presenti), ma anche notevolmente diminuito dopo i primi due o tre mesi dalla sua incubazione nel terreno (tassi iniziali di 0,05% al giorno e dopo due o tre mesi 0,0013% al giorno). Tale diminuzione è probabilmente dovuta alla potenziale protezione di alcune particelle biochar all'interno degli aggregati del suolo, ma anche per l'utilizzo continuo preferenziale di alcuni composti biochar (cioè composti volatili, pezzi fortemente ossidati), che sono più degradabili di altri (Kuzyakov et al., 2009).

Cheng et al. (2008a, b) ha inoltre mostrato che la percentuale della frazione labile di biochar diminuirà progressivamente fino ad aumentare l'emivita del biochar rimanente durante l'incubazione. Tuttavia, noi notiamo che i risultati presenti, in termini di profilo di CO₂ sviluppata in funzione del tempo, sono qualitativamente molto simili a quelli ottenuti in precedenti studi di biodegradabilità di polimeri polimeriche, fibre di cellulosa e liquidi ionici (Modelli et al., 1999, 2004, 2008).

In questi studi la produzione di CO₂ nel tempo è stata trovata consistente con una cinetica di ordine 1, tenendo in conto che in questi sistemi eterogenei la grandezza corrispondente alla concentrazione è la superficie esposta ai microrganismi.

I risultati (Tab. 3.8) mostrano inoltre che la produzione di CO₂ è minore per rapporti H/C inferiori a 1. Questo risultato trova riscontro in Baldock e Smernik

(2002), i quali studiando la degradabilità di biochar prodotti da *Pinus resinosa* hanno evidenziato che i rapporti elementari H/C e O/C diminuiscono all'aumentare della temperatura confermando che una maggior aromaticità dei biochar riduce il processo di degradazione.

La possibilità di associare a ciascun prodotto di pirolisi il corrispondente precursore, come olocellulosa, lignina, proteine e charred, ha permesso la spiegazione delle possibili relazioni tra il processo di carbonizzazione e la degradazione microbica (Fabbri et al., 2011).

Considerando le analisi Py GC-MS, infatti, si nota che il campione PA 05 presenta rese relative dei prodotti di pirolisi di origine cellulosica molto elevate (circa 40%) mentre gli altri tre campioni, nonostante le differenti condizioni di pirolisi, presentano rese dei prodotti di natura cellulosica molto basse e paragonabili tra loro.

Inoltre si può notare che per i biochar PA 25 e PA 26, nonostante i valori di charred relativamente bassi e i valori del rapporto B/T simili alla biomassa originaria (Tab.3.8), la quantità di CO₂ prodotta è confrontabile con quella del biochar PA 13 il cui contenuto di charred è superiore al 90% e il rapporto B/T pari a 6.

Ciò porta a dedurre che la maggiore degradazione riscontrata per il campione PA05 sia collegata ad una non completa carbonizzazione della biomassa e di conseguenza alla maggior percentuale di biomassa residuale.

Ciò è confermato dalla presenza di prodotti di pirolisi quali idrossiacetone, furaldeide, anidrozuccheri e metossi fenoli, tutti prodotti pirolitici che si riferiscono alla presenza di lignina e cellulosa residuale (Calvelo Pereira et al., 2011).

3.6 Biochar per usi agronomici

I risultati ottenuti dimostrano che le condizioni di pirolisi influenzano notevolmente le qualità dei biochar.

La composizione strutturale e chimica dei biochar è molto eterogenea, con l'eccezione del pH, che è tipicamente superiore a 7.

Le caratteristiche chimico fisiche dei biochar possono alterare significativamente le proprietà del suolo. È importante quindi considerarle attentamente prima della applicazione del biochar in suolo. Inoltre le caratteristiche dei biochar ne definiscono l'idoneità per una determinata applicazione, così come ne determinano la stabilità e di conseguenza il destino in ambiente.

Per l'utilizzo del biochar come ammendante per i suoli bisogna prendere in considerazione alcune qualità specifiche dei biochar. Lehmann (2007) ritiene che le proprietà principali sono il contenuto di carbonio, il pH, la capacità di scambio cationico (CEC) e l'area superficiale (BET).

Inoltre sottolinea che la condizione ottimale (fig.3.25), con un contenuto di carbonio compreso tra 60-70%, pH tra 8-10, CEC tra 100 e 150 mmol kg⁻¹ e la BET di circa 350 m² g⁻¹, si ottiene alla temperatura di pirolisi di circa 500 °C.

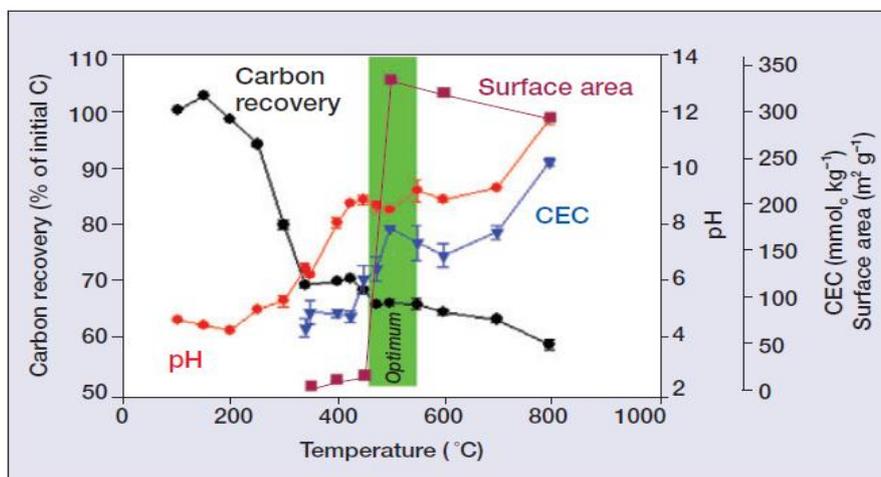


Figura 3.25: Proprietà dei biochar in termini di % C, pH, CEC e BET in funzione della temperatura di processo (Lehmann 2007)

Sulla base di questi indici, prendendo in considerazione il contenuto di carbonio e il pH riscontrati nei biochar sintetizzati in laboratorio a differenti temperature, si può concludere che i biochar da panico risultano essere più idonei rispetto ai biochar di pellet di stocchi di mais e ai biochar di pellet di pollina in quanto

presentano valori di carbonio superiori. Inoltre la maggior parte dei campioni presentano valori di pH all'interno del range considerato ottimale.

In conclusione si ipotizza che tra i biochar prodotti in laboratorio i maggiormente idonei per un' eventuale applicazione in suolo risultano essere quelli prodotti a temperature ≥ 500 °C. Tuttavia per le temperature comprese tra 500 e 550 °C è preferibile selezionare tempi di residenza elevati (10-20 minuti) mentre per le temperature elevate sono preferibili tempi più bassi (5-2 minuti).

I campione PA 13 (600 °C per 5 minuti) e PA 25 (700°C per 1 minuto), su cui sono stati effettuati i test di biodegradazione in suolo, oltre a possedere i requisiti idonei in termini di percentuale di carbonio e valori di pH, risultano essere stabili in suolo, con un tasso di degradazione basso (5%) e quindi consigliabili per l' uso in campo agricolo.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro sono stati studiati biochar derivanti da tre diverse tipologie di biomasse; due biomasse erbacee, *Panicum virgatum* (panico) e pellet di stocchi di mais, e una biomassa ottenuta da reflui zootecnici (pellet di pollina). I biochar sono stati prodotti tramite un reattore pirolitico a letto fisso, a diverse condizioni di sintesi in termini di temperatura e tempo di residenza del processo pirolitico.

I campioni sono stati analizzati tramite analisi elementare, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier, e analisi a livello molecolare tramite pirolisi accoppiata al sistema GC-MS (Py-GC-MS).

Su quattro campioni di panico sono stati infine condotti test di biodegradazione in suolo.

Dai risultati ottenuti si può concludere che le rese di biochar diminuiscono aumentando la temperatura di pirolisi. A parità di temperatura le rese diminuiscono all'aumentare dei tempi di residenza.

Il quadro generale che emerge dalle analisi elementari sui biochar di panico e di pellet di stocchi di mais evidenzia che passando da condizioni di sintesi più blande a condizioni di sintesi più spinte si ha un incremento del livello di carbonizzazione caratterizzato da un aumento delle percentuali di carbonio e un conseguente decremento di idrogeno e ossigeno. I biochar di pollina presentano invece valori di carbonio paragonabili ai valori della biomassa di partenza, mentre aumenta notevolmente il contenuto in ceneri.

I valori di pH sono generalmente basici; tuttavia il pH aumenta con l'aumento della temperatura e del tempo di residenza. I biochar di pollina presentano i valori di pH maggiori probabilmente a causa dell'elevato contenuto di ceneri.

La Py-GC-MS ha permesso un'analisi dettagliata della composizione molecolare della frazione volatilizzabile dei biochar, utile per ottenere informazioni sul grado di carbonizzazione (frazione charred) dei biochar; la possibilità di associare ad ogni prodotti di pirolisi il suo corrispondente precursore (olocellulosa, lignina, charred, proteine) ha permesso di spiegare le possibili relazioni tra composizione e biodegradabilità. Le rese dei prodotti di pirolisi diminuiscono generalmente all'aumentare della temperatura e dei tempi di residenza.

I prodotti di pirolisi benzenici e derivati sono stati associati alla frazione carboniosa (charred). Il contributo relativo di questa porzione (% charred)

aumenta all'aumentare di temperatura e tempo. La frazione di prodotti di pirolisi associata all'olocellulosa invece diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura e tempo di residenza mentre quella associata alla lignina è più resistente. Nelle biomasse originarie la frazione di charred non è però indicativa della frazione carboniosa per tutte le tipologie di biomassa. I valori 8% e 13% riscontrati nel panico e nel mais possono essere considerati come valori massimi del contributo della frazione "charred" nella biomassa; La pollina presenta invece un contenuto più elevato (33%) dovuto probabilmente alla presenza di materiale proteico.

La maggiore produzione di CO₂ è stata osservata difatti nel suolo contenente biochar caratterizzato da una resa relativamente elevata di prodotti di pirolisi associati all'olocellulosa permettendo quindi di ipotizzare che la presenza di una significativa frazione di carboidrati nel biochar possa accelerare il processo di degradazione microbica. Inoltre si è visto che tre campioni presentano valori paragonabili (5%) di CO₂ prodotta nonostante le differenti % charred (35-97%) indicando che un grado di carbonizzazione non troppo elevato sia sufficiente per la stabilità in suolo.

In conclusione, per eventuali applicazioni in suolo i biochar di panico prodotti a temperature ≥ 500 °C risultano essere i più idonei in termini di carbonio percentuale e pH. Tra i biochar su cui è stato effettuato il test di biodegradazione risultano maggiormente idonei i biochar PA 13 (600 °C per 5 minuti) e PA 25 (700°C per 1 minuto) poiché, oltre a possedere i requisiti idonei in termini di percentuale di carbonio e valori di pH, risultano essere stabili in suolo, con un tasso di degradazione basso (5%) e quindi consigliabili per l'uso in campo agricolo.

La conoscenza delle caratteristiche chimiche dei biochar in relazione alle condizioni di sintesi e gli studi di degradabilità sono alla base del processo conoscitivo riguardante le applicazioni del biochar in campo agricolo.

Ulteriori studi saranno necessari per chiarire meglio il collegamento tra la composizione dei biochar e gli effetti in suolo, comprendendo studi di fitotossicità e interazioni con la crescita delle piante.

BIBLIOGRAFIA

Annual Book of ASTM Standard, Vol. 04.08, 1996.

Annual Book of ASTM Standard, Vol. 08.03, 1997.

Antal, M., Grónli, M., (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, 1619-1640.

Asai, H., Samson B.K., Stephan, H, M., Songyikhangsuthor, K., Hommaa, k., Kiyono, Y., Inoue, Y., Shiraiwa, T., Horie, T., (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*, Vol.111, 81-84.

Baldock, J.A., and Smernik, R.J. (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red Pine) Wood. *Organic Geochemistry*, Vol. 33, 1093-1109.

Baronti, S., Alberti, G., Delle Vedove, G., Di Gennaro, F., Fellet, G., Genesio, L., Miglietta, F., Peressotti, A., Vaccari, F.P. (2010). The biochar option to improve plant yields: first results from some field and pot experiments in Italy. *Italian Journal of Agronomy*, Vol. 5, 3-11

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, Vol. 159, 3269-3282.

Blackwell, P, Riethuller, G., Collins, M., (2009). Biochar application to soil. In: *Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan, London, pp. 207-227*

Boateng, A.A., (2007). Characterization and thermal conversion of charcoal derived from fluidizedbed fast pyrolysis oil production of switchgrass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, 8857-8862.

Brennan, J.K., Badosz, T.J., Thomson, K.T., Gubbins, K.E. (2001). Water in porous carbons. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 187-188, 539-568

Brodowski, S.B. (2004). Origin, function, and reactivity of black carbon in the arable soil environment. *PhD thesis, University of Bayreuth, Baayreuth, Germany.*

Brownsort, P. A. (2009). Biomass pyrolysis processes: Performance parameters and their influence on biochar system benefits. Edinburgh : *UK Biochar Research Centre - SCCS Consortium, 2009. A dissertation presented for the degree of Master of Science University of Edinburgh, 2009.*

Brownsort, P., Carter, S., Cook, J., Cunningham, C., Gaunt, J., Hammond, J., Ibarrola, R., Mašek, O., Sims, K., Thornley, P. (2010). An Assessment of the benefits and issues associated with the application of biochar to soil. *UK Biochar Research Centre, Simon Shackley and Saran Sohi (editors)*.

Bruun, S., Jensen, E S., Jensen L S., (2008). Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration. *Organic Geochemistry, Vol. 39, 839-845*.

Bruun, E.W., (2011). Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil -Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. *PhD Thesis, Ris DTU, National Laboratory for Sustainable Energy, Denmark*.

Calvelo Pereira, R., Kaal, J., Camps Arbestain, M., Pardo Lorenzo, R., Aitkenhead, W., Hedley, M., Marcias, F., Hindmarsh, J., Marcià-Agullò, J.A.. (2011). Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. *Organic Geochemistry, Vol. 42, 1331-1342*.

Carrier, M., Hardie, A G., Uras, Ü., Görgens, J., Knoetze, J., (2012). Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, In Press, doi:10.1016/j.jaap.2012.02.016*

Chan K. Y., Van Zwieten L., Meszaros I., Downie A., Joseph S., (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research, Vol. 45, 629–634*.

Channiwala, S.A., Parikh, P.P. (2002.) A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel, Vol., 81, 1051-1063*.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., (2008a). Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 72, 1598–1610*.

Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D., (2008b). Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. *Journal of Geophysical Research, Vol. 113, G02027*.

Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., Xing, B.S. 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science & Technology, Vol. 38, 4649-4655*.

De Groot, P., Hemstock, S., Woods, J., (2008). The Biomass assessment handbook. *Frank Rosillo-Calle (Eds.), Earthscan, London*.

Demirbas, A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 72, 243-248.

Demirbas, A., Pehlivan, E., Altun, T., (2006). Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.31,613-620.

Downie, A., Crosky, A., Munroe, P., (2009). Physical Properties of Biochar. In: *Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan, London, pp. 13-32*

Fabbri, D., Torri, C., Spokas, K., (2012). Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar). Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 93, 77-84

FAO, (2002). The State of food insecurity in the World. (<http://www.fao.org/docrep/005/y7352e/y7352e00.htm>)

FAO, (2006). Livestock's long shadow, environmental issues and options. (<http://www.fao.org/docrep/010/a0701e/a0701e00.HTM>)

Franklin, R.E. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 209, 196-218.

Garcia-Perez, M., 2008. The formation of polyaromatic hydrocarbons and dioxins during pyrolysis. In: *Washington State University*.

Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., Das, K.C., Bibens, B. (2008). Effect of low-temperature Pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, Vol., 51, 2061-2069.

Gundale, M.J., and De Luca, T.H., (2006). Temperature and substrate influence the chemical properties of charcoal in the ponderosa pine/Douglas-fir eco system. *Forest Ecology and Management*, Vol. 231, 86-93.

Haefele, S.M., Konboonc,Y., Wongboon,W., Amarante,S., Maarifat,S.S., Pfeiffer,E.M., Knoblauch, C., (2011). Effects and fate of biochar from rice residues in rice based systems. *Field Crops Research*, Vol., 121, 430-440.

Hale, S., Lehmann, J., Rutherford, D., Zimmerman, D.A., Bachmann, R.T., Shitumbanuma, V., O'Toole, A., Sundqvist, K.L., Hans Peter, H., Cornelissen, G., (2012). Quantifying the total and bioavailable PAHs and dioxins in biochars. *Environmental Science and Technology*, DOI: 10.1021/es203984k

Hamer, U., Marschner, B, Brodowski, S.B., Amelung, W., (2004). Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. *Organic Geochemistry*, Vol. 35, 823-830.

Harris, P.J.F., (2007). Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. *Carbon*, Vol. 45, 229-239.

Hilscher, A., Heister, K., Siewert, C., Knicker, H., (2009). Mineralisation and structural changes during the initial phase of microbial degradation of pyrogenic plant residues in soil. *Organic Geochemistry*, Vol. 40, 332-342.

Imam, T., Capareda, S., (2012) Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 93, 170-177.

Kaal, J, Cortizas, A.M., Nierop, K.G.J., (2009a). Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, 408-416

Kaal, J., Rumpel, C., (2009b). Can pyrolysis-GC/MS be used to estimate the degree of thermal alteration of black carbon?. *Organic Geochemistry*, Vol.40,1179-1187.

Kaal, J., Cortizas, A M., Reyes, O., Soliño, M., (2012). Molecular characterization of *Ulex europaeus* biochar obtained from laboratory heat treatment experiments – A pyrolysis–GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 95, 205-212.

Kim, K.H., Kim, J-Y., Cho, T-S., Choio, J.W., (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, *In press*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.094>

Kimetu, J M., Lehmann, J., (2010). Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents. *Australian Journal of Soil Research*, Vol. 48, 577-585.

Krull, E., Baldock, J., Skjemstad, J., Smernik, R., (2009). Characteristics of biochar: Organo-chemical properties. In: *Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan, London, pp. 53-65.*

Kuhlbusch, T.A.J., Crutzen, P.J.,(1996). Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink of atmospheric CO₂ and a source of O₂. *Global Biogeochemistry Cycles*, Vol. 9 491–501.

Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I., Xu, X. (2009). Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biology & Biochemistry*, Vol. 41, 210-219.

- Labbe, N., Harper, D., Rials, T., (2006). Chemical Structure of Wood Charcoal by Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol.54, 3492-3497.
- Ledesma, E. B., Marsh, N. D., Sandrowitz, A. K., Wornat, M. J., 2002. Global kinetics rate parameters for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol, a model compound representative of solid fuels moieties. *Energy and Fuels*, Vol. 16, 1331-1336.
- Lehmann J., da Silva Jr J.P., Steiner C., Nehls T., Zech W., Glaser, B., (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant & Soil*, Vol. 249, 343-357.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, Vol.11, 403-427.
- Lehmann, J., (2007). Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, Vol. 5, 381–387.
- Lehmann, J., Czimnik, C., Laird, D., Sohi, S., (2009). Stability of Biochar in the Soil. In: *Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan, London, pp. 183.*
- Lide, D.R., (1993). *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed.; CRC Press, Boca Raton, 73rd Edition.
- Lua, A.C., Yang, T., Guo, J., (2004). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 72, 279-287.
- Mc Laughlin, S.B., and Kszos, L.A., (2005). Development of Switchgrass (*Panicum virgatum*) as a bioenergy feedstock un the United States. *Biomass and Bioenergy*, Vol.28, 515-535.
- Mohan, D., Pittman, C., Steele, P., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy fuels*, Vol. 20, 848-889.
- Modelli, A., Calcagno, B., Scandola, M., (1999). Kinetics of Aerobic Polymer Degradation in Soil by Means of the ASTM D 5988-96 Standard Method. *Journal of Environmental degradation*, Vol. 7, 109-115.
- Modelli, A., Rondinelli, G., Scandola, M., Mergaert, J., Cnockaert, M.C., (2004). Biodegradation of chemically-modified flax fibres in soil and ‘in vitro’ with selected bacteria. *Biomacromolecules*, Vol. 5, 596-602

- Modelli, A., Sali, A., Galletti, P., Samorì, C., (2008). Biodegradation of oxygenated and non-oxygenated imidazolium-based ionic liquids in soil. *Chemosphere*, Vol. 73, 1322-1327.
- Moldovenau, S.C., (1998). Analytical pyrolysis of natural organic polymers. *Elsevier*.
- Novak, J.M., Busscher, W.J., Watts, D.W., Laird, D.A., Ahmedna, M.A., Niandou, M.A.S., (2010). Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a typic Kandiuult. *Geoderma*, Vol. 154, 281–288.
- Rondon M. A., Lehmann J., Ramirez J., Hurtado M., (2007). Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with biochar additions. *Biology and Fertility of Soils*, Vol. 43, 699–708.
- Schmidt M.W.I. and Noack, A.G., (2000). Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 14, 777- 793.
- Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E., Bol, R., (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, Vol.105, 47-82.
- Song, W., Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 94, 138-145.
- Sojstrom, E., (1993). Wood Chemistry: fundamentals and applications. *Ed. Elsevier, ISBN-13978-0-12-647481-7*
- Spokas, K.A., Koskinen, W.C., Baker, J.M., Reicosky, D.C., (2009). Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a minnesota soil. *Chemosphere*, Vol. 77, 574-581.
- Vaccari, F.P., Baronti, S., Lugato, E., Genesio, L., Castaldi, S., Fornasier, F., Miglietta, F., (2011). Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *European Journal of Agronomy*, Vol.34, 231-238.
- Verheijen, F.G.A., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., (2010). Biochar application to soils - A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. *EUR 24099 EN*.
- Yamato M., Okimori Y., Wibowo I. F., Anshori S., Ogawa M., (2006). Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science & Plant Nutrition*, Vol. 52, 489–495.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., (2007). Characteristics of emicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, Vol. 86, 1781-1788.

Zhang, A., Bian, R., Pan, G., Cui, L., Hussain, Q., Li, L., Zheng, J., Zheng, J., Zhang, X., Han, X., Yu, X., (2012). Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles. *Field Crops Research*, Vol. 127, 153-160.

Zavalloni, C., Alberti, G., Biasiol, S., Delle Vedove, G., Fornasier, F., Liu, J., Peressotti, A., (2011). Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study. *Applied Soil Ecology*, Vol. 50, 45-51.

Zimmerman, A.R., (2010). Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, 1295-1301.

Zimmerman, A.R., Gao, B., Ahn M-Y., (2011). Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology & Biochemistry*, Vol., 43, 1169-1179.

RINGRAZIAMENTI

Per lo svolgimento di questa tesi vorrei innanzitutto ringraziare il mio relatore Prof. Daniele Fabbri.

Ringrazio il Dott. Cristian Torri per avermi accompagnato durante il lungo periodo di tesi con i suoi preziosi consigli.

Ringrazio il Dott. Antonio Primante per aver gentilmente fornito le biomasse di mais e pollina.

Ringrazio il Prof. Falini per aver messo a disposizione lo strumento per le analisi FT-IR.

Ringrazio l'amico Cristian Torri per avermi fatto appassionare al mondo del biochar e per avermi spiegato che se non si poggiassero i talloni si sarebbe in grado di correre per centinaia di chilometri, come solo un vero Ultrarunner sa fare !!

Ringrazio Alessio Adamiano, Danilo (piccolo drago) Malferrari, Alessandro Rombolà e Chiara Samorì, rigorosamente in ordine alfabetico, per il supporto morale in laboratorio.

Un grazie a Bea per aver silenziosamente e pazientemente ascoltato i miei tediosi racconti.

Infine l'ultimo grazie va al mio correlatore, Prof. Alberto Modelli, per avermi seguito in modo zelante e divertente. Robespierre non poteva chiedere di meglio!