

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

PRODUZIONE DI BIOCHAR DA SCARTI DELLA FILIERA CEREALICOLA E SUA APPLICAZIONE IN SISTEMI DI BIOREMEDIATION



Relatrice

Prof.ssa Francesca Demichelis

Correlatore

Prof. Fabio Alessandro Deorsola

Candidata

Irene Spiga

Marzo 2025

Sommario

Indice delle figure	3
Indice delle tabelle	5
1. Introduzione	6
1.1. Tutolo della pannocchia del mais.....	6
1.2. Gestione e problemi legati al tutolo di mais	7
1.3. Obiettivo della tesi	8
1.4. Struttura e novità della tesi	9
2. Processi termochimici per la produzione di biochar	11
2.1. Processo di gassificazione.....	11
2.2. Processo di liquefazione idrotermale (HTL).....	12
2.3. Processo di torrefazione.....	13
2.4. Processo di Pirolisi.....	13
2.4.1. Condizioni operative e reattori per la pirolisi lenta.....	15
2.4.2. Feedstock della pirolisi	18
2.4.3. Caratteristiche fisico-chimiche del tutolo di mais	19
2.4.4. Caratteristiche del biochar prodotto da pirolisi lenta.....	22
2.4.5. Attivazione	26
2.5. Applicazioni del biochar	29
2.5.1. Adsorbimento del blu di metilene da acque reflue	32
3. Materiali e Metodi	33
3.1. Feedstock	33
3.2. Processo di pirolisi sperimentale.....	33
3.3. Campionamento del biochar	35
3.4. Attivazione dei campioni	36
3.4.1. Attivazione chimica acida con H_3PO_4 e basica con KOH	36
3.4.2. Attivazione fisica con CO_2	40
3.5. Tecniche di caratterizzazione.....	41
3.5.1. Analisi elementare CHNS.....	41
3.5.2. Fisisorbimento in azoto a 77K con metodologia BET	42
3.5.3. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier attenuata (ATR- FT-IR).....	44
3.5.4. Diffrazione ai raggi X (XRD)	45
3.5.5. Microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo (FESEM)	46
3.5.6. Valutazione del pH e misura delle ceneri.....	46
3.5.7. Spettroscopia UV-visibile	47
3.6. Set-up per l'applicazione del biochar.....	48

3.6.1.	<i>Adsorbimento di blu di metilene da acque reflue</i>	48
4.	Risultati	52
4.1.	Risultati sul biochar di pirolisi tra 400 e 700 °C	52
4.1.1.	<i>Rese</i>	52
4.1.2.	<i>Caratterizzazione dei campioni</i>	53
4.2.	Risultati preliminari della prima campagna sperimentale	58
4.3.	Risultati sui biochar attivati	63
4.3.1.	<i>Rese</i>	63
4.3.2.	<i>Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier attenuata (ATR -FT-IR)</i>	64
4.3.3.	<i>Fisisorbimento in azoto a 77 °K</i>	67
4.3.4.	<i>Microscopia a scansione elettronica (FESEM)</i>	68
4.3.5.	<i>Diffrazione ai raggi X (XRD)</i>	70
4.3.6.	<i>Analisi elementare CHNS</i>	73
4.3.7.	<i>Valutazione del pH e misura delle ceneri</i>	75
4.4.	Risultati dei test di adsorbimento di blu di metilene	76
5.	Conclusioni e sviluppi futuri	87
	Bibliografia	88

Indice delle figure

Figura 1 - Componenti della pianta di mais	7
Figura 2 - Diagramma di flusso della tesi	10
Figura 3 - Processi termochimici per la produzione di biochar	11
Figura 4 - Schema del set-up di pirolisi del reattore a letto fisso in situ (Balasundram et al., 2017).....	16
Figura 5 - Schema del reattore di pirolisi a coclea (Dhyani and Bhaskar 2017).....	17
Figura 6 - Schema del reattore di pirolisi a forno rotante (Jahirul et al., 2021)	17
Figura 7 - Immagine SEM della struttura del tutolo di mais con un ingrandimento di 2000 volte (Shariff et al., 2016)	21
Figura 8 - Diagramma di van Krevelen sul biochar derivante dal tutolo di mais prodotto a 400, 500 e 600 °C.....	25
Figura 9 - Immagine SEM del biochar da tutolo (ingrandimento 1200x) (Wongrod et al., 2020).....	26
Figura 10 - Struttura chimica del blu di metilene.....	32
Figura 11 - Campione del tutolo di mais utilizzato in questo studio.....	33
Figura 12 - Primo set-up sperimentale di pirolisi.....	33
Figura 13 - Secondo set-up di pirolisi sperimentale.....	35
Figura 14 - Biochar da tutolo di mais prodotto	35
Figura 15 - Processo di pre-attivazione chimica one-step.....	40
Figura 16 - Processo di pre-attivazione chimica two-steps.....	40
Figura 17 - Processo di post-attivazione chimica.....	40
Figura 18 - Analizzatore elementare CHNS MacroCube di Vario NC Technologies	42
Figura 19 - Strumento di fisisorbimento in azoto a 77 °K Tristar II Plus della Micromeritics	44
Figura 20 - Spettrofotometro ATR-FTIR Tensor 27 FT-IR Spectrometer della Bruker	45
Figura 21 - Spettrofotometro UV-visibile utilizzato per l'analisi.....	48
Figura 22 - Procedura utilizzata per i test di adsorbimento.....	49
Figura 23 - Rese del biochar al variare della temperatura di pirolisi	52
Figura 24 - Diagrammi FT-IR del tutolo tal quale e del biochar prodotto a 400, 500 e 600 °C	54
Figura 25 - Diagramma FT-IR del biochar prodotto a 700 °C	55
Figura 26 - Difrattogrammi XRD del biochar prodotto a 400, 500, 600 e 700 °C	56
Figura 27 - Immagini FESEM del biochar prodotto a 500 °C. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)	57
Figura 28 - Immagini FESEM del biochar prodotto a 700 °C. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)	57
Figura 29 – Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo del carbone attivo commerciale tal quale e attivato	60
Figura 30 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo del tutolo tal quale e attivato	61
Figura 31 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo del biochar prodotto a 500 °C e attivato.....	62
Figura 32 – Rese di pirolisi dei campioni	63
Figura 33 – Grafici FT-IR dei campioni pre-attivati chimicamente one step a 500 e 700 °C .	64
Figura 34 - Grafici FT-IR dei campioni pre-attivati chimicamente two-steps a 500 °C.....	65

Figura 35 - Grafici FT-IR dei campioni pre-attivati fisicamente con CO ₂ a 600 e 700 °C.....	66
Figura 36 - Grafici FT-IR dei campioni post-attivati fisicamente con CO ₂ e N ₂ a 700 °C.....	66
Figura 37 - Area Specifica Superficiale SSA (m ² /g) dei campioni attivati.....	67
Figura 38 - Immagini FESEM del CC_H3PO4_OS700. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b).....	68
Figura 39 - Immagini FESEM del CC_H3PO4_OS500. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b).....	69
Figura 40 - Immagini FESEM del CC_KOH_OS500. Ingrandimento 2x (a) e 10x (b)	69
Figura 41 - Immagini FESEM del CC_KOH_OS700. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)	69
Figura 42 - Immagini FESEM del CC_H3PO4_TS500. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)	70
Figura 43 - Immagini FESEM del CC_KOH_TS500. Ingrandimento 2,5x (a) e 10x (b).....	70
Figura 44 - Difrattogrammi XRD dei campioni pre-attivati chimicamente one-step a 500 e 700 °C.....	71
Figura 45 - Difrattogrammi XRD dei campioni pre-attivati chimicamente two-steps a 500 °C	71
Figura 46 - Difrattogrammi XRD dei campioni post-attivati chimicamente a 700 °C	72
Figura 47 - Difrattogrammi XRD dei campioni pre-attivati fisicamente con CO ₂ a 600 e 700 °C.....	72
Figura 48 - Difrattogrammi XRD dei campioni post-attivati fisicamente con N ₂ e CO ₂ a 700 °C.....	73
Figura 49 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo del biochar prodotto a 500 °C e 700 °C e del carbone attivo commerciale	77
Figura 50 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo dei campioni pre-attivati chimicamente one-step a 500 e 700 °C.....	78
Figura 51 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo dei campioni pre-attivati chimicamente two-steps a 500 °C.....	79
Figura 52 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo dei campioni post-attivati chimicamente a 700 °C.....	80
Figura 53 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo dei campioni pre-attivati fisicamente con CO ₂ a 600 e 700 °C.....	81
Figura 54 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo dei campioni post-attivati con CO ₂ e N ₂ a 700 °C	82
Figura 55 - Effetto cromatico dell'adsorbimento del blu di metilene da parte del CC_H3PO4_OS500 - (a) all'inizio del test (b)dopo 5 min dall'inizio del test.....	84

Indice delle tabelle

Tabella 1 – Differenze tra i processi di pirolisi lenta, veloce e flash	14
Tabella 2 - Classificazione delle biomasse in base alla loro origine biologica (Parmar, 2017)	18
Tabella 3 - Ripartizione della biomassa tra cellulosa, emicellulosa e lignina.....	19
Tabella 4 - Ripartizione del tutolo di mais tra cellulosa, emicellulosa e lignina	19
Tabella 5 - Risultati dell'analisi prossima sul tutolo di mais.....	20
Tabella 6 - Analisi elementare sul tutolo di mais	20
Tabella 7 - Elementi inorganici (%) del tutolo di mais	21
Tabella 8 - Risultati sul biochar derivanti da diverse biomasse in relazione ai parametri di pirolisi.....	23
Tabella 9 - Caratteristiche del biochar prodotto a 400, 500 e 600 °C (X. Liu et al., 2014)	24
Tabella 10 - Principali applicazioni del biochar.....	30
Tabella 11 - Risultati sull'applicazione del biochar attivato per la rimozione di inquinanti da acque reflue	31
Tabella 12 - Campioni prodotti nella prima campagna sperimentale	38
Tabella 13 - Campioni prodotti nella seconda campagna sperimentale.....	39
Tabella 14 - Campioni prodotti tramite attivazione fisica.....	41
Tabella 15 - Campioni usati per i test di adsorbimento di blu di metilene	48
Tabella 16 - Confronto tra resa sperimentale (%) e da letteratura per diverse temperature di pirolisi.....	52
Tabella 17 - Risultati sperimentali dell'analisi elementare al variare della temperatura.....	53
Tabella 18 - Risultati da letteratura dell'analisi elementare al variare della temperatura	53
Tabella 19 - Gruppi funzionali relativi ai diagrammi FT-IR della Figura 24	54
Tabella 20 - Confronto tra Area Superficiale Specifica SSA sperimentale e da letteratura	56
Tabella 21 - Area Superficiale Specifica SSA (m ² /g) dei campioni attivati	59
Tabella 22 - Area Specifica Superficiale SSA, volume e dimensione dei pori dei campioni attivati.....	67
Tabella 23 - Analisi elementare CHNS dei campioni attivati.....	74
Tabella 24 - Misura del pH dei campioni.....	75
Tabella 25 - Misura delle ceneri dei campioni	75
Tabella 26 - Parametri sperimentali delle cinetiche di adsorbimento del primo e del secondo ordine.....	85

1. Introduzione

La crescita esponenziale della popolazione negli ultimi decenni ha portato ad un aumento fabbisogno alimentare pro capite. Per questo motivo la produzione industriale e agricola è stata intensificata, e ciò ha portato alla generazione di una grande quantità di rifiuti. Secondo i modelli economici lineari, si prevede che la filiera agricola arriverà a 100 milioni di tonnellate di residui colturali all'anno prodotti. A questi problemi si aggiunge l'aggravarsi della crisi climatica, dovuta in gran parte all'uso massiccio di combustibili fossili e l'adozione di pratiche industriali che contribuiscono alla formazione di gas serra, come la CO₂, che si accumulano nell'atmosfera, accelerando fenomeni quali il riscaldamento globale. Tuttavia, il rapido esaurimento di fonti fossili ha portato allo sviluppo di strategie per lo sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili.

La necessità di trovare del breve periodo alternative alle risorse non rinnovabili ha posto l'accento sul riciclo e il recupero degli scarti delle culture agroindustriali, in una modalità che rispetti i principi della “green chemistry” e che rientri in un'ottica di economia circolare.

A questo proposito, si è notato un aumento di interesse riguardo il recupero e la valorizzazione dei rifiuti agricoli, in particolare biomateriali lignocellulosici. Quest'ultimi, se sottoposti ad un processo di conversione termochimica, in assenza totale o parziale di ossigeno, possono portare alla produzione di un biomateriale arricchito di carbonio chiamato biochar. Molti studi sul biochar si sono concentrati principalmente sulle biomasse legnose e su alcuni residui colturali, valutando il biomateriale come un'importante risorsa per innumerevoli applicazioni. I processi termochimici che portano al biochar sono molteplici, tra i quali gassificazione, torrefazione, liquefazione idrotermale e pirolisi. Quest'ultimo rappresenta una promettente soluzione per una resa più alta del biosolido a discapito degli altri prodotti quali pirogas e biooil.

Un altro problema crescente legato alle attività industriali è la ricca concentrazione di inquinanti presenti nelle acque reflue, come metalli pesanti, prodotti farmaceutici, coloranti ed altre sostanze tossiche difficilmente biodegradabili. In questo campo il biochar si rivela un materiale promettente per le sue capacità adsorbenti.

La biomassa è considerata oggi una sorta di fonte energetica a zero emissioni di carbonio a causa del ciclo del carbonio nella vegetazione ed è diventata la quarta energia più grande dopo il carbone, il petrolio e il gas naturale.(Y. Wang & Wu, 2023) Tra le biomasse usate come feedstock di partenza per la pirolisi di biochar, il mais costituisce una delle colture più estese a livello globale. Non solo è il cereale più coltivato al mondo, ma anche il terzo più consumato nelle tavole. L'utilizzo del tutolo per la conversione di biochar non compete né interferisce con la filiera alimentare, poiché esso è un residuo agricolo non commestibile della produzione di mais molto disponibile. La conversione di biochar consente la trasformazione dei rifiuti a partire da questa biomassa in prodotti a valore aggiunto e la realizzazione di un riciclo intelligente di materiali.

1.1. Tutolo della pannocchia del mais

Si ritiene che il mais (*Zea mays*), abbia avuto origine nel Messico centrale 7000 anni fa da un'erba selvatica e che fosse fonte di cibo per i nativi americani. Il mais contiene circa il 72% di amido, il 10% di proteine e il 4% di grassi, fornendo una densità energetica di 365 Kcal/100

g. I bassi costi di gestione e le condizioni climatiche nelle quali la pianta si sviluppa fanno sì che il mais venga coltivato in tutto il mondo, con Stati Uniti, Cina e Brasile che ne rappresentano i primi tre paesi produttori. Dalle recenti analisi, pubblicate l'8 novembre 2024 dal Dipartimento di Economia e Market Intelligence riguardo i dati raccolti dalla USDA (United States Department of Agriculture), la produzione mondiale di mais nel 2024/25 ammonta a 1.219,4 milioni di tonnellate, subendo un leggero calo dello 0,8% rispetto al precedente anno 2023/24, la cui ultima stima si aggira intorno ai 1.229 milioni di tonnellate. (*Mais e Soia: Proiezioni per La Campagna 2024/2025 USDA - Agosto 2024, 2024*). Il consumo stimato di mais (espresso in grammi per persona al giorno), nei paesi in cui il mais è considerato un'importante fonte alimentare risulta superiore a 50 g/persona/giorno secondo i bilanci alimentari FAOSTAT con i dati del 2009 della regione dell'Organizzazione Mondiale della Sanità. Il mais può essere trasformato in una varietà di prodotti alimentari e industriali, tra cui amido, farina di mais, dolcificanti, olio, bevande alcoliche, sciroppi, mangime per animali, colla, alcol industriale ed etanolo combustibile. (Ranum et al., 2014)

La pianta del mais è costituita da diverse parti, riconoscibili nella seguente figura:

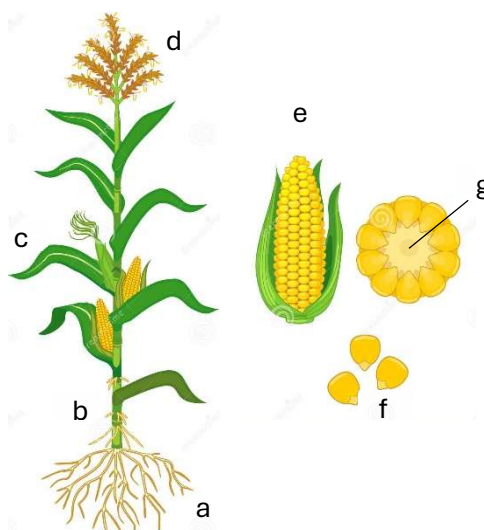


Figura 1 - Componenti della pianta di mais

In particolare distinguiamo: radici (a), dette fascicolate perché si sviluppano in tutte le direzioni, il fusto (b) robusto e lungo tanto che può arrivare fino a tre metri di altezza, le foglie (c) lunghe e lanceolate, i fiori di cui quello maschile «pennacchio» (d) è posto all'apice della pianta mentre il fiore femminile «pannocchia» (e) si trova lungo il fusto ed è costituito da un asse centrale detto tutolo. Infine, il frutto della pianta è una cariosside chiamata chicco (f), rimane inserita nel tutolo (g) formando tante righe ordinate che lo circondano. In ambito industriale il tutolo può essere utilizzato per molteplici impieghi, come integratore o supporto per mangimi animali, substrato per utilizzi concimistici, base per granulati assorbenti e sabbature, lettieri e biomassa per fini energetici.

1.2. Gestione e problemi legati al tutolo di mais

Negli ultimi anni la gestione degli scarti derivati dall'industria alimentare ha suscitato molto interesse all'interno del comparto produttivo stesso e negli istituti di ricerca per quanto riguarda

lo studio delle strategie sostenibili per il controllo dell'inquinamento e della valorizzazione di questi materiali in prodotti di valore. La direttiva 2018/851/CE dell'Unione Europea (UE) ha introdotto un approccio innovativo alla gestione dei materiali di scarto provenienti da vari settori, che propone una descrizione dettagliata, con approccio gerarchico, di tutto ciò che concerne i rifiuti, dal loro riutilizzo, lo smaltimento, il riciclaggio e la prevenzione del loro accumulo (Hassan et al., 2023).

Nel Piano d'Azione Europeo, l'Economia Circolare è stata definita come un sistema economico in cui "il valore dei prodotti, dei materiali e delle risorse è mantenuto nell'economia il più a lungo possibile e la produzione di rifiuti è ridotta al minimo", mentre la Bioeconomia è stata definita come "la produzione di risorse biologiche rinnovabili e la conversione di queste risorse e flussi di rifiuti in prodotti a valore aggiunto, come alimenti, mangimi, bioprodotto e bioenergia". Questo impone che si dovrebbe considerare in primo luogo il riutilizzo/riciclaggio sostenibile di sottoprodotti, rifiuti e materie prime insieme alla produzione di bioprodotto e, infine, l'implementazione di tecnologie a basso consumo energetico. (Santolini et al., 2021)

L'abbondante produzione di mais oggi, rappresenta una delle maggiori fonti di rifiuti agricoli. Basti pensare che, per ogni 1 kg di chicchi secchi di mais prodotti, si producono circa 0,15 kg di pannocchie, 0,22 kg di foglie e 0,50 kg di steli. (Shariff et al., 2016) La raccolta del mais viene svolta in maniera manuale o meccanica, a seconda sia della superficie coltivata di territorio che delle possibilità dell'azienda che lo produce. Nella raccolta manuale, per aziende di meno di 8.000 m², gli operatori separano le spighe e le foglie dagli steli, mentre le pannocchie vengono raccolte in sacchi e vendute. La raccolta meccanica, che prevede l'utilizzo di macchinari diversi come raccoglitori, decorticatori e mietitrebbie, è in uso in medie-grandi imprese con dimensioni di più di 32.000 m². I chicchi con pannocchia possono essere venduti a un prezzo inferiore, oppure possono essere inseriti nel processo di sgusciatura per separare i chicchi di mais dalle pannocchie in vendita ad un prezzo più alto. (Tiammee & Likasiri, 2020)

Fino a qualche decennio fa, il metodo di smaltimento più utilizzato, per questo tipo di rifiuti, consisteva nella combustione all'aperto, causa di un rilascio in atmosfera di gas serra che contribuivano all'aumento dell'inquinamento, oltre che di un notevole impatto sulla salute umana. È dunque necessario promuovere l'uso di questi materiali per scopi sostenibili.

Utilizzando varie tecnologie bioenergetiche, i residui agricoli possono essere convertiti in prodotti energetici, tra cui fertilizzanti, bioetanolo, biogas e bricchette. In particolare, poiché le pannocchie di mais possiedono un alto contenuto di carbonio (45-50%), hanno un grande potenziale per essere utilizzate come precursori per la produzione di biochar. (Wakudkar & Jain, 2022) In questa maniera si stima una riduzione delle emissioni di CO₂, pari a 0,82 tonnellate per ogni tonnellata di biomassa.

Investire nella ricerca in questo ambito non è solo una necessità per mitigare i cambiamenti climatici ma anche una strategia lungimirante per il futuro del nostro pianeta.

1.3. Obiettivo della tesi

L'obiettivo di questa tesi è lo sviluppo e l'ottimizzazione di un processo che sfrutta la biomassa lignocellulosica del tutolo della pannocchia del mais per la produzione di biochar attraverso la conversione termochimica di pirolisi lenta. In questa tesi l'analisi dei prodotti di pirolisi quali

bio-oil e pyrogas è stata tralasciata. Il biomateriale viene studiato sia tal quale che funzionalizzato mediante tecniche di attivazione sia chimiche che fisiche, condotte pre o post pirolisi. Vengono analizzate le caratteristiche fisico-chimiche e strutturali di questo materiale al variare della temperatura di pirolisi e dei diversi processi di attivazione, per valutarne l'applicabilità come adsorbente di sostanze inquinanti come il blu di metilene da acque reflue. La ricerca, inserita nel contesto globale nel quale ci troviamo, mira alla valorizzazione degli scarti derivati dalla produzione agricola del mais, promuovendo non solo delle soluzioni sostenibili per lo smaltimento dei rifiuti, ma anche per la rimozione di una rilevante varietà di molecole inquinanti le acque del nostro pianeta.

L'obiettivo finale è dunque, fornire un quadro chiaro delle potenzialità del biochar tal quale e attivato derivante dal tutolo di mais, come alternativa sostenibile e più economica del carbone attivo commerciale (CAC) nel trattamento delle acque, evidenziando anche le prospettive future per il miglioramento del processo e per l'applicazione su scala industriale.

1.4. Struttura e novità della tesi

In dettagliato modo il lavoro di tesi svolto si propone di approfondire lo studio sul tutolo di mais come potenziale feedstock della pirolisi lenta, andando ad analizzare le sue caratteristiche fisico-chimiche del tutolo di mais per valutarne la sua applicabilità per il processo termochimico. Successivamente, si procede con l'ottimizzare i parametri del processo di pirolisi come la temperatura, per massimizzare la resa e le proprietà del biochar ottenuto.

Un ulteriore passo consisterà nel migliorare le caratteristiche chimico-fisiche del biochar e del tutolo di mais attraverso l'attivazione chimica o fisica con l'uso di diversi reagenti attivanti. Parallelamente sono esaminati i possibili pathways processistici riguardo l'attivazione sia del biochar che della biomassa stessa, in maniera tale da ottimizzare il processo e i costi relativi ad energia e materiali chimici.

Un'analisi delle caratterizzazioni sarà necessaria per valutare le proprietà chimico-fisiche dei diversi campioni ottenuti come l'area superficiale, porosità, composizione elementare e gruppi funzionali superficiali.

Inoltre, essa permette di poter comparare i campioni tra loro. Infine, verrà effettuato uno screening dei campioni selezionati per valutare le potenzialità dei campioni come adsorbenti di un importante inquinante chiamato blu di metilene, a confronto con un materiale commerciale ampiamente utilizzato come il carbone attivo.

Il pathway processistico è schematizzato nel seguente diagramma di flusso:

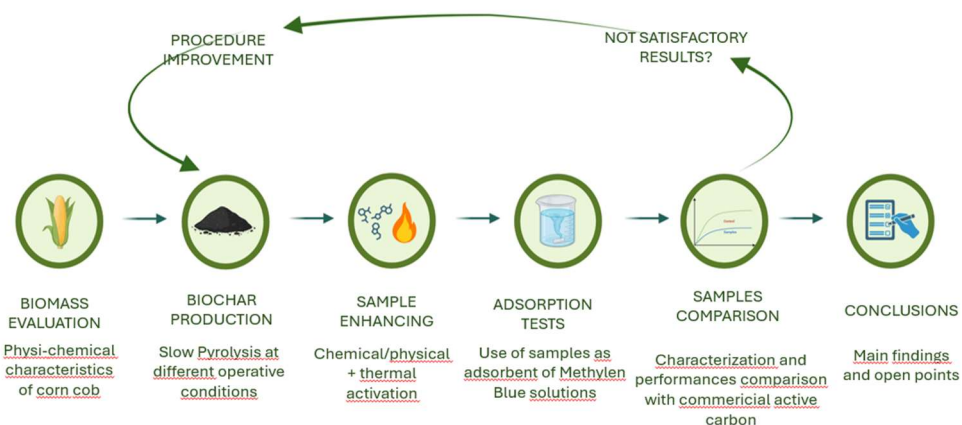


Figura 2 - Diagramma di flusso della tesi

Un aspetto importante del lavoro è l'accurata analisi di ciascun campione prodotto tramite tecniche di analisi, in maniera tale da poter capire quali sono le migliori condizioni per la pirolisi sia per la pre che per la post-attivazione. Nel caso in cui i risultati non siano soddisfacenti sia dal punto di vista delle caratterizzazioni che per l'applicazione di adsorbimento, si torna indietro per ottimizzare la procedura, variando i parametri operativi.

Lo studio che si propone di affrontare questo elaborato di tesi può essere innovativo perché di recente interesse nell'ambito della ricerca, sia per l'approccio metodologico che per i principali sviluppi. Innanzitutto, il tutolo del mais è una parte della pannocchia del mais non commestibile, che rappresenta uno scarto agricolo e non interferisce con l'industria alimentare. Il suo utilizzo come feedstock di un processo termochimico rappresenta un esempio concreto di economia circolare, contribuendo ad un utilizzo efficiente delle risorse. Il biochar contribuisce alla mitigazione del cambiamento climatico, in quanto è nota la sua capacità di sequestrare il carbonio, riducendo le emissioni dei gas serra. Questo metodo ovviamente, potrebbe essere applicato ad una grande quantità di biomasse lignocellulosiche con caratteristiche strutturali simili ai tutoli, ampliando ulteriormente il concetto di sostenibilità e ricircolo delle risorse a livello globale. Le potenzialità del biochar come adsorbente di inquinanti sono un argomento interessante per la ricerca degli ultimi decenni poiché essa mira ad ottenere un materiale che possa competere con gli adsorbenti tradizionali, come il carbone attivo commerciale. Il processo di produzione del biochar è stato condotto con una metodologia 'step by step', andando ad esaminare diversi pathways processistici, valutando ogni qual volta quali fossero i parametri ottimali al fine di ottenere un buon compromesso tra le migliori caratteristiche chimico-fisiche e una buona economia in termini di materiali ed energia. Questo permette di arrivare ad ottenere un materiale con le proprietà desiderate tramite ottimizzazione tecnologica e sostenibile.

Infine, la novità del lavoro è data dal fatto che lo studio applica i principi della green chemistry alla produzione industriale e alle tecniche di trattamento acque, dimostrando come l'interdisciplinarietà di questi settori possa essere di importante impatto per affrontare grandi problemi a cui il pianeta terra è sottoposto oggi.

2. Processi termochimici per la produzione di biochar

I processi termochimici consistono in una serie di reazioni chimiche che avvengono ad alta temperatura e permettono la degradazione di sostanze come combustibili fossili o biomasse, per la produzione di energia o di materiali ad alto valore.

Tra i trattamenti per la produzione di biochar ricordiamo:

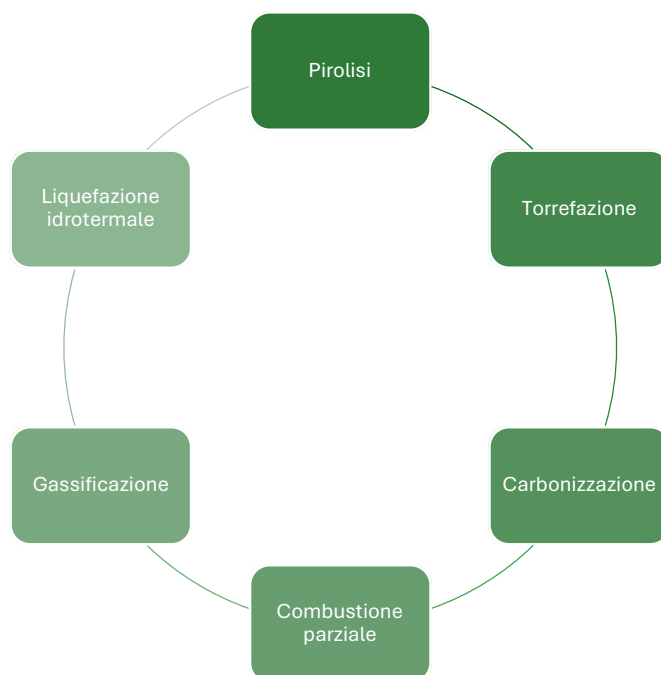


Figura 3 - Processi termochimici per la produzione di biochar

Questi processi presentano condizioni operative differenti, ma la scelta di un processo piuttosto che un altro è influenzato dal tipo di prodotto o sottoprodotto a cui si è interessati in termini di resa e proprietà.

Sebbene il focus della tesi sia la pirolisi, al seguito verranno brevemente analizzati alcuni dei processi termochimici di maggiore interesse per quanto riguarda l'applicabilità della biomassa lignocellulosica come materiale di feedstock, per rendere più completa la trattazione e confrontarli con la pirolisi stessa e giustificare dunque la scelta del processo eseguito.

2.1. Processo di gassificazione

La gassificazione è un processo termochimico che permette la conversione di materiali ricchi di carbonio in monossido di carbonio, idrogeno e altre sostanze gassose. Per questa decomposizione sono previste temperature elevate, superiori ai 500 °C in presenza di un agente ossidante, tipicamente aria o vapore. Dopo una iniziale pirolisi, viene inserito nel reattore un flusso contenente ossigeno, in quantità al di sotto dello stechiometrico, che porta a parziale combustione il materiale organico, producendo monossido di carbonio ed idrogeno. Il prodotto solido costituisce il biochar, mentre la miscela gassosa è chiamata syngas, e viene utilizzata nel settore dei combustibili. Facendo un confronto con la resa di pirolisi, il biochar è prodotto in quantità inferiori. Questo è da spiegarsi con il fatto che a causa delle condizioni di ossidazione parziale, una parte di carbonio viene convertito in CO. Solitamente, perciò, questo processo

viene ottimizzato perché vi sia una maggiore conversione in syngas, limitando i parametri operativi.

Anche le proprietà fisicochimiche risultano essere differenti. Il biochar da gassificazione contiene generalmente una percentuale in peso compresa tra il 20 e il 60%, inferiore rispetto a quella di pirolisi, mentre presenta un valore di anelli aromatici condensati, un contenuto di ceneri ed un valore di pH più elevati. Infatti, sembra che l'ossigenazione permetta la formazione di gruppi funzionali acidi contenenti ossigeno come gruppi ossidrilici, perossidi, lattoni e anidridi. L'aumento della temperatura di processo aumenterà il grado di carbonizzazione del biochar, portando alla diminuzione dei rapporti idrogeno/carbonio (H/C) e ossigeno/carbonio (O/C) e delle sostanze organiche amorfe. Un rapporto O/C estremamente basso può suggerire una polarità minima e un'elevata idrofobicità del biochar.

Il biochar da gassificazione può dunque avere buone prestazioni in applicazioni che richiedono alta porosità, stabilità termochimica e capacità catalitica, come adsorbimento di acque, supercondensatori e catalizzatori. (You et al., 2017)

2.2. Processo di liquefazione idrotermale (HTL)

La liquefazione idrotermale è un processo che prevede la conversione termochimica di materiali organici in un ambiente acquoso e pressurizzato. Le temperature sono inferiori a quelle di pirolisi, vanno infatti da 240 a 370 °C circa, mentre la pressione di esercizio va da 4 a 22 MPa. Le materie prime che possono essere usate per questo trattamento sono la biomassa lignocellulosica (secca), la biomassa algale (umida), ma anche i fanghi di depurazione. Come prodotto principale si ha un bio-olio, mentre i sottoprodotti sono presenti in fase solida e gassosa in quantità minore.

Il processo si sviluppa in tre fasi principali, quali depolimerizzazione seguita dalla decomposizione e dalla ricombinazione. In breve, la biomassa viene depolimerizzata in micro-molecole, (che possono essere in parte reattive), in seguito alla quale si verifica una perdita di molecole d'acqua (disidratazione), perdita di molecole di CO₂ (decarbossilazione) e la perdita di aminoacidi (deaminazione). Le molecole d'acqua che si formano, ad alte temperature e pressioni rompono la struttura della cellulosa legata all'idrogeno provocando una serie di reazioni, tra cui isomerizzazione, idrolisi, riarrangiamento e ricombinazione. Se l'idrogeno è liberamente disponibile nella matrice organica per il processo di liquefazione, i radicali liberi saranno limitati e stabili. In condizioni in cui l'indisponibilità dell'idrogeno è alta, i frammenti vengono ricombinati o ripolimerizzati per formare composti di carbone ad alto peso molecolare chiamati coke. (Gollakota et al., 2018)

Le rese di produzione del biochar sono relativamente modeste, rispetto ad altri processi termochimici: esse, infatti, si assestano nell'intorno del 10-12%, mentre la fase liquida raggiunge il 40-60%, quella gassosa 35-45%. Il biochar ottenuto da questo processo può essere utilizzato in applicazioni come biocarbone e fertilizzante. Il bio-olio, invece, necessita di un ulteriore trattamento per essere immesso nel mercato. (Y. Wang & Wu, 2023)

2.3. Processo di torrefazione

La torrefazione può essere definita come una pirolisi a bassa temperatura. Infatti, le condizioni operative richiamano quelle di una pirolisi, ma le temperature caratteristiche sono nell'intervallo da 200 a 350 °C. L'utilizzo di questo range di temperatura consente una parziale degradazione della matrice lignocellulosica della biomassa, con l'ottenimento di biochar come principale prodotto, a discapito delle fasi liquide e gassose. Le condizioni di pirolisi dipendono dal tipo di biomassa. Il processo può richiedere fino a 180 min, con una rampa di riscaldamento da 5 a 100 °C/min. A seconda della temperatura, la torrefazione può essere divisa in:

- Lieve (200-230 °C);
- Moderata (230-270 °C);
- Grave (270-300 °C).

La composizione chimica del biochar dipende dall'origine e dal tipo di biomassa grezza. La matrice lignocellulosica contiene una varietà di componenti minori come proteine, oli terpenici, acidi grassi/esteri e materiali inorganici, insieme ad una serie di elementi comuni, come azoto, ossigeno, fosforo e calcio che hanno generalmente un effetto benefico sulle proprietà del suolo e sulla crescita delle piante. (Kwoczynski & Čmelík, 2021)

Per queste sue caratteristiche, insieme all'elevata porosità, il biochar da torrefazione è un materiale promettente nel migliorare le proprietà del suolo in diversi modi. Ad esempio, può aumentare la capacità del terreno di trattenere umidità e nutrienti. I pori possono essere utili per la crescita microbica e per il sequestro biologico del carbonio. Inoltre, grazie alla presenza di importanti elementi, può essere usato come biofertilizzante.

2.4. Processo di Pirolisi

La pirolisi è definita come la decomposizione termochimica della materia prima a media-alta temperatura in assenza totale o parziale di ossigeno. La pirolisi in generale è considerata un processo complesso in quanto coinvolge sia reazioni endotermiche che esotermiche, ma essendo globalmente endotermico richiede una fonte esterna di calore per raggiungere temperature superiori a 300 °C, valore minimo perché la pirolisi possa avvenire. Per inertizzare la camera di pirolisi, il processo avviene con un flusso di gas come azoto o anidride carbonica.

I prodotti volatili condensabili generati durante la produzione di biochar possono essere condensati in bio-olio liquido. Il bio-olio è costituito principalmente da fasi organiche e acquose e può essere utilizzato come vettore energetico o ulteriormente trasformato in sostanze chimiche preziose. I volatili non condensabili includono idrocarburi leggeri non condensabili, anidride carbonica, monossido di carbonio, idrogeno e metano, classificabili nell'insieme come biogas. Il prodotto solido invece è chiamato biochar e costituisce il materiale di interesse per questo lavoro di tesi e che verrà approfondito nel dettaglio. Il processo di pirolisi è suddiviso in tre fasi a seconda della temperatura di processo:

- 50-150 °C: durante la prima fase si osserva una perdita di massa di circa il 10%, la quale corrisponde alla quantità di umidità rilasciata dai campioni;

- 200-500 °C: la seconda fase consiste nella perdita principale di massa causata da una decomposizione termica pirolitica di cellulosa ed emicellulosa. Si formano i prodotti volatili primari come CO₂, CO e CH₄ e i gas condensabili organici;
- >500 °C: la terza fase di carbonizzazione prevede una reazione di condensazione e un'ulteriore decomposizione termica dei residui solidi come carboni e materia inorganica.

L'ottimizzazione delle condizioni operative del processo, dell'efficienza e di conseguenza delle proprietà dei prodotti è ancora oggetto di studio e fino ad ora sono stati compiuti sforzi significativi per sviluppare la tecnologia di pirolisi su scala completamente commerciale.

Inoltre, a seconda della velocità con la quale viene assorbito il calore, il processo di pirolisi può essere generalmente classificato in: (Ighalo et al., 2022)

- **PIROLISI LENTA:** l'heating rate è compreso tra 0,1-1 °C/s ed è caratterizzata da tempi lunghi;
- **PIROLISI VELOCE:** il riscaldamento è compreso tra 10 e 200 °C/s, con un tempo di residenza di pochi secondi;
- **PIROLISI FLASH:** può arrivare ad un riscaldamento di 2500 °C/s, con un tempo di permanenza di decimi di secondo.

Le principali differenze sono visibili dalla seguente tabella: (Jayakumar et al., 2023)

PIROLISI	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DI RESIDENZA (S)	PRODOTTO PRINCIPALE	RESA DI BIOCHAR (%)	REF.
LENTA	300–700	> 60	Biochar	24–55	(Adekanye et al., 2022; Farobi et al., 2022)
VELOCE	400–800	0.5–2	Bio-oil e Syngas	15–20	(Mukherjee et al., 2022; Zhu et al., 2022)
FLASH	800–1000	< 0.5	Bio-oil	10–15	(Akhil, 2021)

Tabella 1 – Differenze tra i processi di pirolisi lenta, veloce e flash

Nell'ambito specifico della produzione di biochar derivante da biomassa, la pirolisi lenta si predilige tra i processi termochimici. Infatti, la pirolisi lenta è attualmente la tecnologia più applicata che mira a produrre biochar di prodotti solidi carboniosi, con la possibilità di modulare le proprietà del biochar stesso attraverso la modifica delle condizioni di processo. Per ottimizzare la produzione di biochar, la pirolisi lenta è comunemente applicata per convertire termicamente la materia prima della biomassa in un ampio intervallo di temperature da 300 a 800 °C, con una velocità di riscaldamento lenta da 1 a 20 °C/min e tempi di permanenza da ore a giorni.

In una nuova visione integrata di intensificazione di processo, nuove tecnologie stanno attirando l'attenzione per la loro efficacia. Oltre alle tecnologie di pirolisi della biomassa (pirolisi lenta e pirolisi veloce), esiste un'altra categoria di pirolisi che viene definita pirolisi avanzata, comprendente una serie di processi che si collocano, per quanto riguarda i parametri operativi, tra la pirolisi veloce e lenta (Raza et al., 2021). Le tecnologie più sviluppate tra questi processi innovativi di pirolisi da biomasse sono le seguenti:

- **Pirolisi sottovuoto:** l'introduzione delle condizioni di vuoto riduce il tempo di permanenza dei vapori di pirolisi. Ciò ostacola il verificarsi di reazioni secondarie in fase vapore. Avviene con velocità di riscaldamento tipiche della pirolisi lenta, ma a temperature maggiori.
- **Pirolisi a microonde:** è un processo che sfrutta le microonde per la decomposizione della materia organica. Le microonde sono onde elettromagnetiche con una frequenza tipicamente compresa tra 300 MHz e 300 GHz, le quali permettono un riscaldamento volumetrico, all'interno del materiale di pirolisi;
- **Pirolisi con tecnologia al plasma:** avviene a velocità di riscaldamento lente e a temperature elevate generate da un plasma, ossia uno stato della materia che contiene ioni, elettroni e atomi neutri. Essa permette di migliorare le rese di biogas, evitare la produzione di elevate quantità di catrame, e di trattare sostanze potenzialmente tossiche. Questo tipo di pirolisi è stata meno esplorata a causa di vincoli economici;
- **Pirolisi tramite energia solare:** è un'innovativa tecnologia che permette di utilizzare l'energia termica fornita da sole per la pirolisi, reindirizzando la radiazione solare da una grande superficie ad un'area concentrata. Le temperature riescono a raggiungere anche 2000 °C e le velocità di riscaldamento sono veloci.

Queste tecnologie hanno però lo svantaggio di essere molto costose, sia a livello di costi di investimento che di manutenzione. Il loro sviluppo su larga scala richiede perciò ulteriori progressi in ambito della ricerca.

2.4.1. Condizioni operative e reattori per la pirolisi lenta

Le condizioni operative della pirolisi sono anche i fattori che influiscono sulla resa e le caratteristiche del biochar. (Crombie & Mašek, 2014) Tra i principali troviamo:

- **Temperatura (°C):** è il parametro fondamentale che condiziona le proprietà del biochar. All'aumentare di essa diminuisce la resa di biochar a favore dei biogas e bioliquidi; inoltre, il biochar prodotto a temperature più alte ha maggiore stabilità e un contenuto più alto di carbonio;
- **Velocità di riscaldamento (°C/min):** diminuendo la velocità di riscaldamento la decomposizione risulta più graduale e aumenta la resa di biochar;
- **Tempo di permanenza (min):** il tempo di permanenza non deve essere troppo lungo perché favorisce la decomposizione del biochar e diminuisce la resa di biochar.

Anche la quantità di gas flussato nella camera del reattore contribuisce ad influenzare il biochar. Infatti, un maggiore flusso di gas riduce la residenza dei vapori nel reattore, limitando le reazioni secondarie e aumentando la resa di gas e liquidi a scapito del biochar.

Diverse configurazioni reattoristiche vengono utilizzate per realizzare un processo di pirolisi lenta, (Raza et al., 2021) come:

- reattore a letto fisso;
- reattore a coclea;
- reattore a forno rotante;
- reattore catalitico.

I reattori a letto fisso sono i più frequentemente utilizzati per il processo di pirolisi lenta, sia in scala industriale, che su scala di laboratorio. Questo perché il design che li caratterizza risulta semplice, permettendo di aumentare la resa del prodotto e modificare le condizioni di processo facilmente. Inoltre, il letto può eventualmente ospitare la presenza di catalizzatore. Il reattore a letto fisso è schematizzato nella seguente figura:

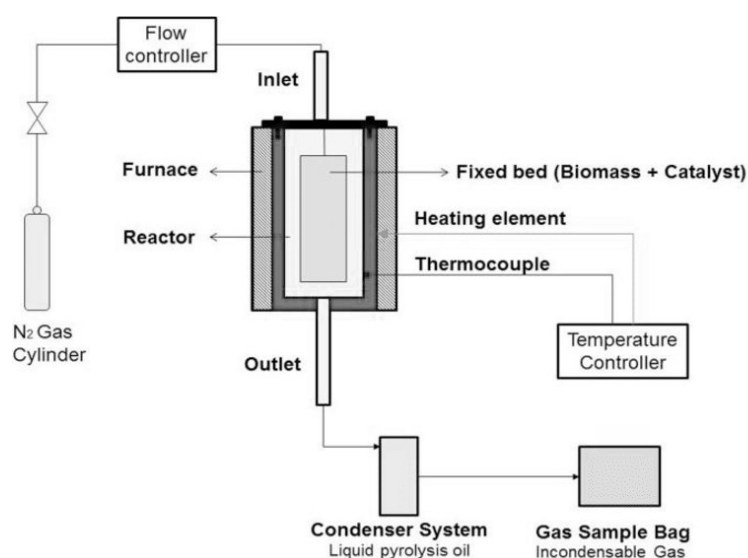


Figura 4 - Schema del set-up di pirolisi del reattore a letto fisso in situ (Balasundram et al., 2017)

Dall'analisi del biochar ottenuto in questo impianto, risulta che esso presenti un basso contenuto di ceneri, un alto potere calorifico superiore (HHV) e un'elevata quantità di carbonio fisso. Inoltre, esso ha un basso rapporto ossigeno/carbonio e a bassi contenuti di azoto e zolfo. Il bio-olio contiene miscele di composti ossigenati e composti aromatici, importanti per migliorare le proprietà del combustibile.

Un altro reattore che sta attirando l'attenzione delle piccole e medie industrie è quello a coclea per la pirolisi di materiali da biomassa lignocellulosica. Un grande vantaggio che presenta questo reattore è l'alimentazione continua di biomassa, che viene trasportata tramite la coclea e scaricata nella camera di riscaldamento, dove avviene la decomposizione del materiale. Il biochar rimane sul fondo del reattore e viene prelevato dopo il suo raffreddamento, mentre i gas condensabili non sono prelevati appositamente tramite sistemi di raccolta.

Il reattore a coclea è schematizzato nella seguente figura:

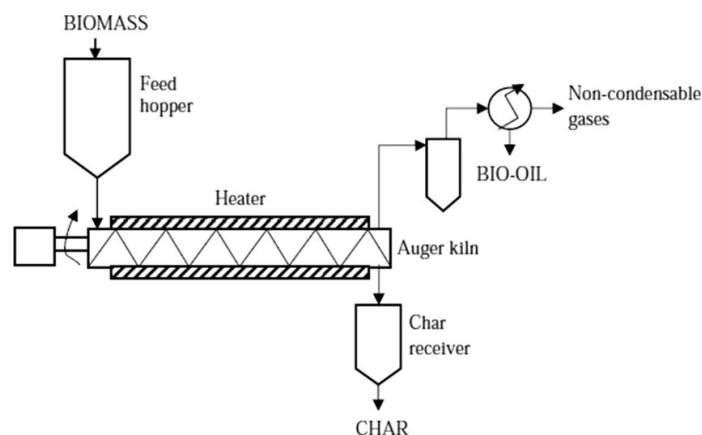


Figura 5 - Schema del reattore di pirolisi a coclea (Dhyani and Bhaskar 2017)

È stato dimostrato che, con questa configurazione reattoristica è possibile ottenere una buona resa di bio-olio e biochar. Si ha infatti un controllo flessibile e affidabile del tempo di permanenza variando la velocità della vite, consentendo un utilizzo di un grande quantitativo di biomassa di diversi tipi, forme e dimensioni. Tra i limiti dei reattori a coclea c'è il rischio di blocchi all'interno del reattore, che possono danneggiare l'apparecchiatura. Il biochar prodotto risulta avere una buona porosità, alcalino e con un potere calorifico che aumenta con la temperatura. (Rego et al., 2022)

I pirolizzatori a forno rotante sono utilizzati per il trattamento di una vasta gamma di biomassa, per tipologia e dimensioni, la quale può essere alimentata in continuo. Il forno risulta inclinato e la sua rotazione può essere regolata in maniera tale che possano avvenire le reazioni previste in maniera ottimale. Il reattore è schematizzato nella seguente figura:

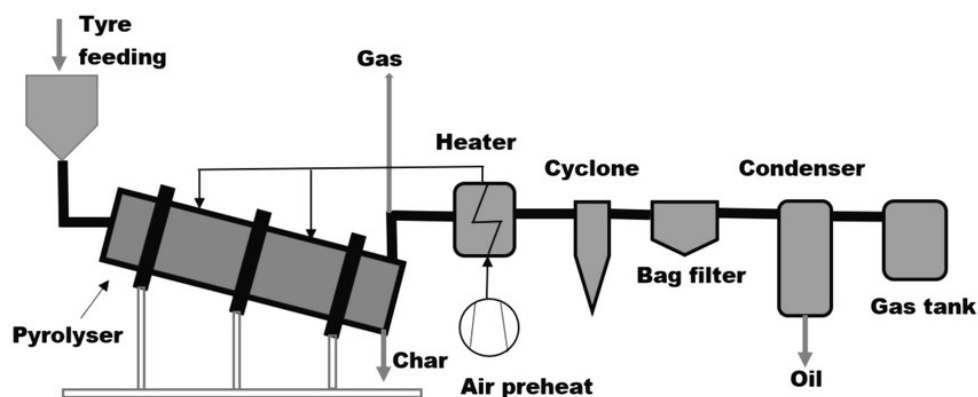


Figura 6 - Schema del reattore di pirolisi a forno rotante (Jahirul et al., 2021)

Il biochar prodotto con questo tipo di reattore, come in (Fantozzi et al., 2007), presenta un elevato valore di carbonio fisso, un pH alcalino e un grado di porosità che sembra essere maggiore rispetto ai biochar prodotti con altri tipi di reattori.

Infine, la pirolisi catalitica è solitamente annoverata in letteratura, come un processo in modalità 'veloce', sfruttando il catalizzatore per avere una resa maggiore di bio-olio. Tuttavia, da studi più recenti, la presenza di un catalizzatore nel processo di pirolisi lenta, ha favorito la resa del prodotto principale, ossia il biochar. I catalizzatori possono essere usati in maniera selettiva verso il prodotto, ma anche per abbassare la temperatura di pirolisi. La catalisi in questo

processo comprende molteplici percorsi e meccanismi di produzione di carbone e coke, specifici per l'obiettivo che si propone la sperimentazione. Tra i catalizzatori più utilizzati troviamo i minerali in argilla, le zeoliti, gli ossidi dei metalli di transizioni, metalli alcalini e alcalino terrosi, ma anche i materiali carboniosi, tra cui anche il biochar stesso come supporto.

2.4.2. Feedstock della pirolisi

Come già detto, anche le proprietà della materia prima utilizzata per la pirolisi influenzeranno la resa percentuale e le proprietà del biochar che si andrà a produrre. L'art. 2 del DLgs 387/2003 riprende testualmente la direttiva 2001/77/CE e stabilisce che *"per biomassa si intende la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani"*.

Numerosi tipi di materie prime possono essere impiegati per la sintesi di biochar, tra cui biomassa agricola, biomassa industriale, rifiuti solidi urbani, biomassa forestale e rifiuti organici della lavorazione alimentare. (Jayakumar et al., 2023) Una maniera utilizzata per la classificazione di biomassa consiste nella suddivisione in base all'origine biologica, come evidente nella seguente tabella:

Settori	Tipologia	Esempi
Silvicoltura	Silvicoltura dedicata	Piantagioni a rotazione breve (es. salice, pioppo, eucalipto)
	Sottoprodotti forestali	Blocchi di legno, trucioli di legno da diradamento
Agricoltura	Colture energetiche lignocellulosiche secche	Colture erbacee (ad esempio miscanto, canarino, canileccio)
	Colture energetiche oleaginose, zuccherine e amidose	Semi oleosi per esteri metilici (ad esempio colza, girasole)
		Colture zuccherine per l'etanolo (ad es. canna da zucchero, sorgo dolce)
		Colture amidacee per l'etanolo (ad es. mais, frumento)
	Residui agricoli	Paglia, potature da vigneti e alberi da frutto
	Reflui zootecnici	Letame umido e secco
Industria	Residui industriali	Legno di scarto industriale, segatura da segherie.
		Scarti vegetali fibrosi provenienti da industrie cartarie
	Lignocellulosico secco	Residui di parchi e giardini (ad es. potature, erba)
Residui	Rifiuti contaminati	Legno da demolizione
		Frazione organica dei rifiuti solidi urbani
		Rifiuti biodegradabili in discarica, gas di discarica
		Fanghi di depurazione

Tabella 2 - Classificazione delle biomasse in base alla loro origine biologica (Parmar, 2017)

Nel processo di pirolisi, la biomassa proveniente da residui agricoli rappresenta un'importante fonte. La biomassa lignocellulosica è composta da cellulosa, emicellulosa, lignina, e una piccola frazione di materia minerale inorganica. La pirolisi di ciascun materiale presenta percorsi di reazione e caratteristiche termochimiche uniche e porta alla formazione di prodotti con rese differenti. Cellulosa ed emicellulosa contribuiscono alla produzione di bio-olio, mentre la lignina produce una percentuale maggiore di carbone solido. Un contenuto più elevato di lignina può aumentare il peso molecolare medio e la viscosità, ma diminuire la concentrazione di acqua dei bio-oli. (Kan et al., 2016)

Dalla seguente tabella possiamo notare come si ripartisce la struttura della biomassa lignocellulosica per alcuni principali residui agricoli:

Biomassa lignocellulosica	Cellulosa	Emicellulosa	Lignina
Gambo di cotone	41,7	27,3	18,7
Gambo di peperoncino	37,5	28,3	17,3
Gambo di peperone	35,7	26,2	18,3
Gambo di gombo	36,3	28,7	17,9
Gambo di fagiolo	31,1	26,0	16,7
Tutolo di mais	45,0	35,0	15,0
Paglia di grano	30,0	50,0	15,0
Grappolo di frutta	41,0	24,0	21,2
Carta	60-70	10-20	5-10
Foglia di palma da dattero	59,11	16,71	16,43

Tabella 3 - Ripartizione della biomassa tra cellulosa, emicellulosa e lignina

2.4.3. Caratteristiche fisico-chimiche del tutolo di mais

L'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche della biomassa è necessaria per valutare la sua applicabilità nel processo di pirolisi e i parametri ottimali relativi. Inoltre, è utile per mettere in correlazione con le proprietà dei prodotti del processo in maniera tale da studiare i suoi campi di applicabilità.

Nello specifico del tutolo di mais, la ripartizione dei tre principali componenti varia nei ranges indicati in tabella:

	CELLULOSA	EMICELLULOSA	LIGNINA
TUTOLO	33.7–45	31.9–36.0	6.1–15.9

Tabella 4 - Ripartizione del tutolo di mais tra cellulosa, emicellulosa e lignina

Dalla tabella (3) si può notare che, tra le biomasse lignocellulosiche, il tutolo di mais si distingue per alti valori dei suoi componenti principali, rispetto ad altri tipi di residui.

La cellulosa risulta il componente più presente, il quale garantisce una buona efficienza di combustione. Di conseguenza, è possibile estrarre un'alta energia da questa biomassa. La componente cellulosica porta ad avere emissioni più pulite e meno tossiche, mentre la pirolisi di biomasse ad alto contenuto di lignina tende a produrre biochar con un'alta percentuale di carbonio fisso, un'elevata superficie specifica e una struttura aromatica più stabile.(Hassan et al., 2023)

Gli studi analitici hanno fornito informazioni su componenti strutturali e proprietà relative del tutolo del mais. La seguente tabella raccoglie alcuni studi pubblicati in letteratura riguardo la l'analisi prossima la quale si concentra sulle caratteristiche del tutolo per quanto riguarda i valori percentuali di umidità, ceneri, materiale volatile e carbonio fisso.

	(Ogunjobi et al., 2013)	(Demirbas, 2004)	(X. Liu et al., 2014)	(Tippayawong et al., 2018)	(Ceranic et al., 2016)	(Lyu et al., 2015)
<i>Contenuto di umidità (%)</i>	7,14	-	11,7	9,6	8,55	-
<i>Contenuto di ceneri (%)</i>	1,05	1,1	2,9	1,6	1,14	3,15
<i>Materia volatile (%)</i>	87,76	84,6	69,5	71,6	70,95	80,98
<i>Carbonio fisso (%)</i>	11,19	15,4	15,9	17,2	19,34	15,87

Tabella 5 - Risultati dell'analisi prossima sul tutolo di mais

È stato osservato che il contenuto di cenere della pannocchia di mais è molto basso. Questo indica che il materiale utilizzato come feedstock di pirolisi ridurrebbe al minimo i problemi di incrostazione del reattore. Il valore relativamente contenuto di umidità renderebbe il tutolo adatto alla produzione di biochar, a discapito del prodotto liquido. La quantità di materia volatile (70-87%) invece, dimostra che la pannocchia di mais può essere facilmente utilizzata come materia prima di pirolisi. (Wakudkar & Jain, 2022)

La seguente tabella raccoglie invece i risultati relativi alla analisi elementare, ossia la valutazione della composizione percentuale degli elementi più presenti nella materia organica.

ANALISI ELEMENTARE	(Ogunjobi et al., 2013)	(Demirbas, 2004)	(X. Liu et al., 2014)	(Tippayawong et al., 2018)	(Ceranic et al., 2016)	(Lyu et al., 2015)
<i>Carbonio(%)</i>	43,81	49,0	48,12	44,4	46,74	47,23
<i>Idrogeno(%)</i>	6,54	5,6	6,48	6,5	5,46	5,95
<i>Ossigeno(%)</i>	48,19	43,8	43,5	48,8	38,16	46,34
<i>Azoto(%)</i>	0,77	0,5	1,89	0,3	3,83	0,47
<i>Zolfo(%)</i>	0,69	-	-	0,0	0,12	0,01

Tabella 6 - Analisi elementare sul tutolo di mais

Da questa analisi elementare del tutolo risulta che il contenuto di carbonio è elevato, e ciò si traduce in una migliore combustione. Inoltre, i bassi valori di azoto e zolfo non permettono al materiale di produrre emissioni nocive come protossido di azoto (N_2O) o anidride solforosa (SO_2) nell'ambiente. La percentuale di contenuto di carbonio e di ceneri nella materia prima potrebbe influenzare il potere calorifico del prodotto solido, ovvero la quantità di calore generata quando una sostanza subisce una combustione completa. Gli studi dimostrano che i poteri calorifici sono direttamente proporzionali al contenuto di carbonio e inversamente proporzionali al contenuto di ceneri. La letteratura ha riportato che l'alto potere calorifico della pannocchia di mais è compreso tra 16,15 MJ/ kg e 19,28 MJ/ kg (Shariff et al., 2016)

ELEMENTI (%)	TUTOLO DI MAIS
Alluminio (Al)	4,44
Calcio (Ca)	2,09
Ferro (Fe)	1,06
Potassio (K)	2,20
Magnesio (Mg)	1,49
Sodio (Na)	1,14
Silicio (Si)	10,06

Tabella 7 - Elementi inorganici (%) del tutolo di mais

Gli elementi inorganici solitamente sono in concentrazioni più elevate nei materiali erbacei, in particolare nelle colture annuali. Il tutolo ne presenta una grande varietà di essi, in quanto essi sono fondamentali per la crescita della pianta della pannocchia. Nello specifico, il potassio e il fosforo sono elementi fondamentali per la crescita delle foglie e dei grani. I metalli alcalino-terrosi Ca e Mg sono necessari per lo sviluppo di foglie e nel gambo. Il Si nella maggior parte delle specie di cereali e colture forma una struttura a rete di silicati sulla superficie esterna del gambo/stelo, che fornisce resistenza strutturale e protezione contro i microrganismi. (Pinto et al., 2012)

Il valore del pH è leggermente acido a 5,5. Per quanto riguarda invece le proprietà fisiche, il tutolo di mais presenta delle interessanti caratteristiche, come visibile nella seguente figura:

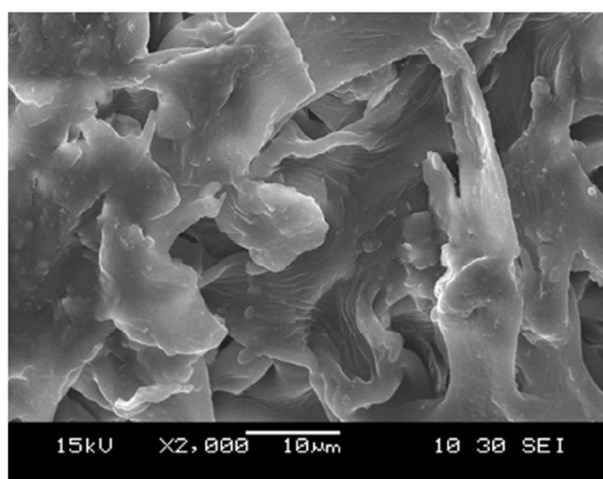


Figura 7 - Immagine SEM della struttura del tutolo di mais con un ingrandimento di 2000 volte (Shariff et al., 2016)

Dalla scansione elettronica non si identificano dei pori veri e propri, ma una consistenza cellulare che non ha una forma specifica e la struttura amorfa presenta delle irregolarità. La formazione di alcuni pori può essere sviluppata e ulteriormente migliorata durante la pirolisi.

Secondo lo studio (Gupta et al., 2018) la superficie specifica SSA (m^2/g) del tutolo di mais è di $30,98 \text{ m}^2/\text{g}$. Il volume totale dei pori (cm^3/g) risulta essere di $0,011 \text{ cm}^3/\text{g}$, mentre il diametro medio dei pori (nm) di adsorbimento di $10,02 \text{ nm}$.

Dall'analisi spettroscopica infrarossa di Fourier (FT-IR) dei gruppi funzionali presenti sulla superficie del tutolo, un'ampia gamma di bande di assorbimento conferma la presenza di O-H dovuto a fenoli, alcoli e acidi carbossilici tra 3100 e 3600 cm^{-1} . Una banda forte a 2913 cm^{-1} è assegnata ai legami C-H simmetrici e asimmetrici negli alifatici e nelle olefine, mentre una banda stretta mostra la presenza di alchini a 2128 cm^{-1} . Le bande presenti tra 1635 e 1729 cm^{-1} sono invece assegnate ai C=O carbonilici presenti nei chetoni, nei carbonili, nelle aldeidi o nei gruppi estere.

2.4.4. Caratteristiche del biochar prodotto da pirolisi lenta

Il biochar è un'ingente fonte di carbonio organico prodotto dalla decomposizione termica della biomassa in ambiente privo o povero di ossigeno. È costituito principalmente da composti carboniosi con tracce di idrogeno, ossigeno, ceneri, azoto e zolfo e presenta una struttura porosa ben sviluppata, un'elevata area superficiale specifica e un alto grado di aromatizzazione che variano a seconda della biomassa di partenza e delle condizioni di pirolisi. La valutazione delle caratteristiche chimico-fisiche del biochar è fondamentale per selezionare il processo di attivazione e determinarne le prestazioni per una determinata applicazione.

Alcuni risultati ottenuti da fonti di materie prime lignocellulosiche e i relativi parametri di pirolisi sono presentati nella tabella:

BIOMASSA	CONDIZIONI OPERATIVE PIROLISI				RISULTATI BIOCHAR							REF.
	Reatto re	Temp (°C)	HR (°C/ min)	Tempo di residenza	DP (nm)	SSA BET (mg ² /g)	pH	Composizione (%)				
								C	H	O	N	
Segatura del legno	Reatto re a letto mobile (MBR)	550 (SP)	10	45 min	217.16	2.15	10.02	86.70	3.32	7.89	0.49	(Ali et al., 2022)
Fanghi di depurazione (SS)	MBR	550 (SP)	10	45 min	162.39	18.42	8.41	24.27	0.87	5.13	2.97	
Foglie e stelo di banana	Forno a muffola (MF)	400	10	3 h	17.3	15.73	9.98	58.19	3.38	19.78	1.38	(Liu et al., 2022)
Lolla di riso	HTC	180	-	20 min	20.20	5.02	-	47.20	4.20	34.18	0.9	(Hossain et al., 2020)
Paglia di mais	MF	450	10	1 h	-	4.24	10.08	67.78	-	-	-	(Surfaraz et al., 2020)
Paglia di soia	MF	450	10	1 h	-	3.61	9.46	69.17	-	-	-	

Scarti legnosi del gelso	MF	450	-	-	2-50	2.89-8.05	10.16	72.40	2.70	14.99	1.51	(Li et al., 2022)
Scarti legnosi da cannella	MF	350	-	-	2-50	2.89-8.05	6.37	68.35	3.77	24.43	0.67	
Segatura di pino	Reattore a cilindro (SSCV)	350	8.30	1 h	-	-	5	75.60	4.73	18.26	0.25	(Askeland et al., 2019)
Paglia di piselli	SSVC	350	8.30	1 h	-	22.20	8.85	61.30	3.89	18.50	1.08	

Tabella 8 - Risultati sul biochar derivanti da diverse biomasse in relazione ai parametri di pirolisi

Secondo recenti studi, la pirolisi lenta può produrre biochar (BC) di qualità relativamente alta con un contenuto di carbonio stabile e un basso rapporto H/C. (Wijitkosum & Jiwnok, 2019)

Durante il processo di pirolisi la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina si decompongono in specifici intervalli di temperatura attraverso meccanismi di reazione molto complessi, che influenzano notevolmente la struttura carboniosa e le proprietà fisico-chimiche del biochar prodotto. Ad esempio, la pirolisi di biomasse con un alto contenuto di lignina tende a produrre biochar con un alto contenuto di carbonio fisso, un'elevata superficie specifica e una struttura aromatica più stabile. A differenza del carbonio presente nella maggior parte dei materiali organici, il carbonio presente nel BC viene alterato dalle elevate temperature del processo termochimico per produrre composti aromatici che ne aumentano notevolmente la resistenza alla degradazione biologica. Per questo motivo, i composti a base di carbonio presenti nel BC rimangono molto stabili per un periodo molto lungo, fino a diversi decenni. Pertanto, si ritiene che abbiano successo nel sequestro del carbonio a lungo termine. (Jayakumar et al., 2023)

Diversi studi (Intani et al., 2018a; Ronsse et al., 2013) (Ma et al., 2017) hanno studiato il contenuto di elementi inorganici di diverse tipologie di biochar, appurando che quello derivante da biomasse erbacee avesse un valore significativamente più elevato rispetto a quello ottenuto da biomasse legnose. Ciò influenza notevolmente le proprietà chiave del biochar, come il pH, la disponibilità di nutrienti e le cariche superficiali. Inoltre, la temperatura di pirolisi è il parametro chiave nella determinazione delle caratteristiche del biochar. (L. Wang et al., 2022) Nello specifico alcune variano come segue:

- **Resa del Biochar (%)**: diminuisce in modo non lineare con l'aumento della temperatura di pirolisi, poiché a temperature più alte, gran parte del materiale organico volatilizza, riducendo il peso finale del biochar ottenuto. Tuttavia, il biochar prodotto a temperature elevate è più ricco di carbonio e presenta una maggiore resistenza alla decomposizione nel suolo.
- **Area Superficiale specifica SSA (m²/g)**: non aumenta significativamente fino a quando la temperatura non supera i 400 °C. A queste temperature, infatti, la cellulosa e l'emicellulosa iniziano a degradarsi ed è maggiore la presenza di sostanze volatili. A temperature a partire dai 600 °C si nota una leggera diminuzione, attribuibile ad un lento collasso dei pori. (X. Liu et al., 2014)
- **pH**: di norma aumenta con la temperatura, raggiungendo un plateau intorno ai 450 °C. Rispetto alla biomassa di partenza, il biochar ha un pH più elevato poiché l'intensità della

pirolisi riduce i gruppi funzionali acidi, come i gruppi carbossilici, e genera una maggiore alcalinità.

- **Composizione Elementare (%):** con l'aumento della temperatura di pirolisi, di norma, si osserva una progressiva perdita di idrogeno e ossigeno e una conseguente concentrazione in aumento di carbonio nel biochar. Questo fenomeno, comune nei processi di pirolisi, è evidente dai rapporti atomici H/C e O/C, che diminuiscono significativamente all'aumentare della temperatura. Ciò indica rispettivamente un aumento dell'aromaticità e della stabilità del carbonio, rendendo il biochar prodotto ad alte temperature più resistente alla degradazione.
- **Contenuto di Materia Volatile (VM) e Carbonio Fisso:** Il contenuto di materia volatile diminuisce rapidamente con l'aumentare della temperatura, mentre il contenuto di carbonio fisso aumenta. L'80% della perdita di materia volatile si verifica tra 250 °C e 500 °C. A temperature oltre i 600 °C, il biochar è altamente ricco di carbonio e presenta una composizione molto stabile, ideale per applicazioni a lungo termine in agricoltura.

La ricerca condotta da (X. Liu et al., 2014) riporta i valori delle caratteristiche del biochar prodotto a quattro temperature diverse, come si nota dalla seguente tabella:

Biochar		Temperatura di pirolisi (°C)		
		400	500	600
Analisi prossima (%)	Umidità	2,1	1,6	1,7
	Componenti Volatili	20,8	8,6	7,2
	Carbonio fisso	71,7	81,6	82,4
	Ceneri	5,4	8,2	8,7
Analisi elementare (%)	C	79,65	83,27	84,31
	H	3,96	3,33	2,41
	O	15,72	12,62	12,52
	N	0,67	0,78	0,76
	O/C	0,15	0,11	0,11
	H/C	0,6	0,48	0,34
	pH	9,1	9,3	10,4
	Resa (%)	36,9	23,3	21,7
	SSA -BET (m ² /g)	180,1	212,6	192,9

Tabella 9 - Caratteristiche del biochar prodotto a 400, 500 e 600 °C (X. Liu et al., 2014)

Come per le altre biomasse lignocellulosiche, il contenuto di ceneri aumenta con l'aumentare della temperatura di pirolisi, così come il contenuto di carbonio fisso. L'umidità e il contenuto di materia volatile invece diminuiscono con la temperatura.

Le composizioni C, H e O dei campioni e dei biochar (CC 400, CC500 e CC600) sono state confrontate su un diagramma di van Krevelen, (X. Liu et al., 2014) come mostrato in figura:

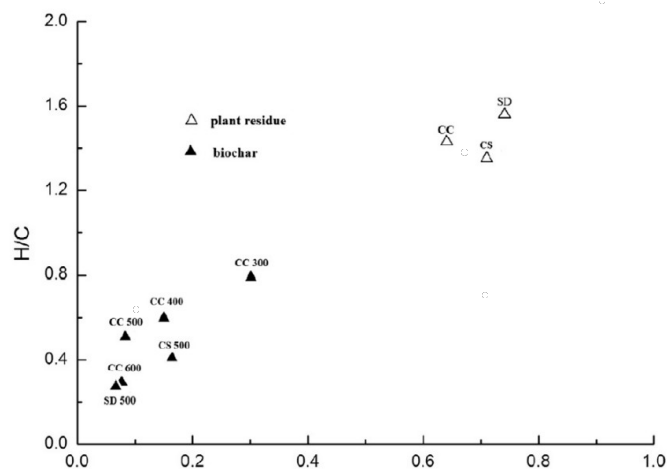


Figura 8 - Diagramma di van Krevelen sul biochar derivante dal tutolo di mais prodotto a 400, 500 e 600 °C

Il diagramma di van Krevelen è un metodo grafico per caratterizzare l'origine e la maturità della materia organica rappresentando graficamente i rapporti molari H/C, solitamente nelle ordinate) in base ai rapporti molari O/C (riportati sulle ascisse), o alcune misure di composizione che sono proporzionali a queste due quantità. Il diagramma rappresenta un importante strumento per analizzare le proprietà dei combustibili ad alto contenuto di carbonio. Come si può notare, la biomassa carbonizzata occupa una posizione più vicina all'incontro degli assi, rispetto alla biomassa di partenza, tendenza che aumenta con l'aumentare della temperatura di pirolisi. Questo perché i rapporti H/C e O/C decrescono entrambi dal momento che aumenta il contenuto di carbonio, ma al contempo diminuisce quello di H e O durante il processo di pirolisi, a causa della rimozione di gruppi funzionali sulla superficie polare con conseguente formazione di strutture più aromatiche che risultano più stabili.

Dall'analisi FTIR si possono individuare le principali classi di gruppi funzionali presenti sulla superficie della struttura del biochar. I picchi caratteristici degli spettri risultano essere localizzati maggiormente nella zona dei legami aromatici e carbonilici di tra 700 e 1450 cm^{-1} , mentre si nota un appiattimento dei picchi relativi alla banda dei gruppi alcolici e alifatici nelle bande tra 3050 e 3700 cm^{-1} , tendenza che aumenta all'aumentare della temperatura. Il pH dei biochar derivati dal tutolo aumenta con la temperatura di pirolisi, tendendo ad essere più alcalino (pH = 8,1-10,4). (Wakudkar & Jain, 2022)(Assirey & Altamimi, 2021)

La superficie specifica dei biochar aumenta in modo significativo con l'aumento della temperatura da 300 a 500 °C, per poi diminuire leggermente a 600 °C. Lo studio (Assirey & Altamimi, 2021) si è concentrato sul biochar da tutolo di mais pirolizzato a temperature di 350 e 450 °C, studiandone le proprietà superficiali e strutturali. I risultati ottenuti mostrano che la struttura del biochar prodotto a 450 °C è correlata ad una composizione microporosa, cosa che non accade per il biochar prodotto a 350 °C che presenta una struttura maggiormente mesoporosa. Infatti, per BC-450, l'area superficiale specifica, il volume totale dei pori e il volume dei micropori sono 407 m^2/g , 0,155 cm^3/g , 0,108 m^3/g , rispettivamente, questi risultati

sono maggiori di quelli di BC-350 di 80, 77,5 e 60. La ricerca condotta da (L. Wang et al., 2022) invece, si sofferma sulle caratteristiche del biochar prodotto a 600 °C, correlando la struttura del materiale ai processi di decomposizione che avvengono durante la pirolisi. L'area superficiale specifica riportata è di 94,17 m²/g con un volume specifico dei pori di 0,05 cm³/g. Infatti, la decomposizione della lignina avviene principalmente nell'intervallo di temperatura di 350-500 °C e continua lentamente fino a 900 °C. A temperature superiori a 500 °C, la devolatilizzazione del biochar è minore e avviene un ulteriore riarrangiamento della fase solida. È necessario inoltre tenere in considerazione anche il diverso contenuto di ceneri poiché i pori possono essere ostruiti e riempiti di cenere dopo la pirolisi. In un altro studio (Wakudkar & Jain, 2022), la pannocchia di mais pirolizzata a 600 °C ha prodotto biochar con un'area superficiale di 30,98 m²/g e con un volume totale dei pori di 0,011 cm³/g. Il rilascio di materia volatile durante il processo di pirolisi crea vuoti e dunque si ha un aumento dei pori e della superficie specifica del biochar. Le variazioni osservate nella superficie del biochar a temperatura variabile indicano che il biochar prodotto a temperature più elevate porta ad un aumento della superficie.

Dalla microscopia elettronica a scansione (SEM) è visibile come il biochar ottenuto da scarti di mais abbia una struttura altamente porosa che dovuta alla decomposizione del materiale carbonioso e dalla volatilizzazione delle particelle presenti in superficie. I pori non sono distribuiti omogeneamente e la loro superficie è rugosa e irregolare.

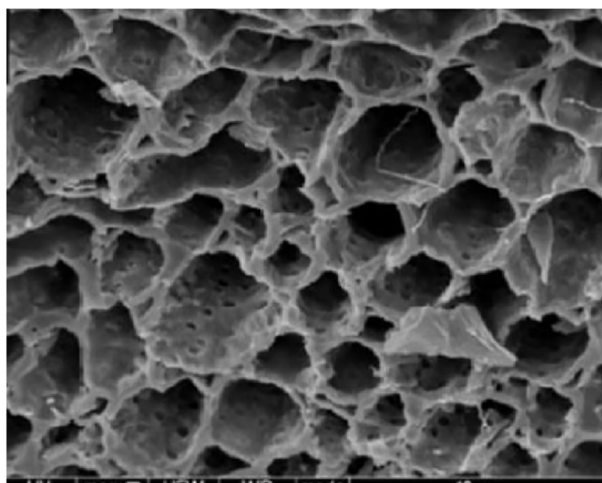


Figura 9 - Immagine SEM del biochar da tutolo (ingrandimento 1200x) (Wongrod et al., 2020)

2.4.5. Attivazione

L'efficacia del biochar nei suoi campi di applicazione risulta spesso collegata alla porosità, all'area superficiale specifica e alle sue proprietà superficiali. Questi parametri possono essere modificati e migliorati attraverso modifiche fisiche della struttura o dei gruppi funzionali caratteristici del biomateriale tramite dei processi di attivazione. Le tipologie di attivazione si suddividono in attivazione chimica, fisica e biologica.

L'attivazione chimica è un processo che prevede l'utilizzo di un agente chimico che causa alterazioni chimico-fisiche nella superficie del biochar e aumenta il numero di gruppi

funzionali. Il metodo prevede che il biochar o la biomassa stessa venga impregnata in una soluzione di agente chimico in un rapporto che può essere variabile e a temperature che vanno da quella ambiente fino a 120 °C. Un trattamento termico successivo è necessario per carbonizzare completamente la materia organica, con conseguente formazione di nuovi nanopori e conseguente miglioramento dell'area superficiale. In entrambi i processi, il materiale viene lavato con acqua fino a neutralizzare il pH, rimuovendo anche le sostanze chimiche rimaste nel campione. (Sajjadi, Zubatiuk, et al., 2019) Gli acidi più comunemente utilizzati nell'attivazione chimica sono HCl, HNO₃, H₂SO₄ e H₃PO₄, mentre tra le basi ricordiamo KOH, NaOH e K₂CO₃. Possono anche essere usati sali come ZnCl₂, MgCl₃. Nel complesso, l'efficienza dell'attivazione chimica dipende dalla temperatura di attivazione, al tipo e alla concentrazione dell'agente attivante. Questo processo di attivazione diventa svantaggioso dal punto di vista economico all'aumentare del rapporto di impregnazione. Infatti, questo si traduce in costo elevato dei prodotti chimici, quantità ingenti di acqua per il lavaggio delle sostanze chimiche, di un recupero difficile dei prodotti e della corrosione dell'apparato. (Sakhiya et al., 2020)

L'attivazione fisica prevede l'uso di agenti come, ad esempio, il vapore e la CO₂ che modificano il biochar tramite azioni di tipo fisico. Il metodo prevede un trattamento termico con temperature comprese tra 600 e 900 °C in atmosfera ossidante, che permette la gassificazione parziale del carbonio, portando ad un incremento delle porosità della struttura del biochar. Nel caso dell'attivazione fisica con vapore, l'acqua agisce come reagente nelle reazioni che si originano, l'ossigeno fa sì che si liberi CO mentre l'idrogeno, reagendo con il carbonio, forma composti idrocarburi leggeri. Questi ultimi prodotti, costituiti da molecole che si trovano allo stato gassoso, si allontanano dalla fase solida originando porosità che causano un incremento della superficie specifica. Questo metodo è semplice ma dispendioso in termini di energia poiché richiede un'elevata temperatura. La tendenza generale riportata in letteratura è che più alta è la temperatura e più è lungo il tempo di attivazione, maggiore è la crescita delle porosità. Si osserva inoltre una distribuzione delle dimensioni dei pori più ampia. Altri metodi fisici prevedono l'utilizzo di UV, trattamenti magnetici e trattamenti che prevedono l'utilizzo di strumenti meccanici come ad esempio il Ball mill. (Sajjadi, Chen, et al., 2019)

Infine, l'attivazione biologica è un processo innovativo che utilizza i microorganismi per migliorare le proprietà del biochar. Questi colonizzano la superficie del biochar producendo metaboliti che ne alternano la reattività e la capacità di scambio. Questo tipo di attivazione è maggiormente usata per applicazioni di tipo agricolo, in quanto l'attività dei microorganismi può arricchire il materiale di nutrienti e migliorare l'interazione con il suolo. In questa tesi non verranno considerate le attivazioni biologiche, ma verranno approfondite solo quella fisica e chimica.

2.4.5.1. Attivazione chimica acida con H₃PO₄

L'acido fosforico (H₃PO₄), come efficace attivatore chimico, è stato frequentemente adoperato per migliorare le proprietà dei materiali carboniosi nel processo sia di pre che di post-attivazione. La reazione dell'acido fosforico con la biomassa inizia con l'attacco dell'acido all'emicellulosa e alla lignina non appena i componenti vengono in contatto, anche a basse temperature. I processi che contribuiscono alla perdita di peso accelerata e alla contrazione

volumetrica sono osservati per il carbone insolubile in acqua fino a circa 150-200 °C. In tali condizioni, i composti del fosforo formano legami estere con gruppi -OH sulla cellulosa, reticolano le catene polimeriche e introducono atomi di P nella matrice di carbonio come stati ridotti. (Sajjadi, Zubatiuk, et al., 2019)

Con l'aumento della temperatura, si verifica un'ulteriore ingente perdita di peso e la struttura inizia a dilatarsi, con conseguente sviluppo della porosità. Tuttavia, le reazioni di reticolazione avviate a temperature più basse prevalgono gradualmente sulle reazioni di depolimerizzazione e scissione dei legami.

L'attivazione con H_3PO_4 non solo introduce gruppi funzionali contenenti P nel BC ma aumenta anche la porosità. Inoltre, la superficie fortemente elettronegativa del BC così modificato dovuta alla presenza di nuovi gruppi funzionali contenenti ossigeno/fosforo facilita l'adsorbimento di ioni caricati positivamente come blu di metilene e metalli pesanti.

2.4.5.2. Attivazione chimica basica con KOH

L'attivazione alcalina porta alla comparsa di cariche superficiali positive che a loro volta favoriscono l'adsorbimento di specie caricate negativamente. Idrossido di potassio (KOH), è uno degli agenti chimici più comunemente utilizzati per l'attivazione alcalina del carbone. (Cha et al., 2016) Il biochar attivato con KOH subisce una serie di reazioni chimiche durante l'attivazione termica. Il potassio metallico rilasciato durante questo processo può reagire spontaneamente con il carbone prodotto, con conseguente generazione della porosità. L'attivazione con KOH solitamente aumenta i gruppi alcolici o fenolici (-OH), i gruppi carbossilici (C=O), i gruppi aromatici (C-C) e gli alcheni (=C-H).

Tuttavia, i gruppi di ossigeno superficiali sui materiali di carbonio si decompongono durante il riscaldamento. Il contenuto di C aumenta significativamente mentre le quantità di O e H diminuiscono a causa del rilascio di prodotti volatili a seguito delle reazioni di disidratazione ed eliminazione.

In sintesi, poiché il KOH agisce principalmente come agente disidratante e inibisce la formazione di catrame, aumenta la resa di carbonio del biochar. Parallelamente, la CO reagisce con il potassio e produce una notevole quantità di carbonati di potassio e una piccola quantità di potassio metallico. Le specie di potassio formate durante le fasi di attivazione si diffondono nella struttura interna del carbone, allargano i pori esistenti e creano nuovi pori.

2.4.5.3. Attivazione fisica con CO_2

Rispetto all'atmosfera inerte (N_2), la CO_2 come mezzo di pirolisi influisce notevolmente sulla resa del biochar e sulle sue proprietà. Con l'aumento della temperatura da 600 °C a 700 °C, le rese di biochar diminuiscono leggermente a causa dell'effetto ossidante della CO_2 . (Sajjadi, Chen, et al., 2019) Gli studi in letteratura hanno dimostrato l'aumento della generazione di CO causata dalla CO_2 . La pirolisi della lignina in CO_2 a temperature più elevate (> 550 °C) ha rivelato un aumento della formazione di gas produttore ($H_2 + CO$) a causa di una reazione sconosciuta innescata dalla CO_2 che procedeva in concomitanza e indipendentemente con la deidrogenazione dei COV (carboni organici volatili), che ha notevolmente aumentato la produzione di CO fornendo una fonte aggiuntiva di C e O.

Durante la pirolisi lenta, la CO₂ influisce anche sulle composizioni chimiche dei bio-oli; infatti, il bio-olio derivato dalla pirolisi lenta in CO₂ (400, 500, 600 °C) contiene meno composti derivati del benzene e idrocarburi policiclici aromatici. (Premchand et al., 2023)

La CO₂, in quanto agente ossidante debole, può causare il rilascio di materia volatile portando alla formazione di pori a seguito dell'ossidazione del biochar, con conseguente alterazione della porosità. Tuttavia, l'efficacia del processo di attivazione dipende fortemente dalle condizioni operative e dal tipo di materia prima. Ad esempio, è stato riscontrato che la biomassa contenente più emicellulosa e lignina produce più biochar poroso in CO₂ rispetto alla biomassa contenente più cellulosa. Tra le proprietà migliorate si possono citare: pareti più spesse, strutture dei pori più sviluppate, una maggiore resistenza meccanica, senza contare un volume totale dei pori e un'area superficiale specifica più elevati. Inoltre, rispetto all'N₂, i biochar nella CO₂ hanno un contenuto relativamente più elevato di macronutrienti K, N e P.

2.5. Applicazioni del biochar

La struttura caratteristica del biochar da pirolisi fa in modo che esso sia un materiale di valore aggiunto grazie alla sua versatilità. Le sue proprietà, infatti, come l'elevata area superficiale, la dimensione dei pori, i gruppi funzionali presenti sulla superficie e gli elementi nutrienti che esso contiene, possono essere sfruttati ed implementati per la sua applicabilità in numerosi campi.

Tra i numerosi settori, il biochar da pirolisi lenta di tutolo di mais può essere impiegato per:

- **Applicazioni per il trattamento delle acque reflue:** a livello globale, con l'aumento delle dimensioni della popolazione, ci sono crescenti richieste di approvvigionamento idrico, ma i rapidi tassi di urbanizzazione e industrializzazione hanno portato ad elevate concentrazioni di inquinanti nelle acque reflue. Sono stati condotti diversi studi che analizzano l'efficacia del biochar come adsorbente per la rimozione di metalli pesanti, pesticidi, antibiotici e coloranti dalle acque reflue. (Assirey & Altamimi, 2021)
- **Applicazioni agricole:** il biochar svolge un ruolo fondamentale per migliorare la capacità di assorbimento dei nutrienti (NO₃, NH₄, PO₄), che potrebbero essere rilasciati nel tempo grazie alla stabilità strutturale del biochar. La riduzione della concentrazione di pesticidi conseguente, infatti, migliora le attività microbiche, facilitando così la comunità microbica per le attività metaboliche. Inoltre, l'aggiunta di biochar porta ad un maggiore adsorbimento di acqua, promuovendo la crescita della pianta. (Jeyasubramanian et al., 2021)

Oltre a questi macrosettori, il biochar può avere numerose altre applicazioni, alcune anche di più recente sviluppo.

Nella seguente tabella sono riassunti alcune applicazioni del biochar (Wakudkar & Jain, 2022):

Applicazione	Scopo	Benefici	Limitazioni	Ref.
<i>Compostaggio</i>	Fornire mezzi di crescita per popolazione microbica	Riduce l'emissione di gas serra e accelera la Processo di compostaggio	Possibilità di contaminazioni di metalli pesanti nel suolo	Chen et al. (2017)
<i>Sequestro del carbonio</i>	Per rimuovere la CO2 dall'atmosfera	Aiuta a combattere il cambiamento climatico	Contaminazioni di metalli pesanti nel suolo	Yaashika a et al. (2020)
<i>Supercondensatore</i>	Utilizzabile come materiale per elettrodo	Economico, maggiore durata ciclo	Un gran numero di pretrattamenti sono necessari	Qian et al. (2015)
<i>Pila combustibile</i>	Fonte di carburante	Economico, altamente poroso	Bassa potenza in uscita	Yu et al. (2014)
<i>Materiale Biocomposito</i>	Ridurre al minimo la dipendenza da materiale convenzionale	A basso costo, ecologico amichevole	Bassa resistenza meccanica	Watt et al. (2021), Oliveira et al. (2020)

Tabella 10 - Principali applicazioni del biochar

La seguente tabella raccoglie alcuni studi riportati in letteratura per l'utilizzo del biochar prodotto da tutolo di mais attraverso la pirolisi lenta, con precedente attivazione chimica o fisica, per l'applicazione specifica di rimozione di contaminanti dalle acque reflue.

ACTIVATION				BIOCHAR PROPERTIES			PYROLYSIS		ADSORPTION					REF.		
REAGENT NAME	TYPE	WEIGHT	materiale attivato	T attivazione	pH	SSA (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)	T (°C)	TIME (min)	ADSORBATE	removal efficiency %	char dose	pH		q _{max} (mg/g)	T(°C)
H3PO4	ACID ACTIVATION	1 g C /2,5 g A	biochar	450°C				500	2 h	Malachite green	94,48%	1.0 g/L	12.0	313,63	25	Famane
								500	2 h	Methylene Blue	99,98%	1.0 g/L	12.0	271,19	25	
KOH	BASE ACTIVATION	6g C/ sol (6g KOH/20 mL H2O)	biochar	700°C		474	0,24	500	-	Methylene Blue		50-100-200 mg/L		406,43 mg g ⁻¹	25	Liu
H3PO4	ACID ACTIVATION	6g C/ sol (6mL A/ 20 mL H2O)			3	0,0025					230,39 mg g ⁻¹	25				
HCl	ACID ACTIVATION							350-450	3 h	Pb2+	78%	1g/L	5,5			Assirey
KOH	BASE ACTIVATION	3,5 g C/ sol KOH 5M	biochar	600°C (Ar) 800°C (Ar)		166 575	0,099 0,291	450	2 h							Vernaa
ZnCl2	SALT ACTIVATION	2 g C / 1 g ZnCl2 in acqua	biochar					700	2h	farmaceutical contaminants		1 g/L	2-12			Varela
H2SO4	ACID ACTIVATION	20 g C /60 g A(50%) in 100 mL H2O	biomess	600°C				500	2h/4h	Methylene Blue (MB), crystal violet (CV), Maxilone blue (GRL)		10, 20, 30, 50, 75, and 80 mg/L	2,4,6,8	41, 94 mg/g, 33,86 mg/g, 86,889 mg/g	45	Aljeboree
H3PO4	ACID ACTIVATION		biochar					300 - 600	1 h	Methylene Blue and Brilliant Green	99,9% for MB, 99,6% for BG	0,003 g/L	4-11			Ali
CO2	PHYSICAL ACTIVATION	0.5 L/min	biochar	900°C				500, 600, 650	0,5,1,2,3 h	Methylene Blue (MB), Methyl Orange (MO)	92% for MB, 83% for MO	1 g / 250 mL				Karami
CO2	PHYSICAL ACTIVATION	0,250 L/min	biochar (500)	800°C (CO2)	10	419	0,23	500	2h	Methylen Blue				270 mg/g for CA, 78 mg/g for PA		Kazmierczak
			biochar (800)		9,5	352	0,21	800								
		biochar (500)	5,2	1213	0,73	500	H2S					19,5 mg/g for PA, 5,0 mg/g for CA				
biochar (800)	5	747	0,43	800												
KOH	BASE ACTIVATION	1 g C / 3 g KOH	biochar	600°C		487,64		600	2 h	Phenol				140,31		Wang
H3PO4	ACID ACTIVATION	10 g C / 100 mL A (85%)	biochar			35,01		500	-	Ammonium				6,91		El-Gamal
H2O2	ACID ACTIVATION	10g C/ 100 mL (35%)			130,51		6,77									
H3PO4	ACID ACTIVATION	1 A1	biomassa			1273,91	0,900	500	2 h	2,4-dichlorophenoxyacetic acid	73,86 %			334,77		Njoku

Tabella 11 - Risultati sull'applicazione del biochar attivato per la rimozione di inquinanti da acque reflue

2.5.1. Adsorbimento del blu di metilene da acque reflue

Le acque reflue provenienti dalle industrie tessili, della gomma, della carta, della plastica, del cuoio e alimentari contengono coloranti. Lo scarico di acque reflue contenenti coloranti nell'ecosistema acquatico è una fonte drammatica di inquinamento estetico, eutrofizzazione e perturbazione nella vita acquatica poiché la maggior parte dei coloranti sono altamente visibili, stabili e non influenzati dalla degradazione chimica, fotochimica e biologica. Per definizione, i coloranti basici sono specie cationiche originate da atomi di azoto o zolfo caricati positivamente. Infatti, i coloranti di base prendono il nome dalla loro affinità con i materiali tessili di base con carica negativa netta.

Il blu di metilene o metiltioninio cloruro (MB) è un composto organico della classe degli eterociclici aromatici (fenotiazine) sintetizzato per la prima volta nel 1876 dall'azienda chimica tedesca BASF. È un colorante basico con elevata solubilità in acqua ed è comunemente usato per la tintura di tessuti e cuoio. Il valore tintoriale di MB è molto alto. Infatti, anche a concentrazioni inferiori a 1 mg/L, viene rilevata una colorazione evidente e può essere classificato come colorante tossico. A temperatura ambiente si presenta come un solido cristallino inodore di colore verde scuro, stabile sia all'aria che alla luce. Il MB ha vari effetti dannosi sugli esseri umani, come l'irritazione degli occhi, l'irritazione gastrointestinale e la nausea dopo l'ingestione. Quindi è necessario rimuoverlo dalle acque reflue. (Jawad et al., 2018)

La seguente figura mostra la struttura chimica del blu di metilene:

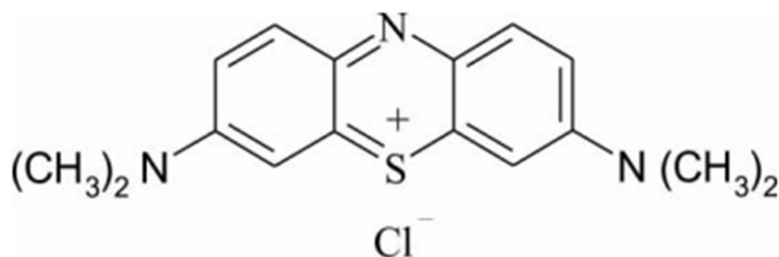


Figura 10 - Struttura chimica del blu di metilene

3. Materiali e Metodi

3.1. Feedstock

Per il processo di pirolisi condotto in questa analisi verrà utilizzato il tutolo di mais mostrato in figura:



Figura 11 - Campione del tutolo di mais utilizzato in questo studio

Questa biomassa è stata preliminarmente essiccata e macinata: l'essiccazione viene svolta al fine di rimuovere una quota parte di umidità presente, mentre la macinazione permette di aumentare la superficie specifica del campione. La quantità di campione inserita nel letto per la pirolisi è scelta in modo tale che il letto del reattore non sia completamente riempito di solido e che possa avvenire un maggiore contatto superficiale con il gas inertizzante.

3.2. Processo di pirolisi sperimentale

Il processo di pirolisi è stato condotto in due diversi impianti di pirolizzazione presenti nei laboratori del DISAT. Il primo tipo è mostrato nella figura:

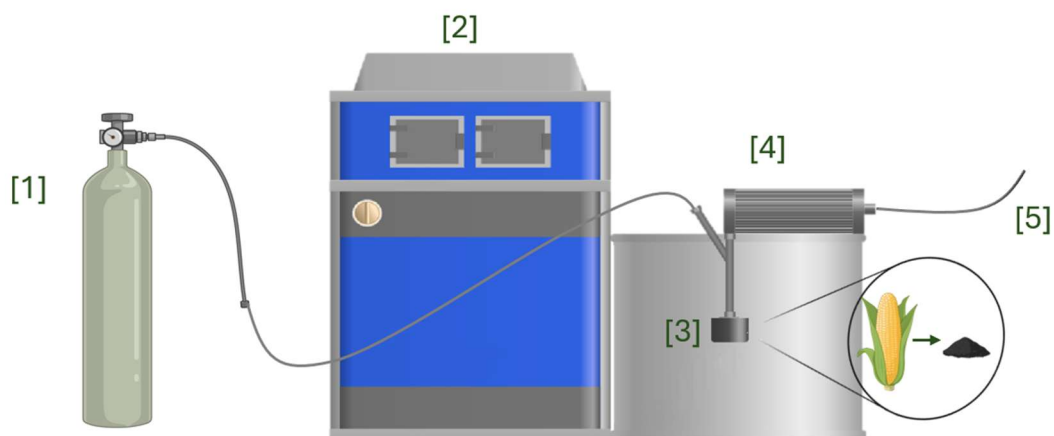


Figura 12 - Primo set-up sperimentale di pirolisi

Il sistema consiste in un reattore a letto fisso, connesso ad un condensatore per la raccolta dei gas condensabili. Il processo è sostenuto dal generatore di calore elettricamente riscaldato. Il condensatore è inserito in un sistema di raffreddamento che sfrutta acqua come fluido refrigerante. Inoltre, la camera del pirolizzatore è collegata ad una linea di gas, l'azoto, il quale permette di eliminare l'aria presente inertizzando l'atmosfera. Completa il set-up un sistema di controllo formato da due termocoppie, e un programma di monitoraggio su pc.

All'interno del pirolizzatore vengono inseriti 5g di campione, viene fissato il letto del reattore ed il condensatore, si collegano le termocoppie per permettere di controllare l'andamento della temperatura e si collega la linea dell'acqua collegata al condensatore, il quale consente ai gas condensabili prodotti dalla pirolisi di condensare. Si procede poi ad inertizzare l'atmosfera della camera con azoto. Questo gas viene flussato per 10 min, in modo tale da riempire completamente il volume del reattore, per eliminare la presenza di ossigeno presente nell'aria e dunque evitare le condizioni di combustione. Quando il sistema è stato inertizzato, attraverso il controllo di temperatura presente sul pc, si impostano i valori di set-up. Le prove su tutolo di mais sono state condotte a 400, 500 e 600 °C. La velocità di riscaldamento è stata mantenuta uguale per tutte le prove ed il valore è fissato a 10°C/min. Il tempo t (min) per il quale si raggiunge la temperatura di set-up si calcola come:

$$t = \frac{T_{set-up} - T_o}{HR} \text{ (min)} \quad (3.1)$$

dove T_o (°C) è la temperatura ambiente registrata al momento di inizio pirolisi, mentre HR (heating rate, °C/min) è la velocità di riscaldamento e T_{set-up} (°C) è la temperatura di set point. Una volta che è stata raggiunta la temperatura operativa desiderata, questa si mantiene costante per un tempo di permanenza pari a 30 minuti. Il tempo totale dell'esperimento sarà dato dunque dalla somma del tempo di permanenza e quello necessario per raggiungere la temperatura di set-up. Raggiunta una $T = T_{set-up}$, viene collegata la sacca di raccolta gas, che resterà inserita per tutto il tempo di permanenza. Finita la pirolisi, si procede a spegnere il programma di controllo al pc, e a staccare il generatore di calore dalla linea elettrica per aspettare che il sistema si raffreddi. Quando il condensatore e il letto del reattore hanno raggiunto una temperatura il più vicino possibile a quella ambiente, possono essere prelevati e smontati per il campionamento del prodotto solido e liquido.

Un altro tipo di set-up sperimentale utilizzato è formato da un pirolizzatore nel quale si è capaci di fluxare azoto in maniera continua, anche quando il reattore si sta raffreddando, in modo tale da evitare il verificarsi, durante il raffreddamento, delle condizioni di combustione quando le temperature sono superiori ai 100°C.

Questo secondo pirolizzatore è formato da una camera che entra in temperatura, dove al suo interno viene inserito un reattore tubolare a letto fisso, con dentro tre crogioli, metallici anch'essi, al cui interno si inserisce il campione da pirolizzare. L'ingresso del reattore è collegato alla linea dell'azoto, mentre l'uscita presenta il collegamento per lo scarico di vapori condensabili ed una linea per lo scarico dei gas non condensabili. Il flusso di azoto è costante ed è settato a 0,4 ml/min. Il prodotto campionabile in questo caso è il biochar, mentre il pyrogas e l'olio vanno persi durante il processo. Il controllo del reattore avviene direttamente in uno

schermo posizionato al di fuori di esso. Il controllo del reattore avviene direttamente attraverso uno schermo posizionato al di fuori di esso. Si impostano tutti i valori da noi scelti, come la temperatura di pirolisi e il tempo di permanenza nel reattore e si fa partire la pirolisi. Per il prelievo del biochar è necessario aspettare che la temperatura, una volta finita la pirolisi, sia scesa al di sotto dei 100°, così poi che si possa aprire il reattore in sicurezza. Il grande vantaggio di questo pirolizzatore rispetto al precedente è la possibilità di produrre una maggior quantità di biochar, oltre al fatto che, essendo possibile inserire all'interno del reattore tre crogioli diversi, si possono condurre esperimenti diversi in un'unica soluzione, a parità di temperatura, rampa termica e tempo di residenza.

Il set-up viene schematizzato nella seguente immagine:

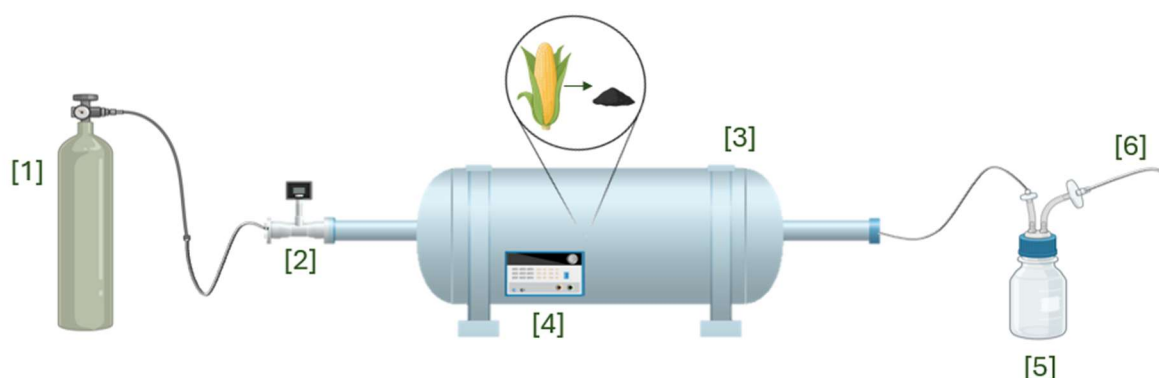


Figura 13 - Secondo set-up di pirolisi sperimentale

3.3. Campionamento del biochar

Una volta che il reattore è raffreddato, è possibile andare a prelevare il biochar prodotto dal letto del reattore. Esso viene pesato e corrisponde alla quantità di biochar su base umida, in quanto insieme al char è possibile si sia accumulata una percentuale d'acqua. Per rimuovere quest'ultima si effettua un'essiccazione in una stufa a 60-70 °C per un giorno circa. Il campione essiccato viene ulteriormente pesato e corrisponde alla quantità di biochar su base secca.



Figura 14 - Biochar da tutolo di mais prodotto

La resa in massa del prodotto solido di pirolisi è stata calcolata come segue:

$$resa\ in\ massa = \left(\frac{m_{solido\ pirolizzato\ su\ base\ secca}}{m_{feedstock\ su\ base\ secca}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

3.4. Attivazione dei campioni

Per rendere meglio un confronto tra i campioni usati e le loro caratteristiche chimico-fisiche, la stessa procedura è stata applicata al tutolo di mais tal quale, al biochar (prodotto alla temperatura di pirolisi ottimale) e al carbonio attivo commerciale.

Quando l'attivazione di tipo chimico viene effettuata sul biochar, si parla di post-attivazione, ed è necessario prima effettuare l'impregnazione del biochar tramite reagente attivante e successivamente deve avvenire una calcinazione del materiale. Quando viene attivata direttamente la biomassa, si parla di pre-attivazione, per la quale sono stati adottati due possibili procedimenti. Il primo consiste nel porre all'interno del letto del reattore stesso una quantità ben definita di agente attivante, previa unione con il tutolo, in maniera tale da effettuare l'attivazione durante la pirolisi, in un unico step. Infatti, in questo caso, si verificano contemporaneamente sia l'attivazione chimica che quella termica. Il secondo processo invece, prevede prima l'impregnazione del tutolo tal quale con una soluzione di agente attivante, che viene lasciato in agitazione per un giorno, viene filtrato ed essiccato, per poi essere introdotto all'interno del reattore per il processo di pirolisi. Il primo processo di attivazione per la biomassa viene chiamato 'one-step pyrolysis', mentre il secondo 'two-steps pyrolysis', in accordo con la terminologia adottata da (Zubrik et al., 2017).

Per il processo one-step si è scelto di utilizzare la seconda configurazione reattoristica, in quanto il reattore a letto fisso tubolare è in grado di sostenere temperature più elevate ed è meno sensibile a fenomeni di corrosione legati all'uso dell'agente acido. I campioni attivati con questo processo verranno denominati OSPYR. Anche per quanto riguarda l'attivazione two-steps è stata impiegato il secondo set-up sperimentale, in maniera tale da poter raggiungere temperature superiori a 600 °C. I campioni verranno denominati con la dicitura TSPYR.

In questo lavoro di tesi sono stati scelti due agenti attivanti, uno basico e uno acido. Nello specifico sono stati usati l'acido fosforico (H_3PO_4) come agente attivante acido e l'idrossido di potassio (KOH) come quello basico. In letteratura sono riportati alcuni studi, secondo i quali aumentando il rapporto di impregnazione dei campioni con il reagente attivante, le caratteristiche chimico-fisiche presentano un miglioramento, evidente nei test di adsorbimento. Nel presente lavoro, dunque, verranno indagati anche gli effetti dei diversi rapporti di impregnazione char/agente attivante pari a 1:1 e 1:2.

Per quanto riguarda l'attivazione fisica invece si è scelto di utilizzare come agente attivante la CO_2 , attraverso una metodologia approfondita nel paragrafo 3.4.2.

3.4.1. Attivazione chimica acida con H_3PO_4 e basica con KOH

Lo studio e l'analisi dei campioni attivati è stata condotta in due campagne sperimentali, suddivise in base al tipo di reattore e procedure utilizzate.

Nella prima campagna è stato utilizzato il primo set-up sperimentale. La procedura per l'attivazione è ripresa dallo studio di (L. Liu et al., 2019) ed è stata in parte modificata.

Per l'attivazione acida della biomassa da tutolo, un quantitativo di 6g di campione viene impregnato con una soluzione di 6mL di H_3PO_4 su 20 mL di milli-Q. La soluzione è dunque tenuta in agitazione per 24 ore. Successivamente il materiale così impregnato viene sottoposto a ripetuti lavaggi con acqua milli-Q e centrifugato fino al raggiungimento di un pH neutro. Segue un essiccamento in stufa a 60 °C per un giorno. Una volta che il materiale è completamente essiccato è possibile effettuare la pirolisi. Il processo di pre-attivazione con KOH segue gli stessi passaggi dell'attivazione acida, cambiando solamente il tipo di soluzione per l'impregnazione. In questo caso la soluzione è costituita da 6g di KOH in 20 mL di milli-Q e in essa vengono impregnati 6g di biochar, seguendo la procedura di Liu (L. Liu et al., 2019). Dunque, per l'attivazione chimica è stato usato un rapporto 1:1 in massa/volume tra tutolo e acido, mentre per la base un rapporto in massa tutolo/base 1:1.

La scelta di effettuare la neutralizzazione prima della pirolisi è stata fatta in una visione di eco-design, dal momento che inserire un materiale acido all'interno del reattore porta a fenomeni di corrosione dello stesso. L'opzione di inserire una materia prima più o meno corrosiva in un impianto, in un'ottica di scale up di processo, influenza infatti la scelta dei materiali per il reattore e dunque i costi di realizzazione e manutenzione dell'impianto.

Per la post-attivazione del biochar, viene prima pirolizzato il tutolo di mais alla temperatura ottimale di 500 °C. Il biochar ottenuto viene impregnato con la stessa soluzione precedentemente citata, sia per acido che per la base, lavato e filtrato attraverso una filtrazione sottovuoto in modo tale che meno campione possibile venga perso durante l'operazione. Si procede poi all'essiccazione in stufa a 80 °C per un giorno. Allo stesso modo è possibile andare ad attivare il carbone attivo commerciale.

Successivamente le attivazioni sono state ripetute andando a raddoppiare il rapporto di impregnazione. Per l'acido la soluzione utilizzata riferita a 6 g di char è stata di 12mL di H_3PO_4 su 40 mL milli-Q. Per la base invece, 6 g di char sono stati miscelati in una soluzione di 12 g di KOH in 40 mL di milli-Q. In questo modo il rapporto (in massa o in volume) del char/agente attivante sarà 1:2, ma comunque la concentrazione della soluzione sarà rimasta costante.

I campioni prodotti sono elencati nella seguente tabella:

ATTIVAZIONE	NOME CAMPIONE	SIGNIFICATO
PRE- ATTIVAZIONE SUL TUTOLO	CC_TQ	tutolo tal quale
	CC_KOH_IR11PYR	tutolo attivato con base (IR 1:1) e poi pirolizzato a 500
	CC_H3PO4_IR11_PYR	tutolo attivato con acido (IR 1:1) e poi pirolizzato a 500
	CC_KOH_IR12_PYR	tutolo attivato con base (IR 1:2) e poi pirolizzato a 500
	CC_H3PO4_IR12_PYR	tutolo attivato con acido (IR 1:2) e poi pirolizzato a 500

POST- ATTIVAZIONE SUL BIOCHAR OPT(500°C)	BC_KOH_IR11	biochar prodotto a 500 e attivato con base in rapporto di impregnazione 1:1
	BC_H3PO4_IR11	biochar prodotto a 500 e attivato con acido in rapporto di impregnazione 1:1
	BC_KOH_IR12	biochar prodotto a 500 e attivato con base in rapporto di impregnazione 1:2
	BC_H3PO4_IR12	biochar prodotto a 500 e attivato con acido in rapporto di impregnazione 1:2
ATTIVAZIONE SU CARBONE ATTIVO	AC_TQ	carbone attivo commerciale tal quale
	AC_KOH_IR11	carbone attivo commerciale attivato con base in rapporto di impregnazione 1:1
	AC_H3PO4_IR11	carbone attivo commerciale attivato con acido in rapporto di impregnazione 1:1
	AC_KOH_IR12	carbone attivo commerciale attivato con base in rapporto di impregnazione 1:2
	AC_H3PO4_IR12	carbone attivo commerciale attivato con acido in rapporto di impregnazione 1:2

Tabella 12 - Campioni prodotti nella prima campagna sperimentale

Poiché i risultati ottenuti dalle prime caratterizzazioni presentano alcune criticità ed i valori sperimentali dell'adsorbimento non sono stati soddisfacenti (come si vedrà nel paragrafo 4.2), si è deciso di provare l'attivazione della biomassa e del biochar in maniera differente, seguendo la procedura completa da letteratura di (L. Liu et al., 2019), senza modificarla.

La differenza sostanziale è stata utilizzare un secondo reattore di pirolisi, il quale può raggiungere temperature più elevate, inserire l'attivazione termica dopo l'impregnazione e post porre la fase di neutralizzazione dopo di essa. Questo è il passaggio specifico modificato rispetto alla procedura adottata inizialmente. È stato inoltre riportato da letteratura che la neutralizzazione alla fine del processo rimuove la cenere, aprire i pori ostruiti e aumentare la superficie specifica.(Chen et al., 2021) Per questi motivi, si è scelto di andare a neutralizzare ogni campione alla fine di ciascuna procedura per l'attivazione chimica.

Nella seconda fase sperimentale, dunque, il tutolo di mais, tramite metodologia 'two-steps' è impregnato di soluzione acida o basica, come citato prima. Dopo l'impregnazione, i campioni sono stati essiccati in un forno a 80 °C per 24 ore, e successivamente è stata eseguita una pirolisi lenta a 500 °C ad una velocità di riscaldamento di 10 °C/min con un tempo di permanenza di 30 min. Per quella 'one-step' invece, come riportato nel paragrafo precedente, è stato direttamente posto il tutolo tal quale a contatto con l'agente attivante nel letto del reattore ed è stata effettuata la pirolisi a due diverse temperature, ossia 500 °C e 700 °C. Dopo entrambi i processi di pirolisi, il biochar risultante viene filtrato a vuoto ed essiccato in forno per le analisi di caratterizzazione.

Per il biochar invece, si procede con l'impregnazione con la soluzione di H₃PO₄ o KOH in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Successivamente il campione viene filtrato a vuoto ed essiccato in forno in forno a 80 °C per 24 ore. In seguito, questo campione essiccato può essere nuovamente pirolizzato ad una temperatura maggiore di quella di pirolisi, ossia a 700 °C a 10 °C/min; con tempo di permanenza di 30 min al fine di attivarlo non solo

chimicamente ma anche termicamente. Il biochar è stato infine lavato più volte con acqua per rimuovere i sali in eccesso ed arrivare ad un pH complessivamente neutro.

Per queste ultime procedure, si è scelto di utilizzare solo un rapporto di impregnazione di 1:1 (in massa per la base e in volume per l'acido); poiché i risultati delle caratterizzazioni chimico-fisiche sono stati soddisfacenti e concordi ai dati di letteratura. Dunque, non è stato necessario un aumento della quantità di agente chimico attivante. In un eventuale successivo scale-up di processo questa scelta permette di ottimizzare i costi e minimizzare il consumo del reagente usato.

Come si vedrà in seguito nella sezione dei risultati (nel paragrafo 4.3), questa modifica alla procedura adottata inizialmente ha permesso di ottimizzare la produzione di biochar, implementando l'area superficiale e il volume dei pori in particolare, con un più efficace adsorbimento nella fase sperimentale di rimozione del colorante dall' acqua.

I campioni prodotti in questa seconda campagna sperimentale sono raccontati nella seguente tabella, insieme al loro codice abbreviativo:

TIPO ATTIVAZIONE	NOME CAMPIONE	SIGNIFICATO
Pre-attivazione one-step	CC_H3PO4_OS500	Tutolo attivato e pirolizzato con acido in one-step a 500 °C
	CC_H3PO4_OS700	Tutolo attivato e pirolizzato con acido in one-step a 700 °C
	CC_KOH_OS500	Tutolo attivato e pirolizzato con base in one-step a 500 °C
	CC_KOH_OS700	Tutolo attivato e pirolizzato con base in one-step a 700 °C
Pre-attivazione two-steps	CC_H3PO4_TS500	Tutolo attivato con acido in two-steps e pirolizzato a 500 °C
	CC_KOH_TS500	Tutolo attivato con base in two-steps e pirolizzato a 500 °C
Post-attivazione sul biochar prodotto a 500 °C	BC_H3PO4	Biochar attivato con acido e calcinato a 700 °C
	BC_KOH	Biochar attivato con base e calcinato a 700 °C

Tabella 13 - Campioni prodotti nella seconda campagna sperimentale

Possiamo riassumere la procedura ultima adottata per la produzione dei diversi campioni attraverso i seguenti schemi.

Pre-attivazione chimica del tutolo one-step:

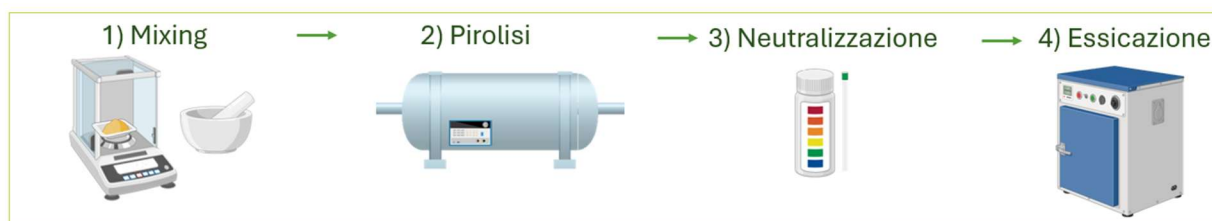


Figura 15 - Processo di pre-attivazione chimica one-step

Pre-attivazione chimica del tutolo two-steps:



Figura 16 - Processo di pre-attivazione chimica two-steps

Post-attivazione chimica sul biochar prodotto a 500 °C:



Figura 17 - Processo di post-attivazione chimica

3.4.2. Attivazione fisica con CO₂

L'attivazione fisica prevede l'utilizzo di un gas ossidante come la CO₂ durante il processo di pirolisi stessa. Per questo tipo di attivazione si è usato il secondo set-up sperimentale, poiché esso è in grado di arrivare a temperature maggiori rispetto al primo. Con questa configurazione è stato possibile, infine, effettuare una pre-attivazione fisica direttamente sulla biomassa ed una post-attivazione di tipo fisico sul biochar pirolizzato a 500 °C.

Per la pre-attivazione è stato posto il tutolo di mais all'interno del crogiolo del pirolizzatore. È stata effettuata una pirolisi lenta con le seguenti condizioni: temperatura di 600 °C o 700 °C, velocità di riscaldamento di 10 °C/min e tempo di permanenza di 30 min. Nel tempo necessario per raggiungere l'isoterma di riscaldamento a 600 °C è stato flussato costantemente azoto come gas inertizzante, cambiando con la bombola di anidride carbonica solo durante i 30 min di tempo di residenza.

Per la post-attivazione invece, è stato utilizzato il biochar precedentemente pirolizzato alla temperatura ottimale di 500 °C. Esso è stato attivato attraverso una successiva pirolisi, condotta a due diverse temperature, scelte di 600 °C e 700 °C, mentre le altre condizioni sono rimaste invariate. Durante il processo termico è stato flussato azoto fino ad arrivare alla temperatura fissata, per poi cambiare il gas con quello di CO₂ per il tempo di permanenza.

Il flusso di gas, sia di quello inerte, che di CO₂ è stato fissato a 0,4 mL/min, valore monitorato tramite l'uso di un manometro posto prima dell'ingresso al reattore.

TIPO ATTIVAZIONE	NOME CAMPIONE	SIGNIFICATO
Pre-attivazione fisica	CC_CO2_600	Tutolo attivato e pirolizzato con CO ₂ a 600 °C
	CC_CO2_700	Tutolo attivato e pirolizzato con CO ₂ a 700 °C
Post-attivazione sul biochar prodotto a 500 °C	BC_CO2_700	Biochar attivato e pirolizzato con CO ₂ a 700 °C
	BC_N2_700	Biochar attivato e pirolizzato con CO ₂ a 700 °C

Tabella 14 - Campioni prodotti tramite attivazione fisica

3.5. Tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo verranno brevemente descritte le tecniche e i relativi strumenti utilizzati per analizzare i campioni di nostro interesse, in modo tale da studiare le loro caratteristiche fisico-chimiche e poterli confrontare tra loro. Tra le tecniche di caratterizzazione possiamo citare: Le analisi di fisisorbimento in azoto a 77 °K per valutare l'area superficiale specifica e il volume dei pori, spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier attenuata (ATR-FTIR) per individuare i gruppi funzionali presenti sulla superficie, diffrazione ai raggi X (XRD) per valutare la struttura cristallina dei campioni in esame, scansione al microscopio elettronico (FESEM) per valutare la morfologia dei materiali e l'analisi elementare per stimare la composizione di alcuni elementi presenti. Tutte le apparecchiature utilizzate sono presenti nei laboratori del DISAT.

3.5.1. Analisi elementare CHNS

L'analisi elementare CHNS(O) determina le quantità di composti organici quali carbonio (C%), idrogeno (H%), azoto (N%), zolfo (S%) e ossigeno (O%) presenti in un campione. Si tratta di una tecnica distruttiva, utilizzata per materiali solidi, ma anche liquidi.

Durante l'analisi la sostanza organica subisce la decomposizione ossidativa e la successiva riduzione di ossidi di azoto e zolfo con la formazione dei prodotti finali quali: anidride carbonica, acqua, azoto elementare e anidride solforosa. (Fadeeva et al., 2008) Questi prodotti di combustione vengono determinati utilizzando la gascromatografia e il loro rapporto rispetto agli elementi presenti nel campione originale viene determinato di conseguenza.

In questo studio, l'analizzatore elementare è un *CHNS MacroCube* di *Vario NC Technologies*, e viene mostrato nella seguente figura:



Figura 18 - Analizzatore elementare CHNS MacroCube di Vario NC Technologies

È costituito dall'analizzatore, dal forno, da un rivelatore TCD, da un autocampionatore a 60 posizioni e da una strumentazione per il controllo e l'analisi dei dati. Per questo tipo di analisi è necessario un quantitativo di campione minimo, ossia 20 mg. Esso viene miscelato con ossido di tungsteno, utile per facilitare la completa decomposizione della materia organica, in un rapporto di circa 1:1. Le quantità di C, H, N e S possono essere determinate simultaneamente, mentre l'ossigeno è più comunemente calcolato per differenza tramite l'equazione:

$$O = 100 - (C + H + S + N) - M - A \quad (3.3)$$

in cui:

O = ossigeno, (w% su base secca);

H = idrogeno (w% su base secca);

S = zolfo (w% su base secca);

M = umidità (w% su base umida);

A = ceneri (w% su base secca);

3.5.2. Fisisorbimento in azoto a 77K con metodologia BET

L'adsorbimento fisico di gas è di fondamentale importanza per la caratterizzazione di un'ampia gamma di materiali porosi. Tra tutti i numerosi gas e vapori, l'azoto è uno dei più utilizzati.

Le caratteristiche in termini di area superficiale, volume e dimensione dei pori possono essere ricavate utilizzando dei metodi di calcolo applicati a tecniche di adsorbimento di gas. Il metodo BET si basa sulla relativa teoria di Brunauer-Emmett-Teller risalente alla fine degli anni '40. Esso riprende l'applicazione dell'equazione di Kelvin, con una correzione per lo spessore multistrato sulle pareti dei pori, e prevede l'uso di azoto come gas adsorbente. L'azoto viene scelto a causa del suo momento quadrupolare, in cui l'orientamento della molecola di azoto dipende dalla chimica superficiale dell'adsorbente, consentendo la formazione di un monostrato.

Il metodo BET è basato sul principio che l'adsorbimento di un gas su una superficie solida è una funzione dell'area superficiale, delle proprietà della molecola di gas e del sistema. Una quantità nota di un gas adsorbito (come l'azoto) viene introdotta nel materiale campione su un dato intervallo di pressione relativa (P/P_0) e la quantità di gas adsorbito sulla superficie viene misurata a ogni incremento di pressione. (Evans et al., 2024)

Il metodo BET richiede alcune assunzioni chiave: (1) la superficie è planare e uniforme, (2) la superficie è omogenea e tutti i siti di adsorbimento sono energeticamente identici (3) gli adsorbati formano un monostrato. Per questo motivo, il metodo BET potrebbe non essere adatto per materiali non porosi, materiali con strutture superficiali complesse (diversi tipi di siti superficiali, morfologia superficiale irregolare, siti con grandi differenze energetiche) o quelli che non presentano un comportamento di adsorbimento monostrato. In genere, i valori di area specifica superficiale calcolati mediante il metodo BET possono essere considerati affidabili a meno che il materiale non sia ultramicroporoso, ovvero contenga pori di dimensioni molecolari. (Sing, 2001) I dati vengono utilizzati per calcolare l'area superficiale specifica correlando l'adsorbimento dell'adsorbato, la pressione e la capacità del monostrato, che è rappresentata dall'equazione:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n \left(1 - \frac{p_0}{p}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (3.4)$$

dove:

p = pressione di equilibrio dell'adsorbato (Pa);

p_0 = pressione di saturazione dell'adsorbato (Pa);

n = quantità di adsorbimento dell'adsorbato (m^3/g);

n_m = capacità del monostrato (m^3/g);

C = costante BET (a.u.).

La capacità del monostrato è correlata all'area superficiale totale dalla seguente equazione:

$$S_t = \frac{n_m s_{CS} N_{AV}}{V_{mol}} \quad (3.5)$$

dove:

S_t = area superficiale totale del materiale poroso (m^2);

n_m = capacità del monostrato (m^3/g);

N_{AV} = numero di Avogadro (molecola/mol);

s_{cs} = area della sezione trasversale della molecola di adsorbato ($m^2/molecola$);

V_{molar} = volume molare dell'adsorbato (m^3/mol);

Lo strumento utilizzato per il fisisorbimento in azoto è il Tristar II Plus della Micromeritics mostrato in figura:



Figura 19 - Strumento di fisisorbimento in azoto a 77 °K Tristar II Plus della Micromeritics

Durante questa analisi, il campione è inserito in una buretta di vetro e sottoposto al pretrattamento di 350 °C per due ore. Ciò consente all'acqua e ad altri gas di desorbire dalla superficie del campione.

Dopo aver fatto raffreddare abbastanza il campione, la buretta viene posta all'interno della camera ed assicurata alla porta per l'analisi. Durante l'analisi l'azoto gassoso viene introdotto in modo incrementale nella cella del campione con un pistone calibrato, generando pressioni relative inferiori alla pressione atmosferica in condizioni di vuoto parziale. La pressione varia da 0 a 1 e, dopo aver raggiunto la pressione di saturazione, non si verifica più adsorbimento anche se la pressione continua ad aumentare. Trasduttori di pressione altamente precisi e accurati monitorano le variazioni di pressione durante il processo.

3.5.3. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier attenuata (ATR- FT-IR)

La spettroscopia in trasformata di Fourier è un'analisi efficace per valutare le caratteristiche superficiali dei campioni analizzati.

Questi, infatti, quando vengono esposti ad una radiazione nel campo infrarosso, assorbono lunghezze d'onda specifiche, di conseguenza variano i livelli di energia vibrazionale dallo stato fondamentale a quello eccitato. Il gap di energia vibrazionale che si crea va a determinare la frequenza del picco di assorbimento. Il numero di picchi di assorbimento è correlato al numero di gradi di libertà vibrazionale della molecola. L'intensità dei picchi di assorbimento è correlata al cambiamento del momento di dipolo e alla possibilità di transizione dei livelli di energia. Pertanto, analizzando lo spettro infrarosso, si possono ottenere prontamente informazioni sulla struttura di una molecola.

La spettroscopia FTIR è preferita ai metodi di analisi spettrale IR dispersivi o di filtro per diversi motivi: è una tecnica non distruttiva, fornisce un metodo di misurazione preciso che non richiede alcuna calibrazione esterna, può aumentare la velocità, raccogliendo una scansione ogni secondo; può aumentare la sensibilità, in quanto può eseguire la scansione ogni secondo; è meccanicamente semplice, con una sola parte mobile. (Dutta, 2017)

Lo strumento utilizzato si chiama *Tensor 27 FT-IR Spectrometer* della *Bruker*, in figura:

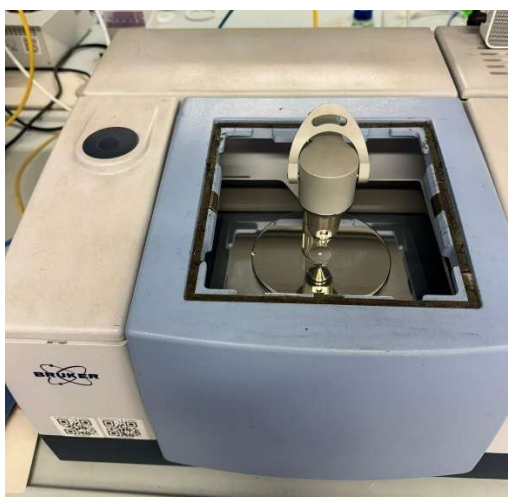


Figura 20 - Spettrofotometro ATR-FTIR Tensor 27 FT-IR Spectrometer della Bruker

Lo spettrofotometro è costituito da una camera dove viene posto il campione, al quale viene indirizzato un fascio di luce nel campo degli infrarossi. I campioni solidi vengono analizzati sottoforma di polveri e vengono posti sopra un prisma cristallino che risulta trasparente alla radiazione. Questa viene riflessa all'interno della camera e viene assorbita man mano dal materiale. L'intensità dell'assorbimento viene rilevata dando vita ai caratteristici spettri.

3.5.4. Diffrazione ai raggi X (XRD)

L'analisi di diffrazione ai raggi X permette di valutare la struttura cristallina di un solido e grazie alla quale si può identificare nel materiale analizzato delle caratteristiche fasi cristalline o amorfe.

Max von Laue e co., nel 1912, scoprirono che le sostanze cristalline agiscono come reticoli di diffrazione tridimensionale per lunghezze d'onda dei raggi X simili alla spaziatura dei piani in un reticolo cristallino. La diffrazione dei raggi X si basa sull'interferenza costruttiva dei raggi X monocromatici di un campione cristallino. Questi raggi X sono generati da un tubo a raggi catodici, filtrati per produrre radiazioni monocromatiche, concentrati e diretti verso il campione. L'interazione dei raggi incidenti con il campione produce un'interferenza costruttiva (Bunaciu et al., 2015) (e un raggio diffratto) quando le condizioni soddisfano la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.6)$$

dove:

n è un intero;

λ è la lunghezza d'onda dei raggi (nm);

d è la spaziatura interplanare che genera la diffrazione (nm);

θ è l'angolo di diffrazione ($^{\circ}$).

Durante l'analisi XRD, un fascio a raggi X viene diretto verso un campione e l'intensità di questo viene misurata in funzione della direzione in uscita. Per convenzione, l'angolo compreso tra le direzioni dei fasci in ingresso e in uscita viene denominato 2-theta. A seconda di come varia

l'intensità in funzione di questo angolo, si originano dei diffrattogrammi con dei picchi caratteristici.

3.5.5. *Microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo (FESEM)*

Il microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FE-SEM) è un tipo di microscopio elettronico che visualizza la superficie del campione scansionandola con un fascio di elettroni ad alta energia, tramite l'uso di emettitori di elettroni. Questi tipi di emettitori di elettroni possono produrre fino a 1000 volte l'emissione di un filamento di tungsteno. Tuttavia, richiedono delle condizioni di vuoto elevate.

Il FESEM utilizza un cannone elettronico basato su emissione di campo (field emission gun, FEG). Questo cannone genera un fascio di elettroni molto concentrato ad alta energia, grazie all'applicazione di un forte campo elettrico. Ciò produce un fascio di elettroni più stabile e focalizzato rispetto ad altre sorgenti. Gli elettroni vengono accelerati a velocità elevate e focalizzati tramite una serie di lenti elettromagnetiche, che concentrano il fascio in un punto molto piccolo (dell'ordine di pochi nanometri). Le lenti e i diaframmi riducono anche la dispersione del fascio, migliorando la risoluzione. Il fascio di elettroni viene spostato su tutta la superficie del campione in una griglia predefinita. Infine, gli elettroni interagiscono con gli atomi del campione, generando segnali che vengono raccolti per produrre immagini o analisi chimiche.

Uno dei vantaggi del FESEM rispetto al microscopio elettronico a scansione convenzionale è l'altissima risoluzione: grazie alla sorgente a emissione di campo, il FESEM offre immagini più dettagliate.

3.5.6. *Valutazione del pH e misura delle ceneri*

Il pH dei biochar è stato misurato attraverso un pHmetro. Esso è misuratore di pH, ossia uno strumento utilizzato per misurare l'acidità o l'alcalinità di una soluzione. Il pH viene misurato su una scala da 0 a 14. Le informazioni quantitative fornite dal valore del pH esprimono il grado di attività di un acido o di una base in termini di attività degli ioni idrogeno. Il valore del pH di una sostanza è direttamente correlato al rapporto tra le concentrazioni di ioni idrogeno $[H^+]$ e ioni idrossile $[OH^-]$. Se la concentrazione di H^+ è maggiore di OH^- , il tessuto è acido, ovvero, il costo del pH è inferiore a 7. Se la concentrazione di OH^- è maggiore di H^+ , il tessuto è basico, con una concentrazione di pH superiore a 7. Se sono presenti quantità identiche di ioni H^+ e OH^- , il tessuto è imparziale, con un pH di sette. (Pakale, 2018)

Un pHmetro è composto da: un elettrodo di vetro, ossia la parte sensibile che rileva la concentrazione di ioni idrogeno, un elettrodo di riferimento che mantiene un potenziale costante per confrontare la misura ed un circuito elettronico, il quale è in grado di trasformare il segnale elettrico in un valore leggibile di pH. L'elettrodo di vetro contiene una membrana sottile e porosa che permette il passaggio selettivo degli ioni H^+ . La differenza di concentrazione tra l'interno e l'esterno dell'elettrodo genera una tensione elettrica (in millivolt), che viene convertita dal pHmetro in un valore di pH secondo l'equazione di Nernst.

Per la misurazione è necessario prima preparare i campioni ponendoli in un rapporto biochar/acqua distillata 1:20 in un becher e lasciandolo in agitazione. Dopo mezz'ora è

necessaria la centrifugazione per separare le eventuali particelle in sospensione. La misura viene infatti effettuata sulla fase liquida, chiamata estratto.

Dopo aver acceso lo strumento, è necessario calibrarlo, utilizzando soluzioni tampone con valore di pH noto, ad esempio 4 e 7, in modo da garantire misure accurate. Una volta calibrato, è importante sciacquare l'elettrodo accuratamente con acqua distillata per evitare contaminazioni. A questo punto, l'elettrodo viene immerso nel campione senza toccare il fondo del contenitore. Dopo alcuni secondi, quando il valore si stabilizza sul display dello strumento, si può registrare la misura del pH. Terminata la misurazione, è fondamentale sciacquare nuovamente l'elettrodo con acqua distillata.

La misura delle ceneri è invece condotta attraverso la misurazione del peso del campione prima e dopo la permanenza in stufa. La procedura completa prevede di pesare accuratamente il campione nel crogiolo e registrarne il peso. Successivamente il crogiolo è posto all'interno di un forno a muffola alla temperatura di 550 °C per 3h. Si spegne il forno e si lascia raffreddare e in seguito viene pesato nuovamente il peso del crogiolo. (Ismail, 2017)

La misura delle ceneri è calcolata come:

$$\text{Peso delle ceneri (g)} = (\text{peso crogiolo} + \text{ceneri}) - (\text{peso crogiolo}) \quad (3.7)$$

$$\% \text{ di ceneri} = \frac{\text{peso delle ceneri finale}}{\text{peso campione iniziale}} \times 100 \quad (3.8)$$

3.5.7. Spettroscopia UV-visibile

La spettroscopia UV-visibile è una tecnica analitica veloce che verifica l'assorbanza o la trasmittanza della luce. Sebbene la lunghezza d'onda UV vada da 100 a 380 nm, la componente visibile arriva fino a 800 nm, la maggior parte degli spettrofotometri ha un intervallo di lunghezze d'onda di lavoro compreso tra 200 e 1100 nm. L'intervallo pratico per la spettroscopia UV-vis varia da 200 a 800 nm; al di sopra di 800 nm è l'infrarosso, mentre al di sotto di 200 nm è noto come UV sottovuoto. La capacità della materia di assorbire ed emettere luce è ciò che ne definisce il colore e l'occhio umano è in grado di differenziare fino a 10 milioni di colori unici. La luce passa attraverso i mezzi (trasmissione), si riflette su superfici opache e trasparenti e viene rifratta dai cristalli.

Lo spettrofotometro lavora attraverso la legge di Lambert-Beer:

$$A = \epsilon b C \quad (3.9)$$

dove:

A = assorbanza (nm);

ϵ = coefficiente di assorbimento molare (M^{-1}/cm^{-1});

C = concentrazione molare del campione (M);

b = cammino ottico (cm);

La seguente immagine mostra lo strumento utilizzato per l'analisi:



Figura 21 - Spettrofotometro UV-visibile utilizzato per l'analisi

Una cuvetta contenente il campione da analizzare viene posta all'interno del macchinario. Gli spettrofotometri UV-VIS dirigono una sorgente luminosa verso un monocromatore che, agendo come un prisma, sceglie le lunghezze d'onda per il campione. La radiazione elettromagnetica attraversa dunque il campione e raggiunge un rivelatore sul lato opposto registrando la luce trasmessa. La trasmittanza rappresenta la quantità di luce assorbita a ciascuna lunghezza d'onda. Il rivelatore converte quindi l'intensità della radiazione trasmessa in un segnale elettrico proporzionale, che viene successivamente amplificato e analizzato da un computer. (Rocha et al., 2018)

Per utilizzare questa tecnologia, è necessaria l'analisi di un campione di riferimento che rappresenta il valore di assorbanza pari a zero. Comunemente si utilizza acqua distillata. Inoltre, viene creata una retta di taratura attraverso la misura di diverse soluzioni a concentrazioni successive per avere una calibrazione ottimale.

3.6. Set-up per l'applicazione del biochar

3.6.1. Adsorbimento di blu di metilene da acque reflue

Nella seconda campagna sperimentale sono stati testati i seguenti campioni:

CAMPIONE		
BC500	CC_KOH_OS500	CC_CO2_600
BC700	CC_KOH_OS700	CC_CO2_700
CC_H3PO4_OS500	CC_KOH_TS500	BC_CO2_700
CC_H3PO4_OS700	BC_H3PO4	BC_N2_700
CC_H3PO4_TS500	BC_KOH	

Tabella 15 - Campioni usati per i test di adsorbimento di blu di metilene

È stata preparata una soluzione di 20 mg/L di blu di metilene e acqua distillata come soluzione madre. Per prima cosa sono state preparate delle soluzioni con diluzioni successive con concentrazioni di 10 mg/L, 5 mg/L, 2,5 mg/L, 1,25 mg/L per ottenere la retta di taratura relativa all'assorbanza in funzione della concentrazione. Il valore di assorbanza è stato rilevato attraverso l'uso dello spettrofotometro con lunghezza d'onda di 660 nm. È stato necessario partire da 20 mg/L di concentrazione per ridurre errori nella preparazione della soluzione, poiché se il campione è troppo piccolo si introducono errori di precisioni in relazione alle cifre significative della bilancia.

Per le prove d'adsorbimento sono stati preparati dei becher con 200 mL di soluzione madre pari a 20 mg/L di MB, ai quali sono stati aggiunti 0,200 g di materiale adsorbente (biochar, tutolo o carbone attivo), quindi con una concentrazione di 1g/L, il tutto posto ad agitazione a temperatura ambiente.

Sono stati effettuati dei prelievi nei seguenti tempi di campionamento:

- t = 0 min, ossia prima che venga inserito il materiale adsorbente;
- t = 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180 min e 24 h.

Ad ogni campionamento è stato prelevato un quantitativo di soluzione pari a quantitativo di 2,5 mL affinché non venga alterato il volume totale di liquido (8 campionamenti = 20 mL prelevati totali, in 200 mL di soluzione, dunque una perdita del 10 % in volume).

Inizialmente il liquido prelevato si centrifuga, per far sì che all'interno della cuvetta non vadano particelle solide che andrebbero ad inficiare la misura allo spettrofotometro. I campioni sono stati in seguito diluiti con acqua distillata fino ad arrivare in cuvetta ad un volume totale di 3,5 mL che corrisponde al valore del cammino ottico. I primi campioni (ovvero quelli concentrati) sono così ripartiti: 0.16 mL campione e 3.34 mL di H₂O distillata, mentre quando il campione è visibilmente poco blu, si può incrementare l'aliquota del campione nella cuvetta.

La procedura completa è riportata nel seguente schema grafico:

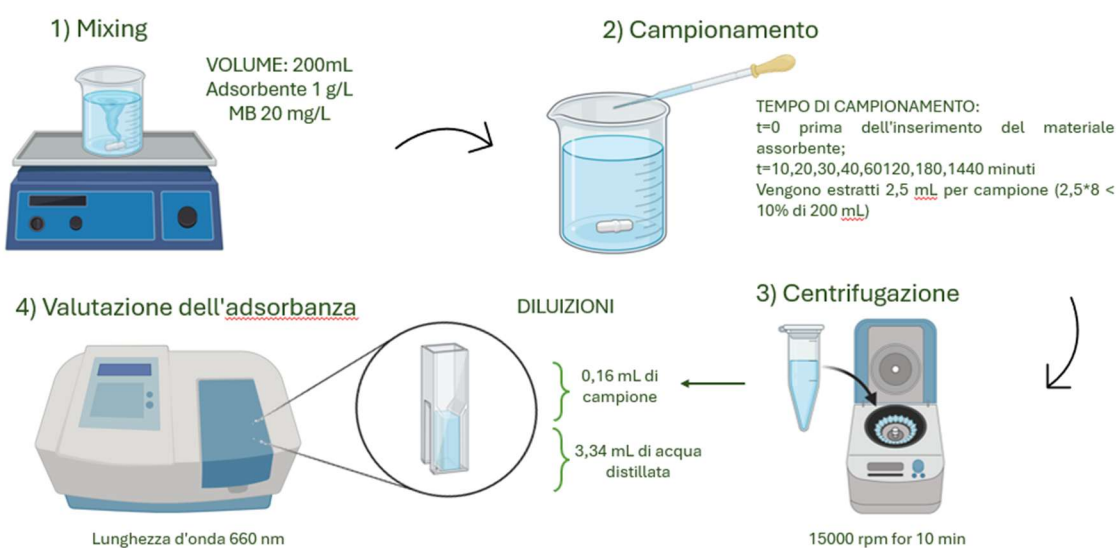


Figura 22 - Procedura utilizzata per i test di adsorbimento

Attraverso i valori di assorbanza rilevati allo spettrofotometro, rapportati al fattore di diluizione, è stato possibile valutare la concentrazione finale di MB nella soluzione, l'efficienza di rimozione (%) e la qt (mg/g). La concentrazione (mg/L) viene calcolata come:

$$C_{analisi} = \frac{Assorbanza - b}{m} \quad (3.10)$$

Poiché la concentrazione (mg/L) non è quella del campione puro, ma del campione diluito si calcola:

$$C_{MB} = C_{analisi} * FD \quad (3.11)$$

Dove FD è il fattore di diluizione calcolato come il rapporto tra il volume di campione misurato su quello dell'acqua aggiunta. A questo punto si possono andare a valutare dei parametri importanti per l'adsorbimento come la percentuale di blu di metilene adsorbita i , calcolata come:

$$Efficienza\ di\ rimozione\ (\%) = \left(1 - \frac{C_{BM}}{C_0} \right) * 100 \quad (3.12)$$

Dove:

- C_0 è la concentrazione iniziale del Blu di Metilene (500 mg/L)

La quantità di Blu di Metilene adsorbito (qt mg/g) per massa di materiale adsorbente è espressa come:

$$q_t = \left(1 - \frac{C_{BM}}{C_0} \right) * C_0 * \frac{volume\ di\ soluzione}{massa\ di\ adsorbente} \quad (3.13)$$

A questo punto si può andare a studiare la cinetica del processo, cercando di individuare se si tratti di una cinetica del primo o del secondo ordine. E' possibile infatti classificare le reazioni in base ai coefficienti ai quali sono elevate le concentrazioni delle specie reagenti che compaiono nell'equazione cinetica.

Ordine 1° - Questo modello assume che la velocità di adsorbimento sia proporzionale alla quantità di soluto disponibile per l'adsorbimento. L'equazione differenziale è la seguente:

$$\frac{-dC_{analisi}}{dt} = K_1 \cdot C_{analisi} \quad (3.14)$$

Dove:

- K_1 è la costante di velocità di adsorbimento del primo ordine (1/min);
- $C_{analisi}$ è la concentrazione di adsorbente all'equilibrio (mg/L).

Nella condizione iniziale ($t = 0$) $C_{analisi} = C_0$, perciò:

$$\ln \frac{C_{analisi}}{C_0} = -K_1 \cdot t \quad (3.15)$$

L'equazione può essere linearizzata come:

$$\ln C_{analisi} = \ln C_0 - K_1 \cdot t \quad (3.16)$$

Perciò riportando su una retta $\ln(C_{analisi})$ in funzione del tempo t si ricava la pendenza = $-K_1$

Ordine 2°- Questo modello assume che la velocità di adsorbimento sia proporzionale al quadrato della differenza tra la capacità di adsorbimento all'equilibrio e quella istantanea.

$$\frac{dq}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.17)$$

dove:

- q_t (mg/g) = quantità di sostanza adsorbita per unità di materiale adsorbente al tempo t ;
- q_e (mg/g) = quantità di sostanza inquinante adsorbita per unità di massa di adsorbente all'equilibrio;
- K_2 è la costante di velocità del secondo ordine (g/mg·min).

Nella condizione iniziale ($t = 0$) $q_t = 0$ e linearizzando in funzione di t :

$$-\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.18)$$

Si ricava una retta in un grafico t/qt e tempo in cui la sua Eq. $y=mx+b$ consente di trovare:

$$pendenza = m = \frac{1}{q_e} \quad (3.19)$$

$$intercetta = b = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} \quad (3.20)$$

4. Risultati

4.1. Risultati sul biochar di pirolisi tra 400 e 700 °C

Sono state scelte le temperature di 400, 500, 600 e 700 °C, in accordo agli intervalli di temperature spesso utilizzati in letteratura. I primi tre biochar sono stati prodotti nella prima configurazione reattoristica, mentre per il biochar 700 °C è stata usata la seconda, in quanto il reattore è capace di sopportare temperature più alte.

4.1.1. Rese

Dall'equazione (3.2) è stato possibile calcolare e confrontare le rese del biochar all'aumentare della temperatura di pirolisi, come mostrato in figura:

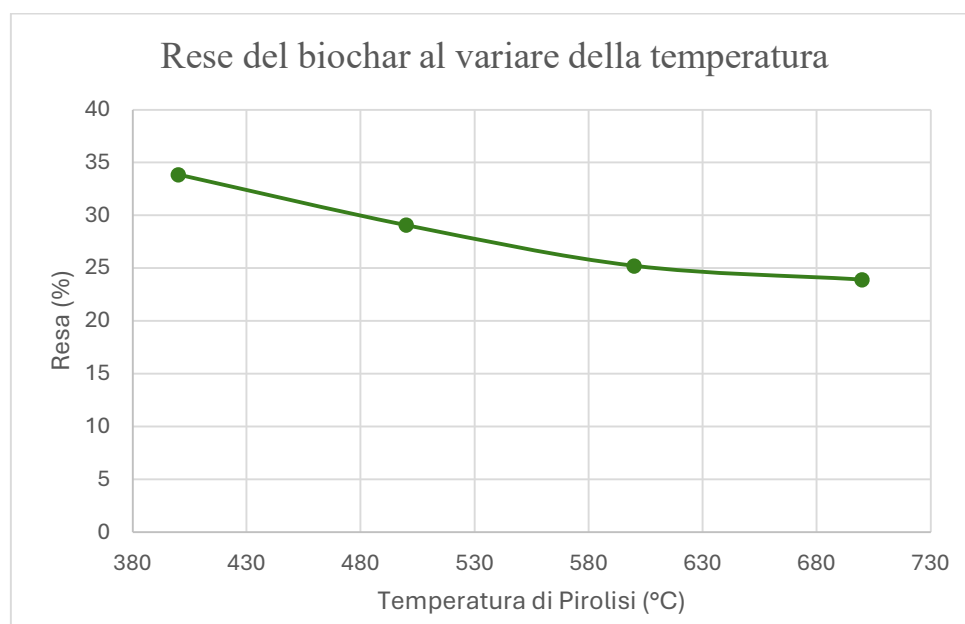


Figura 23 - Rese del biochar al variare della temperatura di pirolisi

Dal grafico la resa assume un andamento logaritmico decrescente all'aumentare della temperatura. I valori esatti confrontati con la letteratura sono riassunti nella seguente tabella:

T PIROLISI (°C)	RESA SPERIMENTALE (%)	RESA DA LETTERATURA (%)	REF.
400	33,86 ± 0,423	36,9	(X. Liu Et Al., 2014)
500	29,08 ± 0,156	23,3	(X. Liu et al., 2014)
600	25,23 ± 0,798	21,7	(X. Liu et al., 2014)
700	23,91	23-24	(Budai et al., 2014)- fig. 2a

Tabella 16 - Confronto tra resa sperimentale (%) e da letteratura per diverse temperature di pirolisi

Come previsto da letteratura, la resa del biochar diminuisce all'aumentare della temperatura di pirolisi. Ciò rappresenta il risultato della decomposizione del materiale lignocellulosico trovato nei vari biochar a diversi intervalli di temperatura (Intani et al., 2018b). I risultati ottenuti rivelano che la maggior parte della materia volatile è stata rimossa a bassa temperatura. (Adekanye et al., 2022)

4.1.2. Caratterizzazione dei campioni

Per comprendere meglio come si trasforma la biomassa durante il processo di pirolisi, variando il parametro della temperatura, sono state valutate anche le caratteristiche chimico-fisiche del tutolo di mais.

Inizialmente dall'analisi elementare dei biochar prodotti, facendo un confronto con la biomassa tal quale, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

DATI SPERIMENTALI	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	H/C
CC TAL QUALE	1,60 ± 0,36	46,873 ± 4,24	6,03 ± 0,63	0,37 ± 0,04	0,123
BC_400	0,67 ± 0,38	68,79 ± 0,87	3,99 ± 1,03	0,08 ± 0,05	0,054
BC_500	0,70 ± 0,01	78,45 ± 0,57	3,04 ± 0,20	0,02 ± 0,02	0,038
BC_600	0,72 ± 0,05	82,62 ± 0,45	2,66 ± 0,11	0,02 ± 0,01	0,032
BC_700	0,74 ± 0,02	72,10 ± 0,63	4,70 ± 0,55	0,02 ± 0,01	0,065

Tabella 17 - Risultati sperimentali dell'analisi elementare al variare della temperatura

LETTERATURA	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	H/C	REF.
CC TAL QUALE	1,89	48,12	6,48	43,51	1,43	(X. Liu et al., 2014)
BC_400	0,67	79,65	3,96	15,72	0,60	(X. Liu et al., 2014)
BC_500	0,78	83,27	3,33	12,62	0,48	(X. Liu et al., 2014)
BC_600	0,76	84,31	2,41	12,52	0,34	(X. Liu et al., 2014)
BC_700	0,70	79,90	2,00	13,90	0,30	(Abdoul Magid et al., 2021)

Tabella 18 - Risultati da letteratura dell'analisi elementare al variare della temperatura

I valori sono coerenti con quelli presenti in letteratura: la quantità di C aumenta all'aumentare della pirolisi T, mentre la quantità di H e S diminuisce. Ciò è dovuto ad una rimozione dei gruppi funzionali della superficie polare e ad un aumento del grado di carbonizzazione con conseguente formazione di strutture più aromatiche e più stabili. Una bassa percentuale di azoto e zolfo significa che il tutolo durante la pirolisi emette bassi tassi di ossido di azoto e ossido di

zolfo. Dai dati è valutata anche una diminuzione del rapporto H/C all'aumentare della temperatura. È stato dimostrato per i biochar provenienti da un'ampia gamma di materie prime che la temperatura svolge un ruolo decisivo nel causare la diminuzione dei rapporti H/C e O/C dei campioni di biochar prodotti. (Budai et al., 2014)

Dall'analisi dei picchi presenti nei diagrammi FT-IR si è studiato come variano i gruppi funzionali presenti sulla superficie del biochar all'aumentare della temperatura:

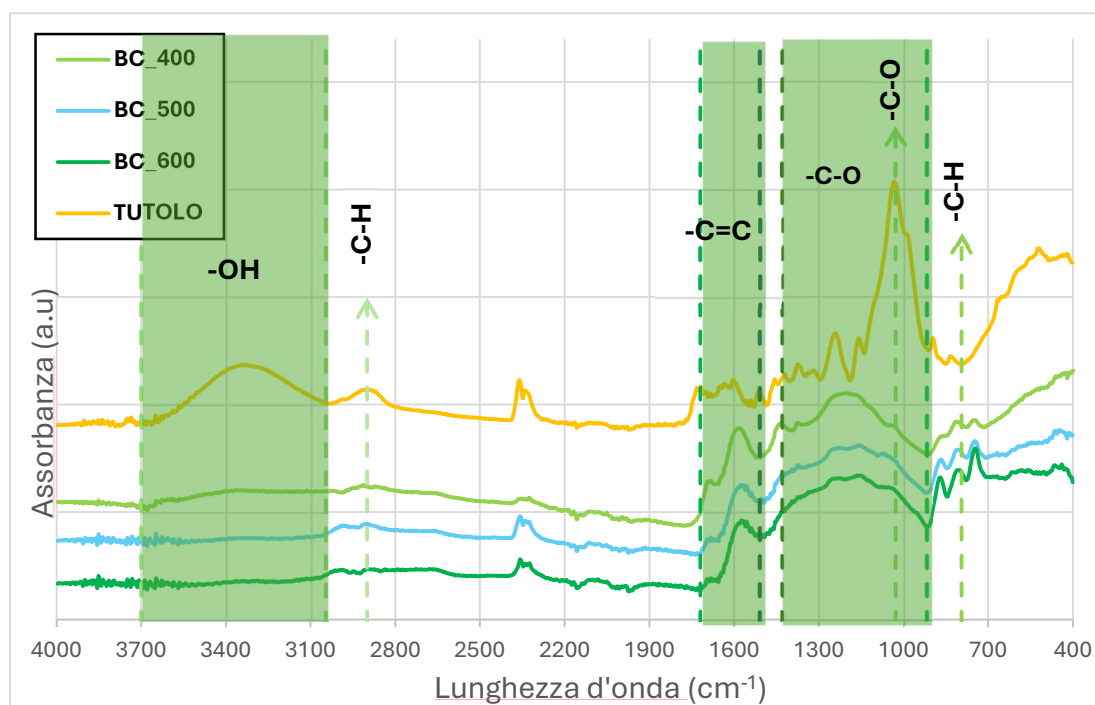


Figura 24 - Diagrammi FT-IR del tutolo tal quale e del biochar prodotto a 400, 500 e 600 °C

GRUPPI FUNZIONALI	NUMERO D'ONDA (cm ⁻¹)
-OH stretching (fenoli, alcoli, acidi carbossilici)	3050-3700
-C-H (alifatici)	2900
-C=O (chetoni, carbonili, aldeidi, esteri)	1650
-C=C (arilici)	1510-1720
-C-O (eteri)	900-1400
-C-O (polisaccaridi)	1030
-C-O-C, C-H (bending ring)	795

Tabella 19 - Gruppi funzionali relativi ai diagrammi FT-IR della Figura 24

Dalla figura (24) si nota che, all'aumentare della temperatura di pirolisi alcuni picchi diventano meno intensi. Essi sono relativi ai gruppi -OH, corrispondenti alle bande comprese tra 3050 e

3700 cm^{-1} . La diminuzione di intensità può essere attribuita alla perdita di gruppi fenolici e alcolici, e anche alla perdita di acqua formatasi durante la pirolisi.

Un altro picco di cui si nota la scomparsa è quello legato al gruppo $-\text{CH}$ a 2900 cm^{-1} . La perdita dei gruppi funzionali sul campione di carbone può essere attribuita al rilascio di sostanze volatili durante la pirolisi e alla decomposizione di questi gruppi per formare gas condensabili. (Adekanye et al., 2022) All'aumentare della temperatura di pirolisi, il biochar mostra gruppi funzionali aromatici, la banda relativa al $-\text{C}-\text{O}$ a 1030 cm^{-1} si allarga, mentre i picchi relativi alla curvatura aromatica $-\text{C}-\text{H}$ a 795 cm^{-1} aumentano di intensità. Questi gruppi accelerano le velocità di reazione della decarbossilazione, che porta alla rottura del legame glicosidico nello strato interno del biochar durante il riscaldamento. Ciò si traduce nella formazione di diversi composti che contengono meno atomi di ossigeno, come eteri, acidi, aldeidi. (Anukam et al., 2017)

Un andamento del tutto diverso è riscontrato invece per il BC₇₀₀:

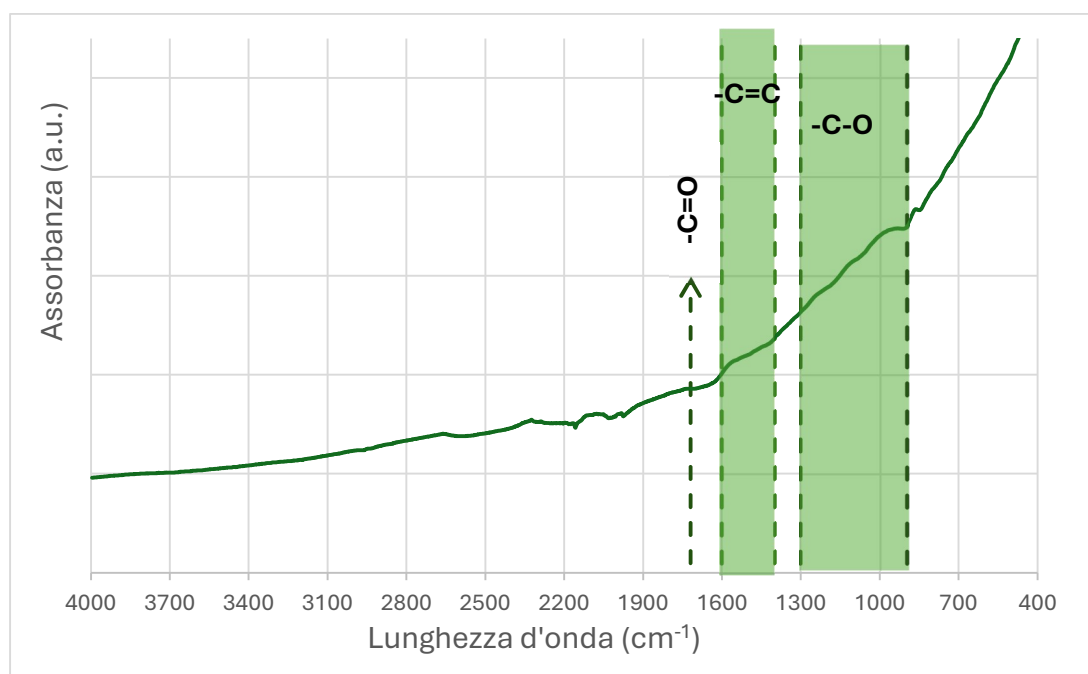


Figura 25 - Diagramma FT-IR del biochar prodotto a 700 °C

Questo spettro conferma un biochar altamente carbonizzato, con una forte riduzione dei gruppi funzionali. È quindi un materiale con bassa reattività superficiale e alta resistenza alla degradazione. Dall'analisi dello spettro, si nota come ci sia una totale assenza di picchi nella regione delle bande a 3400 cm^{-1} di gruppi ossidrilici, alcoli e acidi carbossilici. Ciò indica una forte deidrossilazione, tipica dei biochar prodotti ad alte temperature. (Şencan & Kiliç, 2015)

Inoltre, non è rilevata la presenza del picco dei C-H alifatici a 2900 cm^{-1} , mentre il picco del carbonile, visibile solitamente a 1700 cm^{-1} è poco definito. L'assenza di un picco marcato suggerisce la decomposizione di acidi carbossilici, chetoni e aldeidi. Gli unici picchi riconoscibili, seppur deboli, potrebbero essere quelli compresi tra i 1400 e 1600 cm^{-1} , tipici degli aromatici C=C, e quelli tra 110 e 1300 cm^{-1} dei legami $-\text{C}-\text{O}$.

Attraverso l'analisi XRD, è possibile comprendere la struttura cristallina del biochar. È stata valutata quella del biochar alle temperature di pirolisi comprese tra 400 e 700 °C. I diffrattogrammi ottenuti sono mostrati nelle seguenti figure:

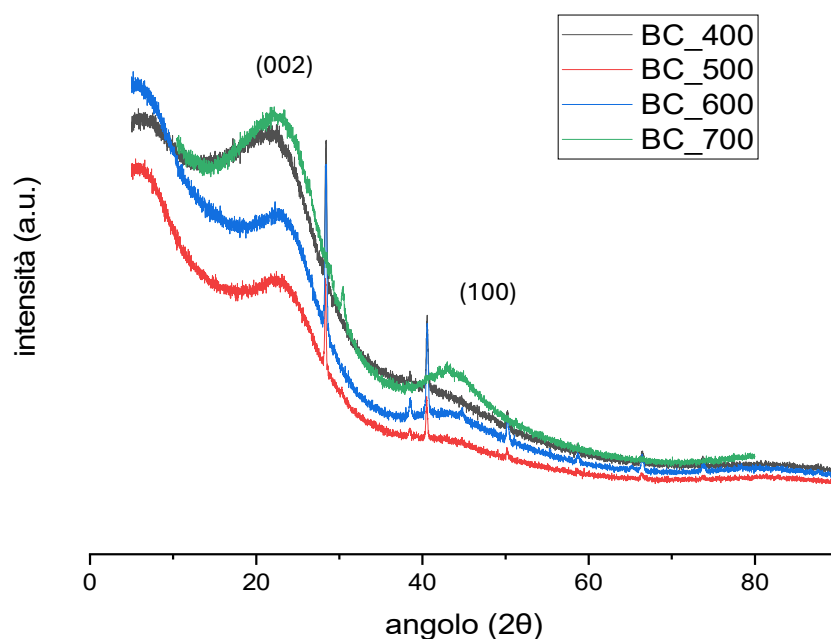


Figura 26 - Diffrattogrammi XRD del biochar prodotto a 400, 500, 600 e 700 °C

I diffrattogrammi XRD hanno mostrato picchi di diffrazione più ampi a 18-28 ° e 41-45 °, corrispondenti ai piani cristallografici (002) e (100) che indicano una porzione cristallina della struttura della grafite nel biochar. In particolare, il piano cristallografico (002) è costituito da strati successivi di scaglie di grafite parallele, mentre il piano cristallino (100) riflette la dimensione dei microcristalli aromatici in un unico piano. (Xu et al., 2024)

I risultati relativi al fisisorbimento in azoto a 77K sono riassunti nella tabella (20), dalla quale si possono notare gli effetti della temperatura di pirolisi sull'area superficiale specifica (SSA m²/g) del biochar:

AREA SUPERFICIALE SPECIFICA	SSA (m ² /g) SPERIMENTALE	SSA (m ² /g) LETTERATURA	REF.
CC TAL QUALE	-	1,65	(Jawad et al., 2018)
BC_400	0,617	1,80	(X. Liu et al., 2014)
BC_500	0,199	7,66	(X. Liu et al., 2014)
BC_600	0,338	30,98	(X. Liu et al., 2014)
BC_700	4,558	34,50	(Abdoul Magid et al., 2021)

Tabella 20 - Confronto tra Area Superficiale Specifica SSA sperimentale e da letteratura

A parte il BC_400, la tendenza osservata per la superficie del biochar riporta un incremento all'aumentare della temperatura di pirolisi. Questo risultato è in linea con quanto affermato in letteratura, come visto in diversi studi (X. Liu et al., 2014)(Adekanye et al., 2022). Maggiore è la temperatura è maggiore è l'espansione della superficie. A una temperatura di pirolisi minore di 400 °C, l'energia fornita non risulta sufficiente per lo sviluppo dei pori poiché l'energia limitata porta all'incapacità di rilasciare catrame e sostanze volatili (Adeleye et al., 2021; Patra et al., 2021).

Tuttavia, i valori di area superficiale specifica riscontrati sono inferiori rispetto a quanto riportato in letteratura, differendo anche di un ordine di grandezza.

Le immagini di microscopia a scansione elettronica FESEM mostrano la morfologia superficiale dei campioni di biochar. Nelle figure (27) e (28) sono state riportate quelle del BC_500 e del BC_700:

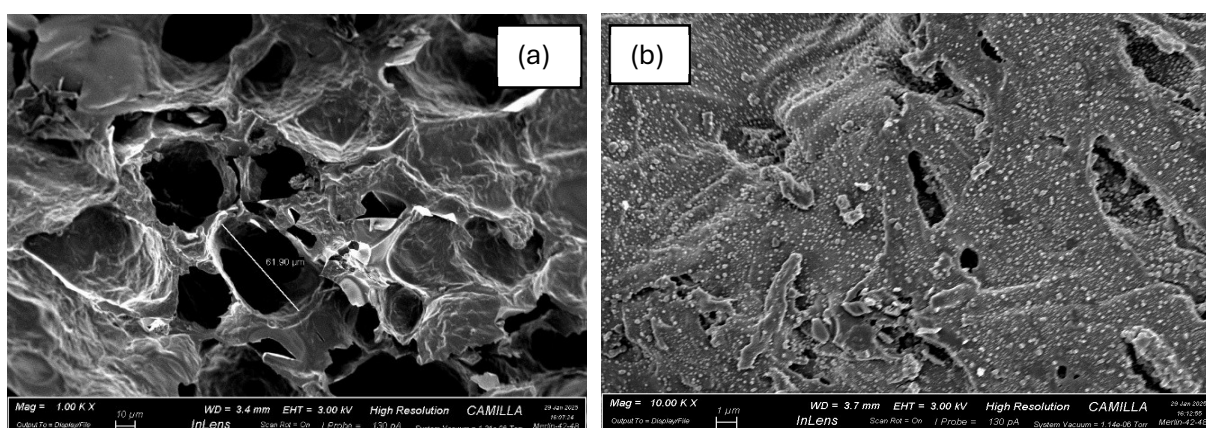


Figura 27 - Immagini FESEM del biochar prodotto a 500 °C. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)

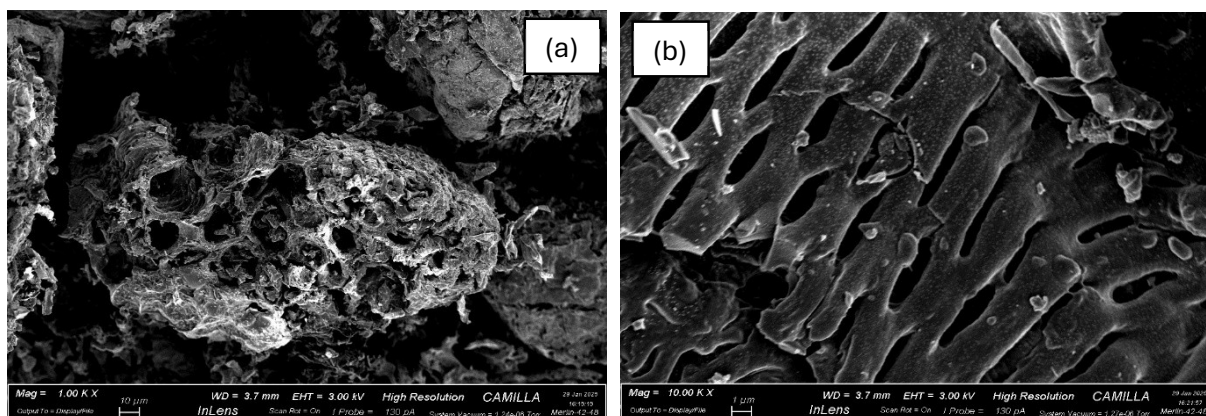


Figura 28 - Immagini FESEM del biochar prodotto a 700 °C. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)

Come si può vedere dalla figura (27) la morfologia della superficie del biochar prodotto a 500 °C è piuttosto irregolare e poco porosa, con i pori localizzati solo in alcune zone, perciò ha caratteristiche non omogenee. Ciò è coerente con il valore dell'area superficiale riportato in precedenza.

Analizzando anche il BC_700, esso mostra avere delle porosità più elevate e in una zona più distesa. La temperatura di pirolisi, infatti, è un parametro chiave nell'espansione della struttura.

L'aumento della porosità e della SSA è riscontrato a partire da temperature di circa 450 °C, a causa della maggiore volatilizzazione di composti organici volatili che ostruiscono i pori. I profili dei campioni ottenuti a temperature maggiori mostrano una tipica struttura allineata e chiara, con pareti cellulari sempre più sottili. (X. Wang et al., 2015)

Dopo aver valutato il variare di alcune proprietà del biochar sopra descritte con l'aumento della temperatura, per la post-attivazione sul biochar sono stati selezionati i campioni prodotti a 500 °C. A questa temperatura, infatti, si raggiunge un valore del rapporto H/C inferiore a 0,1 il che rende la struttura aromatica altamente stabile, in accordo con la letteratura (X. Liu et al., 2014).

Inoltre, il biochar raggiunge una resa del 29,08% e ciò rappresenta un buon compromesso tra il quantitativo prodotto e la temperatura scelta per la pirolisi. Inoltre, i BC_500 e BC_700 verranno analizzati ulteriormente in seguenti caratterizzazioni e verranno successivamente usati come confronto con i campioni attivati, anche nei successivi test di adsorbimento. Questa scelta è stata fatta per valutare l'effetto della temperatura di pirolisi sui processi di attivazione e adsorbimento.

4.2. Risultati preliminari della prima campagna sperimentale di attivazione

Come approfondito nel paragrafo 3.4 relativo all'attivazione dei campioni, sono state effettuate due diverse campagne di attivazione, seguendo una procedura modificata per la prima, e seguendo invece la procedura completa riportata da (L. Liu et al., 2019) nella seconda.

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati sperimentali della prima campagna, durante la quale è stato utilizzato in set-up sperimentale riportato in figura (12). Inoltre, in questa fase non è stata condotta l'attivazione fisica ma solo quella chimica, sia acida che basica.

Nello specifico, attraverso un'accurata analisi dell'aerea superficiale specifica si è valutato come l'aumento del rapporto di impregnazione possa andare a cambiare la superficie del biochar, ma soprattutto se utilizzare il doppio della quantità di agente attivante possa effettivamente essere così vantaggioso per il miglioramento delle proprietà chimico-fisiche apportate e per i test di adsorbimento.

I risultati di area superficiale specifica (SSA m²/g) dei campioni attivati nella prima campagna sono elencati nella seguente tabella:

CAMPIONE	SSA (m ² /g)	CAMPIONE	SSA (m ² /g)
CC_KOH_PYR_11	4,92	BC_H3PO4_12	13,18
CC_KOH_PYR_12	7,75	BC_H3PO4_11	14,93
CC_H3PO4_PYR_11	28,49	AC_TQ	927,56
CC_H3PO4_PYR_12	32,35	AC_H3PO4_11	888,50
BC_500	0,19	AC_H3PO4_12	823,67

BC_KOH_11	0,68	AC_KOH_11	971,78
BC_KOH_12	1,85	AC_KOH_12	944,76

Tabella 21 - Area Superficiale Specifica SSA (m²/g) dei campioni attivati

Dall'analisi dei dati è evidente che, attraverso il processo di attivazione condotto sia direttamente sul tutolo che sul biochar, esso apporti un miglioramento dell'area superficiale specifica dei campioni. Il valore aumenta ancora quando il rapporto di impregnazione raddoppia.

Tuttavia, i risultati ottenuti non sono rapportabili a quelli riscontrati in letteratura, dove l'area arriva a 700 m²/g (El-Sayed et al., 2014) per l'attivazione con l'acido e 474 m²/g per la base (L. Liu et al., 2019). Dallo screening effettuato sulle analisi di caratterizzazione della prima campagna di attivazione, dunque, i risultati non sono stati soddisfacenti perché i cambiamenti riscontrati a livello di area superficiale specifica non sono stati così rilevanti.

I campioni sono stati successivamente testati per l'adsorbimento del blu di metilene. I seguenti grafici riportano i risultati dei test per tutolo, biochar e carbone attivo commerciali impregnati 1:1 e 1:2.

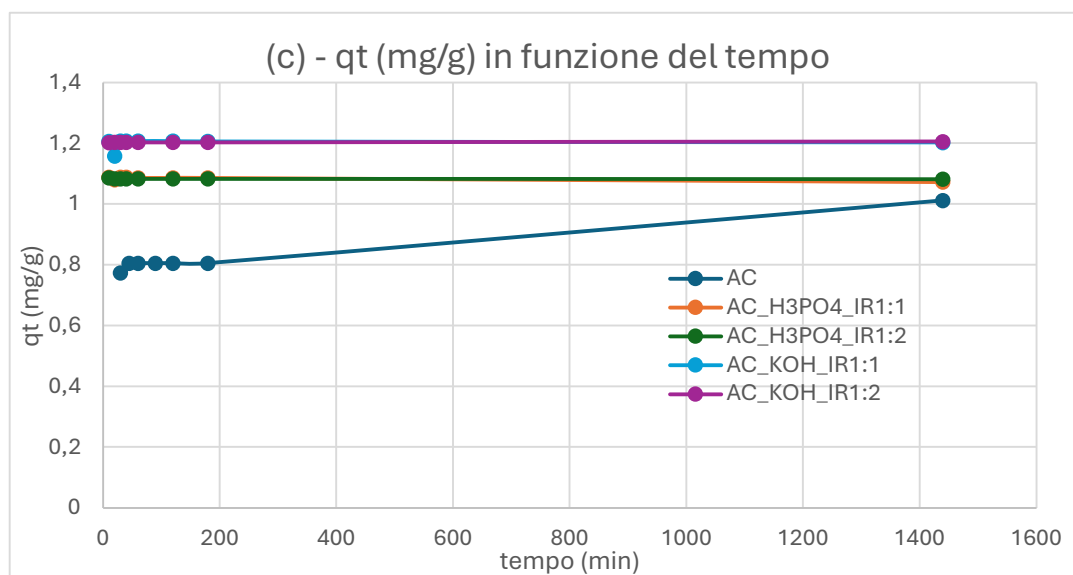
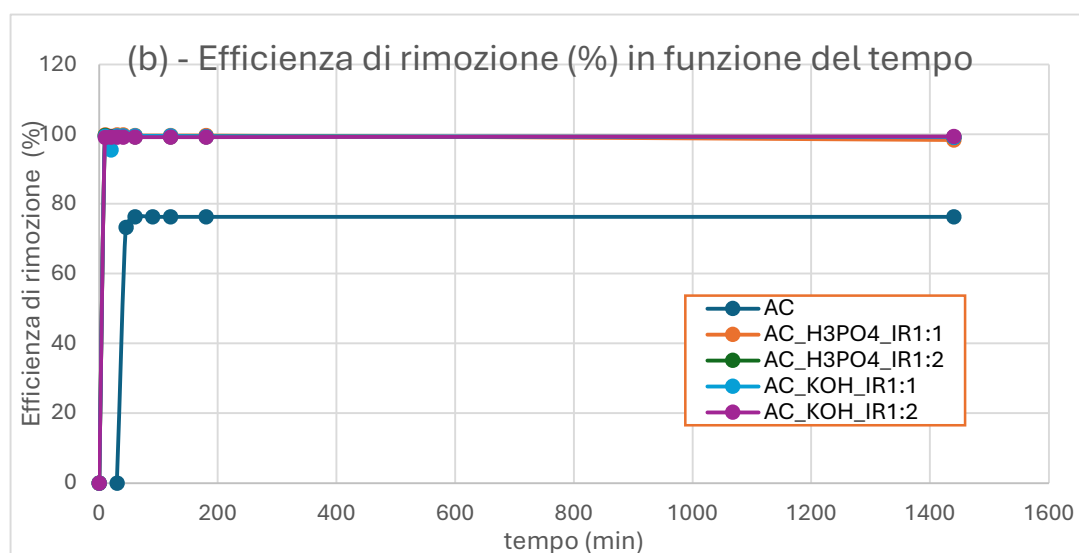
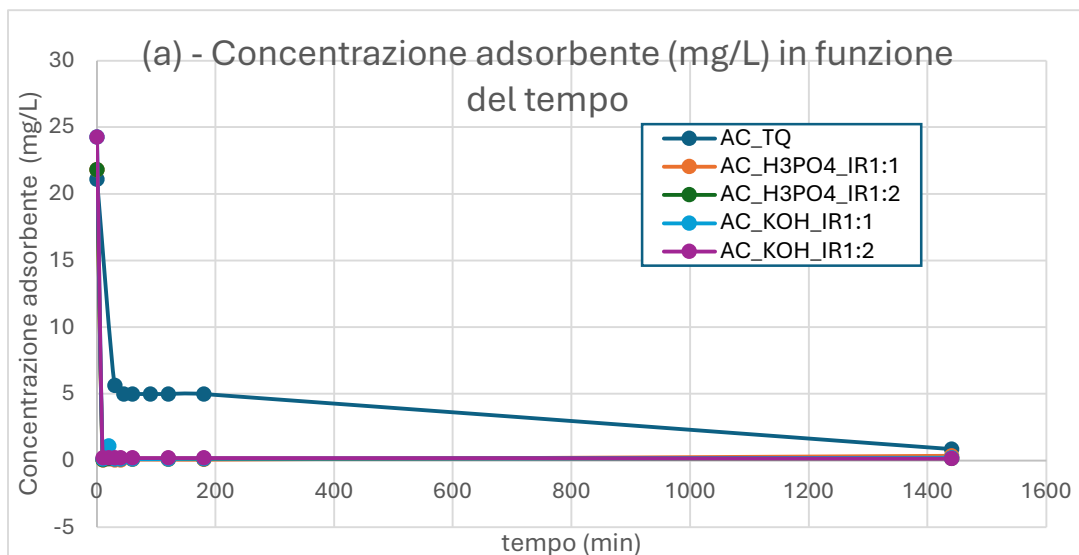


Figura 29 – Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo del carbone attivo commerciale tal quale e attivato

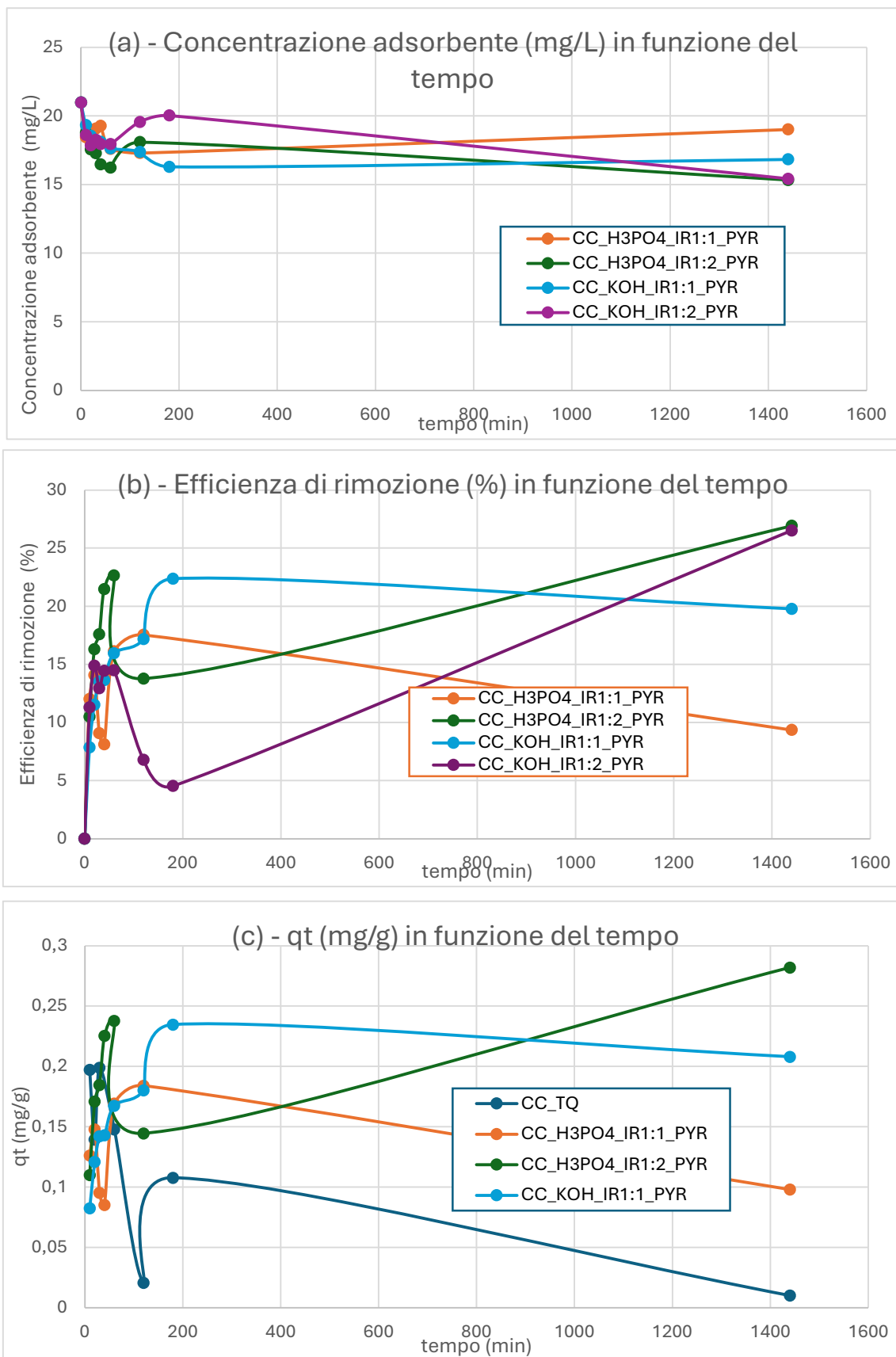


Figura 30 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo del tutolo tal quale e attivato

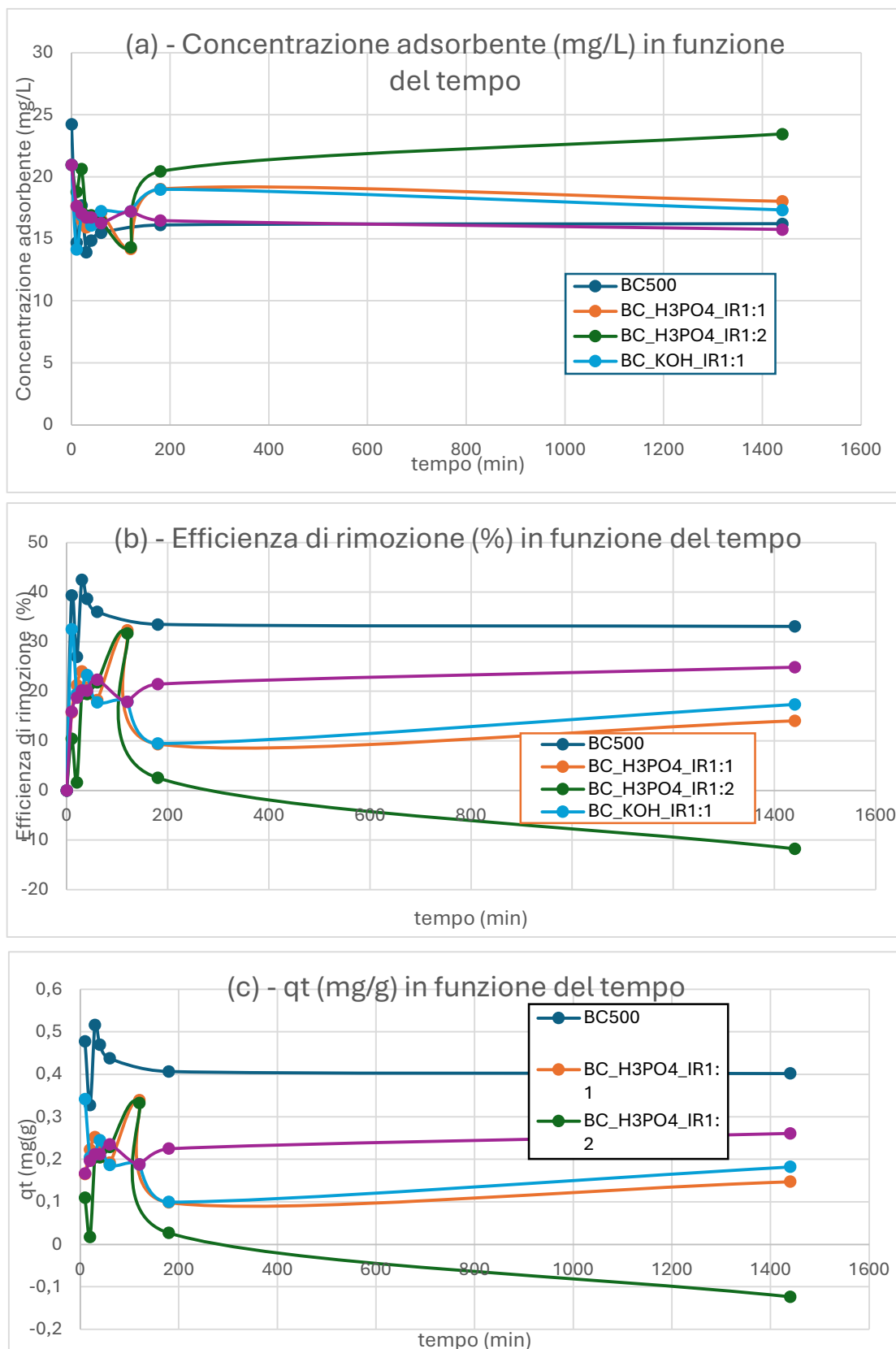


Figura 31 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo del biochar prodotto a 500 °C e attivato

Testando i campioni prodotti in questa fase, l'efficienza di rimozione del blu di metilene ha raggiunto valore massimo del 36% in 180 min per il BC_H3PO4, lontana da quella riscontrata per il carbone attivo commerciale, che già dopo i primi 5 minuti raggiungeva il 100% di efficienza di rimozione (%) per il campione tal quale e per tutti quelli attivati. Si è scelto dunque, di cambiare pathway processistico per l'attivazione, seguendo in maniera completa la procedura da letteratura adottata (L. Liu et al., 2019).

4.3. Risultati sui biochar attivati

In questa seconda campagna sperimentale è stata usata una seconda configurazione reattoristica (figura 13) per la produzione di tutti i campioni. In questo modo è stato possibile attivare termicamente il tutolo ed il biochar dopo l'impregnazione, poiché con il secondo reattore è possibile utilizzare temperature più alte di pirolisi. Inoltre, quest'ultimo è meno soggetto a corrosione dovuta all'uso dell'agente attivante. Dunque, si è andati ad investigare anche sui processi one-step a 500 °C 700 °C, in quanto da letteratura è riportato un significativo miglioramento dell'area superficiale specifica attraverso questo processo (Tran, 2024). Inoltre, si è condotta la fase di calcinazione, a temperature maggiori da quelle di pirolisi.

Una cosa importante da sottolineare è che tutte le attivazioni chimiche sono state condotte con un rapporto di impregnazione 1:1 in massa per quanto riguarda l'attivazione con base, mentre per l'acido il rapporto di impregnazione è stato di 1:1 massa/volume, seguendo la procedura adottata da (L. Liu et al., 2019). In questa fase sono stati prodotti i campioni citati nelle tabelle (13) e (14) e di seguito verranno analizzate alcune loro caratteristiche chimico-fisiche.

4.3.1. Rese

Le rese dei campioni sono visualizzabili dal seguente grafico:

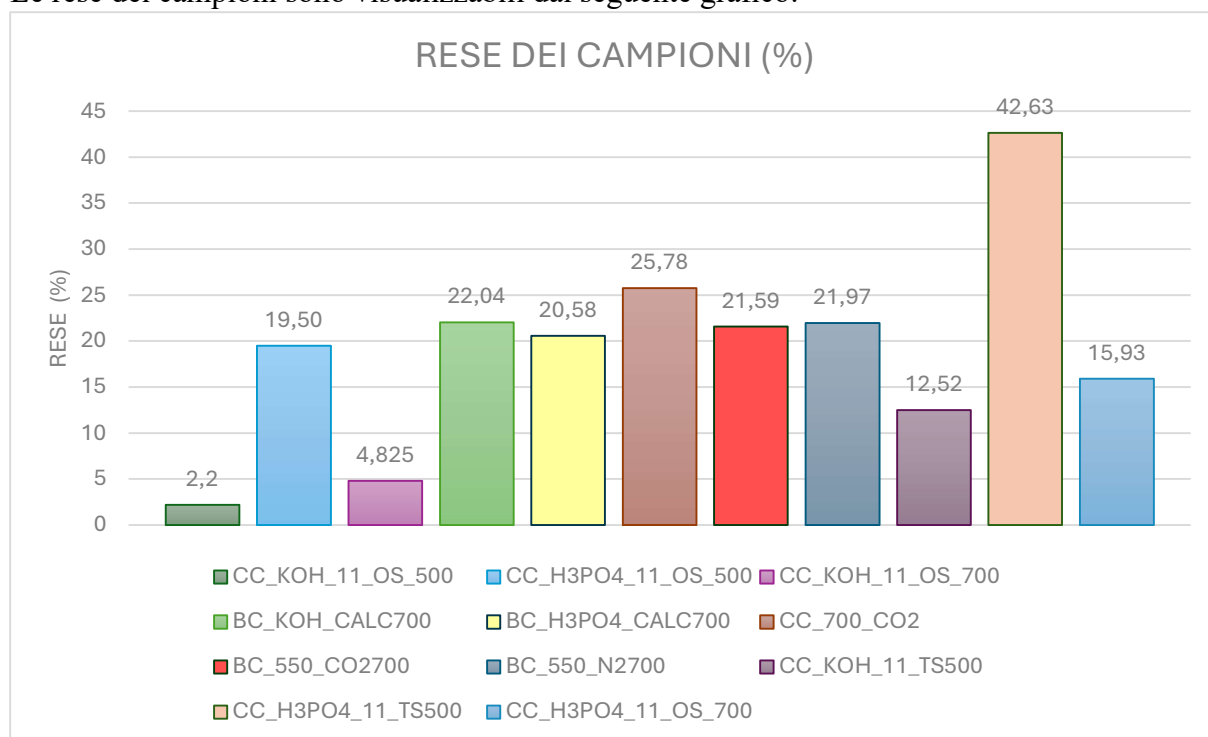


Figura 32 – Rese di pirolisi dei campioni

Per i campioni prodotti tramite la pre-attivazione chimica, le rese di CC_KOH_11_OS_500 e CC_H3PO4_11_OS_500 sono rispettivamente 2,2% e 19,50%, indicando che il trattamento con H₃PO₄ a 500°C apporta una resa migliore. Aumentando la temperatura a 700 °C (e), si osservano rese di 21,97% per il CC_KOH_11_OS_700 e 15,93% per il CC_H3PO4_11_OS_700, più alte per la base, inferiori per l'acido.

Il campione CC_KOH_11_TS500 ha una resa di 12,52%, inferiore rispetto agli analoghi OS, a causa del doppio processo di conversione termica. Il CC_H3PO4_11_TS500, invece, ha la resa più alta rispetto a tutti gli altri campioni analizzati, arrivando ad una resa complessiva del 42,63 %. I biochar post-attivati chimicamente invece, mostrano rese relativamente simili: BC_KOH_CALC700 arriva a 22,04% mentre il BC_H3PO4_CALC700 a 20,58%.

Per quanto riguarda l'attivazione fisica, BC_500_CO2700 ha una resa del 21,59%, mentre BC_550_N2700 raggiunge il 21,97%. Il trattamento con CO₂ a 700 °C per CC_700_CO₂ raggiunge 25,78% di resa, a causa dell'effetto dell'anidride carbonica che a temperature elevate tra 600-800 °C, durante la pirolisi lenta della lignina porta a rese più alte rispetto all'atmosfera in azoto. (Yi et al., 2022).

In sintesi, i campioni trattati con H₃PO₄ e KOH mostrano una resa variabile a seconda della temperatura e del metodo di produzione. Il metodo two-steps sembra ridurre leggermente la resa rispetto agli one-step. Il biochar trattato con CO₂ o calcinato a 700°C mostra buone prestazioni in termini di resa, suggerendo che il trattamento fisico giochi un ruolo importante nella resa finale.

4.3.2. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier attenuata (ATR -FT-IR)

Dallo studio degli spettrogrammi FT-IR è stato possibile riconoscere i vari gruppi funzionali presenti sulla superficie dei campioni, per ciascun processo.

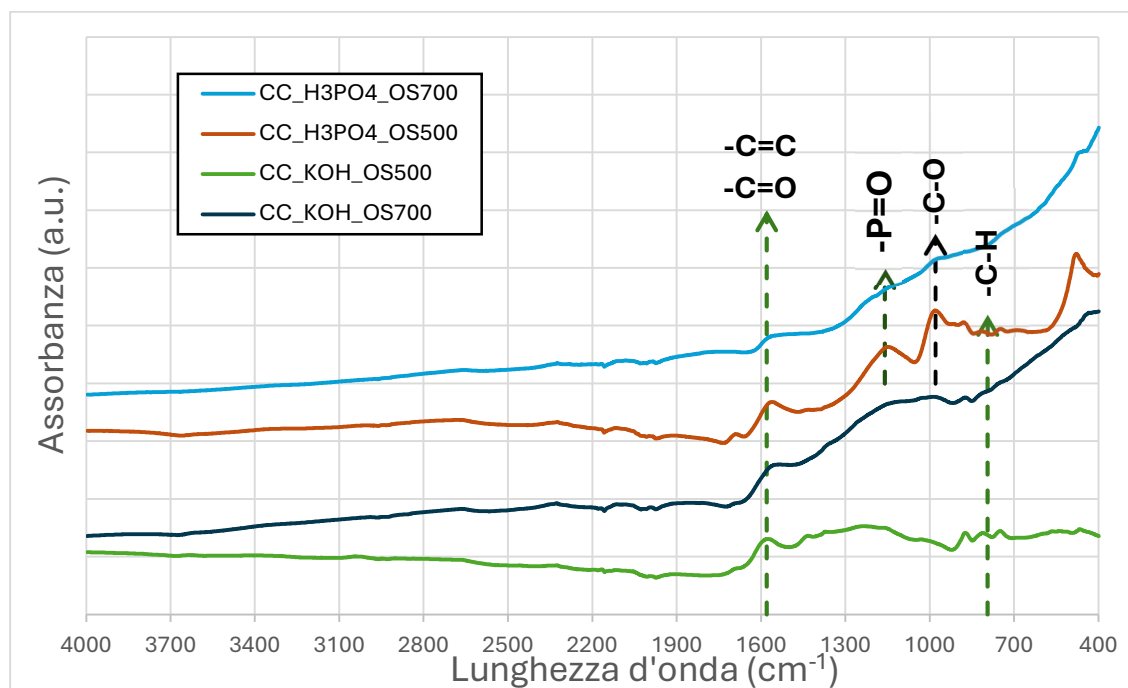


Figura 33 – Grafici FT-IR dei campioni pre-attivati chimicamente one step a 500 e 700 °C

Per tutti i campioni pre-attivati one-step analizzati, i gruppi alifatici sono debolmente presenti a causa dell'elevata temperatura pirolitica a cui è stato sottoposto il biochar. Ciò si osserva sia per le bande tra 2400 e 2600 cm^{-1} dei C-H, che per i gruppi -OH tra 3050 e 3700 cm^{-1} . All'aumentare della temperatura a 700 °C l'andamento del grafico assume un comportamento crescente, specialmente nella regione degli aromatici.

Per il biochar attivato con KOH, si nota un aumento di intensità nella regione tra 1000-1600 cm^{-1} , indicative della presenza di gruppi carbossilici e strutture aromatiche ossidate (-C=O, -C-O). L'attivazione con H_3PO_4 porta alla comparsa di bande più pronunciate nella regione 1000-1200 cm^{-1} , indicative della formazione di gruppi contenenti fosforo (-P=O, -P-O-C). La presenza di questi gruppi ha dimostrato che si è verificata una reazione tra H_3PO_4 e i componenti carboniosi nel biochar. (L. Liu et al., 2019)

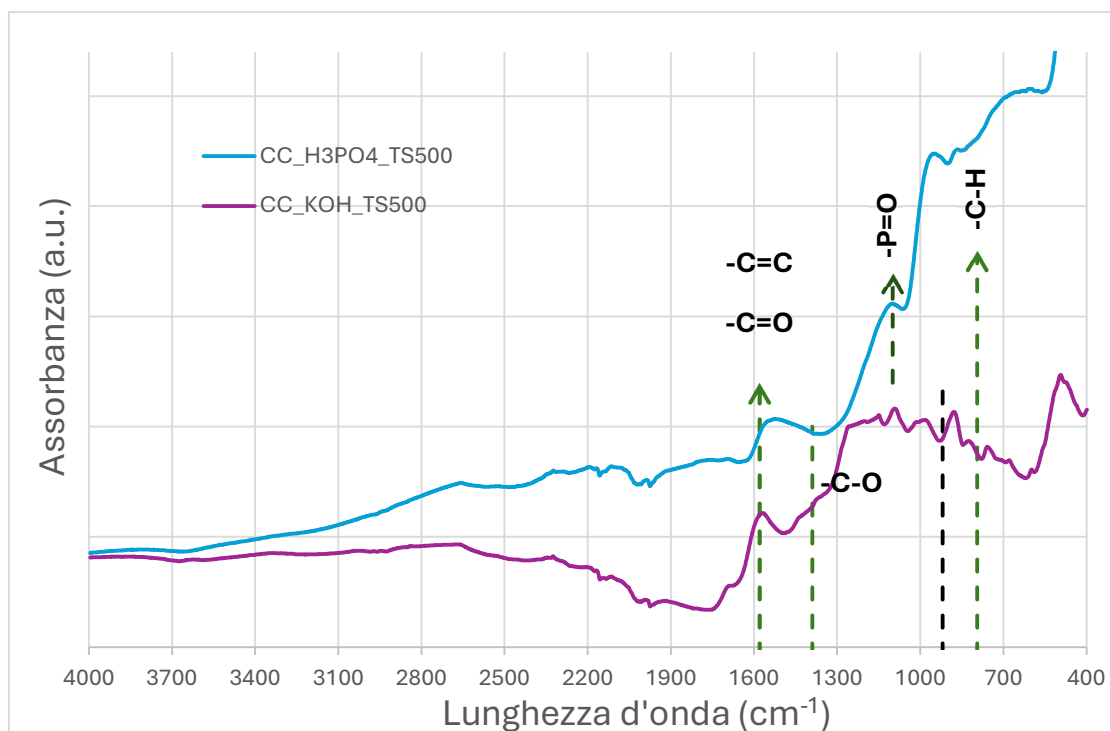


Figura 34 - Grafici FT-IR dei campioni pre-attivati chimicamente two-steps a 500 °C

I campioni prodotti con la metodologia di pre-attivazione two-steps presentano picchi differenti a seconda dell'agente attivante usato. La biomassa attivata e pirolizzata con H_3PO_4 mostra i picchi tipici dei gruppi fosfati, a 1100 cm^{-1} , come risulta per gli altri campioni OS, ma con un'intensità maggiore.

I tutoli pre-attivati con CO_2 sono mostrati nella seguente figura:

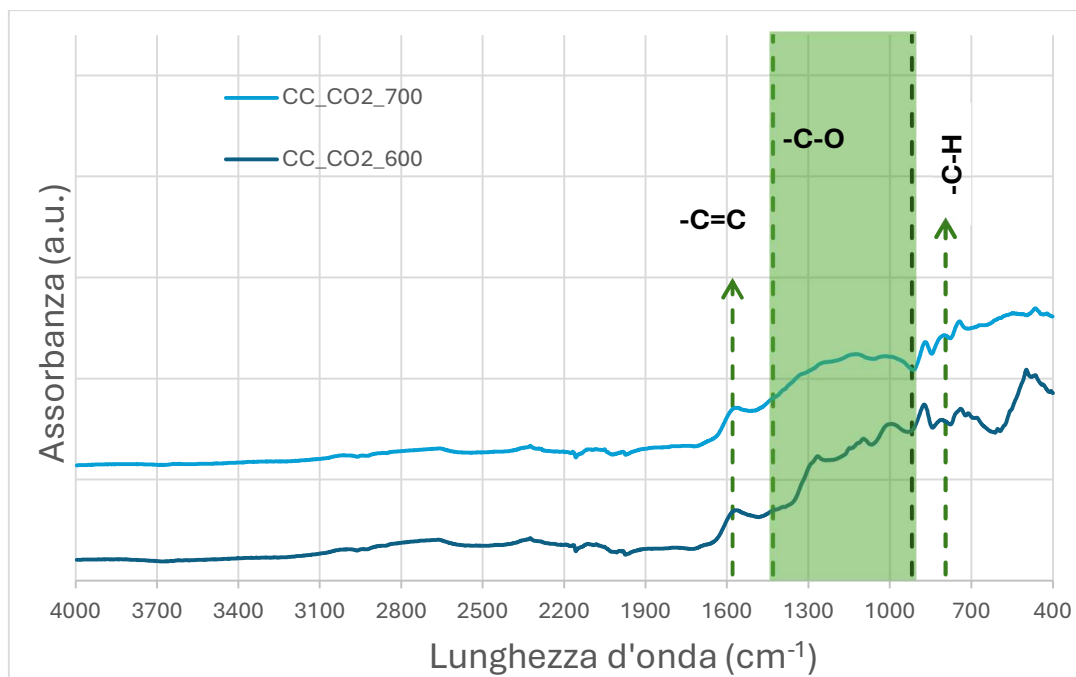


Figura 35 - Grafici FT-IR dei campioni pre-attivati fisicamente con CO_2 a 600 e 700 °C

Nello spettro dei biochar prodotti con CO_2 l'intensità dei componenti leggeri (bande tra 2800 e 3200 cm^{-1}) con gruppi ossidrilici ($-\text{OH}$) e alifatici ($-\text{CH}$) diminuisce fino quasi a scomparire, con l'aumentare della temperatura di pirolisi. Rimangono solo composti complessi all'interno della regione degli aromatici. Ad esempio, il picco a circa 1600 cm^{-1} mostra la presenza dei gruppi $-\text{C}=\text{C}$, la banda tra 900 e 1400 cm^{-1} è tipica dei $-\text{C}-\text{O}$ di fenoli e acidi carbossilici, mentre i picchi vicino agli 800 cm^{-1} rappresentano i $-\text{CH}$ aromatici. (Nguyen et al., 2022)

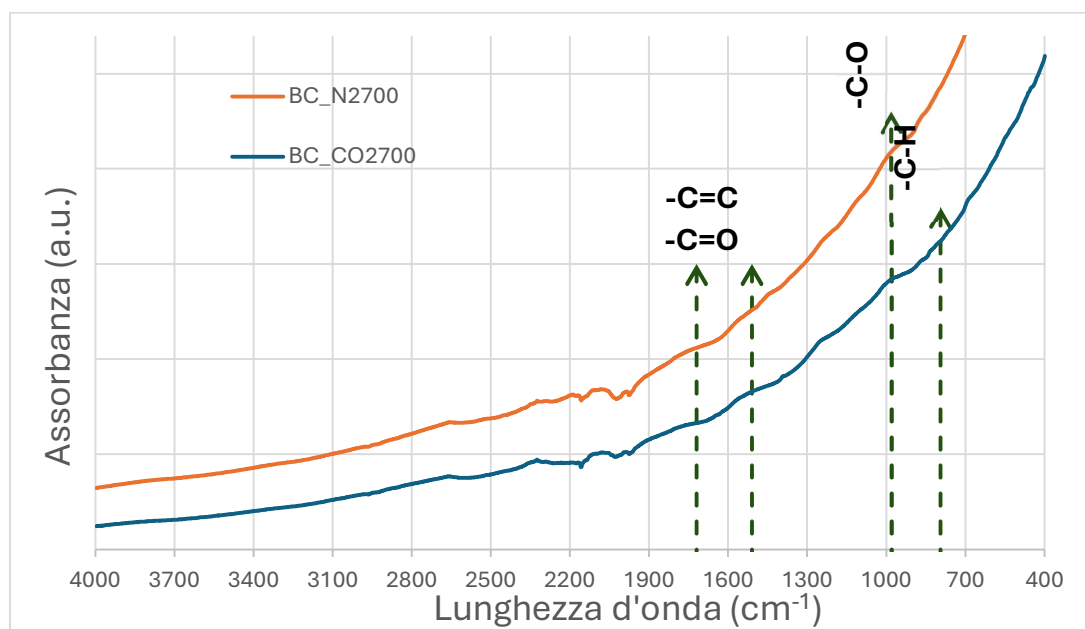


Figura 36 - Grafici FT-IR dei campioni post-attivati fisicamente con CO_2 e N_2 a 700 °C

Un comportamento simile al BC_700 (figura 25), con un andamento logaritmico crescente, è stato riscontrato per i BC_N2700 e BC_CO2700. Le alte temperature, infatti, portano ad un

biochar altamente carbonizzato, con una forte riduzione dei gruppi funzionali e alta resistenza alla degradazione. Tuttavia, nel caso della CO₂ si riscontrano picchi leggermente più pronunciati per i gruppi carbossilici -C=O a circa 1000 cm⁻¹ e i -C=C / -C=O aromatici nella regione tra 1500 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹.

4.3.3. Fisisorbimento in azoto a 77 °K

I dati di area superficiale specifica, volume e dimensione dei pori valutati tramite fisisorbimento in azoto a 77 °K e calcolati tramite metodologia BET sono mostrati nella tabella seguente:

	SSA (m ² /g)	VOLUME DEI PORI (cm ³ /g)	DIMENSIONE DEI PORI (Å)
CC_H3PO4_OS500	682,18	0,41	26,90
CC_KOH_OS500	44,51	0,05	68,97
CC_H3PO4_OS700	898,92	0,76	31,14
CC_KOH_OS700	489,43	0,26	30,71
CC_H3PO4_TS500	46,99	0,03	25,99
CC_KOH_TS500	282,01	0,16	27,21
BC_H3PO4_CALC700	298,73	0,16	28,25
BC_KOH_CALC700	243,95	0,13	38,35
CC_CO2_600	129,11	0,08	34,94
CC_CO2_700	90,32	0,05	63,25
BC_500_CO2700	148,69	0,08	97,86
BC_500_N2700	4,56	0,001	594,99

Tabella 22 - Area Specifica Superficiale SSA, volume e dimensione dei pori dei campioni attivati

Per visualizzare al meglio la variazione di area superficiale, i dati sono stati raccolti nel seguente istogramma:

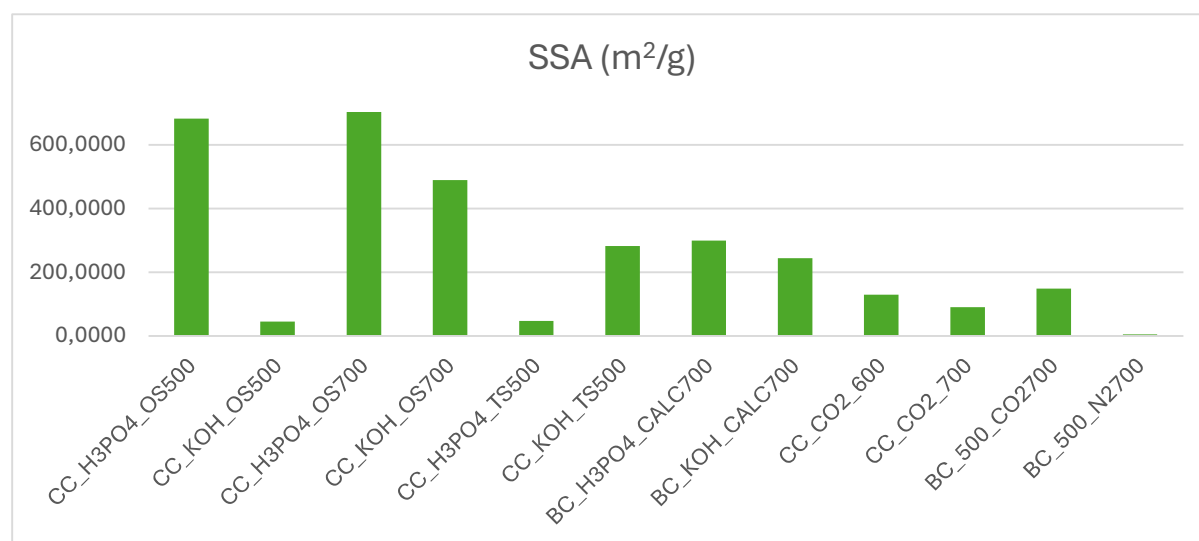


Figura 37 - Area Specifica Superficiale SSA (m²/g) dei campioni attivati

I risultati di fisisorbimento hanno mostrato che il biochar attivato con l'acido, ottenuto con il metodo di attivazione one-step, sia a 500 che a 700 °C, presenta una SSA di 898,92 e 682,18 m²/g, rispettivamente. Questi valori sono quelli che si assomigliano maggiormente al valore dell'area riscontrato per il CAC, ossia di 927,566 m²/g, che verrà usato come confronto nella sezione 4.3 relativa ai test di adsorbimento.

Infatti, in un'attivazione in un unico step utilizzando l'acido fosforico, esso interagisce con la biomassa scindendo i legami etero-arilici nella lignina e idrolizzando i legami glicosidici nell'emicellulosa e nella cellulosa attraverso reazioni di disidratazione e condensazione (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006; Villota et al., 2019). Inoltre, l'acido fosforico interagisce con le specie organiche della biomassa per formare gruppi fosfato e polifosfato, che promuovono un processo di dilatazione che lascia una struttura notevolmente porosa (Villota et al., 2019).

Anche il CC_KOH_OS700 raggiunge un ottimo risultato, con 489,43 m²/g, tuttavia ciò non avviene per quello prodotto a 500 °C, suggerendo che la temperatura di attivazione in questo processo assuma un ruolo importante.

Per quanto riguarda l'attivazione two-steps invece, il biochar attivato con la base si rivela migliore rispetto a quello attivato con l'acido di circa 10 volte. Questo risultato è stato valutato anche in letteratura, dove per il metodo di attivazione in two-steps, il biochar ha mostrato una scarsa struttura dei pori, mentre quello in un solo passaggio fornisce un biochar di alta qualità in un tempo di attivazione più breve rispetto all'attivazione in due passaggi. (Xu et al., 2024). Il biochar prodotto tramite post-attivazione presenta valori relativamente vicini tra acido e base, rispettivamente di 298,73 m²/g e 243,95 m²/g.

Infine, i campioni di tutolo e biochar attivati fisicamente tramite CO₂, riportano l'area superficiale più bassa in confronto agli altri campioni, ma comunque si riscontra un buon incremento rispetto al biochar prodotto a 500 e 700 °C

In conclusione, la pre-attivazione sul tutolo raggiunge valori di area superficiale specifica più alti per il processo one-step rispetto al two-step, e più alti utilizzando l'acido rispetto alla base.

4.3.4. Microscopia a scansione elettronica (FESEM)

Al fine di osservare la morfologia superficiale dei campioni selezionati, è stata utilizzata la microscopia elettronica a scansione (FESEM). Le immagini sono riportate di seguito:

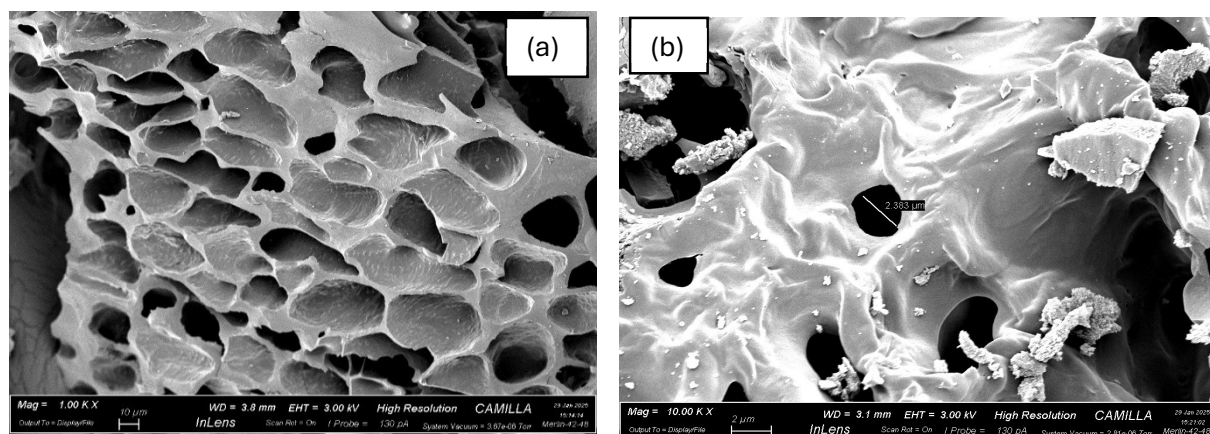


Figura 38 - Immagini FESEM del CC_H3PO4_OS700. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)

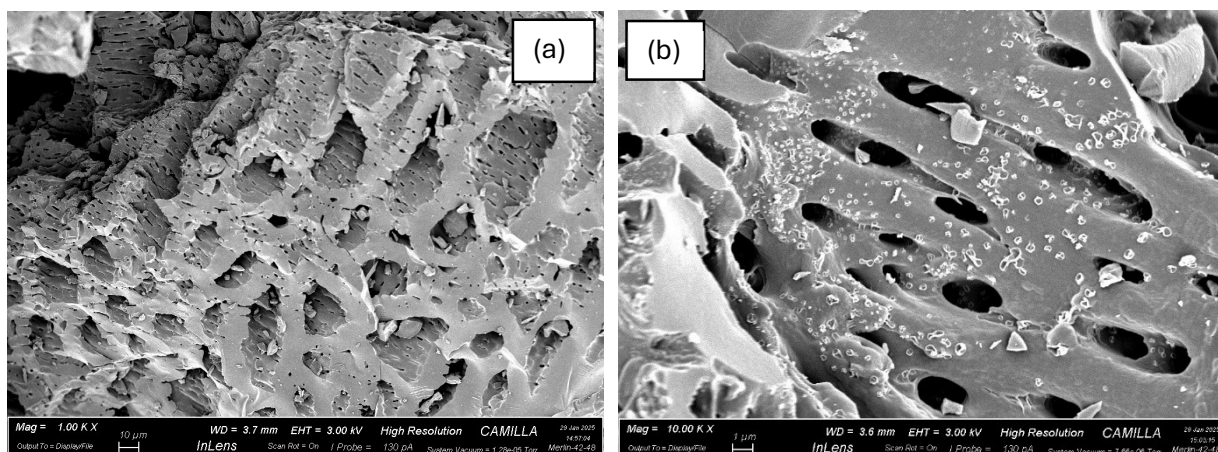


Figura 39 - Immagini FESEM del CC_H3PO4_OS500. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)

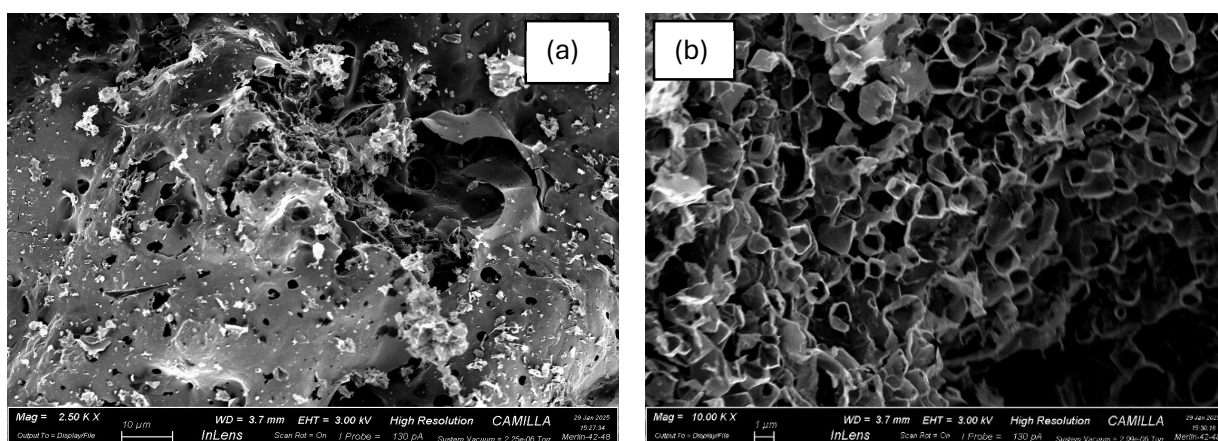


Figura 40 - Immagini FESEM del CC_KOH_OS500. Ingrandimento 2x (a) e 10x (b)

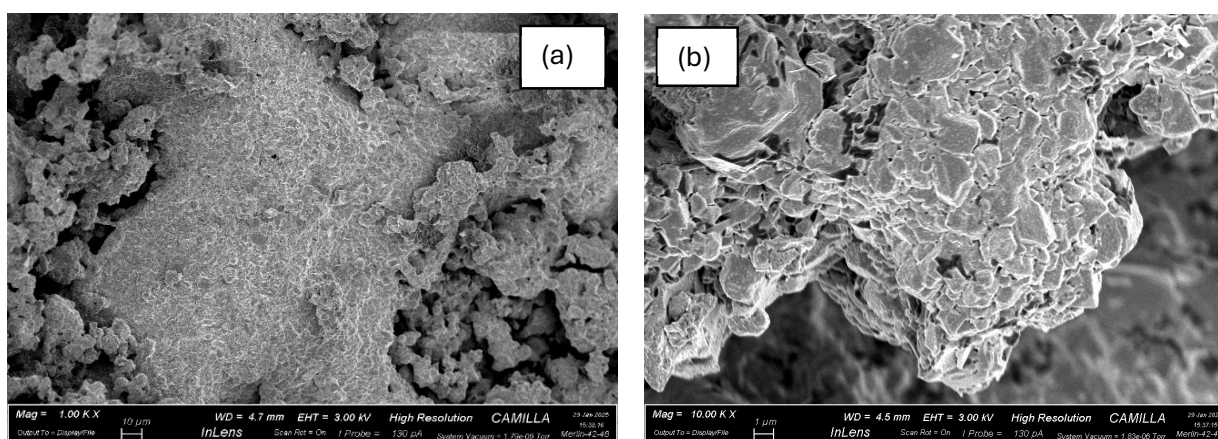


Figura 41 - Immagini FESEM del CC_KOH_OS700. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)

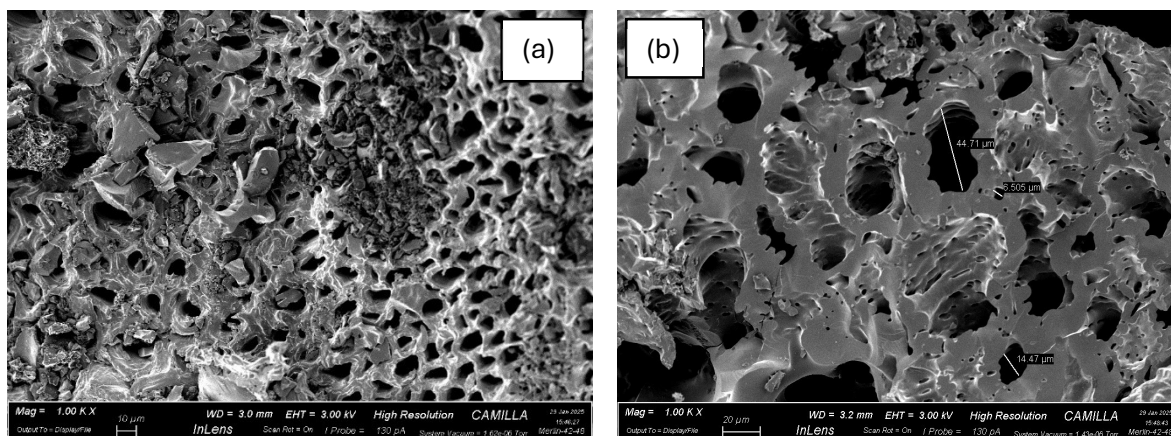


Figura 42 - Immagini FESEM del CC_H3PO4_TS500. Ingrandimento 1x (a) e 10x (b)

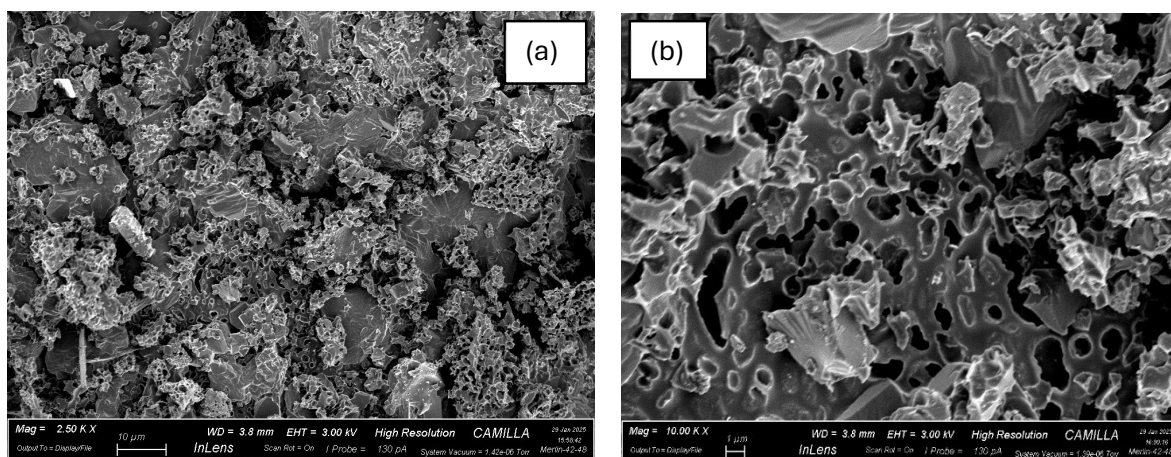


Figura 43 - Immagini FESEM del CC_KOH_TS500. Ingrandimento 2,5x (a) e 10x (b)

La morfologia superficiale del biochar prodotto a diverse temperature di pirolisi e quella del biochar/tutolo attivato è significativamente diversa. I biochar modificati con H_3PO_4 in one-step mostrano una struttura porosa con una rete altamente complessa con diversi canali e pori. La superficie è stata modificata rispetto al biochar a causa del trattamento acido, così che le cavità sono diventate più larghe e più grandi con un aumento del diametro medio dei pori. (El-Sayed et al., 2014) (El-Gamal et al., 2023)

I campioni attivati con KOH in one-step invece mostrano piuttosto una struttura variegata ed irregolare, differente rispetto ai campioni precedentemente descritti, con quasi totale assenza di pori. Tuttavia, per l'attivazione two-steps è stata osservata una struttura quasi uniforme ed altamente porosa. (G. Wang et al., 2020)

4.3.5. Diffrazione ai raggi X (XRD)

L'analisi dei diffrattogrammi XRD è stata condotta sui campioni per studiarne la struttura. Nella seguente figura sono confrontati i biochar prodotti one-step a 500 °C e 700°C:

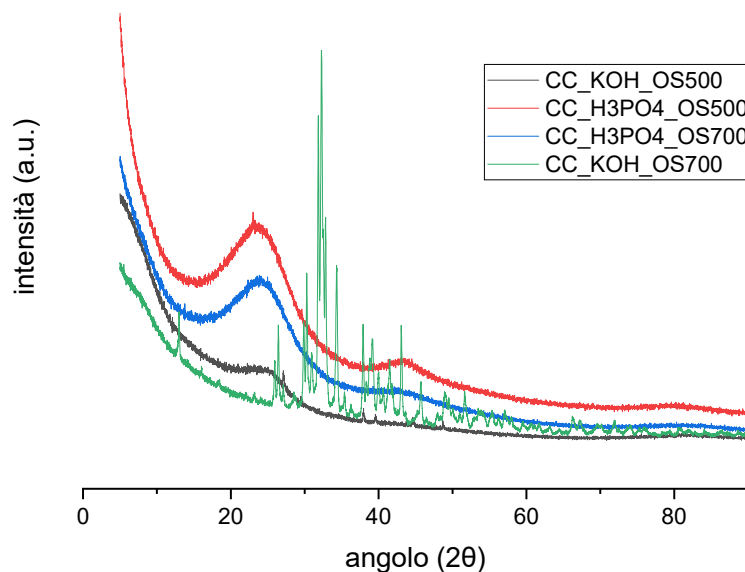


Figura 44 - Difrattogrammi XRD dei campioni pre-attivati chimicamente one-step a 500 e 700 °C

I diffrattogrammi dei campioni in figura (44) mostrano un comportamento simile per i campioni attivati con acido. Gli ampi picchi a $2\theta = 24,3^\circ$ (002) e $2\theta = 43,5^\circ$ (100) osservati nel CC_H3PO4_OS500 indicano la formazione di carbonio amorfo. Quando la temperatura aumenta a 700 °C, il picco a $2\theta = 24,3^\circ$ appare più netto. Ciò significa che la temperatura di pirolisi influenza la fase cristallina del biochar. Da letteratura, questo aumento della cristallinità è dovuto alla formazione di una struttura di biochar aromatico altamente ordinata con l'aumento della temperatura di pirolisi. (Tran, 2024)

I biochar attivati con base invece mostrano due profili completamente differenti: infatti quelli prodotto a 500 °C ha un andamento più disteso, mentre il CC_KOH_OS700 presenta una notevole quantità di picchi, con intensità elevata, e dunque una maggiore cristallinità. Ciò potrebbe essere dovuto ad una maggiore temperatura di pirolisi che porta ad un riarrangiamento strutturale più ordinato dei composti aromatici presenti nel biochar.

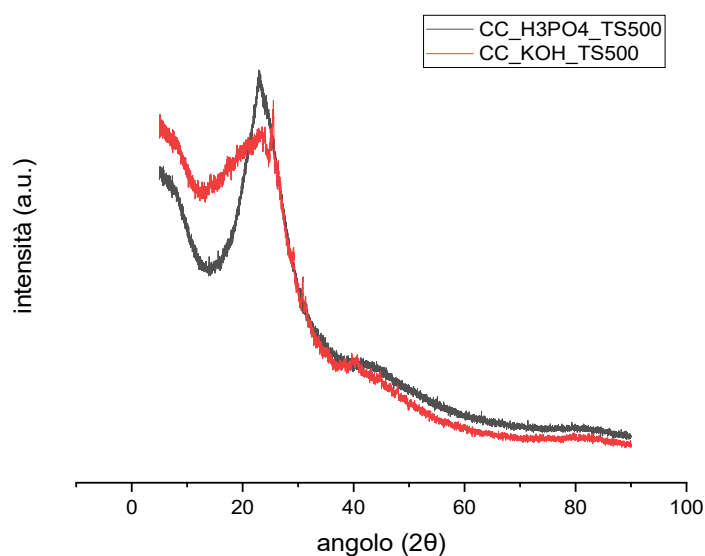


Figura 45 - Difrattogrammi XRD dei campioni pre-attivati chimicamente two-steps a 500 °C

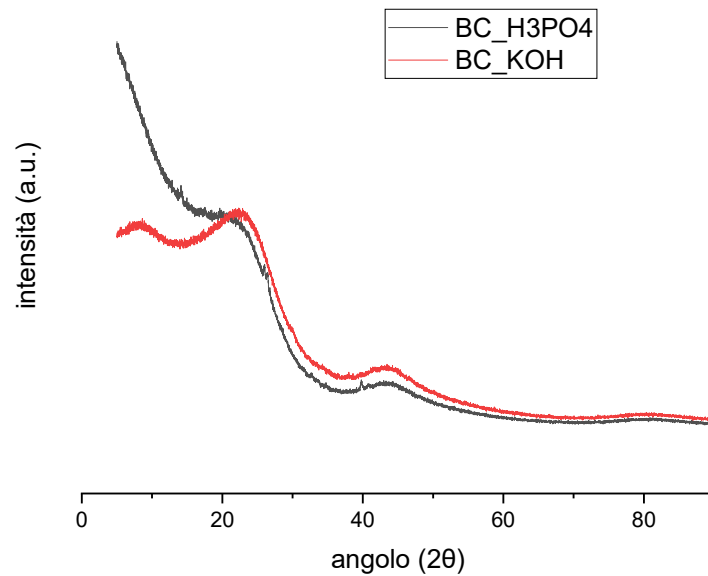


Figura 46 - Diffrattogrammi XRD dei campioni post-attivati chimicamente a 700 °C

Nei campioni attivati con KOH, la biomassa reagisce fortemente con l'agente attivante, provocando la rimozione dei minerali e la formazione di una struttura amorfa. Il processo di post-attivazione con la base sul biochar evidenzia principalmente una struttura carboniosa e confrontando gli indici di Miller e i diffrattogrammi si evince che si tratta di carbonio grafítico.(Xu et al., 2024)

Il modello XRD per l'acido rivela una struttura prevalentemente amorfa del biochar. Tuttavia, il verificarsi di ampi picchi a circa $2\theta = 17, 22,5$ e 26° che sono correlati agli indici (101) e (002) mostrano segni di formazione di una struttura cristallina carboniosa, costituita da piccoli frammenti di strati di grafene.(Farnane et al., 2018)

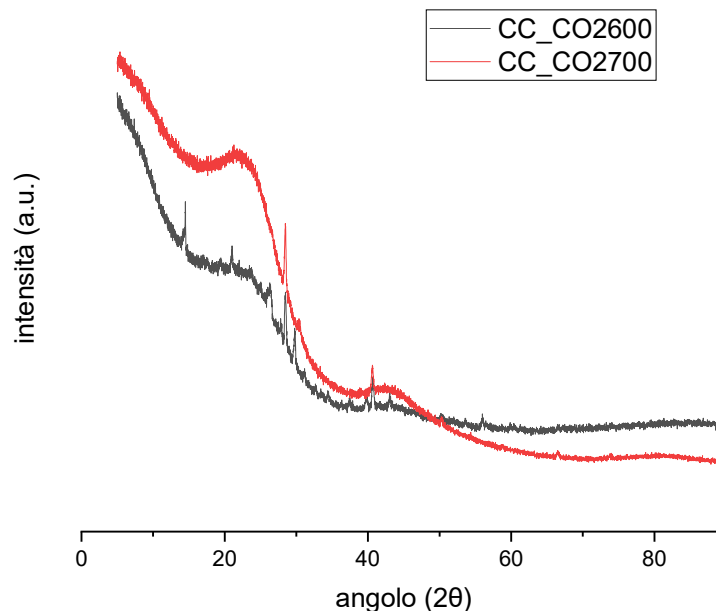


Figura 47 - Diffrattogrammi XRD dei campioni pre-attivati fisicamente con CO₂ a 600 e 700 °C

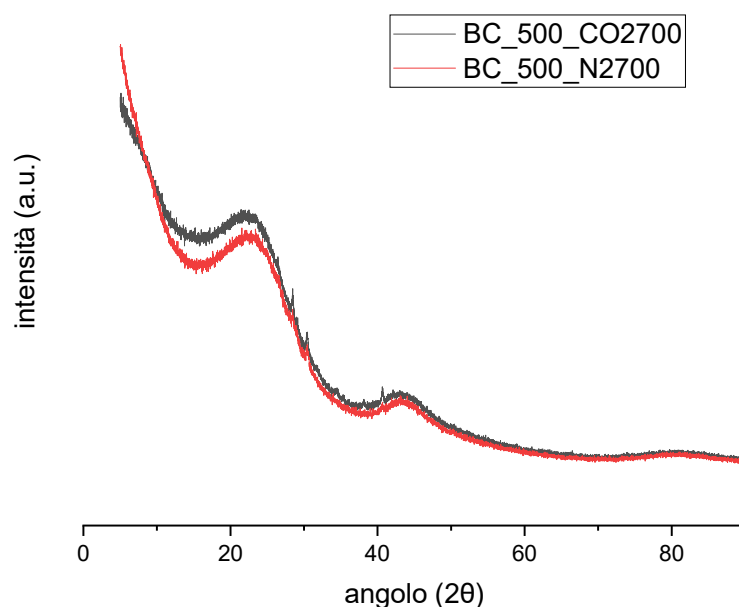


Figura 48 - Difrattogrammi XRD dei campioni post-attivati fisicamente con N_2 e CO_2 a 700 °C

L'analisi XRD eseguita sui campioni di bio-char prodotti con CO_2 presenta due picchi di diffrazione principali a $2\theta = 22-28^\circ$ e $2\theta = 42^\circ$, rappresentativi della struttura amorfa e della presenza di carbonio e grafite. (Karami et al., 2022) Un picco elevato a $2\theta = 24^\circ$ è un rappresentante del carbonio (da C12 a C60), perché ad alte temperature il contenuto di carbonio del bio-char aumenta (Chen et al., 2016).

4.3.6. Analisi elementare CHNS

L'analisi CHNS dei campioni fornisce informazioni sulla loro composizione elementare in termini di contenuto di carbonio (C%), idrogeno (H%), azoto (N%) e zolfo (S%), elementi fondamentali per caratterizzare i materiali carboniosi, soprattutto in relazione alle condizioni di pirolisi e attivazione.

I dati relativi alla composizione elementare sono riportati nella seguente tabella. Come confronto sono stati inseriti anche i valori dell'analisi condotta per i campioni di biochar prodotti a 500 °C e 700 °C.

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
BC_500	$0,70 \pm 0,01$	$78,45 \pm 0,57$	$3,04 \pm 0,20$	$0,02 \pm 0,02$
BC_700	$0,74 \pm 0,02$	$72,10 \pm 0,63$	$4,70 \pm 0,55$	$0,02 \pm 0,01$
CC_H3PO4_OS500	$0,34 \pm 0,06$	$54,42 \pm 5,23$	$2,00 \pm 0,31$	$0,18 \pm 0,03$
CC_KOH_OS500	$0,61 \pm 0,03$	$67,17 \pm 2,14$	$1,68 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,01$
CC_H3PO4_OS700	$0,61 \pm 0,07$	$59,75 \pm 3,15$	$1,45 \pm 0,14$	$0,27 \pm 0,14$
CC_KOH_OS700	$0,50 \pm 0,07$	$73,89 \pm 0,99$	$2,64 \pm 0,06$	0,00
CC_H3PO4_TS500	$0,26 \pm 0,02$	$41,97 \pm 1,60$	$1,83 \pm 0,07$	$0,28 \pm 0,07$
CC_KOH_TS500	$0,31 \pm 0,08$	$61,57 \pm 1,48$	$0,20 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,001$

BC_KOH	0,58 ± 0,04	66,56 ± 8,43	4,09 ± 0,52	0,03
BC_H3PO4	0,87 ± 0,04	73,17 ± 3,03	5,24 ± 0,18	0,00
CC_CO2_600	0,82 ± 0,09	70,88 ± 1,63	1,96 ± 0,38	0,43 ± 0,08
CC_CO2_700	0,71 ± 0,05	80,76 ± 2,62	3,54 ± 0,76	0,00
BC500_N2_700	0,73 ± 0,04	79,21 ± 1,23	2,77 ± 0,10	0,14 ± 0,02
BC500_CO2_700	0,92 ± 0,03	82,56 ± 1,28	1,66 ± 0,15	0,19 ± 0,02

Tabella 23 - Analisi elementare CHNS dei campioni attivati

Se paragoniamo i biochar attivati con quelli non attivati, possiamo notare che il carbonio in linea generale diminuisce a causa del processo di attivazione. In particolare, l'acido fosforico, rispetto all'idrossido di potassio, riduce il carbonio e aumenta la presenza di altri elementi, suggerendo un'alterazione della struttura chimica del materiale rispetto al biochar tal quale. Il contenuto di idrogeno diminuisce durante l'attivazione rispetto al BC_500, confermando una maggiore perdita di composti volatili.

I valori di carbonio variano significativamente tra i campioni pirolizzati one-step. Infatti, si riscontra un aumento nel contenuto di C passando dalla temperatura di 500 a 700 °C. Questo fenomeno si osserva sia per i campioni attivati con acido che passano da un valore di 54,42% a 59,75%, sia per quelli attivati con base, che a causa della temperatura, il C varia da 67,17% fino a 73,89%. È riscontrato infatti che un incremento della temperatura porti ad un aumento del grado di carbonizzazione con conseguente formazione di strutture più aromatiche e più stabili.

Tra i campioni attivati in two-steps, il campione CC_H3PO4_TS500 ha il contenuto di carbonio più basso (41,97%) rispetto al biochar attivato con KOH, probabilmente a causa dell'influenza dell'acido fosforico, che favorisce la formazione di gruppi ossigenati e riduce la frazione carboniosa.

I biochar post-attivati invece, tendono a mostrare valori più alti di H, nello specifico 4,09% per il BC_KOH e 5,24% per il BC_H3PO4, suggerendo la presenza di gruppi funzionali residui contenenti idrogeno.

I campioni pre-attivati fisicamente mostrano il contenuto di C più alto tra quasi tutti quelli attivati. Ad esempio, il CC_CO2_700 presenta l'80,76%, indicando una carbonizzazione molto avanzata con perdita di componenti volatili. Infatti, la stessa attivazione, condotta alla temperatura di 600 °C apporta un contenuto di C inferiore (70,88%). Il suo contenuto di idrogeno (3,54%) è simile a quello degli altri campioni trattati, mentre quello di azoto è pari a 0,71%.

I biochar post-attivati con CO₂ e N₂, hanno entrambi alti contenuti di C, a causa della temperatura raggiunta durante l'attivazione fisica.

In generale, il contenuto di zolfo è molto basso o assente. Alcuni campioni attivati con H₃PO₄ e CO₂ mostrano livelli leggermente più alti (ad esempio per CC_CO2_600 è 0,43%, per il CC_H3PO4_TS500 è 0,28%), il che potrebbe essere dovuto a residui di impurezze nella biomassa.

4.3.7. Valutazione del pH e misura delle ceneri

Infine, è stata condotta la misurazione del pH e delle ceneri dei campioni selezionati. Nella seguente tabella sono mostrati i dati relativi alla misura del pH:

CAMPIONE	pH	CAMPIONE	pH
BC500	9,44	CC_KOH_TS500	3-4
BC700	9,47	BC_H3PO4_CALC700	6,46
CC_H3PO4_OS500	2-3	BC_KOH_CALC700	10,91
CC_H3PO4_OS700	2	CC_CO2_600	5,95
CC_H3PO4_TS500	1-2	CC_CO2_700	9,56
CC_KOH_OS500	9,89	BC_CO2_700	10,04
CC_KOH_OS700	8,81	BC_N2_700	10,54

Tabella 24 - Misura del pH dei campioni

In seguito, invece sono raccolti i dati relativi al contenuto di ceneri dei campioni:

CAMPIONE	CONTENUTO CENERI (%)	CAMPIONE	CONTENUTO CENERI (%)
CC_TQ	2,83 ± 0,30	CC_H3PO4_TS500	18,08 ± 1,18
BC_500	3,92 ± 0,21	CC_KOH_TS500	20,28 ± 0,18
BC_700	5,32 ± 0,18	CC_CO2_600	13,72 ± 1,97
CC_H3PO4_OS500	7,12 ± 0,23	CC_CO2_700	5,66 ± 0,02
CC_H3PO4_OS700	16,16 ± 2,08	BC_H3PO4_CALC700	2,01 ± 0,16
CC_KOH_OS500	8,99 ± 0,65	BC_KOH_CALC700	2,40 ± 0,03
CC_KOH_OS700	5,24 ± 0,28	BC500_CO2_700	6,70
		BC500_N2_700	7,07 ± 0,04

Tabella 25 - Misura delle ceneri dei campioni

Per entrambe le analisi i biochar prodotti a 500 °C e 700 °C sono stati utilizzati come riferimento.

Riguardo l'analisi condotta sulla misura del pH, è possibile notare che i campioni non attivati presentano pH alcalino, in accordo con la letteratura.(X. Liu et al., 2014).

Per i campioni di biomassa attivata one-step con H₃PO₄, si ha un pH acido, nel range tra 2-3, in quanto i fosfati disidratati intrappolati conferiscono carattere acido (El-Hendawy et al., 2001).

Anche per quanto riguarda l'attivazione two-steps sia con acido che con base, si raggiungono valori di pH molto bassi, probabilmente a causa dell'effetto della produzione di CO₂ durante il processo di pirolisi.

I trattamenti di attivazione condotti con KOH, sia in one-step che durante la post-attivazione, portano invece alla formazione un biochar avente un alto valore di pH, compreso tra 8 e 11.

In linea generale, i biochar prodotti con attivazione fisica a temperature di 700 °C mostrano un pH basico tra 9 e 10,5.

Il contenuto di ceneri più basso si riscontra nei campioni dove la temperatura di pirolisi o di attivazione ha raggiunto i 700 °C, indicando che a queste temperature c'è una maggiore volatilizzazione delle sostanze più volatili.

L'analisi dei dati mostra una correlazione diretta tra il contenuto di ceneri e il pH del biochar. Si riscontra che i biochar attivati con KOH hanno, in generale, un pH maggiore e un alto contenuto di ceneri, mentre quelli attivati con H₃PO₄ hanno un contenuto di ceneri leggermente inferiore ed un pH basso.

Biochar prodotti a temperature più alte presentano un maggiore contenuto di ceneri e tendenza all'alcalinità, mentre i biochar attivati con CO₂ hanno contenuto di ceneri moderato e pH variabile, ma generalmente alcalino.

Anche da letteratura si ha una proporzionalità diretta tra il pH del biochar ed il contenuto di ceneri, nello specifico i biochar con un alto contenuto di ceneri possono contribuire notevolmente ad aumentare il pH e il contenuto di elementi minerali. (X. Wang et al., 2015)

4.4. Risultati dei test di adsorbimento di blu di metilene

Questo paragrafo raccoglie i dati riguardo le prove di adsorbimento del blu di metilene secondo la procedura descritta nella sezione 3.6.1. I risultati ottenuti sono da considerarsi come uno screening dei campioni per testare la loro efficacia nella rimozione dell'inquinante del blu di metilene, di origine cationica.

Questi campioni sono scelti come migliori dopo la caratterizzazione del materiale attivato. In aggiunta si è deciso di valutare anche l'adsorbimento del BC_500 e il BC_700. I campioni sono inoltre confrontati con il CAC.

I seguenti grafici mostrano le performances ottenute separate per tipologia di processo. Vengono suddivisi infatti per biochar prodotti senza attivazione, pre-attivazione chimica one-step, pre-attivazione chimica two-steps, post-attivazione chimica, pre-attivazione fisica e post-attivazione fisica.

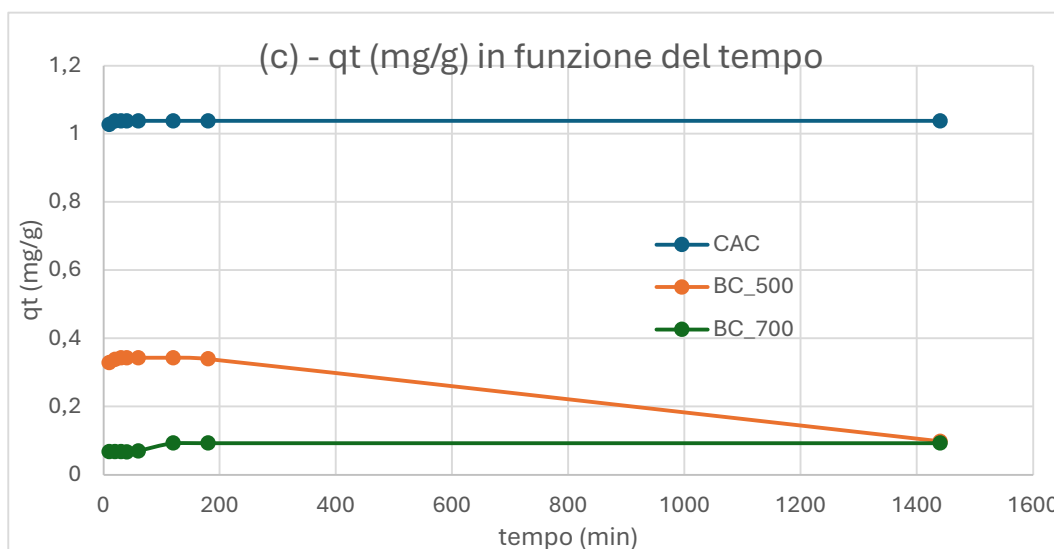
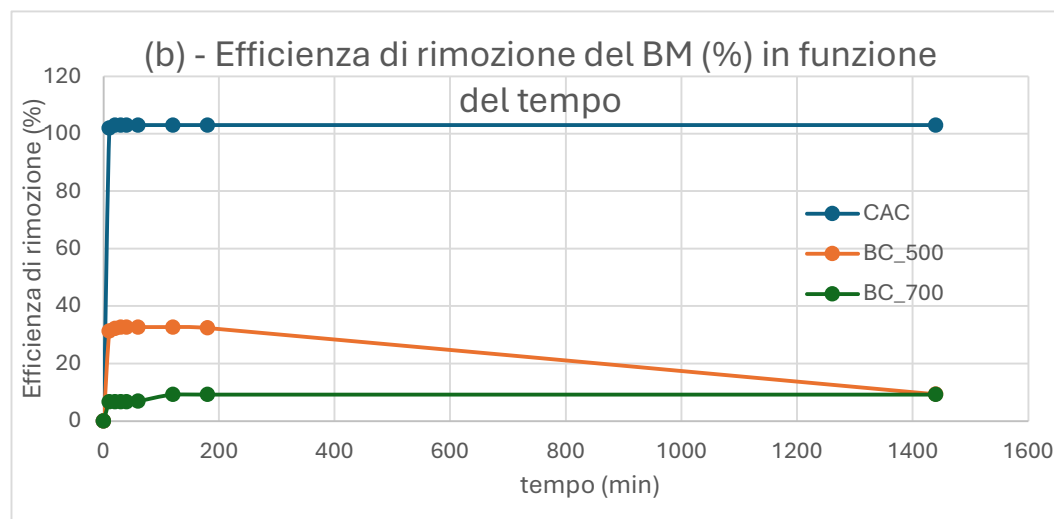
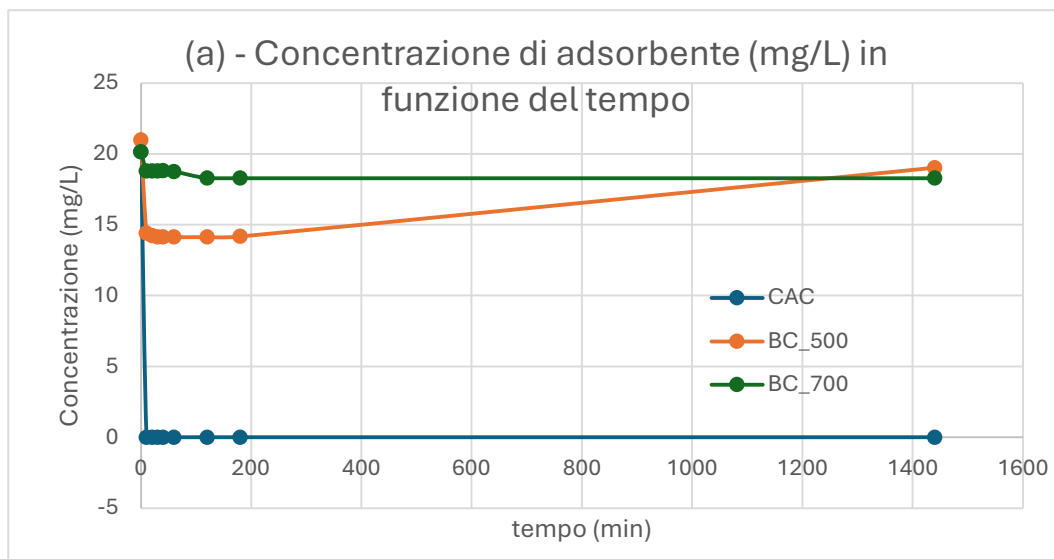


Figura 49 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo del biochar prodotto a 500 °C e 700 °C e del carbone attivo commerciale

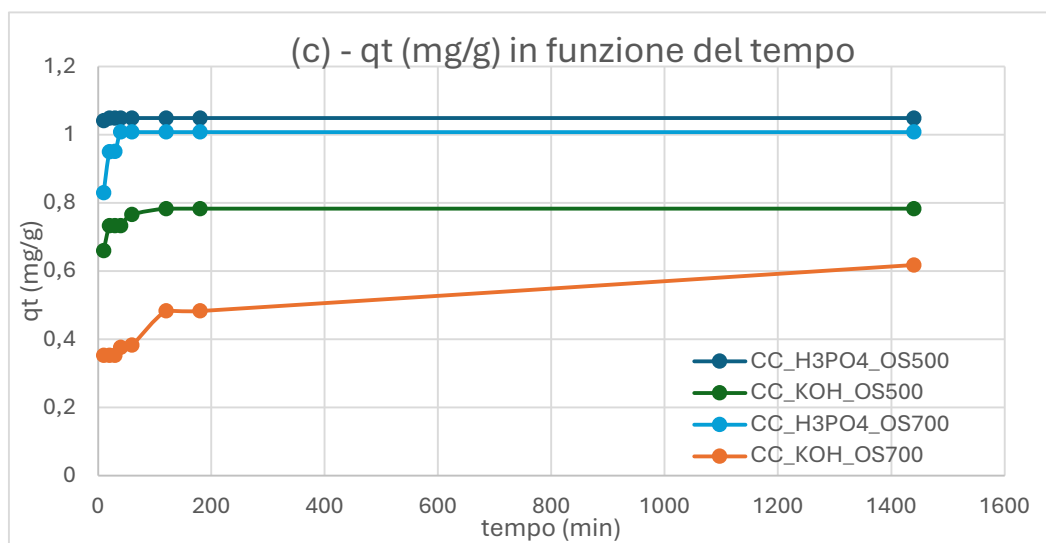
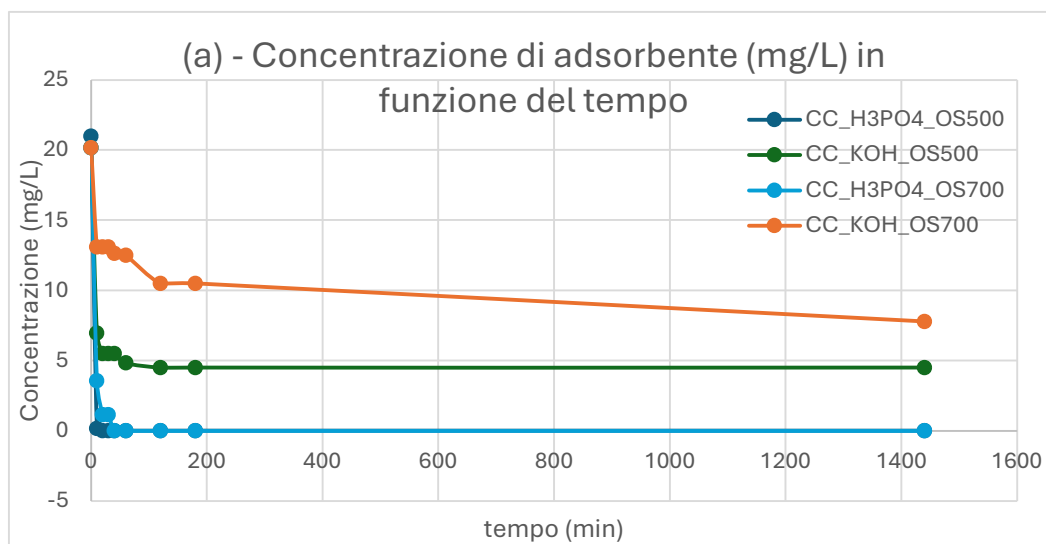
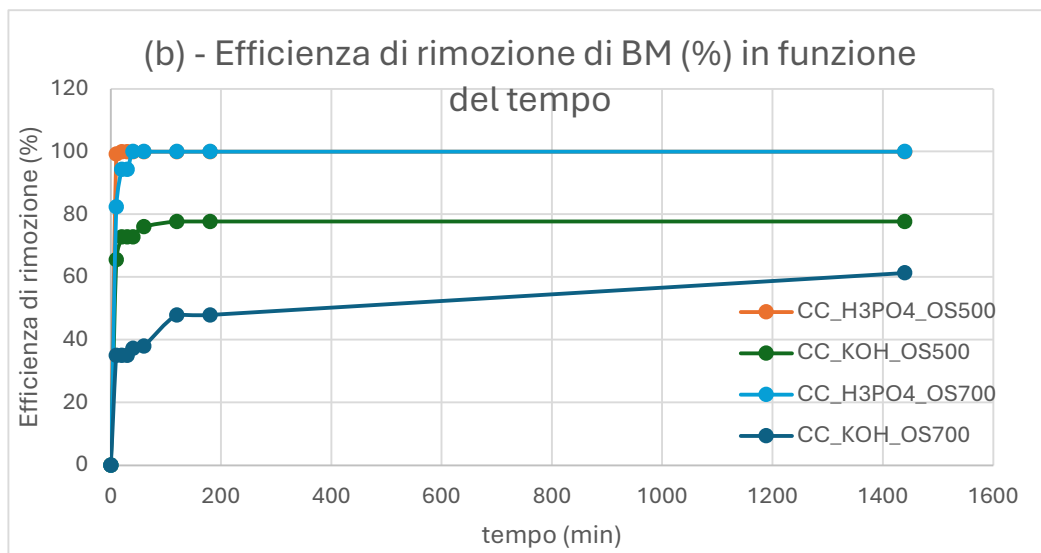


Figura 50 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo dei campioni pre-attivati chimicamente one-step a 500 e 700 °C

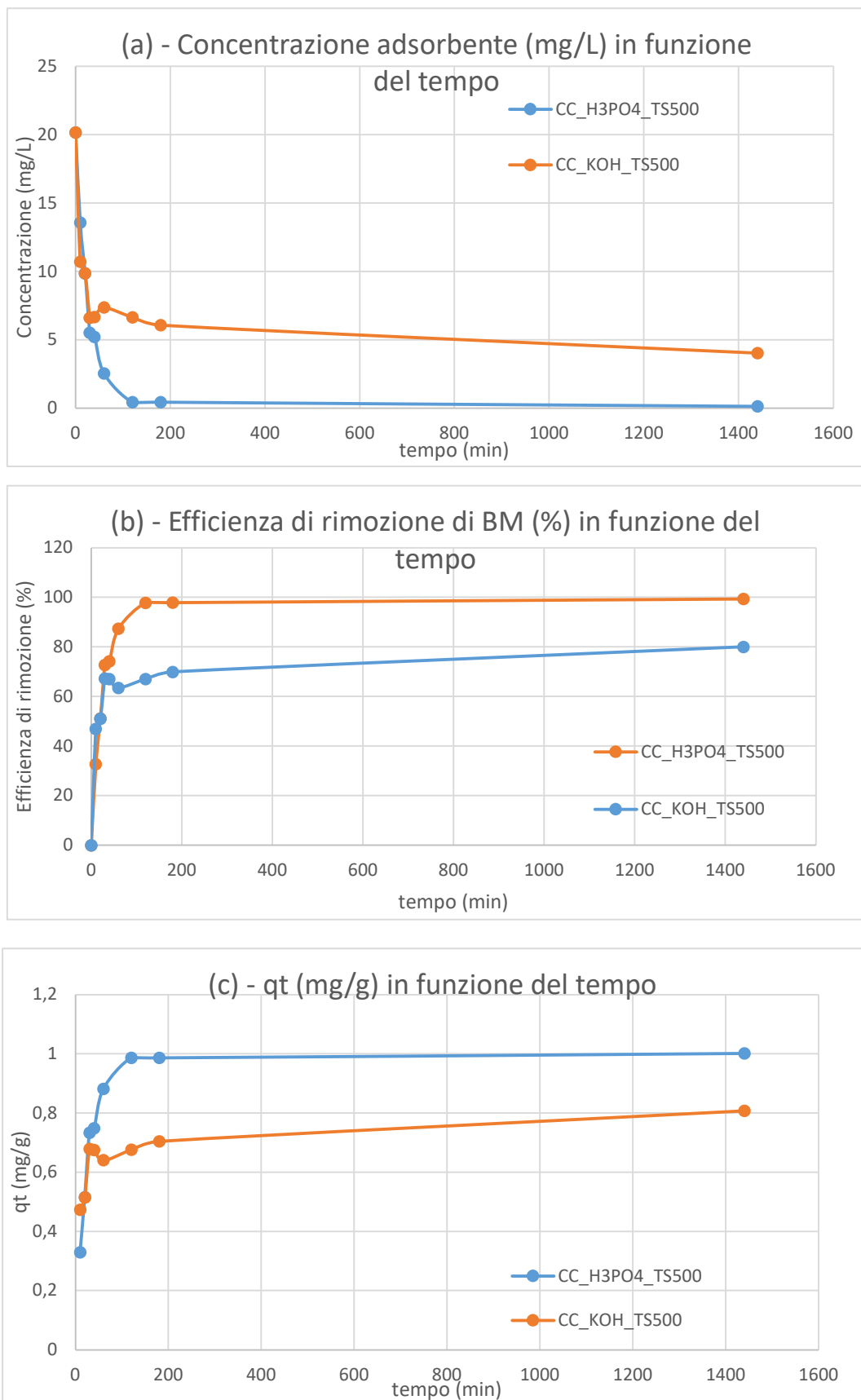


Figura 51 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo dei campioni pre-attivati chimicamente two-steps a 500 °C

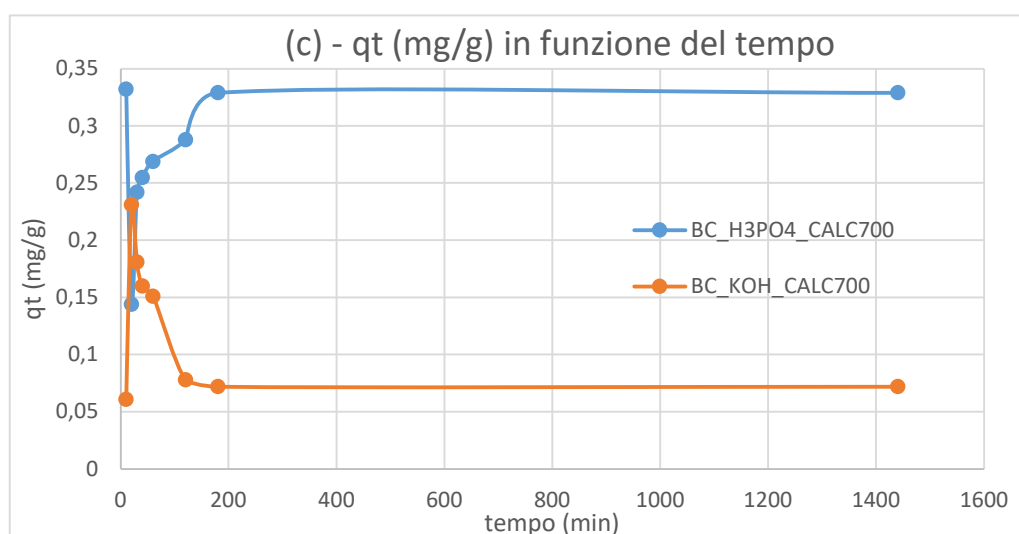
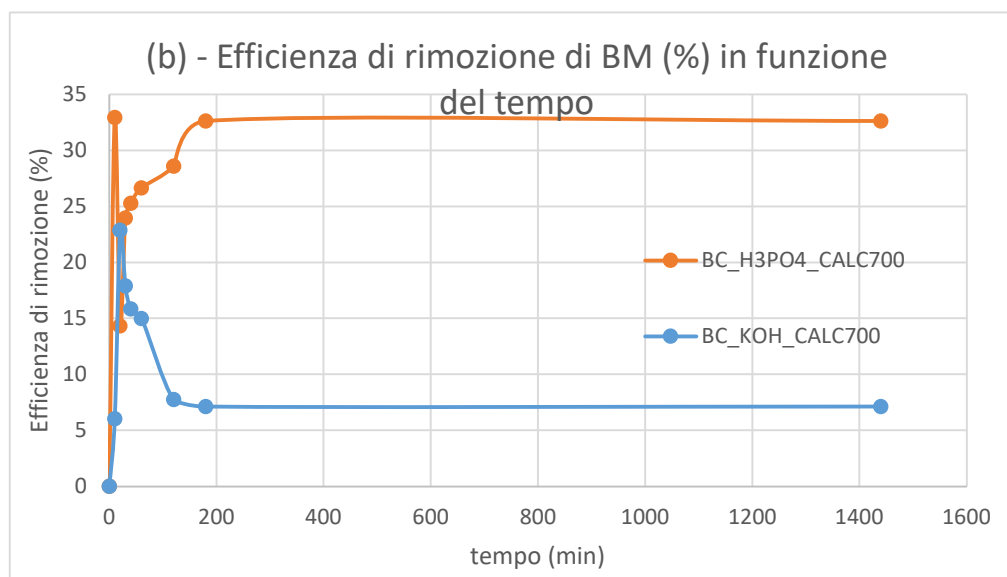
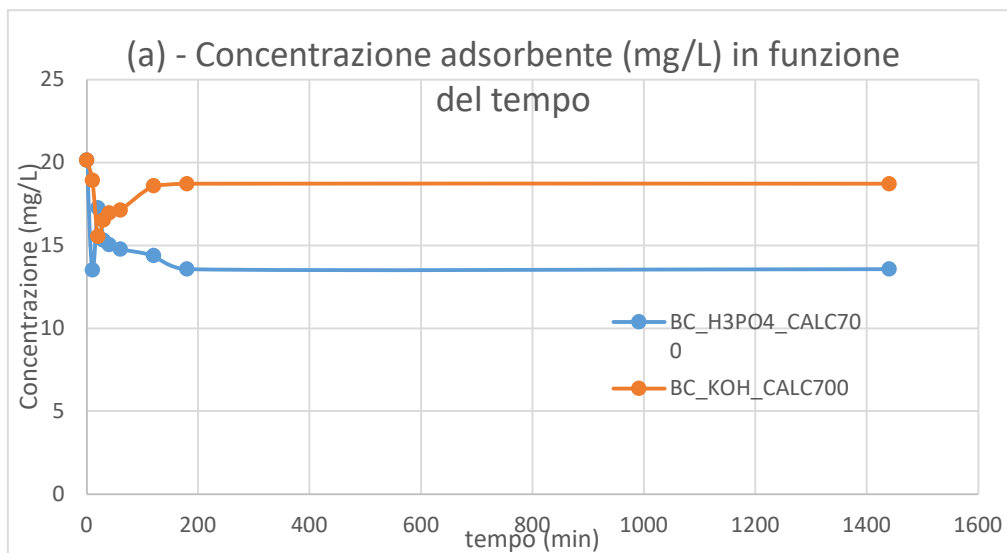


Figura 52 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo dei campioni post-attivati chimicamente a 700 °C

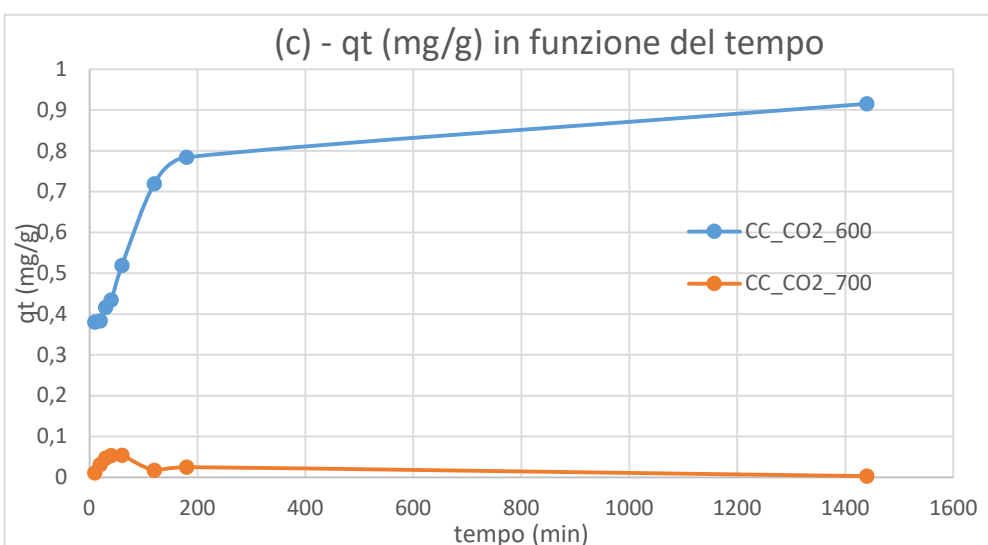
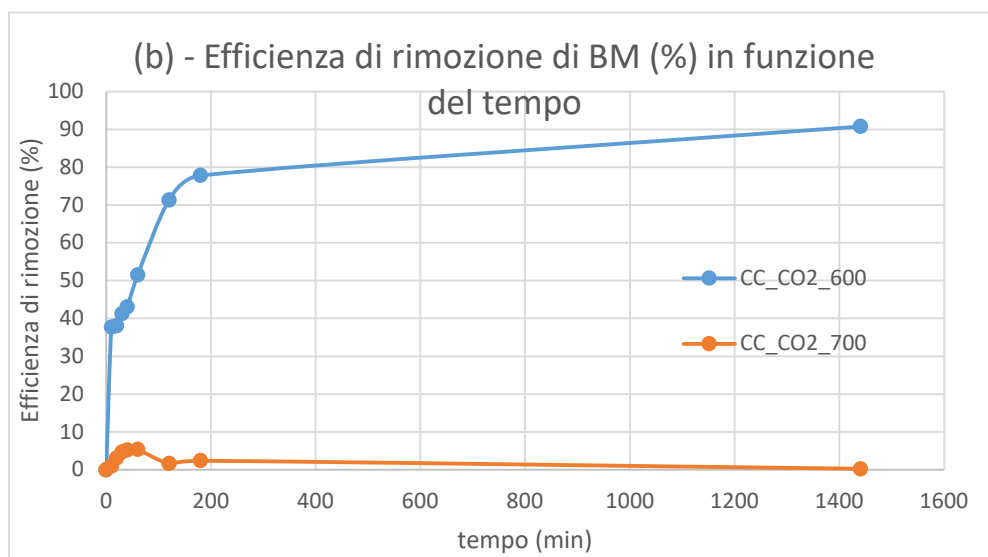
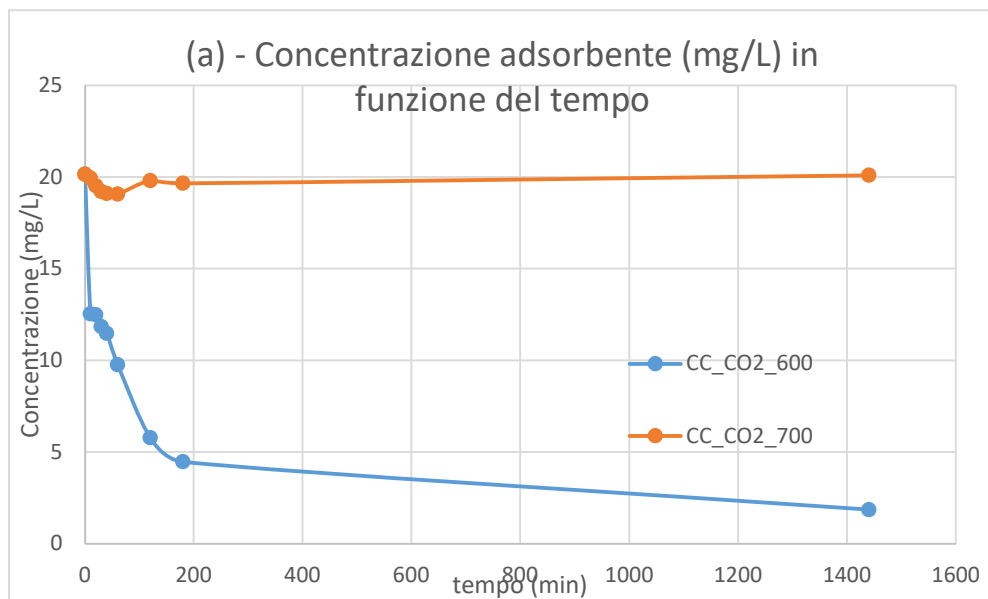


Figura 53 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e qt (c) in funzione del tempo dei campioni pre-attivati fisicamente con CO₂ a 600 e 700 °C

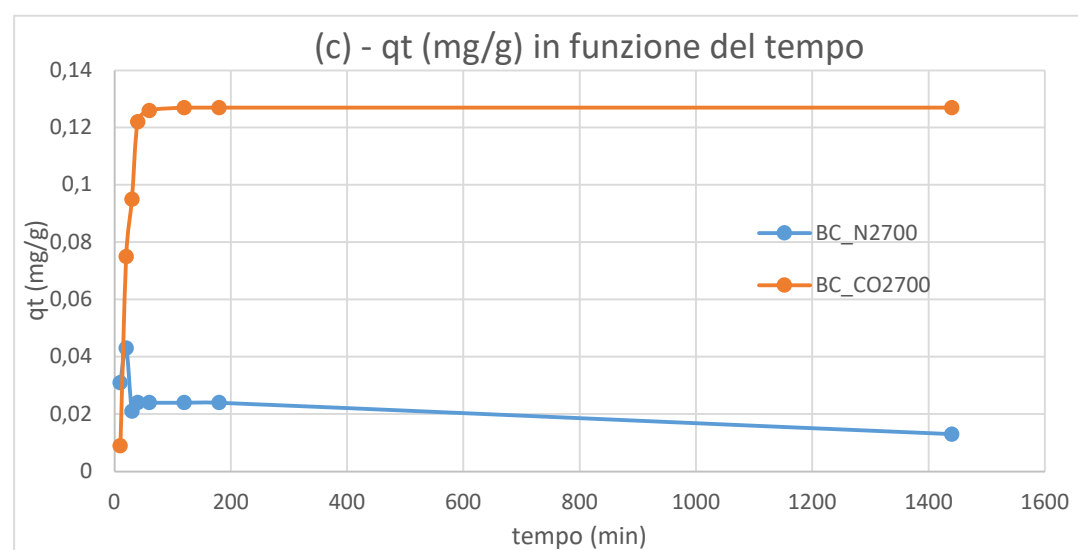
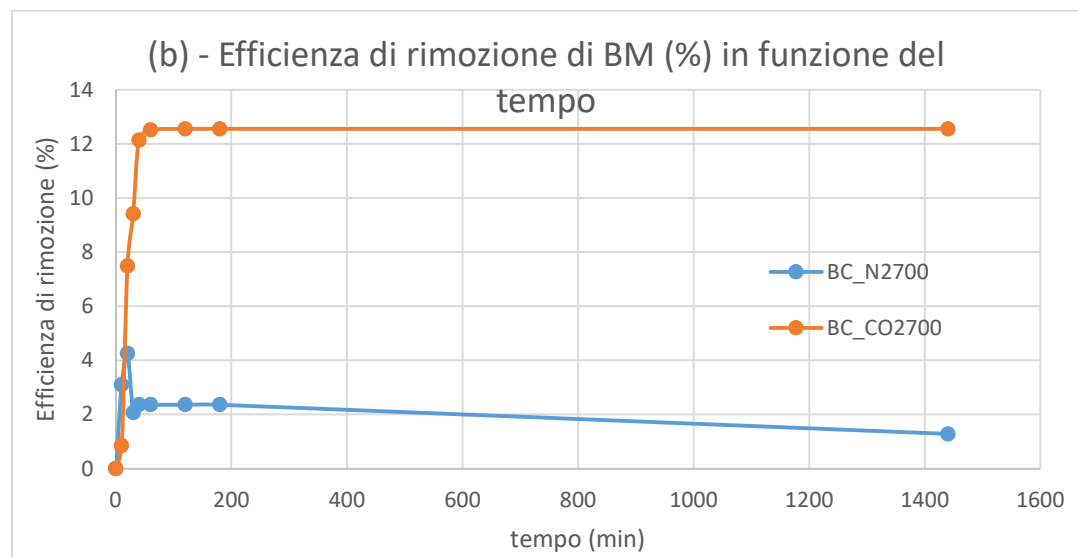
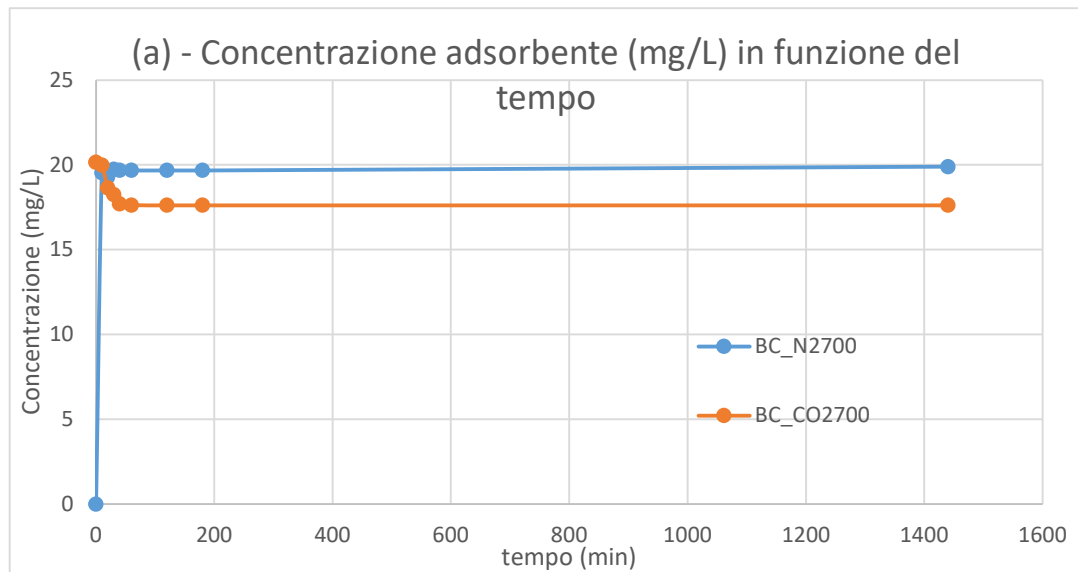


Figura 54 - Concentrazione adsorbente (a), efficienza di rimozione (b) e q_t (c) in funzione del tempo dei campioni post-attivati con CO_2 e N_2 a 700°C

Confrontando i biochar pirolizzati alle temperature di 500 e 700 °C (figura 49), il BC_500 mostra un'efficienza di rimozione di MB (32,675%) più elevata rispetto al BC_700 (9,24%). Infatti, l'aumento della temperatura di pirolisi non comporta necessariamente un miglioramento della cinetica, poiché un aumento a temperature maggiori di 650 °C può causare una diminuzione dell'adsorbimento, come da letteratura (Putranto et al., 2022). Nessuno dei due campioni raggiunge le prestazioni di adsorbimento simili a quelle del CAC, riesce ad arrivare al 100% di efficienza di rimozione dopo 10 min.

In generale, la cinetica di adsorbimento è strettamente correlata alla struttura dei pori. Diversi studi hanno riscontrato che è necessaria una temperatura di pirolisi di 450-650 °C per garantire un migliore sviluppo dei pori e la decomposizione della lignina, ovvero la carbonizzazione completa (Borel et al., 2020; Lui et al., 2021; X. Zhu et al., 2022). Tuttavia, la riduzione della cinetica di adsorbimento di biochar preparati a temperature superiori a 650 °C può indicare un riscaldamento eccessivo, che può portare a una riduzione delle dimensioni e del volume dei pori come conseguenza del collasso, del restringimento e del riallineamento dei pori (Mohanty et al., 2006; Saygılı & Güzel, 2018).

I risultati migliori ottenuti dallo screening di adsorbimento sono notati per i campioni pre-attivati one-step (figura 50). Infatti, con il CC_H3PO4_OS500 la concentrazione residua di MB dopo 20 min è di 0,01 mg/L, con un'efficienza di rimozione del 99,95%. Anche per il CC_H3PO4_OS700 risulta essere promettente la rimozione del MB, arrivando al 94,33% di efficienza dopo 30 min.

I campioni one-step attivati con KOH invece, mostrano una minore efficienza, lasciando una maggiore concentrazione residua di MB in soluzione. Il CC_KOH_OS500 raggiunge un'efficienza di rimozione massima del 77%, mentre il CC_KOH_OS700 ha presentazioni inferiori con il 61%. In tutti i casi la concentrazione dell'adsorbato in soluzione diminuisce velocemente già dai minuti iniziali ed è poi seguita da una stabilizzazione, suggerendo un rapido raggiungimento dell'equilibrio.

Il processo two-steps conferma la maggiore efficienza del biochar attivato con l'acido rispetto a quello attivato con la base. Infatti, il CC_H3PO4_TS500 arriva ad un valore di efficienza di rimozione del 97,84% dopo 120, mentre il CC_KOH_TS500 raggiunge un'efficienza di rimozione dell'80% circa dopo 24 ore.

I biochar post-attivati mostrano performances peggiori per entrambi gli agenti attivanti, con un'efficienza di rimozione che non supera il 33%. Le curve di adsorbimento sono inoltre irregolari, con fenomeni di desorbimento registrati.

La biomassa trattata con la CO₂ durante la pirolisi mostra un comportamento opposto per i campioni prodotti a 600 e 700 °C. Il CC_CO2600 è quello migliore, raggiungendo il 90,76% di efficienza di rimozione dopo 24 h. Il CC_CO2700 invece non supera il 6% per nessun tempo di campionamento.

I risultati peggiori sono stati riscontrati per i biochar post-attivati fisicamente con N₂ e CO₂, suggerendo che l'attivazione utilizzata per questi campioni non risulta efficace per l'applicazione dell'adsorbimento di MB da acque reflue. Il trattamento con CO₂ però risulta più efficace. Ulteriori analisi dovrebbero essere condotte.

Dopo questo screening, risulta chiaro come il processo di attivazione ha migliorato l'efficacia nella rimozione del BM dei campioni, rispetto a quelli non attivati.

In particolare, il biochar pre-attivato con H_3PO_4 one-step a 500°C ha un'efficienza di rimozione di MB maggiore rispetto agli altri campioni nonostante non presenti l'area superficiale più elevata. Questo suggerisce che, oltre all'adsorbimento fisico, si siano verificati anche fenomeni di adsorbimento chimico.

Questi valori sono paragonabili e confrontabili alle performances ottenute preliminarmente con il CAC (figura 49), usato come riferimento nei test. Infatti, il CAC arriva ad un'efficienza di rimozione del 100% in 10 min, mentre il CC_H3PO4_OS500 al 99,20% nello stesso tempo.

In conclusione, possiamo dire che le performances migliori di adsorbimento si ottengono per il tutolo attivato chimicamente one-step, attraverso l'utilizzo dell'agente attivante acido.

Un'altra considerazione evidente è che l'adsorbimento di questo colorante è più efficace con la pre-attivazione piuttosto che utilizzando il processo di post-attivazione. Per quanto riguarda l'attivazione fisica, il campione migliore risulta essere il CC_CO2_600, mentre gli altri presentano scarsi risultati.

L'effetto dell'adsorbimento del blu di metilene è visibile ad occhio nudo grazie alla diminuzione dell'intensità del colore, da blu intenso a trasparente. Questa trasformazione cromatica è visibile nel caso in cui l'efficienza di rimozione supera l'80%. Ad esempio, la figura riportata (55.b) è relativa al campione CC_H3PO4_OS500 dopo 5 min dall'inizio del tempo, quando il MB non risulta ancora del tutto adsorbito.

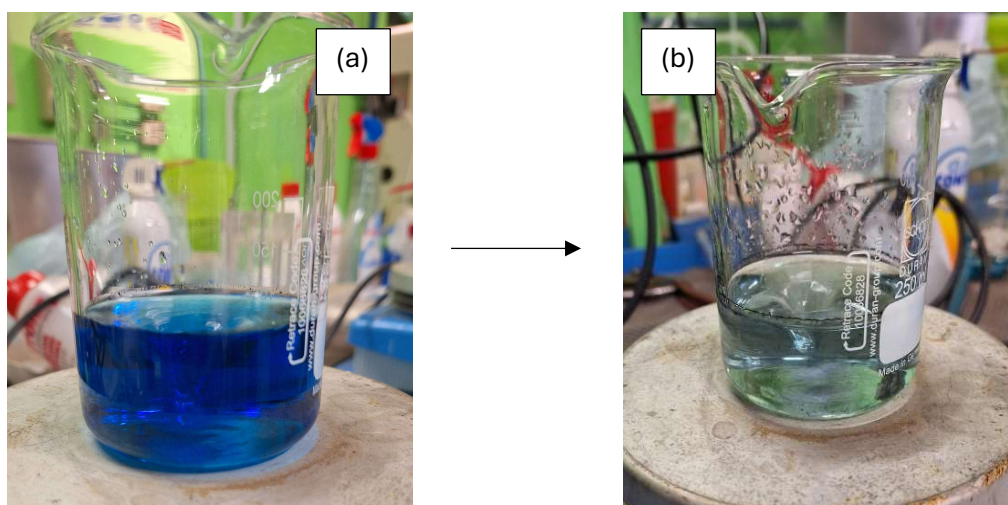


Figura 55 - Effetto cromatico dell'adsorbimento del blu di metilene da parte del CC_H3PO4_OS500 - (a) all'inizio del test (b) dopo 5 min dall'inizio del test

È stata in seguito indagata la cinetica di adsorbimento per i campioni, confrontandola con quelle di ordine 1 e 2, per capire quale meglio si adatta per ciascun biochar ed il meccanismo di interazione tra le molecole di colorante e la particella assorbente.

Il meccanismo di adsorbimento del BM si divide in quattro step: la migrazione del BM dal bulk della soluzione fino alla superficie dell'adsorbente, la diffusione attraverso lo strato limite,

l'adsorbimento delle molecole di colorante sui siti attivi dell'adsorbente ed infine la diffusione intraparticellare del BM nei pori del materiale adsorbente.

La velocità con cui le molecole di colorante vengono trasferite all'assorbente può essere influenzata da ciascuno di questi step. Il più lento di questi diventa lo step controllante della velocità.

I grafici del primo e secondo ordine sono stati plottati e nella seguente tabella sono stati raccolti i parametri caratteristici per ciascun modello:

CAMPIONE	1° ordine		2° ordine		
	K ₁ (1/min)	R ² (-)	K ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	R ² (-)
CAC	0,0013	0,9925	0,041022	1,026378	0,9993
BC500	-0,0002	0,9765	-0,22936	0,095721	0,9928
BC700	0,00002	0,336	1,210674	0,093633	0,9998
CC_H3PO4_OS500	0,0004	0,0353	79,02443	1,048988	1
CC_H3PO4_OS700	0,0002	0,0533	1,230592	1,008675	1
CC_KOH_OS500	0,0001	0,2066	0,885521	0,783883	1
CC_KOH_OS700	-0,0027	0,7377	0,056041	0,628536	0,9991
CC_H3PO4_TS500	0,00225	0,5299	0,083362	1,010407	0,9998
CC_KOH_TS500	0,0005	0,6144	0,086336	0,813736	0,997
BC_H3PO4	-0,0000007	0,1748	0,251855	0,331873	0,9997
BC_KOH	-0,00006	0,1578	-0,00513	0,071261	0,9995
CC_CO2_600	0,0012	0,7831	0,030311	0,936856	0,9995
CC_CO2_700	0,00002	0,3319	0,52836	3,002101	1
BC_CO2_700	0,00003	0,1027	0,305978	0,129737	0,9916
BC_N2_700	-0,00001	0,3749	-2,59704	0,012798	0,9971

Tabella 26 - Parametri sperimentali delle cinetiche di adsorbimento del primo e del secondo ordine

Si può osservare che il modello del secondo ordine si adatta meglio rispetto al modello del primo ordine, poiché, confrontando i valori di R² tra loro, si ottiene un R² che non supera 0,78 (tralasciando il CAC preso come riferimento) per il primo ordine, mentre l'R² del secondo ordine raggiunge valori > 0,99 per ciascun campione.

Ciò è in linea con altri studi che riportano il modello del secondo ordine come il più adatto per i loro test di adsorbimento (Alharbi et al., 2019; (Ighalo et al., 2022 ; Kankou et al., 2021; Kutluay et al., 2020; Onuzulike et al., 2022; Zhao et al., 2018, Putranto et al., 2022)

Questo suggerisce che l'adsorbimento di molecole di MB sui biochar consiste in più passaggi (tra cui la diffusione esterna del film liquido, l'adsorbimento superficiale e la diffusione delle particelle). Inoltre, l'interazione chimica svolge un ruolo importante nel processo. (L. Liu et al., 2019)

5. Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro di tesi è indagato l'utilizzo del tutolo di mais come feedstock di pirolisi lenta per la produzione di biochar, caratterizzandolo tramite diverse analisi e impiegandolo per i test di adsorbimento del blu di metilene.

L'analisi sperimentale ha evidenziato come l'aumento della temperatura di pirolisi favorisca la formazione di una struttura del biochar più cristallina, con maggiore area superficiale specifica e avente una riduzione dei rapporti H/C che indica un alto grado di aromaticità. Dopo avere preliminarmente indagato sul rapporto di impregnazione ottimale e sull'ordine dei vari step di attivazione, diversi processi sono stati condotti e confrontati tra loro attraverso lo studio delle caratteristiche chimo-fisiche dei campioni prodotti con essi. Nello specifico è stata eseguita una pre-attivazione chimica di tipo one-step e two-steps ed una post-attivazione sul biochar prodotto a 500 °C. Inoltre, è stata valutata l'attivazione fisica con CO₂, sia sulla biomassa che sul tutolo, a diverse temperature. L'attivazione ha portato ad un incremento sostanziale nel valore dell'area superficiale, arrivando a 898,24 m²/g per il biochar attivato one-step con H₃PO₄ a 700 °C, 489,43 m²/g per quello one-step con KOH a 700 °C e 129,11 m²/g con CO₂ a 600 °C. Questi risultati suggeriscono che la procedura di pre-attivazione chimica a singolo step riesca ad essere più efficace nella formazione dell'area rispetto a quella condotta in two-steps e alla post-attivazione sul biochar, e che i campioni attivati con acido sviluppino aree superficiali specifiche maggiori rispetto sia alla base che alla CO₂. Inoltre, si sono riscontrati dei valori maggiori di area a temperature più alte, per ciascun tipo di processo. Dai test di adsorbimento si rileva un'efficienza di rimozione del blu di metilene comparabile a quella del carbone attivo commerciale per i campioni pre-attivati con acido e con la CO₂ a 600 °C. Questo risultato suggerisce che, oltre al meccanismo di adsorbimento fisico, il materiale potrebbe essere coinvolto in fenomeni di adsorbimento chimico. Il modello cinetico che si è visto essere più conforme è quello del 2° ordine per quasi tutti i campioni testati.

Nonostante i risultati promettenti, poiché il lavoro svolto nello studio dell'adsorbimento del blu di metilene rappresenta solo uno screening iniziale per poter correlare la capacità di adsorbimento alle caratteristiche chimo-fisiche dei campioni, ulteriori test dovrebbero essere eseguiti. Si potrebbero anche approfondire le condizioni ottimali per l'adsorbimento, valutando come esso cambi al variare di temperatura, pH, quantità di adsorbato e tempo di permanenza. Il biochar potrebbe essere testato per un'ampia gamma di contaminanti, includendo metalli pesanti, pesticidi e farmaci, per valutarne la versatilità in diversi contesti ambientali. Un'indagine sulla rigenerabilità del biochar dopo l'adsorbimento rappresenta un aspetto cruciale renderebbe il processo più sostenibile e ridurrebbe la necessità di smaltimento del biochar esausto. Un altro campo di studio su cui indagare potrebbe essere l'impiego del biochar come adsorbente di gas, in maniera tale da estendere il campo di applicazioni per questo materiale.

In conclusione, i risultati di questa ricerca confermano che il biochar derivato dal tutolo di mais rappresenta un materiale promettente per il trattamento delle acque contaminate come alternativa valida al CAC ed un esempio concreto di valorizzazione dei rifiuti in un'ottica di sostenibilità. Tuttavia, per garantirne un'efficace applicazione industriale, sarà necessario affrontare le sfide legate alla scalabilità, alla rigenerabilità, promuovendo così un approccio integrato alla gestione degli scarti agricoli e alla salute ambientale.

Bibliografia

- Abdoul Magid, A. S. I., Islam, M. S., Chen, Y., Weng, L., Li, J., Ma, J., & Li, Y. (2021). Enhanced adsorption of polystyrene nanoplastics (PSNPs) onto oxidized corncob biochar with high pyrolysis temperature. *Science of the Total Environment*, 784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147115>
- Adekanye, T., Dada, O., & Kolapo, J. (2022). Pyrolysis of maize cob at different temperatures for biochar production: Proximate, ultimate and spectroscopic characterisation. *Research in Agricultural Engineering*, 68(1), 27–34. <https://doi.org/10.17221/106/2020-RAE>
- Anukam, A. I., Goso, B. P., Okoh, O. O., & Mamphweli, S. N. (2017). Studies on Characterization of Corn Cob for Application in a Gasification Process for Energy Production. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/6478389>
- Assirey, E. A., & Altamimi, L. R. (2021). Chemical analysis of corn cob-based biochar and its role as water decontaminants. *Journal of Taibah University for Science*, 15(1), 111–121. <https://doi.org/10.1080/16583655.2021.1876350>
- Budai, A., Wang, L., Gronli, M., Strand, L. T., Antal, M. J., Abiven, S., Dieguez-Alonso, A., Anca-Couce, A., & Rasse, D. P. (2014). Surface properties and chemical composition of corncob and miscanthus biochars: Effects of production temperature and method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(17), 3791–3799. <https://doi.org/10.1021/jf501139f>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Ceranic, M., Kosanic, T., Djuranovic, D., Kaludjerovic, Z., Djuric, S., Gojkovic, P., & Bozickovic, R. (2016). Experimental investigation of corn cob pyrolysis. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 8(6). <https://doi.org/10.1063/1.4966695>
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., & Park, Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 40, pp. 1–15). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- Chen, M., Wang, F., Zhang, D. li, Yi, W. ming, & Liu, Y. (2021). Effects of acid modification on the structure and adsorption NH₄⁺-N properties of biochar. *Renewable Energy*, 169, 1343–1350. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.098>
- Crombie, K., & Mašek, O. (2014). Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions. *Bioresource Technology*, 162, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.134>
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Vol. 2, pp. 73–93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>

- El-Gamal, E. H., Khedr, M. E., & Rashad, M. (2023). Corncob Biochar Activation by Phosphoric Acid and Hydrogen Peroxide for Enhancing Ammonium Adsorption. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED SCIENTIFIC RESEARCH AND INNOVATION*, 6(2), 27–44.
- El-Hendawy, A.-N. A., Samra, S. E., & Girgis, B. S. (2001). Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (Vol. 180). www.elsevier.nl/locate/colsurfa
- El-Sayed, G. O., Yehia, M. M., & Asaad, A. A. (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, 7–8, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.10.001>
- Evans, T. G., Salinger, J. L., Bingel, L. W., & Walton, K. S. (2024). Determining Surface Areas and Pore Volumes of Metal-Organic Frameworks. *Journal of Visualized Experiments*, 2024(205). <https://doi.org/10.3791/65716>
- Fadeeva, V. P., Tikhova, V. D., & Nikulicheva, O. N. (2008). Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers. *Journal of Analytical Chemistry*, 63(11), 1094–1106. <https://doi.org/10.1134/S1061934808110142>
- Fantozzi, F., Colantoni, S., Bartocci, P., & Desideri, U. (2007). Rotary kiln slow pyrolysis for syngas and char production from biomass and waste - Part II: Introducing product yields in the energy balance. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 129(4), 908–913. <https://doi.org/10.1115/1.2720539>
- Farnane, M., Tounsadi, H., Machrouhi, A., Elhalil, A., Mahjoubi, F. Z., Sadiq, M., Abdenouni, M., Qourzal, S., & Barka, N. (2018). Dye removal from aqueous solution by raw maize corncob and h3po4 activated maize corncob. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(2), 214–224. <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.179>
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 81, pp. 1378–1392). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- Gupta, G. K., Ram, M., Bala, R., Kapur, M., & Mondal, M. K. (2018). Pyrolysis of chemically treated corncob for biochar production and its application in Cr(VI) removal. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 37(5), 1606–1617. <https://doi.org/10.1002/ep.12838>
- Hassan, S. A., Abbas, M., Mujahid, W., Ahmed, W., Ahmad, S., Maan, A. A., Shehzad, A., Bhat, Z. F., & Aadil, R. M. (2023). Utilization of cereal-based husks to achieve sustainable development goals: Treatment of wastewater, biofuels, and biodegradable packaging. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 140). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104166>
- Ighalo, J. O., Iwuchukwu, F. U., Eyankware, O. E., Iwuozor, K. O., Olotu, K., Bright, O. C., & Igwegbe, C. A. (2022). Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. In *Clean Technologies and Environmental Policy* (Vol. 24, Issue 8, pp. 2349–2363). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5>
- Intani, K., Latif, S., Cao, Z., & Müller, J. (2018a). Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. *Bioresource Technology*, 265, 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.103>

- Intani, K., Latif, S., Cao, Z., & Müller, J. (2018b). Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. *Bioresource Technology*, 265, 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.103>
- Ismail, B. P. (2017). *Ash Content Determination* (pp. 117–119). https://doi.org/10.1007/978-3-319-44127-6_11
- Jawad, A. H., Mohammed, S. A., Mastuli, M. S., & Abdullah, M. F. (2018). Carbonization of corn (*Zea mays*) cob agricultural residue by one-step activation with sulfuric acid for methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 118, 342–351. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22680>
- Jayakumar, M., Hamda, A. S., Abo, L. D., Daba, B. J., Venkatesa Prabhu, S., Rangaraju, M., Jabesa, A., Periyasamy, S., Suresh, S., & Baskar, G. (2023). Comprehensive review on lignocellulosic biomass derived biochar production, characterization, utilization and applications. *Chemosphere*, 345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140515>
- Jeyasubramanian, K., Thangagiri, B., Sakthivel, A., Dhaweethu Raja, J., Seenivasan, S., Vallinayagam, P., Madhavan, D., Malathi Devi, S., & Rathika, B. (2021). A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. *Fuel*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120243>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 57, pp. 1126–1140). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Karami, S., Papari, S., & Berruti, F. (2022). Conversion of Waste Corn Biomass to Activated Bio-Char for Applications in Wastewater Treatment. *Frontiers in Materials*, 9. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.839421>
- Kwoczynski, Z., & Čmelík, J. (2021). Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. *Journal of Cleaner Production*, 280. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124302>
- Liu, L., Li, Y., & Fan, S. (2019). Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution. *Processes*, 7(12). <https://doi.org/10.3390/PR7120891>
- Liu, X., Zhang, Y., Li, Z., Feng, R., & Zhang, Y. (2014). Characterization of corncob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust. *Bioresource Technology*, 170, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.077>
- Lyu, G., Wu, S., & Zhang, H. (2015). Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions. *Frontiers in Energy Research*, 3(JUN). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00028>
- Ma, Z., Yang, Y., Ma, Q., Zhou, H., Luo, X., Liu, X., & Wang, S. (2017). Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127, 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.015>
- Mais e soia: proiezioni per la campagna 2024/2025 USDA - Agosto 2024.* (2024, August). https://www.3tre3.it/ultima-ora/mais-e-soia-proiezioni-per-la-campagna-2024-2025-usda-%E2%80%93-agosto-2024_15080/

- Nguyen, C. T., Tungtakanpoung, D., Tra, V. T., & Kajitvichyanukul, P. (2022). *Kinetic, isotherm and mechanism in paraquat removal by adsorption process using corn cob biochar from different pyrolysis conditions*.
- Ogunjobi, J., Lajide, L., & Ogunjobi, J. K. (2013). Characterisation of Bio-Oil and Bio-Char from Slow-Pyrolysed Nigerian Yellow and White Corn Cobs. In *Journal of Sustainable Energy & Environment* (Vol. 4). <https://www.researchgate.net/publication/257608054>
- Pakale, A. A. (2018). DIGITAL PH METER. In *Electronic Design Engineering* (Vol. 4, Issue 1).
- Parmar, K. (2017). Biomass- An Overview on Composition Characteristics and Properties. *IRA- International Journal of Applied Sciences (ISSN 2455-4499)*, 7(1), 42. <https://doi.org/10.21013/jas.v7.n1.p4>
- Pinto, J., Cruz, D., Paiva, A., Pereira, S., Tavares, P., Fernandes, L., & Varum, H. (2012). Characterization of corn cob as a possible raw building material. *Construction and Building Materials*, 34, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.014>
- Premchand, P., Demichelis, F., Chiaramonti, D., Bensaid, S., & Fino, D. (2023). Biochar production from slow pyrolysis of biomass under CO₂ atmosphere: A review on the effect of CO₂ medium on biochar production, characterisation, and environmental applications. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 11, Issue 3). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110009>
- Putranto, A., Ng, Z. W., Hadibarata, T., Aziz, M., Yeo, J. Y. J., Ismadji, S., & Sunarso, J. (2022). Effects of pyrolysis temperature and impregnation ratio on adsorption kinetics and isotherm of methylene blue on corn cobs activated carbons. *South African Journal of Chemical Engineering*, 42, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.07.008>
- Ranum, P., Peña-Rosas, J. P., & Garcia-Casal, M. N. (2014). Global maize production, utilization, and consumption. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1312(1), 105–112. <https://doi.org/10.1111/nyas.12396>
- Raza, M., Inayat, A., Ahmed, A., Jamil, F., Ghenai, C., Naqvi, S. R., Shanableh, A., Ayoub, M., Waris, A., & Park, Y. K. (2021). Progress of the pyrolyzer reactors and advanced technologies for biomass pyrolysis processing. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 19). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su131911061>
- Rego, F., Xiang, H., Yang, Y., Ordovás, J. L., Chong, K., Wang, J., & Bridgwater, A. (2022). Investigation of the role of feedstock properties and process conditions on the slow pyrolysis of biomass in a continuous auger reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105378>
- Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., & Patience, G. S. (2018). Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12), 2512–2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>
- Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D., & Prins, W. (2013). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*, 5(2), 104–115. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>
- Sajjadi, B., Chen, W. Y., & Egiebor, N. O. (2019). A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(6), 735–776. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>

- Sajjadi, B., Zubatiuk, T., Leszczynska, D., Leszczynski, J., & Chen, W. Y. (2019). Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: A comprehensive review. In *Reviews in Chemical Engineering* (Vol. 35, Issue 7, pp. 777–815). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>
- Sakhiya, A. K., Anand, A., & Kaushal, P. (2020). Production, activation, and applications of biochar in recent times. In *Biochar* (Vol. 2, Issue 3, pp. 253–285). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00047-1>
- Santolini, E., Bovo, M., Barbaresi, A., Torreggiani, D., & Tassinari, P. (2021). Turning agricultural wastes into biomaterials: Assessing the sustainability of scenarios of circular valorization of corn cob in a life-cycle perspective. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(14). <https://doi.org/10.3390/app11146281>
- Şencan, A., & Kiliç, M. (2015). Investigation of the Changes in Surface Area and FT-IR Spectra of Activated Carbons Obtained from Hazelnut Shells by Physicochemical Treatment Methods. *Journal of Chemistry*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/651651>
- Shariff, A., Aziz, N. S. M., Ismail, N. I., & Abdullah, N. (2016). Corn cob as a potential feedstock for slow pyrolysis of biomass. *Journal of Physical Science*, 27(2), 123–137. <https://doi.org/10.21315/jps2016.27.2.9>
- Sing. (2001). *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*.
- Tiammee, S., & Likasiri, C. (2020). Sustainability in corn production management: A multi-objective approach. *Journal of Cleaner Production*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120855>
- Tippayawong, N., Rerkkriangkrai, P., Aggarangsi, P., & Pattiya, A. (2018). Characterization of biochar from pyrolysis of corn residues in a semi-continuous carbonizer. *Chemical Engineering Transactions*, 70, 1387–1392. <https://doi.org/10.3303/CET1870232>
- Tran, M. L. (2024). One-step preparation of activated pomelo peel biochar by using H₃PO₄ for removal of methylene blue: performance, isotherm, and kinetic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05848-z>
- Wakudkar, H., & Jain, S. (2022). A holistic overview on corn cob biochar: A mini-review. In *Waste Management and Research* (Vol. 40, Issue 8, pp. 1143–1155). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/0734242X211069741>
- Wang, G., Zhang, Z., Li, W., Du, C., & Chen, T. (2020). Production and characterization of modified biochar by corn cob and its ability to absorb phenol. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 729(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/729/1/012070>
- Wang, L., Olsen, M. N. P., Moni, C., Dieguez-Alonso, A., de la Rosa, J. M., Stenrød, M., Liu, X., & Mao, L. (2022). Comparison of properties of biochar produced from different types of lignocellulosic biomass by slow pyrolysis at 600 °C. *Applications in Energy and Combustion Science*, 12, 100090. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100090>
- Wang, X., Zhou, W., Liang, G., Song, D., & Zhang, X. (2015). Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to fluvo-aquic soil. *Science of the Total Environment*, 538, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.026>

- Wang, Y., & Wu, J. J. (2023). Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 187). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113754>
- Wijitkosum, S., & Jiwnok, P. (2019). Elemental composition of biochar obtained from agricultural waste for soil amendment and carbon sequestration. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(19). <https://doi.org/10.3390/app9193980>
- Xu, B., Chang, M., Fu, C., Han, J., Wang, Y., Feng, Y., & Zhang, Z. (2024). Effect of Preparation Process on the Physicochemical Properties of Activated Carbon Prepared from Corn Stalks. *Agriculture (Switzerland)*, 14(3). <https://doi.org/10.3390/agriculture14030392>
- You, S., Ok, Y. S., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Kwon, E. E., Lee, J., & Wang, C. H. (2017). A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications. In *Bioresource Technology* (Vol. 246, pp. 242–253). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.177>
- Zubrik, A., Matik, M., Hredzák, S., Lovás, M., Danková, Z., Kováčová, M., & Briančin, J. (2017). Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 143, 643–653.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.061>