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

Production, characterization and performance of biochar co-pyrolyzed with red mud for conductive epoxy composites

Relatori

prof. Tagliaferro Alberto

prof. Berruti Franco

dott. Bartoli Mattia

Candidato

Fabrizio Ruscillo

Luglio 2022

Riassunto in italiano

1. Introduzione

Al giorno d'oggi, il cambiamento climatico antropogenico e i suoi effetti pericolosi sono la sfida più difficile per l'umanità (Miraglia et al., 2009). Nel 2009 le emissioni globali di combustibili fossili e cemento sono state le seconde più alte nella storia umana con 30,8 miliardi di tonnellate di CO2 (Friedlingstein et al., 2010). Per limitare la produzione di gas serra e non superare la soglia dei 2°C di temperatura media globale al di sopra dei livelli preindustriali, è necessario abbandonare le risorse fossili e passare a quelle rinnovabili (Lenferna, 2018).Biomassa è un termine generico che si riferisce alla silvicoltura, alle colture agricole appositamente coltivate, agli alberi e alle piante e ai rifiuti organici, agricoli, agroindustriali e domestici (rifiuti urbani e solidi) (Demirbas & Arin, 2002) La biomassa è sempre il risultato della fotosintesi. Per questo motivo, la CO2 emessa dallo sfruttamento della biomassa è la stessa che la biomassa ha ingabbiato durante la sua crescita. Significa che la biomassa è una risorsa rinnovabile.

1.1 Biomassa lignocellulosica

La massa lignocellulosica è composta da tre componenti principali: cellulosa, emicellulosa e lignina. Tipicamente, la biomassa lignocellulosica è composta da circa il 10-25% di lignina, il 20-30% di emicellulosa e il 40-50% di cellulosa (Anwar et al., 2014).La cellulosa (C6H10O5) è un polisaccaride a catena lunga. È omogeneo, significa che è composto esclusivamente da un unico monomero: β-glucosio ([1,4]-D-glucopiranosio), legato grazie a legami glicosidici β-1,4. La struttura è lineare e contiene oltre 10.000 unità, il che significa un alto peso molecolare. Le macromolecole di cellulosa nella biomassa sono tenute insieme da legami idrogeno intramolecolari e intermolecolari, formando fasci che a loro volta si aggregano in microfibrille.Le emicellulose sono una classe eterogenea di polimeri con struttura amorfa che includono principalmente glucuronoxilano (in legno duro), galactoglucomannato (in legno tenero), arabinoglucuronoxilani (nelle erbe) e altri polisaccaridi. La composizione tipica consiste nello zucchero pentoso o esosio come spina dorsale, cioè xilano, glucani o mannano, legati con legami glicosidici β-1,4. Inoltre, le ramificazioni si verificano grazie ad altri zuccheri, cioè galattani, arabinani o acido uronico come acido glucuronico e galatturonico. L'emicellulosa si lega alla microfibrilla di cellulosa grazie a legami non covalenti. A seconda della loro origine biologica, diverse emicellulosi possono essere trovate nella matrice cellulare della parete. La lignina è un polimero aromatico complesso, amorfo, tridimensionale a catena lunga ed eterogeneo di fenilpropani, gruppi metossidici e sostanze polifenoliche non carboidratiche, che sono collegate da legami eterei (Ponnusamya et al., 2019). I fenolpropani sono i monomeri. A seconda di quale gruppo metossidico è attaccato, si sono divisi in tre diverse strutture. Uno è specifico per il legno duro, uno per il legno tenero e uno per le erbe. La lignina agisce come riempitivo tra emicellulosa e cellulosa grazie ai legami covalenti e idrogeno, fornendo resistenza meccanica alla pianta. Anche se il mix esatto di questi tre componenti principali può variare a seconda delle specie selezionate, è possibile evidenziare diversi tipi di biomassa lignocellulosica: legno, erbe, residui agricoli e materiale di scarto. Il legno può essere diviso a sua volta in due famiglie principali: legno tenero e legno duro. Il legno tenero sono gimnosperme comunemente indicati come sempreverdi con foglie aghiformi. Il legno duro è angiospermo con foglie larghe ed è indicato come piante da fiore. Il contenuto di lignina nel legno duro è inferiore a quello del legno tenero. Inoltre, le emicellulose del legno duro sono composte principalmente da esosi, mentre le emicellulose di legno tenero sono composte principalmente da pentosi. Le erbe sono piante erbacee. Caratteristica principale è il minor contenuto di lignina rispetto alla biomassa legnosa. I residui agricoli sono sottoprodotti della produzione alimentare. Questa categoria è completa di molti rifiuti vegetali diversi, cioè paglia, guscio, gambo, pannocchia, bagassa. Questa enorme varietà significa che è impossibile trovare

caratteristiche comuni nella composizione dei componenti. I materiali di scarto si riferiscono ai rifiuti solidi urbani, come carta e cartone. Questo tipo di biomassa è stato precedentemente lavorato. Ciò significa che il contenuto di lignina è quasi zero.

1.2 Red mud

Il red mud (RM) è un liquame rosso e viscido, è il principale rifiuto della produzione di alluminio dalla bauxite attraverso il processo Bayer. Poiché il consumo di prodotti in alluminio è in aumento in tutto il mondo, è necessario smaltire grandi quantità di RM. Una tonnellata di allumina può generare fino a 2,5 tonnellate di RM, a seconda della purezza dei minerali. La produzione mondiale totale di RM è di circa 120 milioni di tonnellate all'anno (Bikashbindu e Kaustubha, 2019). È composto da molti ossidi metallici diversi. I principali sono l'ossido di ferro, l'ossido di allumina, l'ossido di titanio, l'ossido di silicio e gli ossidi di sodio. Ogni concentrazione esatta di ossido dipende dalla specifica composizione del minerale di bauxite. Fe_2O_3 è il principale costituente che conferisce il caratteristico colore rosso. È altamente alcalino, il pH può variare da 10 a 12. Lo smaltimento di RM è un grosso problema a causa della grande quantità di volume e della sua alcalinità. Sono stati fatti diversi sforzi per riutilizzare tutto o parte di questo liquame. Come materiale da costruzione, agente colorante, riempitivo di asfalto, micro fertilizzante e altro (Paramguru et al. , 2004). Tuttavia, la realtà mostra che le industrie dell'alluminio preferiscono smaltirlo piuttosto che riciclarlo. Lo smaltimento nel terreno, lo scarico dell'acqua di mare e gli stagni speciali sono alcuni dei modi più comuni per smaltire il red mud dai principali produttori. In particolare, i metodi di smaltimento del terreno possono essere diversi: il liquame può passare attraverso un processo di ispessimento, al fine di incrementare la frazione solida. Quindi, viene smaltito in discariche in strati sottili, facilitando la disidratazione e l'essiccazione. Questa opzione riduce al minimo il consumo di suolo, anche se sono necessari investimenti ad alto costo. Un altro modo è quello di filtrare prima il liquame dalla sua frazione liquida, quindi lavare via la soda per recuperarla e riutilizzarla nell'impianto. Dopo di ciò, il resto viene asciugato e la terra smaltita. Anche in questa situazione sono necessari investimenti ad alto costo per le unità di filtrazione, con il vantaggio della frazione di soda raccolta. Nel caso in cui non siano disponibili grandi aree, un'opzione può essere lo scarico dell'acqua di mare. Anche lo smaltimento è preceduto da ispessimento e lavaggio con soda, la contaminazione dell'acqua di mare attraverso metalli tossici è il grande inconveniente di questo metodo. Un altro metodo più comune è lo smaltimento dello stagno. Il liquame viene pompato in un laghetto naturale o artificiale che consente a RM di asciugarsi all'aria e non è richiesto alcun trattamento precedente. Tuttavia, gli investimenti in dighe sono necessari per lo stagno artificiale e non possono essere esclusi i rischi ambientali. Nell'applicazione industriale chimica, i catalizzatori svolgono un ruolo importante. I metalli nobili sono la prima scelta in questo campo per la loro elevata attività. Tuttavia, sono molto costosi e soffrono di diversi tipi di disattivazioni. D'altra parte, gli ossidi metallici sono considerevolmente più economici dei metalli nobili e più resistenti alla disattivazione, sebbene la loro attività sia inferiore rispetto ai metalli nobili. In questo scenario, il red mud potrebbe essere un'alternativa interessante. Il suo contenuto di ossidi metallici ricchi, in primo luogo di ferro, un catalizzatore metallico molto comune, e la sua grande quantità, potrebbero avere il potenziale per ridurre i costi di processo ed essere utilizzati su scala commerciale.

1.3 Pirolisi e co-pirolisi della biomassa

La biomassa può essere convertita in combustibili o sostanze chimiche attraverso varie tecnologie. In base alle vie di reazione seguite, le tecniche possono essere suddivise in due macroaree: termochimica e biochimica. Le tecnologie termochimiche consistono principalmente in combustione, pirolisi, gassificazione e liquefazione idrotermale (Kan et al., 2016). Storicamente, e ancora oggi, il metodo di conversione più ampiamente applicato per la

biomassa è la combustione (Jenkins et al., 2019). La combustione è l'ossidazione della frazione organica della biomassa, che rilascia calore e produce anidride carbonica (CO2), monossido di carbonio (CO), acqua (H2O) e carbonio (C). Il calore è utile come se stesso o può essere convertito in energia meccanica o elettrica. Anche se un prodotto solido è sempre presente dopo la reazione, è spesso irrilevante mentre massimizzare la produzione di calore è l'obiettivo principale. La gassificazione è una parziale ossidazione della frazione organica della biomassa, che ha lo scopo di generare quanta più fase gassosa possibile. Sono richieste temperature elevate, oltre 800°C, e possono essere utilizzati diversi mezzi come aria, ossigeno o vapore (Bartoli et al., 2020). A causa dell'ossidazione incompleta, i prodotti sono un mix di anidride carbonica, monossido di carbonio, metano, idrogeno e acqua. Anche se il biochar non è l'obiettivo della gassificazione, il char ad alto contenuto di carbonio viene prodotto a causa delle alte temperature che promuovono le reazioni di cracking. La liquefazione idrotermale (HTL) si riferisce alla degradazione della biomassa umida in un intervallo di temperatura di 280 – 370 °C e un intervallo di pressione di 10 – 25 MPa (Toor et al., 2011). Sfruttare l'umidità delle materie prime come reagente e catalizzatore consente di evitare il pretrattamento che consuma energia. Il prodotto principale di questa tecnologia è il bio-olio, anche se vengono prodotti char e gas. L'obiettivo principale del prodotto liquido è quello di essere il più simile possibile al petrolio greggio convenzionale al fine di sostituirlo eventualmente passando a combustibili rinnovabili (Gollakota et al., 2018)

1.3.1 Pirolisi

La pirolisi non è una nuova tecnologia, in quanto è stata utilizzata per millenni nella produzione di carbone. La pirolisi può essere descritta come la decomposizione endotermica delle catene polimeriche delle macromolecole di biomassa per produrre sostanze volatili condensabili (bio-olio), gas non condensabili e biochar in un'atmosfera inerte (Wang et al., 2020). Il calore necessario per il processo endotermico può essere fornito esternamente o la pirolisi può essere autotermica. Piccole quantità di ossigeno inducono reazioni di ossidazione dei prodotti di pirolisi che forniscono il calore richiesto senza alimentazione esterna (Huang et al., 2020). Le condizioni di processo influenzano pesantemente la resa dei prodotti al punto che possono essere eseguiti due diversi tipi di pirolisi. La pirolisi lenta consiste in una bassa velocità di riscaldamento (dozzine di gradi Celsius al minuto o anche meno) e un lungo tempo di permanenza (ore o giorni). L'obiettivo principale della pirolisi lenta è quello di produrre biochar, riducendo al minimo la produzione di sostanze volatili condensabili. La pirolisi veloce consiste in un'elevata velocità di riscaldamento (oltre centinaia di gradi Celsius al minuto) e in un breve tempo di permanenza (nell'ordine dei secondi). In questo modo, la resa del gas condensabile viene massimizzata a scapito della resa del biochar. Il sistema di condensazione a valle aiuta a raccogliere questi gas in fase liquida, il bio-olio, che con ulteriori passaggi può essere utilizzato come biocarburante (Qi eta al., 2007) Il meccanismo di pirolisi è complesso a causa dell'enorme varietà di tipi di biomasse e della loro composizione specifica. Le riflessioni sul comportamento termico dei componenti principali - cellulosa, emicellulosa e lignina - possono descrivere solo parzialmente l'intero percorso di processo. Anche se è generalmente accettato che la pirolisi può essere descritta in tre fasi: evaporazione dell'umidità libera, decomposizione primaria e decomposizione secondaria. La decomposizione primaria può essere suddivisa in tre diversi percorsi: formazione del char, depolimerizzazione e frammentazione. La formazione di char, come il nome stesso suggerisce, descrive le reazioni che si verificano nella creazione del residuo solido. Le reazioni di riarrangiamento intra e intermolecolare portano alla formazione di anelli di benzene e alla loro combinazione in un reticolato policiclico ad alto grado di polimerizzazione. Vengono rilasciati acqua e gas incondensibili. La depolimerizzazione è la rottura tra i legami monomerici dei polisaccaridi. Man mano che il grado di polimerizzazione diminuisce, le molecole tendono a volatizzarsi. Più

molecole si volatizzano, maggiore è la resa liquida che si ottiene se correttamente condensata. La frammentazione consiste nella rottura dei legami covalenti, anche all'interno dei monomeri. Vengono creati gas incondensibili, ma anche composti organici volatili. La decomposizione secondaria coinvolge composti volatili che non sono più stabili dopo la loro formazione. Cracking e ricombinazione caratterizzano questa fase. Il cracking rompe i legami chimici, portando a composti a basso peso molecolare. La ricombinazione, invece, consiste nell'interazione tra composti volatili che portano ad un peso molecolare più elevato e, eventualmente, alla ricondensazione della nuova molecola.

1.3.2 Co-pirolisi

La co-pirolisi è un processo che coinvolge due o più materiali diversi come materia prima (Abnisa & Daud, 2014). Il principio è quello di migliorare i prodotti di pirolisi grazie all'effetto sinergico di diverse reazioni chimiche tra biomassa e co-reagenti. Va sottolineato che la parola sinergia si riferisce ad un'interazione con effetto maggiore e positivo sui prodotti rispetto all'interazione dell'effetto dei singoli componenti. Tuttavia, la miscelazione di diverse materie prime potrebbe anche portare a un impatto negativo. In tal caso, anche se l'interazione antagonistica avviene, il processo è ancora chiamato co-pirolisi. La chiave di successo è la semplicità della tecnica che non ha bisogno di alcun miglioramento del processo. In effetti, solo la preparazione delle materie prime differisce da un semplice processo di pirolisi. Reattore, sistema di riscaldamento, condensatore e tutti gli altri parametri di processo non sono influenzati in alcun modo. Ciò significa che gli impianti di pirolisi esistenti possono essere facilmente convertiti in qualsiasi momento e senza costi aggiuntivi. Inoltre, l'utilizzo di materiali di scarto come co-reagenti può aggiungere vantaggi non solo al processo stesso, ma anche nel campo della gestione dei rifiuti. Più materie prime vengono lavorate, meno rifiuti devono essere trattati e collocati in discarica. Ciò comporta un risparmio di costi, energia e territorio, rendendo la co-pirolisi un'alternativa attraente in termini di aspetti economici e ambientali. I co-reagenti tipici sono carbone, plastica, pneumatici di scarto o fanghi. La co-pirolisi della biomassa con il carbone come materia prima nei processi esistenti a base di carbone può essere un modo valido per migliorare la qualità dei prodotti riducendo al contempo l'impronta di carbonio e avviando la transizione verso materie prime rinnovabili. A causa del basso rapporto idrogeno/carbonio (H/C), i radicali liberi prodotti dalla sola pirolisi del carbone possono superare la capacità della materia prima di donare idrogeno. Ciò significa che parte dei radicali può reagire con grandi molecole portandoli a risolidificarsi. Durante la co-pirolisi, l'idrogeno rilasciato dalla biomassa stabilizza i grandi radicali prodotti dal carbone (Gouws et al., 2021). Può essere una spiegazione del motivo per cui la miscela di biomassa pirolitica e carbone ha mostrato cambiamenti nei prodotti come la diminuzione aromatica e l'aumento dei fenoli nel catrame. Tuttavia, gli effetti sinergici tra biomassa e carbone non sono ancora chiari e gli esperimenti possono portare all'assenza di miglioramenti (Li et al., 2013). La co-pirolisi della biomassa con la plastica fornisce un'alternativa alle attuali tecnologie di gestione dei rifiuti solidi come il collocamento in discarica e l'incenerimento, migliorando la circolarità dei materiali a base di combustibili fossili. I rifiuti di plastica contengono di più (H / C) rispetto alla biomassa, mentre il rapporto ossigeno / carbonio (O / C) è inferiore. Quando inizia la co-pirolisi, la degradazione della biomassa forma radicali che tendono a ricevere idrogeno dalle catene poliolefiniche (Chattopadhyay et al., 2016). Questo comportamento generale sembra essere la ragione degli effetti sinergici, anche se ogni tipo di plastica porta a miglioramenti diversi. In generale, HDPE, LDPE e PP hanno effetti sinergici positivi sulla resa liquida nella co-pirolisi con biomassa solida, mentre PET, PS e PVC hanno effetti sinergici positivi sulla resa di residui solidi o gas (Wang et al., 2021). Gli pneumatici di scarto hanno gli stessi problemi di smaltimento della plastica. Lo smaltimento in discarica e l'incenerimento comportano rischi per l'ambiente e la salute, mentre la co-pirolisi con la biomassa può anche essere un modo per

valorizzarli (Zhang et al., 2016). Gli pneumatici sono costituiti principalmente da varie gomme, nerofumo e poca quantità di additivi (Ahmed & Hameed, 2020). A causa del loro alto H / C, la gomma rilascia radicali H che reagiscono con molecole di biomassa decomposte ricche di ossigeno, convertendole in prodotti idrocarburici attraverso reazioni di trasferimento dell'idrogeno e promuovendo la decomposizione della gomma. Alla fine, la co-pirolisi può assicurare un alto tasso di conversione delle materie prime e un alto contenuto di olefine, sopprimendo i carboni policiclici aromatici (Wang et al., 2018). I fanghi si riferiscono ai flussi di sottoprodotti dei processi industriali. Considerati principalmente come rifiuti, il loro utilizzo può prevenire i costi di smaltimento e generare prodotti a valore aggiunto. Molti fanghi diversi possono essere inclusi in questa definizione a causa della grande varietà di composizione. Per questo motivo, ognuno agisce in modo diverso durante la co-pirolisi con la biomassa. Ad esempio, i fanghi di depurazione vengono prodotti dagli impianti di trattamento delle acque reflue municipali. Contiene circa il 5-10% in peso di acqua, il 15-30% in peso di carboidrati, il 2-17% in peso di grassi o lipidi, il 10-21% in peso di proteine e il 30-50% in peso di materia inorganica (Wang et al., 2016). Effetti sinergici sono stati osservati durante la co-pirolisi con biomassa lignocellulosica come temperature più basse per la prima fase di degradazione e cambiamenti nella composizione del bio-olio, rivelando l'interazione tra co-reagenti che portano a vie di reazione alternative. Sono necessari ulteriori studi per comprendere i meccanismi esatti (Alvarez et al., 2015). Come già descritto, anche RM può essere incluso nella definizione di fanghi. La sua co-pirolisi con la biomassa può portare non solo a effetti sinergici potenziando i prodotti di pirolisi, ma grazie alla presenza di ossidi metallici può verificarsi anche la pirolisi catalitica (Wang S. et al., 2021).

1.4 Filler di carbonio

1.4.1 Filler di carbonio non da biomassa

I nanotubi di carbonio, noti anche come buckytubes, sono allotropi del carbonio. Specificalmente, sono fullereni di forma cilindrica fatti da carbonio legato esagonale come nella grafite e ricoperti mangiato le estremità (Thostenson et al., 2001). I nanotubi sono diventati popolari nei pochi decenni grazie alle loro straordinarie proprietà elettroniche, meccaniche e termiche. I nanotubi sono uno dei materiali più resistenti in natura. Il modulo di Young varia tra 270-950 GPa, circa 100 volte quello in acciaio. La conduttività termica è stata trovata di 3000 W/(m K) mentre la conduttività elettrica può raggiungere fino a 5 × 103 S/m (Marinho et al., 2012). Anche l'elevata superficie è correlata a questo materiale, teoricamente fino a 1315 m2 /g, a seconda del numero di pareti del cilindro (Peigney et al., 2001). I nanotubi hanno molte applicazioni diverse a seconda delle dimensioni e della morfologia. Quando il diametro è grande, vengono utilizzati in sistemi elettronici come celle a combustibile, batterie agli ioni di litio e condensatori elettrici a doppio strato. Possono anche essere utilizzati nei compositi come materiale di riempimento, migliorando le proprietà della matrice. Quando la scala è più piccola, i nanotubi trovano applicazioni anche in campo medico e ottico (Endo et al., 2006). I nanotubi di carbonio ad alta purezza sono necessari per sfruttare le migliori proprietà, ma il suo costo è di circa $ 750 / g, limitandone l'utilizzo (Baughmananvar et al., 2002). Il grafene è un altro tipo di allotropo di carbonio. Come i nanotubi, a livello atomico è costituito da carbonio disposto in anelli esagonali collegati tra loro per formare una forma a nido d'ape. La differenza è che il grafene è ordinato in un foglio a strato singolo (Allen et al., 2010). Le proprietà sono superiori rispetto ai nanotubi. La conduttività termica può essere teoricamente fino a 5300 W/(m K), il modulo di Young fino a 1 TPa. La conduttività elettrica è di circa 1400 S/m e la superficie è di 2630 m2/g per un singolo strato (Yang et al., 2018). Le applicazioni del grafene sono diverse. Una delle potenziali applicazioni del grafene è nei display di emissione sul campo. Grazie alla sua elevata conduttività elettrica, può essere utilizzato come base per costruire gas e biosensori. Il grafene può produrre rivestimenti conduttivi trasparenti per LCD, display a

schermo piatto, pannelli tattili, celle solari e schermatura EMI, noti anche come elettrodi trasparenti. Può anche essere usato come componente transistor e anodo per batterie al litio (Choi et al., 2010). Oltre ai nanotubi, il costo del grafene è estremamente elevato, fino a 230 €/cm2 (Bartoli et al., 2020). Il nerofumo è una polvere soffice di estrema finezza, composta essenzialmente da carbonio elementare (Wang et al., 2003). A differenza di altre forme di carbonio sfuso, è costituito da aggregati, gruppi di particelle con una dimensione compresa tra 10 e 500 nm. Le particelle hanno una struttura a forma di cipolla, dove il carbonio mostra parzialmente la struttura grafitica. Sembra che gli strati esterni siano più grafitizzati di quelli al centro (Fan et al., 2020). Conducibilità elettrica fino a 900 S/m (Marinho et al., 2012). La superficie varia tra 7 e 600 m2/g (Wang et al., 2003). Il suo singolo uso più grande è come agente rinforzante negli pneumatici dei veicoli e nei prodotti automobilistici in gomma, ma può anche essere usato come additivo in inchiostri, vernici, materie plastiche e rivestimenti (Long et al., 2013). Esistono cinque tipi di nerofumo, a seconda del metodo di produzione. Nero forno, nero termico, nero lampada, nero canale e nero acetilene. Oltre il 90% della produzione di nerofumo proviene dal nero termico. Nero termico significa che è prodotto dalla degradazione termica dell'olio (Huang, 2002). Anche se il prezzo è molto più basso rispetto ad altri riempitivi di carbonio, circa $ 1/kg,una notevole impronta di carbonio è un grosso problema nel suo utilizzo.

1.4.2 Biochar

Il biochar è definito come il materiale solido carbonioso ottenuto dalla decomposizione termica della biomassa (Cha et al., 2016). Il biochar è il prodotto principale della pirolisi lenta. In altri trattamenti termici come la pirolisi rapida, la gassificazione e la frazione solida HTL sono solitamente ridotte al minimo in quanto i prodotti principali sono le frazioni liquide e/o gassose. Come già descritto nei paragrafi precedenti, la composizione e la struttura della biomassa non sono uniche ma dipendono dalla materia prima. Pertanto, la composizione e le proprietà del biochar possono differire enormemente nelle stesse condizioni di processo. In generale, la superficie aumenta con l'aumento della temperatura di processo a causa della fuoriuscita di sostanze volatili (Ahmed et al., 2016). Con una corretta attivazione la superficie del processo può raggiungere un valore estremamente elevato come 3000 m2/g. Inoltre, con l'aumentare del grado di carbonizzazione, aumenta la conduttività elettrica. Risultati interessanti mostrano che il biochar può raggiungere fino a 340 S/m. Ad oggi, il biochar è spesso considerato un sottoprodotto. In effetti, la maggior parte della ricerca sulla pirolisi si concentra sull'ottimizzazione della resa del bioolio perché la frazione liquida può essere usata come carburante. Il prodotto solido della pirolisi, invece, viene solitamente bruciato per recuperare calore e per fornirlo al processo (Ronsse et al., 2013). Quando non viene riutilizzato durante il processo di pirolisi, il biochar viene comunemente applicato come ammendante del suolo. La sua elevata superficie e porosità gli consentono di assorbire o trattenere acqua e sostanze nutritive, fungendo da catalizzatore. Inoltre, il suo piccolo decadimento biologico gli consente di persistere nel suolo (Hunt et al., 2010). Tuttavia, il biochar si sta dimostrando molto più di un semplice combustibile o di un ammendante del suolo. Molte e diverse applicazioni sono state studiate nell'ultimo decennio. La letteratura mostra che in meno di dieci anni gli articoli sul biochar si sono decuplicati. La Figura 1.1 mostra come appare il biochar. Il biochar può essere utilizzato come precursore per la produzione di catalizzatore. Ad esempio, può essere utilizzato puro o dopato con metallo per pulire il syngas derivato dalla biomassa dai catrami attraverso il cracking catalitico. Nello stesso contesto, il catalizzatore derivato dal biochar può essere utilizzato nel processo Fischer-Tropsch per condensare il syngas in idrocarburi liquidi. In ultimo, i catalizzatori di acido eterogeneo possono essere prodotti dal biochar per solfonazione. Possono eseguire l'esterificazione e la transesterificazione dell'olio vegetale per la produzione di biodiesel (Qian et al., 2015). Il biochar ha dimostrato di essere efficace nelle

applicazioni ambientali, in particolare per la rimozione di inquinanti. Diversi gruppi funzionali possono assorbire diversi contaminanti, come quelli organici e inorganici. Le condizioni di processo influenzano la formazione di questi gruppi, anche se i processi di tailoring sono importanti per massimizzare l'efficacia (Oliveira et al., 2017). Non solo gli inquinanti possono essere rimossi dall'acqua, ma il biochar può assorbire gas tossici e contaminanti anche in fase solida. Il biochar funziona come combustibile nelle celle a combustibile a carbonio diretto (DCFC). L'alta densità energetica del carbonio elementare viene sfruttata elettrolizzando materiale carbonioso solido ad alta temperatura. Il vantaggio di altri tipi di celle a combustibile è che i DCFC funzionano senza gas come combustibile, quindi non è necessario il reforming. I biochar derivati dalla biomassa, che formano in modo diverso il carbone, sono rispettosi dell'ambiente. Inoltre, i DCFC mostrano un'elevata efficienza elettrica (80%) rispetto ad altre celle a combustibile, rendendole interessanti nel campo delle energie rinnovabili (Jafri et al., 2018). I supercondensatori utilizzano carbone attivo con una superficie molto elevata per i loro elettrodi. Biochar mostra un'eccellente capacità specifica e può essere prodotto ad un prezzo molto competitivo. Questo può essere un modo per sostituire i classici supercondensatori a carbone attivo (Rahman et al., 2020). Alla fine, gli elettrodi a base di biochar possono essere utilizzati nelle batterie agli ioni di litio. In questo caso, si desidera una superficie non estremamente elevata e diversi gruppi funzionali superficiali per migliorare la diffusione degli ioni di litio. L'elevata capacità specifica e la produzione a basso costo rispetto ai materiali di grafite sono la chiave per l'uso del biochar in questo campo (Liu et al., 2019).

1.5 Compositi conduttivi a base di carbonio

Il composito può essere definito come l'unione di due o più materiali *(Hsissou et al., 2021)*. Generalmente, è più abbondante la matrice. La matrice dà coesione, e può essere considerata come una fase continua. All'interno della matrice uno o più filler vengono dispersi in fase discontinua. Nel paragrafo 1.4 sono descritti i riempitivi di carbonio. I riempitivi di carbonio sono utilizzati nei compositi a base di carbonio, ma è vero che i compositi possono avere diversi riempitivi come metalli, plastica, ceramica, ecc. La matrice può essere composta da poliolefine, poliammidi, poliesteri, resine epossidiche, gomma e in generale molti materiali termoplastici, termoindurenti ed elastomeri *(Bartoli et al., 2022)*. L'obiettivo generale è quello di migliorare le proprietà meccaniche, termiche o elettriche. Il biochar è stato aggiunto con successo come riempitivo per compositi conduttivi. La letteratura mostra che il biochar funziona in modo efficiente in qualsiasi matrice. Khan et al. hanno trovato che il 20% di riempimento di biochar in composito di resina epossidica che ha raggiunto una conduttività più elevata rispetto alla stessa matrice con il riempimento del 4% di nanotubi di carbonio *(Khan et al, 2017)*. Nan et al. hanno ottenuto 1,8 nS/m di conduttività elettrica per una matrice alcolica polivinilica riempita con il 10 wt.% di biochar legnoso *(Nan et al., 2016)*. Tolvanen et al. hanno prodotto un composito poli(acido lattico)-biochar-grafite che raggiunge più di 30 S/m *(Tolvanen et al., 2019)*. Li et al. hanno preparato un composito miscelando fino all'80% di biochar derivato dal bambù con polietilene ad altissimo peso molecolare ottenendo per la più alta percentuale di riempitivo una conduttività elettrica di 107,6 S/m *(Li et al., 2015)*.

2. Scopo del lavoro

I compositi a base di carbonio rappresentano una notevole area di ricerca e compongono gran parte dei mercati globali grazie alle loro applicazioni polivalenti. In particolare, le resine epossidiche rinforzate con fibra di carbonio hanno mostrato molto interesse per le loro eccezionali proprietà fisiche e meccaniche che si adattano perfettamente a settori ad alta tecnologia come l'aeronautica e l'industria aerospaziale (Bartoli et al., 2020). Nonostante le loro proprietà eccezionali come la resistenza meccanica, la conduttività termica ed elettrica, i riempitivi di carbonio come il grafene e i nanotubi di carbonio sono troppo costosi e la loro

promessa di grande commercializzazione non è stata realizzata con successo. D'altra parte, il nerofumo potrebbe essere una valida sostituzione, ma ha uno svantaggio critico. È prodotto da materie prime fossili. È chiaro che andando verso un futuro a emissioni zero questa strada non può essere intrapresa. Il biochar sembra essere una buona soluzione di compromesso per il problema precedente. Con buone proprietà meccaniche, termiche ed elettriche è anche economico e rispettoso dell'ambiente. In questo lavoro diverse biomasse sono co-pirolizzate con red mud per produrre e caratterizzare il biochar. Successivamente, il biochar viene attivato termicamente e caratterizzato di nuovo. Vengono utilizzate diverse materie prime da biomassa. Uno è un erbaceo, uno è un legno duro e il terzo è ricco di lignina. L'obiettivo è capire quale tipo di biomassa lignocellulosica è meglio utilizzare come riempitivo nel composito epossidico. Il red mud viene aggiunto perché può migliorare le proprietà del biochar con effetti sinergici. Diverse miscele sono fatte per capire quale proporzione dà i migliori risultati. Alla fine, i compositi vengono prodotti e le loro proprietà elettriche vengono analizzate.

3. Materiali e metodi

3.1 Materiali

3.1.1 Materia prima della biomassa lignocellulosica

Vengono selezionati tre diversi tipi di materie prime da biomassa. Sono conservati in un capannone situato in ICFAR, Londra ON, Canada. La loro origine è dal Nord America. Per tutti loro si sceglie di avere una granulometria inferiore a 1 mm in modo da garantire una buona superficie globale durante la pirolisi. Il primo è il legno di pino. Viene conservato come trucioli come in figura 3.1, quindi per ridurre la dimensione delle particelle viene prima triturato a forma di segatura grazie al miscelatore da laboratorio. Quindi, la segatura viene setacciata con un setaccio a rete da 1 mm. Il secondo è la canapa. La canapa si presenta come fibre separate ma contorte come mostrato nella figura 3.2. Il diametro delle fibre è molto inferiore a 1 mm, ma la lunghezza delle fibre ha metri come ordine di grandezza. A causa della composizione della canapa, una pianta erbacea, la triturazione è quasi impossibile senza una precedente fase di essiccazione. Si decide di mantenere la materia prima così come si presenta perché le fibre strette assicurano una grande superficie. L'ultima è la lignina. Non è una pianta ma un costituente polimerico della biomassa lignocellulosica, quindi non esiste puro in natura. Infatti, la lignina è ottenuta come sottoprodotto nel processo kraft, il cui scopo principale è quello di estrarre la polpa di cellulosa dal legno. La lignina si presenta come polvere marrone scuro come nella figura 3.3. È setacciata con setaccio da 1 mm.

3.1.2 Materie prime ricche di metalli

Come materia prima ricca di metalli viene scelto il red mud. Si presenta come liquame in un barile come nella figura 3.4. Per averlo a forma di polvere, è necessaria la fase di asciugatura. Pertanto, un vassoio di alluminio viene riempito con red mud e messo in forno a 150 ° C per 24 ore. Successivamente, il red mud viene sbriciolato in piccoli pezzi e ulteriormente triturato con un mixer da laboratorio fino a raggiungere una composizione come la figura 3.5. Alla fine, il red mud viene setacciato con un setaccio a rete da 0,5 mm.

3.2 Metodi

3.2.1 Miscelazione

Per eseguire la co-pirolisi, i due tipi di materie prime (quella da biomassa più quella ricca di metallo) devono essere mescolate insieme. Si è deciso di provare cinque diverse miscele per ogni materia prima da biomassa. La miscelazione è calcolata in base alla percentuale in peso delle materie prime: (i) 50% biomassa e 50% red mud; ii) 80% di biomassa e 20% di red mud; iii) 90% di biomassa e 10 % di red mud; iv) 95% di biomassa e 5% di red mud; v) 100% di

biomassa. Considerando che vengono scelte tre diverse materie prime da biomassa, in totale ci sono quindici miscele. Le materie prime, già setacciate, vengono miscelate per creare la miscela più omogenea possibile.

3.2.2 Pirolisi

Per eseguire la pirolisi, viene utilizzata un'unità batch agitata orizzontalmente a scala da banco. L'unità è composta da diverse sezioni. Il principale è il reattore. Un cilindro cavo in acciaio di 20 cm di diametro interno e 40 cm di lunghezza è flangiato ad entrambe le estremità con due piastre in acciaio. All'interno, un albero di acciaio è posto al centro con sei pale di forma rotonda attaccate per tutta la lunghezza, come mostrato nella figura 3.6. La piastra posteriore ha due fori. Il primo permette di collegare l'albero del miscelatore al motore elettrico. Il secondo è l'ingresso della sezione di gas inerte. La piastra frontale presenta un solo foro collegato alla sezione di condensazione. La condensazione viene eseguita da un condensatore monostadio: un lungo tubo di acciaio collegato alla piastra frontale si inserisce in un cilindro di acciaio, a sua volta inserito in un secchio d'acqua. Il tubo corre tutto all'interno del cilindro, finendo proprio nella parte inferiore. In questo modo, i gas sono costretti a passare attraverso due volte la lunghezza del cilindro prima di raggiungere la linea di scarico. Quindi, i gas condensabili si trasformano in olio e catrame sul fondo del tubo a causa della temperatura ambiente nel cilindro mantenuta dall'acqua. I gas non condensabili alla fine fuoriescono nella parte superiore del cilindro attraverso la linea dei gas esausti. Sullo stesso lato della sezione di condensazione c'è anche la valvola di pressione di sicurezza. Grazie ad un manometro è possibile monitorare la pressione all'interno del reattore e aprire la valvola in caso di sovrapressione. La vista della piastra frontale con la sezione di condensazione e la valvola di pressione è mostrata in figura 3.7. La sezione del gas inerte è composta da una bombola di azoto gassoso e da una prima valvola di pressione che consente al gas di fluire attraversola linea. Dall'altra parte, un misuratore di portata viene posizionato prima della connessione con l'ossigeno. L'azoto che scorre nel reattore permette di ottenere un ambiente libero di ossigeno, essenziale per il processo di pirolisi. La sezione di riscaldamento è composta da una bobina di rame che avvolge il reattore, con fibra ceramica posta sotto la bobina. Altra fibra ceramica viene utilizzata per un involucro esterno della bobina. La bobina è collegata a un sistema di induzione, a sua volta si collega all'alimentazione. Il sistema di induzione è mostrato in figura 3.8. Una pompa dell'acqua è anche collegata al sistema di induzione per evitare il surriscaldamento della bobina. Il sistema di induzione fornisce una tensione A / C alla bobina. Pertanto, la bobina produce un campo magnetico alternativo in cui è posizionato il reattore. Il reattore produce correnti parassite che si oppongono al campo magnetico. Queste correnti creano calore nel reattore a causa dell'effetto Joule (Lucía et al., 2014). Due termocoppie sono collegate al reattore e sono collegate via cavo a un computer. Il computer ospita un software in grado di monitorare la temperatura nel reattore. È anche possibile impostare una rampa teorica della temperatura in base alla temperatura iniziale, alla temperatura impostata e al tempo. In questo modo la velocità di riscaldamento teorica può essere confrontata con la velocità di riscaldamento reale e l'operatore può agire sul sistema di induzione. Una panoramica dell'intero sistema di pirolisi può essere vista nella figura 3.9. Per ogni esperimento si sceglie di impostare una velocità di riscaldamento di 15°C/min con una temperatura impostata di 600°C. Dopo aver raggiunto la temperatura impostata, l'esperimento dura 1 ora. Il flusso di gas è fissato a 1 L/min. L'albero ruota a 20 RPM. Per ogni test il reattore viene caricato con 1 kg di materia prima.

3.2.3 Trattamento di attivazione

Per eseguire l'attivazione, viene utilizzato la fornace batch in figura 3.10. La fornace presenta due linee del gas che permettono di collegare due contenitori metallici all'interno. Tuttavia, viene utilizzato un solo contenitore, mentre la seconda linea viene lasciata libera per l'afflusso

di azoto nella stanza della fornace. Entrambe le linee del gas sono dotate di una bombola del gas, una valvola di pressione e un flussometro. L'azoto viene alimentato nella stanza del forno per evitare l'ossidazione del contenitore dovuta alle alte temperature. L'anidride carbonica, invece, viene convogliata nel contenitore per evitare l'ossidazione del biochar, e alla fine fuoriesce grazie alla linea di scarico. Il contenitore, mostrato in figura 3.11, viene caricato ad ogni test con il biochar ottenuto dalla fase di pirolisi. Dopo averlo chiuso con il coperchio, il contenitore viene collegato con la linea di anidride carbonica. Alla fine, la porta del forno viene chiusa e la temperatura operativa viene impostata insieme al tempo di esecuzione. La temperatura impostata per ogni esperimento di attivazione è di 900 °C con una temperatura di riscaldamento di 5 °C/min. Una volta raggiunta la temperatura impostata, l'esperimento dura 2 ore. L'anidride carbonica scorre a 1 L/min mentre l'azoto scorre a 2 L/min. Il contenitore è caricato con 150 grammi di biochar.

3.2.4 Caratterizzazione del biochar

Una volta prodotto il biochar, vengono eseguiti diversi tipi di caratterizzazione su ogni campione. La resa, l'analisi proximate, l'analisi CHNS e l'analisi della superficie attraverso il modello BET vengono eseguite in ICFAR, London ON, Canada. La spettroscopia Raman e la conduzione elettrica sono eseguite presso il Politecnico di Torino, Italia.

3.2.4.1 Analisi proximate

L'analisi proximate viene eseguita per ottenere la percentuale di umidità, materia volatile, carbonio fisso e ceneri presenti in un campione di biochar. Il set di strumentazione è un forno a muffola Ney® Vulcan ® D-550 e un crogiolo con il coperchio come mostrato in figura 3.12. Crogiolo e coperchio vengono prima messi nel forno a muffola a 750°C ± 10°C, lasciati raffreddare a temperatura ambiente in un essiccatore e pesati insieme (c0). Una quantità esatta di campione, un grammo, viene pesata (m0). Il campione viene precedentemente ridotto in polvere da un mulino a lama da laboratorio. Il crogiolo con il campione e il coperchio viene messo nel forno a muffola, ma il coperchio non copre il crogiolo. In questo modo, l'umidità è libera di lasciare il crogiolo. La temperatura è impostata a 105 °C ± 3 °C e il crogiolo rimane 2 ore. Poi, viene lasciato raffreddare a temperatura ambiente in un essiccatore. Quindi, il crogiolo viene pesato di nuovo (c1). Ora è possibile calcolare il contenuto di umidità come nell'equazione (3.1). Il crogiolo con il campione secco viene rimesso nel forno a muffola, il coperchio copre parzialmente il crogiolo in modo da lasciare che i volatili evaporino. La temperatura è fissata a 950°C ± 20°C. Dura 7 minuti e poi lascia raffreddare a temperatura ambiente in un essiccatore. Il crogiolo viene pesato di nuovo (c2). Dopo di che la materia volatile è calcolata come nell'equazione (3.2). L'ultimo passo è quello di posizionare il crogiolo, con i campioni ormai privi di umidità e materia volatile, nel forno a muffola. Il coperchio copre tutto il crogiolo. La temperatura è impostata a 750 °C ± 10 °C e rimane 6 ore. Quindi il crogiolo viene lasciato raffreddare a temperatura ambiente in un essiccatore. Alla fine, il crogiolo viene pesato (c3) e il contenuto di ceneri viene calcolato come nell'equazione (3.3). Ora è possibile calcolare il contenuto fisso di carbonio sottraendo umidità, volatili e contenuto di ceneri da 100 come nell'equazione (3.4). Questo processo con il suo calcolo viene eseguito tre volte per ogni campione. Quindi, sarà per ogni campione tre umidità%, tre volatili%, tre ceneri% e tre carboni fissi. Il risultato deve essere unico; pertanto, una media è fatta con ogni tripletta. Immaginando a, b, c come una tripletta di singoli risultati. La media è calcolata come nell'equazione (3.5). Nei risultati viene riportato anche l'errore standard per stimare la qualità del risultato medio. Considerando ancora a, b, c come una tripletta di risultati, l'errore standard viene calcolato come nell'equazione (3.6). Questa formula è valida solo quando la tripletta viene calcolata direttamente dal metodo di analisi come umidità%, volatili% e ceneri. Nel caso dei carboni

fissi% in cui il risultato è ottenuto da una sottrazione, l'errore standard viene calcolato seguendo la propagazione della teoria dell'errore come mostrato nell'equazione (3.7).

3.2.4.2 Analisi ultimate

L'analisi finale viene eseguita per ottenere la caratterizzazione elementare del campione. Consiste nella determinazione di quattro diversi elementi: Carbonio, Idrogeno, Azoto e Zolfo. In effetti, l'analisi ultimate è anche chiamata analisi CHNS. Per eseguire l'analisi, i campioni vengono prima polverizzati da un mulino a lama da laboratorio. Quindi, una quantità pesata di 1-2 mg viene inserita in un piccolo contenitore di alluminio a forma di cilindro. Insieme vengono aggiunti 8-10 mg di ossido di vanadio per migliorare la combustione. Dopo averlo chiuso, il contenitore viene inserito in un'unità Thermo FlashEA® 1112 per essere analizzato. Lo strumento brucia il campione a 900°C in un ambiente di elio con quantità controllata di ossigeno. La combustione crea gas derivati dall'ossidazione degli elementi presenti nel campione come anidride carbonica CO2 dal carbonio, H2O dall'idrogeno, N2 dall'azoto e SO2 dallo zolfo. Questi gas vengono successivamente analizzati in una colonna di cromatografia imballata. Alla fine, il software visualizza il risultato come percentuale. Può essere possibile calcolare il contenuto elementare di ossigeno sottraendo da cento il risultato elementare e la percentuale di ceneri dall'analisi prossima. In questo lavoro si decide di calcolare la percentuale di ossigeno insieme alle ceneri come nell'equazione (3.8). Per ogni biochar l'analisi viene effettuata tre volte e i risultati sono mostrati con l'errore medio e l'errore standard, seguendo lo stesso ragionamento di equazione (3.5), (3.6) e (3.7).

3.2.4.3 Resa

La resa è calcolata sia per la fase di pirolisi che per il trattamento di attivazione. Nel primo caso, i prodotti sono tre: biochar, frazione liquida e biogas. Il biochar e la frazione liquida possono essere pesati durante la raccolta. A causa della presenza di acqua nella materia prima perché non viene eseguita alcuna essiccazione pretrattamento, è necessario separare la frazione di umidità dai risultati. La percentuale di umidità è ottenuta dall'equazione (3.1). Grazie al sistema di condensazione, tutta l'acqua sarà nella frazione liquida. Quindi, il peso effettivo del bio-olio è calcolato come l'equazione (3.9). Ora è possibile ottenere la resa, che viene espressa in base secca. La resa del biochar è calcolata come nell'equazione (3.10). La resa in bioolio è calcolata per equazione (3.11). Alla fine, il biogas viene calcolato per differenza come nell'equazione (3.12). Il calcolo del trattamento di attivazione è più facile. Il biochar è l'unico prodotto raccolto perché non c'è un sistema di condensazione e il bio-olio scorre via nella linea esausta con il biogas. Inoltre, la materia prima di attivazione è già un biochar senza umidità. La resa del biochar è semplicemente calcolata come nell'equazione (3.13). Alla fine, la resa di bio-olio più biogas è calcolata per differenza come nell'equazione (3.14).

3.2.4.4 Superficie e dimensione dei pori secondo il metodo BET

L'analizzatore di superficie e dimensione dei pori Quantachrome NOVA 2000e mostrato in figura 3.14 viene utilizzato per determinare l'area della superficie e la dimensione dei pori. In primo luogo, il biochar viene triturato da un mulino a lama da laboratorio. Quindi, alcuni milligrammi di campione vengono messi in un'ampolla stretta. Il primo passo è la degassificazione. Una sezione specifica della macchina è dedicata alla rimozione dell'umidità e di altri vapori o gas che potrebbero essere già adsorbiti in superficie e nei pori del biochar. Per farlo, il vetro con il campione viene messo in un cappotto riscaldante. Viene riscaldato fino a 100°C per 1 ora, successivamente fino a 250°C per 3 ore. Durante tutto il processo, l'azoto puro viene flussato all'interno dell'ampolla per far fluire via i gas desorbiti. Dopo la degassificazione, il vetro viene spostato nella sezione di analisi dove viene inserito nel punto appropriato. Alla fine, un contenitore viene riempito con azoto liquido e si trova sotto il vetro.

Attraverso un software specifico la macchina viene avviata e lasciata analizzare tutta la notte. Il giorno successivo vengono mostrati i risultati.

3.2.4.5 Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman sono rilevati da un Renishaw inVia (modello H43662, Gloucestershire, Regno Unito) utilizzando una linea laser verde (514 nm) con un obiettivo 50×.

3.2.4.6 Analisi della conducibilità elettrica

Lo strumento è formato da due cilindri di rame massiccio parzialmente inseriti in un cilindro cavo in plexiglas. Quest'ultimo è leggermente più grande dei primi. In questo modo i cilindri di rame possono muoversi su e giù all'interno del plexiglas cavo. Il biochar viene prima polverizzato e poi inserito tra i due cilindri di rame. Su questa disposizione viene applicata una pressione crescente da una pressa idraulica (Specac Atlas Manual Hydraulic Press 15T). Fogli elettricamente isolanti posti tra le altre estremità dei cilindri di rame e la pressa garantiscono che il segnale elettrico attraversi il campione. La resistenza del biochar viene misurata utilizzando un multimetro Agilent 34401A.

3.2.5 Compositi epossidici

I compositi sono prodotti usando come resina epossidica una resina bicomponente bis-fenolo A (BPA) diglicidile (resina epossidica CORES, LPL). A questo viene aggiunto il 30% di filler di biochar e miscelato a mano fino a quando il composto è omogeneo. Quindi, viene lasciato riposare 16 ore a temperatura ambiente. Alla fine, viene applicato un trattamento termico finale utilizzando un forno ventilato (I.S.C.O. Srl "Il produttore scientifico") a 70 _C per 6 ore.

La conducibilità elettrica dei compositi è calcolata come per la caratterizzazione del biochar di cui al punto 4.2.4.6. L'unico cambiamento è che il cilindro cavo in plexiglas non è più necessario e il composito viene inserito tra i cilindri di rame.

4. Discussione dei risultati

4.1 Caratterizzazione delle materie prime

Per comprendere meglio i risultati dopo il processo di pirolisi, viene eseguita un'analisi preliminare sulle materie prime. Le materie prime da biomassa sono caratterizzate attraverso un'analisi ultimate e proximate per studiare la composizione iniziale come mostrato in figura 4.1 e 4.2. Il legno di pino e la canapa mostrano una composizione simile mentre la lignina kraft ha meno sostanze volatili e più carbonio fisso. Come già sottolineato, la lignina kraft non è una pianta grezza ma un sottoprodotto di processo. È probabile che durante il processo kraft parte dei volatili della biomassa originale siano volati via. Lo zolfo è presente solo nel campione di lignina, mentre il legno di pino e la canapa ne sono privi. Ancora una volta, il processo kraft è la chiave per comprendere i risultati. Durante il processo, Na2S viene utilizzato come materia prima. Lo zolfo rilevato dall'analisi finale può derivare dal processo. Ulteriori informazioni sono riportate nella figura 4.3. La canapa e il legno di pino hanno quasi la stessa quantità di ossigeno e carbonio in peso, mentre la lignina kraft ha meno della metà di ossigeno rispetto al carbonio in peso. Questo è facilmente spiegabile considerando le formule brute del principale costituente della biomassa lignocellulosica. La cellulosa è composta da glucosio; la sua formula condensata è C6H12O6. Come già sottolineato nell'introduzione, l'emicellulosa è composta da diversi monosaccaridi. Alcuni di loro, pentosi, hanno cinque atomi di carbonio. Per tutti loro la formula condensata è C5H10O5. Alcuni di loro, esosi, hanno sei atomi di carbonio. Per tutti loro la formula condensata è C6H12O6. La lignina, invece, ha come spina dorsale i fenilpropani, che è composta da propano CH3CH2CH3 e fenolo C6H6O. Ciò significa che la cellulosa e l'emicellulosa hanno la stessa quantità di atomi di carbonio e atomi di ossigeno, mentre la lignina ha circa un atomo di ossigeno per nove atomi di carbonio. Il rapporto di peso

di un atomo di ossigeno su un atomo di carbonio è pari a 1,33 circa. È chiaro che per la canapa e il legno di pino che sono composti sia da cellulosa, emicellulosa e lignina, il rapporto in peso O/C deve essere vicino a 1. Mentre la lignina kraft, che è quasi pura lignina, il rapporto in peso O/C è molto più basso. Stesso discorso per il rapporto peso H/C. Per la cellulosa e l'emicellulosa gli atomi di idrogeno sono il doppio degli atomi di carbonio. Nella lignina, invece, gli atomi di idrogeno e gli atomi di carbonio sono quasi gli stessi. Il rapporto di peso di un atomo di idrogeno su un atomo di carbonio è pari a 0,83 circa. Il rapporto peso H/C della lignina Kraft deve essere inferiore a 0,10, mentre per la canapa e il legno di pino il rapporto è più alto a causa della cellulosa e dell'emicellulosa mescolate con la lignina. Alla fine, la composizione del red mud è riportata nella tabella 4.1. A causa della mancanza di strumentazione necessaria, l'analisi è stata già eseguita dal gruppo ICFAR e gentilmente condivisa per questo lavoro. Questa tabella mostra che gli ossidi di ferro e l'ossido di alluminio formano la maggior parte del campione di red mud. È necessario sottolineare che l'atomo di ferro pesa due volte l'atomo di alluminio. Ciò significa che gli ossidi di ferro sono solo due volte ossido di alluminio, solo il rapporto peso Fe/Al è pari a 3. Inoltre, gli ossidi di titanio sono molto meno degli ossidi di sodio e degli ossidi di silicio per lo stesso motivo. Il peso dell'atomo di titanio è più del doppio del peso dell'atomo di sodio e 1,7 volte il peso dell'atomo di silicio.

4.2 Caratterizzazione del biochar della pirolisi

4.2.1 Resa

La resa viene calcolata sia dopo il processo di pirolisi che dopo il trattamento di attivazione. Le figure 4.4, 4.5 e 4.6 mostrano la resa dopo pirolisi a 600°C, rispettivamente per kraft lignin, legno di pino e canapa. Deve considerare che la resa del biochar include il peso del red mud. Il red mud è composto da ossidi metallici, quindi è improbabile che possa essere convertito in prodotti liquidi o gassosi a 600°C. Questa è la spiegazione della tendenza discendente delle colonne blu all'aumentare del contenuto di biomassa in tutti i terreni. Viceversa, il bio-olio e il biogas aumentano. È interessante sottolineare che la lignina kraft produce generalmente un prodotto più solido del 20% rispetto al legno di pino e alla canapa. Ciò è conforme alla caratterizzazione prossima delle materie prime, in cui la lignina kraft mostra meno sostanze volatili e più carbonio fisso rispetto alle altre due biomasse. La lignina Kraft e il legno di pino quando sono pirolizzati puri mostrano circa la stessa quantità di prodotto liquido e gassoso. Mentre, quando co-pirolizzato con red mud, il prodotto gassoso è superiore al prodotto liquido, anche quando viene aggiunto solo il 5% di red mud. Una possibile spiegazione è che il red mud agisce come catalizzatore per la decomposizione della biomassa. I polimeri si decompongono in molecole più leggere e a catena corta che sono più difficili da condensare e da formare olio. Il fatto che la canapa non mostri questa tendenza può essere ricondotto alla peggiore omogeneità delle miscele perché la canapa non viene polverizzata.

4.2.2 Risultati proximate

Nella figura 4.7, 4.8 e 4.9 i risultati sono mostrati rispettivamente per kraft lignina, legno di pino e canapa. In generale, tutti e tre indicano tendenze coerenti. La percentuale di ceneri è massima quando viene aggiunto il 50% di red mud e diminuisce quando non viene aggiunto red mud. Viceversa per la percentuale fissa di carbonio. La percentuale di volatili tende a rimanere costante. Ciò dimostra che gli ossidi di metallo del red mud non si trasformano in fase gassosa o liquida durante la pirolisi a 600°C. Concentrandosi sulla lignina kraft, è interessante evidenziare la differenza tra la percentuale di ceneri in diverse miscele. Tra la miscela al 50% e la miscela all'80% cambia la quantità di red mud aggiunto. Nella prima miscela il red mud è superiore del 30% rispetto alla seconda. Tuttavia, la percentuale di ceneri per le due miscele differisce solo di circa il 20%. La stessa differenza sulle ceneri è presente per le miscele all'80% e al 90%, dove in questo caso solo un 10% di red mud distingue le due miscele. In generale, è

vero che la tendenza percentuale delle ceneri è quella di diminuire con l'aggiunta di una minore quantità di red mud, ma il divario tra le miscele non è strettamente legato al divario o al red mud utilizzato come materia prima per le miscele. Lo stesso si può dire per la percentuale fissa di carbonio. Sembra che il red mud durante la co-pirolisi agisca attivamente, non solo come una semplice cenere inattiva. La stessa considerazione di cui sopra può essere applicata per il biochar del legno di pino, anche se l'evidenza di questo comportamento non coincide sulle stesse miscele. Ad esempio, la percentuale di ceneri del biochar del legno di pino 50% differisce esattamente del 30% con la percentuale di ceneri del biochar del legno di pino dell'80%. Invece, le percentuali di biochar del legno di pino del 90% e del 95% delle ceneri differiscono del 20%. Si può dire che anche in questo scenario il red mud agisce attivamente durante la pirolisi, ma in modo diverso dalla lignina kraft. Probabilmente, la differenza tra le due biomasse influenza il modo in cui interagiscono con gli ossidi metallici. Il biochar di canapa mostra il comportamento di cui sopra solo per le miscele ad alto contenuto di red mud, mentre per le miscele al 90%, 95% e 100% le differenze percentuali di ceneri sono coerenti con la quantità di red mud presente nella miscela. Ciò supporta l'idea che le miscele di canapa non fossero ben omogeneizzate.

4.2.3 Risultati ultimate

Nella figura 4.10, 4.11 e 4.12 sono riassunti i risultati del biochar di pirolisi rispettivamente per kraft lignina, legno di pino e canapa. Il diagramma di Van Krevelen viene utilizzato per visualizzarli meglio. Una modifica nel diagramma è necessaria a causa dell'elevata quantità di red mud in miscele di contenuto di biomassa al 50% e all'80%. In effetti, l'analisi ultimate per loro non può calcolare correttamente l'ossigeno sottraendo CHNS e percentuali di ceneri da cento. Ciò è probabilmente causato dalla presenza di ossigeno anche nel red mud. È possibile che l'ossigeno sia negli ossidi metallici che nella biomassa reagisca in qualche modo, ma la vera ragione non è determinata. Per superare errori evidenti durante il calcolo, si decide di utilizzare per l'asse x il rapporto tra cenere più ossigeno e rapporto carbonio. I doppi assi y sono usati per mostrare anche lo zolfo sul rapporto di carbonio. A causa della modifica, la tendenza generale per la cenere più ossigeno è quella di diminuire all'aumentare del contenuto di biomassa. Ciò è dovuto alla diminuzione delle ceneri. Per quanto riguarda l'idrogeno, tutti i biochar mostrano un rapporto minore rispetto al carbonio rispetto alle biomasse grezze. Guardando indietro ai risultati proximate per i biochar, è vero che la percentuale fissa di carbonio è uguale o superiore alle biomasse grezze. Ciò significa un denominatore più alto e un rapporto più piccolo. Ma anche l'idrogeno viene reagito, infatti le tendenze del rapporto H / C non sono uniformi. Sono meglio analizzati successivamente. Alla fine, è sorprendente come lo zolfo sia presente nei biochar. Non solo per i biochar di lignina kraft, dove nel kraft grezzo lo zolfo era già stato rilevato. Ma anche nel legno di pino e nei biochar di canapa dove nella biomassa grezza il contenuto di zolfo era pari a zero. L'unica spiegazione è che lo zolfo del red mud ha reagito e si è collegato con molecole derivate dalla biomassa. In effetti, lo zolfo degli ossidi di zolfo di red mud non può essere rilevato in analisi finale. Ciò supporta l'ipotesi che la co-pirolisi della biomassa e del red mud abbia alcuni effetti sinergici a causa delle reazioni tra le due materie prime. Concentrandosi sui biochar di lignina kraft, è interessante l'andamento del rapporto H/C. Tralasciando le miscele al 50%, il cui errore è troppo alto per essere considerato, sembra che il 95% di miscele sia un picco. A causa della diminuzione del contenuto fisso di carbonio con la diminuzione del contenuto di biomassa, il rapporto H/C dovrebbe essere minimo al 100% della miscela e massimo all'80%. Il picco sul 95% dimostra che l'idrogeno non reagisce allo stesso modo in ogni miscela. Le reazioni di idrogenazione sembrano aver avuto luogo più del previsto in miscele al 90% e all'80%. Potrebbe essere una prova dell'azione del red mud come catalizzatore. Lo stesso discorso può essere applicato per il legno di pino, anche se è meno evidente. Solo il 90% della miscela mostra una posizione nel diagramma diversa dalla tendenza

teorica. È anche necessario evidenziare che le barre di errore sono ampie e non è semplice sostenere fortemente questa ipotesi. Scenario diverso nel caso dei biochar di canapa. È interessante vedere come la tendenza sia opposta a quella teorica. Invece di aumentare, il rapporto H/C diminuisce al diminuire del contenuto di biomassa. Anche se, guardando indietro ai risultati proximate nella figura 4.9, la percentuale fissa di carbonio aumenta all'aumentare del contenuto di biomassa. Questo si ferma all'80% di miscela. Anche se l'errore per le miscele all'80% e al 50% è troppo alto per determinare realmente la loro posizione nel diagramma, è chiaro che il rapporto H/C cresce di nuovo. Nel modo opposto della lignina kraft e del legno di pino, sembra che una bassa percentuale di red mud agisca fortemente come catalizzatore per le reazioni di idrogenazione. Va sottolineato che una possibile creazione non ben omogenea delle miscele di canapa e red mud può influenzare i risultati.

4.2.4 Risultati Raman

Nella tabella 4.1 sono riassunti il rapporto di intensità, calcolato per interpolazione del biochar pirolizzato degli spettri Raman. Dalla tabella emerge che per la lignina kraft e i biochar derivati dal legno di pino, il rapporto tende a diminuire con l'aumento del red mud, ad eccezione della miscela al 95%. Osservando rispettivamente gli spettri Raman in figura 4.11 per la lignina kraft e 4.12 per il legno di pino, il picco G è di circa 1800 cm-1, mentre il picco D è di circa 1350 cm-1. L'ultimo picco è tipico del carbonio amorfo in transizione verso la grafite nanocristallina (Giorcelli e Bartoli, 2019). Secondo il modello a tre stadi (Ferrari e Robertson, 2000) in questa situazione il rapporto di intensità dovrebbe aumentare man mano che il carbonio si struttura. Questo è controintuitivo perché un rapporto di intensità più piccolo è associato al carbonio grafitico. In questo caso la miscela al 95% è più grafitizzata del biochar derivato dalla biomassa pura. È possibile che il red mud abbia avuto un ruolo durante la co-pirolisi con un effetto sinergico. È anche vero che le miscele 50% e l'80% risentono di una grande quantità di red mud nell'analisi Raman, con risultati peggiori. I biochar derivati dalla canapa sono di nuovo diversi dagli altri due tipi. La figura 4.13 mostra scenari più omogenei. Anche l'andamento del rapporto di intensità è diverso, dove la miscela al 100% ha il valore più alto, ma tutte hanno valori abbastanza simili. Ancora una volta, il diverso comportamento della canapa supporta l'idea che le miscele di canapa siano state fatte male e il red mud non possa aggiungere un effetto sinergico.

4.2.5 Risultati della conducibilità elettrica

Le figure 4.14, 4.15 e 4.16 mostrano la conduttività per i biochar in polvere provenienti rispettivamente da lignina kraft, legno di pino e canapa. Generalmente, il biochar derivato dalla biomassa pura è il più conduttivo rispetto ai biochar miscelati con red mud. Questo perché gli ossidi metallici che compongono il red mud non sono conduttivi. Più red mud viene aggiunto, meno conduttivo è il biochar. La lignina kraft mostra la più piccola conduttività di tutte e tre le biomasse. La miscela al 100% mostra solo 0,2 S / m, mentre i biochar derivati dal legno di pino e dalla canapa hanno un ordine di grandezza in più. L'assenza di cellulosa ed emicellulosa probabilmente limita fortemente la conduttività della lignina kraft. I biochar derivati dal legno di pino hanno una conduttività simile anche quando il 50% del red mud è aggiunto. Infatti, solo un ordine di grandezza passa tra il più conduttivo e il meno conduttivo. Nel caso della lignina kraft e dei biochar derivati dalla canapa quasi cinque ordini di grandezza passano tra il più conduttivo e il meno conduttivo. È anche interessante sottolineare che il meno conduttivo è la miscela all'80% e non il 50%. Questo è concettualmente errato. Anche i biochar del legno di pino attivati presentano problemi simili, quindi la spiegazione viene successivamente spiegata. La canapa mostra una cattiva conduttività solo sulla miscela al 50%. Le miscele rimanenti hanno una buona conduttività, con la miscela al 100% che raggiunge quasi 1 S / m. Il biochar derivato dalla canapa ha una migliore conduttività rispetto al biochar derivato dal legno di pino

puro. Ma la buona conduttività delle altre miscele ad eccezione del 50% è probabilmente causata dalla cattiva miscelazione delle materie prime nella preparazione. Il red mud non è ben disperso e non può opporsi alla sua resistenza elettrica. Solo quando il red mud viene aggiunto in modo massiccio, emergono gli effetti dell'essere non conduttivi.

4.3 Caratterizzazione del biochar attivato

4.3.1 Resa

In figura 4.17, 4.18 e 4.19 si mostra la resa dei prodotti dopo il trattamento di attivazione a 900°C. Il bio-olio non viene rilevato perché nell'unità di attivazione non è presente alcun sistema di condensazione. Le molecole volatili che ipoteticamente potrebbero condensarsi nella frazione liquida sono appena volate via attraverso la linea di scarico insieme al biogas e per questo motivo vengono mostrate solo la resa di biogas e biochar. La stessa tendenza generale della resa di pirolisi è visibile nella resa del trattamento di attivazione. Più red mud viene aggiunto, più solido è presente il prodotto. Anche a 900°C la maggior parte degli ossidi metallici che compongono il red mud non si convertono in prodotto gassoso, rimanendo come residui solidi. In questo caso, non c'è una grande differenza tra i tipi di biomassa per la resa del biochar. Per tutti, con il 50% di red mud, la resa è di circa il 70-80%. Mentre, per la biomassa pura la resa è di circa il 40%. Significa che i biochar di ogni biomassa convertono in biogas la stessa quantità di materia durante l'attivazione. La canapa e il legno di pino mostrano una graduale diminuzione della resa solida dal 50% di red mud allo 0%, con la resa di gas che supera la resa di biochar al 95% del contenuto di biomassa. Tuttavia, nel terreno di lignina kraft solo con la resa del gas di biomassa pura supera la resa del biochar. La differenza di solo il 5% di red mud non può spiegare più del 10% della differenza di resa del biochar. Sembra che il red mud abbia agito durante l'attivazione del biochar di lignina kraft pirolizzato favorendo la formazione di char.

4.3.2 Risultati proximate

Come previsto, viene mantenuta la stessa tendenza generale osservata nei risultati proximate per il biochar pirolizzato. La presenza di red mud aumenta la percentuale di ceneri man mano che vengono aggiunte più materie prime ricche di metalli. D'altra parte, la percentuale fissa di carbonio diminuisce. La percentuale di volatili è quasi costante. Poiché il trattamento di attivazione viene eseguito su biochar già pirolizzato, sembra coerente che i risultati dopo il trattamento di attivazione mostrino alti valori di ceneri rispetto a quelli pirolizzati. Una temperatura più elevata di 300°C porta ad un'ulteriore decomposizione dei residui di biomassa che lasciano il carbone sotto forma di prodotto gassoso. Pertanto, il risultato è un biochar in cui la composizione tende ad essere più inorganica del biochar pirolizzato. Questo è indipendente dalla dipendenza da red mud, infatti anche le miscele al 100% per tutte le biomasse mostrano la stessa tendenza. È interessante evidenziare il comportamento delle composizioni di biochar di legno di pino e canapa per quanto riguarda le miscele al 100% e al 95%. La tendenza alla diminuzione delle ceneri e all'aumento fisso del carbonio si interrompe. In effetti, la composizione delle due miscele sia per la canapa che per il legno di pino è abbastanza simile. Per i biochar di canapa, anche la miscela al 90% mostra una composizione simile. Si supponeva già che la canapa e il red mud non fossero ben miscelati durante la preparazione delle miscele; quindi, sembra coerente che a temperature molto elevate i risultati per le miscele a basso contenuto di red mud siano simili. Tuttavia, è la prima volta per le miscele di legno di pino. Probabilmente la temperatura della pirolisi non è sufficiente a rivelare questo problema per il biochar derivato dal legno di pino, ma sono necessarie temperature più elevate.

4.3.3 Risultati ultimate

Rispetto ai biochar pirolizzati, come supportato da risultati prossimi, la quantità di carbonio è diminuita. Ciò dovrebbe portare ad un aumento generale di tutti i rapporti considerato perché il denominatore è inferiore al caso precedente. Le figure 4.23, 4.24 e 4.25 mostrano molte deviazioni da questa idea generale.

Innanzitutto, sull'asse x non c'è una grande differenza dai diagrammi di Van Krevelen a 600°C. A causa dell'aumento della percentuale di ceneri, l'unica spiegazione è che anche l'ossigeno è fortemente diminuito al fine di bilanciare il rapporto. L'unica eccezione è per la miscela al 50% di biochar derivato dalla canapa. La ragione può essere derivata dai risultati proximate. La figura 4.22 mostra una situazione di quasi il 100% di ceneri e lo 0% di carbonio fisso. Significa che anche se l'ossigeno è diminuito, la percentuale di cenere è molto alta e il rapporto è aumentato fino a circa 80. Un'altra deviazione può essere vista sul rapporto H/C di lignina kraft e biochar derivati dal legno di pino. È vero che le miscele attivate al 100% mostrano un rapporto più elevato rispetto a quelle pirolizzate, in linea con l'andamento generale di cui sopra. Tuttavia, quando si aggiunge red mud, anche a basso contenuto come nelle miscele al 95%, i rapporti scendono a valori come quelli pirolizzati. A causa della diminuzione del contenuto di C, l'unica possibilità è che anche il contenuto di H venga ridotto. Se questo accade in tutte le miscele ad eccezione di quelle senza red mud, è possibile supporre che il red mud agisca da catalizzatore anche durante il trattamento di attivazione, aiutando l'idrogeno a reagire e trasferirsi ai prodotti gassosi. Questo non è in parte vero per il biochar derivato dalla canapa in cui la miscela al 95% ha un H/C superiore alla miscela al 100%. Invece, dal 90% in poi, il rapporto scende secondo la spiegazione precedente. Ancora una volta, la cattiva miscelazione delle miscele di canapa, specialmente per il basso contenuto di red mud, può essere una spiegazione per questa situazione specifica. In generale, anche il rapporto S/C è aumentato in tutti i biochar dopo il trattamento di attivazione. Tuttavia, l'aumento non è così alto. Quindi, è difficile dire se ciò sia dovuto solo a una diminuzione del contenuto di C o anche ad un aumento del contenuto di zolfo. Significa che è difficile dire che il trattamento di attivazione stimoli un trasferimento di zolfo dagli ossidi di zolfo di red mud a una forma che è stato possibile rilevare dall'analisi CHNS come è successo per il processo di pirolisi.

4.3.4 Risultati dell'area superficiale e delle dimensioni dei pori

A causa della bassa superficie dei biochar pirolizzati (<10 m2/g), sotto la sensibilità della strumentazione, la superficie e la dimensione dei pori non sono riportati risultati per biochar pirolizzati. L'attivazione avviene su un biochar già pirolizzato. Ciò che accade è che l'alta temperatura (900°C) porta a evaporare la materia volatile che lascia il char per evaporazione creando canali per fuoriuscire, creando così pori che aumentano la superficie. Ecco perché i biochar attivati hanno uno o due ordini di grandezza in più rispetto ai biochar della pirolisi e l'analisi restituisce risultati affidabili. I risultati per i biochar attivati sono mostrati nella tabella 4.1. La tendenza generale è che la superficie e il volume totale dei pori aumentano all'aumentare del contenuto di biomassa, mentre il raggio medio dei pori diminuisce. Probabilmente, il red mud non è molto poroso e più viene aggiunto più risulta meno superficie. Questo perché porosità e superficie sono strettamente correlate. Piccoli valori medi del raggio dei pori come quelli mostrati sono tipici dei micro-pori (<2 nm). Insieme all'enorme volume dei pori assicurano una grande superficie. I risultati sono coerenti perché una grande superficie è associata a un volume dei pori più grande e a un raggio dei pori più piccolo. La superficie più grande è per la miscela 100% del biochar derivato da kraft lignina. Solo la miscela 90% per il biochar derivato dalla lignina kraft differisce dalla tendenza. La superficie è abbastanza grande del 95% di miscela. È possibile che l'effetto sinergico della co-pirolisi del red mud abbia prevalso l'effetto negativo della porosità del red mud. Le figure 4.26, 4.27 e 4.28 mostrano la distribuzione delle dimensioni dei pori per ogni biochar. Questi grafici aiutano a capire qual è il tipo di pori che compongono i biochar. Ad esempio, la figura 4.26 mostra che le miscele

peggiori (50% e 80%), hanno quasi l'85% dei pori sotto i 2 nm di raggio. Significa che l'85% dei pori di questi biochar sono microporosi. I micropori della miscela al 100% sono più del 95%, quasi la totalità. Invece, per gli altri due biochar derivati dalla biomassa, il legno di pino e la canapa, la percentuale è inferiore. Per il legno di pino 50% miscela solo il 60% dei pori sono micro, per la canapa 50% miscela solo il 55% dei pori sono micro. Confrontando la stessa miscela per ogni biochar derivato dalla biomassa, si scopre che i biochar di lignina kraft sono più microporosi di quelli in legno di pino che, a loro volta, sono più microporosi di quelli di canapa. Ciò supporta i risultati della tabella 4.2 in cui i biochar derivati dalla lignina kraft hanno quasi sempre la migliore superficie per ogni miscela.

4.3.5 Risultati Raman

Nella tabella 4.3 sono mostrati il rapporto di intensità per i biochar attivati. In generale, tutti i valori sono più alti rispetto a quelli per i biochar pirolizzati a 600°C riportati nella tabella 4.1. Le figure 4.29, 4.30 e 4.31 mostrano spettri Raman rispettivamente per i biochar derivati da kraft lignina, legno di pino e canapa. Per tutti, il picco D è ancora intorno a 1350 cm-1 mentre il picco G è di circa 1900 cm-1. La posizione del picco D conferma che il carbonio è ancora in fase di transizione dalla fase amorfa alla fase nanocristallina. L'aumento dei numeri d'onda di picco G e dei valori del rapporto di intensità sono coerenti con l'ipotesi precedente del modello a tre stadi. Il trattamento di attivazione a 900°C ha portato più ordine nella struttura del carbonio anche se è presente qualche fase amorfa. L'alta temperatura del trattamento di attivazione ha ridotto il carbonio presente nei biochar come rivelato nei risultati proximate. Il red mud è molto alto nel contenuto rispetto al biochar pirolizzato e produce una forte fluorescenza durante l'analisi. È evidente dagli spettri Raman per le miscele 50% di biochar lignina kraft e canapa. In effetti, lo spettro è caotico e le due cime non sono riconoscibili. Pertanto, il rapporto di intensità per queste due miscele non è disponibile, i picchi non erano possibili da interpolare. Guardando i grafici, è evidente che la gola tra il picco G e D è più profonda e le cime tendono ad essere strette. Questo è un tipico segno di carbonio più organizzato. I biochar derivati dalla canapa mostrano ancora un comportamento diverso rispetto a quelli derivati dalla lignina kraft e dal legno di pino. La miscela 100% per la canapa è ancora la più intensa, mentre la più intensa per la lignina kraft e il legno di pino è del 95%, addirittura del 90% solo per la lignina kraft. Ancora una volta, un comportamento diverso per la canapa supporta l'idea che una cattiva miscela della materia prima non abbia portato a prove di effetti sinergici del red mud come accade con le altre due biomasse.

4.3.6 Risultati della conducibilità elettrica

In generale, in tutti i casi la conducibilità è aumentata rispetto ai biochar pirolizzati a 600°C. Ciò è spiegabile con la migliore organizzazione del carbonio dedotto dai rapporti di intensità Raman. Una maggiore struttura del carbonio può condurre meglio che in una fase amorfa. Quindi, è la temperatura del trattamento di attivazione che alla fine migliora la conduttività dei biochar. Per tutte le biomasse, è la miscela al 100% che è più conduttiva. Ancora una volta, a causa della non conduttività del red mud, le miscele in cui viene aggiunto red mud sono penalizzate di oltre un ordine di grandezza. Dopo il trattamento di attivazione è kraft lignina 100% miscela la più conduttiva, con quasi 100 S/m. La lignina Kraft ha avuto il maggior incremento in termini di conducibilità grazie al trattamento di attivazione. La miscela al 50% guadagna quasi cinque ordini di grandezza rispetto alla sua conduttività dopo la pirolisi a 600°C. Nessun'altra miscela in assoluto ha mostrato un comportamento simile, anche se sia la lignina kraft che le miscele di canapa guadagnano circa tre ordini di grandezza dopo l'attivazione. Solo le miscele di legno di pino guadagnano solo uno-due ordini di grandezza, essendo anche il più basso tra i tre biochar derivati dalla biomassa in termini di conduttività assoluta. Come già visto nella caratterizzazione dei biochar del legno di pino pirolizzato, dove

l'80% della miscela era meno conduttiva del 50%, il legno di pino tende a mostrare uno strano comportamento nella conduttività. Per questo motivo, viene eseguita una seconda misura per confermare i risultati. Come mostrato nella figura 4.33, la seconda misurazione fornisce un incremento della conduttività. Ancora una volta, la miscela al 95% è meno conduttiva del 90%. Questo comportamento controintuitivo e i diversi risultati della misurazione che applica lo stesso metodo inducono a supporre che i biochar del legno di pino non possano essere presi in considerazione perché possibilmente errati. Una spiegazione è che la matrice del biochar con red mud non è omogenea, e i risultati non sono generici per tutto il campione ma dipendenti dalla porzione specifica che viene analizzata ogni volta.

4.4 Caratterizzazione dei compositi

Le figure 4.35, 4.36 e 4.37 mostrano la conduttività dei compositi per ciascuna miscela in funzione della pressione applicata, rispettivamente per la lignina kraft, il legno di pino e i biochar derivati dalla canapa. I compositi mostrano una minore conduttività rispetto alla conduttività dei biochar puri in polvere. Le resine epossidiche compongono il 70% del composito, mentre solo il 30% è la quantità di biochar. Le resine epossidiche sono materiali conduttivi molto cattivi, quindi peggiorano la conduttività totale. Non sorprende che per miscele ad alto contenuto di red mud come il 50% e persino l'80% per la lignina kraft, la conduttività non sia riportata nei grafici perché era inferiore alla sensibilità della strumentazione. Un'altra tendenza generale è che la conduttività aumenta all'aumentare della pressione applicata. Maggiore è la pressione applicata, più polimeri fluiscono catene di resine epossidiche, mentre le particelle di carbonio dei biochar si situano e si avvicinano l'una all'altra. Questo fenomeno riduce la resistività e aumenta, in definitiva, la conduttività. In linea con i risultati per la conduttività delle polveri, anche nelle miscele composite al 100% risulta ancora la più conduttiva. Ancora una volta, più red mud viene aggiunto, meno conduttivo è il composito come lo è per la polvere. Se è vero che i compositi sono generalmente meno conduttivi della polvere, è anche vero che l'aggiunta di resine epossidiche non modifica il comportamento generale attraverso le miscele come notato per la polvere. Considerando il valore per 750 bar è possibile confrontarsi con la conduttività della polvere e la conduttività del composito. Kraft lignin 100% come composito perde oltre il 90% della sua conduttività rispetto alla stessa miscela per la polvere. Tuttavia, la perdita diminuisce. Per la miscela di lignina kraft al 95% la differenza è solo del 60%, solo del 40% per la miscela di lignina kraft al 90%. Questo non accade per la canapa dove in qualsiasi miscela la perdita di conducibilità rispetto alla polvere è sempre superiore al 90%. Per completezza, viene riportata la conduttività elettrica per i compositi di biochar di legno di pino. Tuttavia, come spiegato nella sezione precedente, la casualità del risultato in conduttività per questa biomassa impone di non speculare su di loro.

5. Conclusioni

Il biochar pirolizzato è stato prodotto con successo con un reattore batch in scala da banco. Una frazione lignocellulosica (lignina kraft, legno di pino e canapa) è stata utilizzata come materia prima insieme a una materia prima ricca di metalli (red mud). Il red mud è stato aggiunto in percentuale diversa, creando cinque miscele per ogni biomassa: 50% del contenuto di biomassa, 80%, 90%, 95% e 100%. Gli effetti della co-pirolizzazione sono studiati attraverso la caratterizzazione del biochar. Più red mud veniva aggiunto, più resa di carbone si otteneva. A causa della stessa tendenza che è stata notata per il contenuto di ceneri nell'analisi proximate, sembra realistico che il red mud sia rimasto principalmente in forma solida durante la pirolisi. In generale, era la lignina kraft che aveva la più alta resa di carbone. Per kraft lignina e legno di pino la resa di biogas è stata migliorata nelle miscele contenenti red mud rispetto alla miscela di biomassa pura. Questo fenomeno era probabilmente dovuto ad un effetto catalitico del red mud sulle reazioni di decomposizione che rompevano la materia volatile in molecole non

condensabili. Durante l'analisi finale, lo zolfo è stato rilevato nel biochar derivato da biomasse prive di zolfo come la canapa e il legno di pino. Questo supporta l'idea che il red mud abbia agito attivamente durante la pirolisi. Il processo di pirolisi non è risultato sufficiente per produrre biochar con una superficie enorme. In effetti, la superficie era troppo bassa e l'analisi della superficie e dei pori non era in grado di produrre risultati accettabili. L'analisi Raman ha dimostrato che la pirolisi ha indotto una riorganizzazione della matrice di carbonio verso una struttura più cristallina. I biochar della lignina Kraft e del legno di pino con una piccola quantità di red mud hanno prodotto spettri più intensi di quelli privi di red mud. La caratterizzazione elettrica ha mostrato che il red mud è un cattivo materiale conduttivo. Infatti, più è nella miscela, peggiore è la conduttività del biochar. La canapa 100% biochar è la più conduttiva. In tutte le analisi i biochar derivati dalla canapa hanno mostrato meno gli effetti sinergici del red mud, questo è probabilmente dovuto alla creazione della miscela. La canapa è l'unica biomassa che non è stata polverizzata quando mescolata con red mud. Dopo il processo di pirolisi, il biochar è stato attivato termicamente con successo a 900 ° C in una fornace batch. I risultati proximate e di resa hanno mostrato che il trattamento di attivazione riduce ulteriormente la quantità di sostanze organiche. I risultati ultimate hanno supportato questa ipotesi. Infatti, non solo il contenuto di carbonio è ridotto, ma anche l'ossigeno e l'idrogeno si sono abbassati. È stato raggiunto un aumento della superficie. Ciò era dovuto all'evaporazione di sostanze volatili dal biochar durante l'attivazione che ha creato una matrice più porosa. L'analisi ha mostrato che i pori sono principalmente di micro-dimensioni in tutti i casi. La presenza di red mud tendeva a diminuire la superficie e il volume totale dei pori a causa della sua non porosità. Quindi, la più grande superficie è stata fondata per le miscele al 100%. In particolare, la lignina kraft al 100% ha ottenuto il massimo con 632 m2/g. L'analisi Raman ha dimostrato che il carbone per i biochar attivati era ancora in transizione tra la fase amorfa e quella cristallina. Tuttavia, l'aumento generale dei rapporti di intensità ha suggerito che il carbonio era più strutturato rispetto al carbonio dopo il processo di pirolisi, come è stato dedotto seguendo il metodo in tre fasi. Grazie alla migliore organizzazione del carbonio, la conduttività elettrica è aumentata rispetto ai risultati di conduttività a 600°C. Ancora una volta, l'aggiunta di red mud ha ridotto la conduttività delle miscele. La lignina Kraft ha mostrato il valore più alto di 100 S/m per la miscela al 100%. I biochar del legno di pino hanno mostrato risultati controversi. La possibilità di una matrice non omogenea induce a considerare i risultati non affidabili. Sono stati creati con successo compositi formati da resina epossidica e il 30% di biochar attivato come filler. È stata testata la conduttività elettrica. In generale, i valori erano inferiori al biochar puro. Ciò era dovuto alla bassa conduttività della resina epossidica che compone la maggior parte del campione. Secondo i risultati del biochar puro, anche in questo caso le miscele prive di red mud hanno mostrato la più alta conduttività. I compositi di lignina Kraft hanno mostrato la migliore prestazione. La miscela al 100% aveva il miglior valore, più di 4 S/m. Anche se sono stati trovati effetti sinergici, l'aggiunta di red mud nella materia prima non ha migliorato le proprietà dei prodotti rispetto alle miscele prive di red mud. Al contrario, a causa della bassa porosità e della bassa conduttività elettrica del red mud, la sua presenza influenza negativamente i risultati. Sarebbe interessante separare i residui di red mud dalla parte organica e analizzare quest'ultima da sola per capire se si ottengono davvero proprietà migliori. Un'altra applicazione futura potrebbe essere l'utilizzo dei compositi in campi in cui è necessario uno strato di carbonio conduttivo su un nucleo metallico. Ad esempio, si applica bene per i nuovi materiali che schermano le interferenze elettromagnetiche (EMI).

Contents

Riassunto in italiano i
1. Introduction 1
1.1 Lignocellulosic biomass 1
1.2 Red mud 2
1.3 Pyrolysis and co-pyrolysis of biomass 3
1.3.1 Pyrolys 3
1.3.2 Co-pyrolysis 4
1.4 Carbon filler 5
1.4.1 Non-derived biomass carbon filler 5
1.4.2 Biochar 6
1.5 Conductive carbon-based composites 7
2. Aim of the work 9
3. Materials and methods 11
3.1 Materials 11
3.1.1 Lignocellulosic biomass feedstock 11
3.1.2 Metal-rich feedstock 12
3.2 Methods 13
3.2.1 Blending 13
3.2.2 Pyrolysis 14
3.2.3 Activation treatment 17
3.2.4 Biochar characterization 19
3.2.4.1 Proximate analysis 19
3.2.4.2 Ultimate analysis 20
3.2.4.3 Yield 21
3.2.4.4 Surface area and pore size by BET method 22
3.2.4.5 Raman spectroscopy 23
3.2.4.6 Electrical conductivity analysis 23
3.2.5 Epoxy composites 23
4. Results and discussion 25
4.1 Feedstocks characterization 25
4.2 Pyrolysis biochar characterization 27
4.2.1 Yield 27
4.2.2 Proximate results 29
4.2.3 Ultimate results 31
4.2.4 Raman results 34

4.2.5 Electrical conductivity results 36
4.3 Activated biochar characterization 38
4.3.1 Yield 38
4.3.2 Proximate results 40
4.3.3 Ultimate results 42
4.3.4 Surface area and pore size results 44
4.3.5 Raman results 46
4.3.6 Electrical conductivity results 48
4.4 Composites characterization 50
4.4.1 Composites electrical conductivity 50
5. Conclusions 53
References 55
Acknowledgments 61

1. Introduction

Anthropogenic climate change and its dangerous effects are the hardest issue for the mankind *(Miraglia et al., 2009)*. In 2009 global fossil fuel and cement industry related emissions were the second highest in human history at 30.8 billion tons of CO_2 *(Friedlingstein et al., 2010)*. To limit green house gases production and do not cross the threshold of 2°C of global mean temperature increase above pre-industrial levels, it is necessary to leave fossil resources and switch towards renewable ones *(Lenferna, 2018)*.

Biomass is a generic term that refers to forestry, purpose-grown agricultural crops, trees and plants, and organic, agricultural, agro-industrial, and domestic wastes (municipal and solid waste) *(Demirbas & Arin, 2002)*. Therefore, biomass is organic, plant derived material. For this reason, CO_2 emitted by biomass exploitation is the same the plant precursor has caged during its grown. Consequenty, biomass can be considered as a renewable resource.

Waste management is another concern correlated to environmental issues. Waste management can involve solid, liquid, gaseous or radioactive substances *(Demirbas, 2011)*. Re-use waste streams instead of disposing them could be an effective solution to reduce the amount of waste and improve existing or new processes.

1.1 Lignocellulosic biomass

Lignocellulosic biomass is composed of three major components: cellulose, hemicellulose, and lignin. Typically, lignocellulosic biomass is comprised of about 10-25 wt.% lignin, 20-30 wt.% hemicellulose, and 40-50% cellulose *(Anwar et al., 2014)*.

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ is a long-chain polysaccharide. It is a homopolymer, that means the chain is composed by a single monomer: β-glucose ([1,4]-D-glucopyranose), linked itself with β-1,4 glycosidic bonds. The structure is mainly linear and contains over 10,000 units, which means a molecular weight of more than 10^6 g/mol. Cellulose macromolecules in biomass are held together by intramolecular and intermolecular hydrogen bonds, forming bundles which in turn aggregate in micro-fibrils.

Hemicelluloses are a heterogeneous class of polymers with amorphous structure that include mainly glucuronoxylan (in hardwood), galactoglucomannans (in softwood), arabinoglucuronoxylans (in grasses), and other polysaccharides *(Gírio et al., 2010)*. Typical composition consists of sugar pentose or hexose as backbone, i.e., xylan, glucans or mannan, bonds with β-1,4 glycosidic linkages. In addition, ramifications occur thanks to other sugars, i.e., galactans, arabinans, or uronic acid as glucuronic and galacturonic acids. Hemicellulose binds to cellulose micro-fibril thanks to non-covalent bonds. Depending on their biological origin, different hemicelluloses can be found in the wall cell matrix.

Lignin is a complex, amorphous, three dimensional long–chain and heterogeneous aromatic polymer of phenylpropanes, methoxy groups and non–carbohydratic polyphenolic substances, which are connected by ether linkages *(Ponnusamya et al., 2019)*. Phenylpropanes are monomers. Different methoxy groups form different structures that are specific for each biomas type. One is specific for hardwood, one for softwood and one for grasses. Lignin links to cellulose and hemicellulose thanks to covalent and hydrogen bonds, providing mechanical strength to the plant.

Even tough exact mix of these three major components may vary according to the selected species, it is possible to highlight different lignocellulosic biomass types: wood, grasses, agriculture residues and waste material.

Wood can be split in turn in two principal families: softwood and hardwood. Softwood is gymnosperms commonly referred to as evergreens with needle-like leaves. Hardwood is angiosperms with broad leaves and is referred to as flowering plants. *(Cheng & Timilsina, 2011*). Lignin content in hardwood is lower than softwood. In addition, the hemicelluloses of hardwood are mainly composed of hexoses, while the hemicelluloses of softwood are mainly composed of pentoses.

Grasses are herbaceous plants. Main characteristic is the lower lignin content in respect to woody biomass.

Agricultural residues are by-products of food production. This category is comprehensive of many different plants waste, i.e., stover, straw, shell, stalk, cob, bagasse. This huge variety means that it is impossible to find common characteristics in components composition.

Waste materials refers to municipal solid waste, like paper and paperboard. This type of biomass has been previously processed. The process to produce paper-based products uses pulp of 100% cellulose. That means lignin content in municipal solid waste is almost zero.

1.2 Red mud

Red mud (RM) is a red, toxic and slimy slurry, representing the major waste from the aluminum production from bauxite through the Bayer process *(Sidrak, 2001)*. As aluminum products consumption is increasing all over the world, large amount of RM must be disposed. One ton of alumina can generate up to 2,5 ton of RM, depending on the ores purity. Total world RM production is about 120 million tons per year *(Bikashbindu and Kaustubha, 2019).*

It is composed by many different metal oxides. The main ones are iron oxide, alumina oxide, titanium oxide, silicon oxide and sodium oxides. The oxides concentration depends on specific bauxite ore composition. Fe2O3 is the major constituent that gives characteristic red colour. It's highly alkaline, pH can vary from 10 to 13 *(Panda et al., 2017).*

RM disposal is a big issue due to large volume amount and its alkalinity. Different efforts have been done to reuse all or part of this slurry. As building material, color agent, asphalt filler, micro fertilizer and more *(Paramguru et al., 2004)*. However, aluminum industries prefer to dispose it rather than recycle it. Land disposal, seawater discharge and special ponds are some of the most common ways to dispose red mud from major producer. In particular, land disposal methods can be different: the slurry can go through a process of thickening, in order to increment solid fraction. Then, it's disposed into dumps in thin layers, facilitating dewatering and dry. This option minimizes land consumption, even tough high-cost investment is required. Another way is to firstly filter the slurry away from its liquid fraction, then washing with soda in order to recover it and reuse it in the plant. Afterwards, the remain solid is dried and land disposed. Nevertheless, high-cost investment are required for filtration units, with the advantage of collected soda fraction. In the case that big areas are not available, an option can be the seawater discharge. Even the disposal is preceded by thickening and soda washing, seawater contamination through toxic metals is the big drawback of this method. Another most common method is pond disposal. Slurry is pumped in natural or artificial pond that allows RM to air-dry and no previous treatment are required. However, dam investment are required for artificial pond, and environmental hazards cannot be excluded.

For chemical industrial applications, catalysts play a big role. Noble metals are first choice in this field for their high activity. Nevertheless, they are very expensive and suffer from different types of deactivations. On the other hand, metal oxides are considerably cheaper than noble

metals and more resistant to deactivation, although their activity is weaker respect to noble metals. On this scenario, red mud could be an interesting alternative. It is composed by metal oxides, principally iron oxide that is a very common metal catalyst, and his great quantity, could have the potential to reduce process cost and be used in a commercial scale.

1.3 Pyrolysis and co-pyrolysis of biomass

Biomass has to be treated in order to turn it from a disposable material into value added products. Biomass can be converted into fuels or chemicals through various technologies. Based on which reaction pathways are followed, techniques can be split in two macro areas: thermochemical and biochemical. Thermochemical technologies mainly consist of combustion, pyrolysis, gasification, and hydrothermal liquefaction *(Kan et al., 2016)*.

Historically, and still so today, the most widely applied conversion method for biomass is combustion *(Jenkins et al., 2019)*. Combustion is the oxidation of biomass organic fraction, releasing heat and producing carbon dioxide (CO_2), carbon monoxide (CO), water (H_2O) and carbon (C). Heat is useful as itself or it can be converted into mechanical or electrical energy. Even tough a solid product is always present after the reaction; it is often irrelevant while maximize the heat production is the main aim.

Gasification is the partial oxidation of biomass organic fraction, which aim is to generate as much gas phase as possible. High temperatures are required, over 800°C, and different medium can be used such as air, oxygen, or steam *(Bartoli et al., 2020)*. Because of incomplete oxidation, products are a mix of carbon dioxide, carbon monoxide, methane, hydrogen, and water. Even though biochar is not the aim of gasification, high carbon-content char is produced due to high temperatures that promote cracking reactions.

Hydrothermal liquefaction (HTL) refers to the degradation of wet biomass in a temperature range of 280 – 370 °C and a pressure range of 10 – 25 MPa *(Toor et al., 2011)*. Exploiting feedstock moisture as a reactant and a catalyst allows to avoid energy consuming pre-treatment. Main product of this technology is bio-oil, although char and gases are produced. Liquid product main aim is to be as similar as possible to conventional crude oil in order to substitute it eventually switching to renewable fuel *(Gollakota et al., 2018)*.

1.3.1 Pyrolys

Pyrolysis is not a new technology, as it has been used for millennia in the production of charcoal. Pyrolysis can be described as the endothermic decomposition of polymer chains of biomass macromolecules to produce condensable volatiles (bio-oil), non-condensable gases, and biochar under an inert atmosphere *(Wang et al., 2020)*. The heat necessary for the endothermic process can be supplied externally or the pyrolysis can be autothermal. Including small amount of oxygen induces oxidation reactions of the pyrolysis products that provide the required heat without external supply *(Huang et al., 2020)*. Process conditions heavily influence products yield to the point that two different types of pyrolysis can be performed. Slow pyrolysis consists in low heating rate (dozens of Celsius degrees per minute or even less) and long residence time (hours to days). The main aim of slow pyrolysis is to produce biochar, minimizing condensable volatiles production. Fast pyrolysis consists in high heating rate (more than one hundred of Celsius degrees per minute) and short residence time (in the order of seconds). In this way, condensable gas yield is maximized at the expense of biochar yield. Downstream condensation system helps to collect these gases into liquid phase, the bio-oil, that with further steps can be used as biofuel *(Qi eta al., 2007)*.

The pyrolysis mechanism is complex due to the enormous variety of types of biomasses and their specific composition. Predictions on the thermal behaviour of the main components –

cellulose, hemicellulose and lignin - can only partially describe the whole process pathway. Even though, it is generally accepted that pyrolysis can be described in three steps: evaporation of free moisture, primary decomposition, and secondary decomposition *(Kan et al., 2016)*. Primary decomposition can be split itself into three different pathways: char formation, depolymerization, and fragmentation *(Collard & Blin, 2014)*. Char formation, as the name suggests, describe the reactions that occur in the creation of the solid residue. Intra and intermolecular rearrangement reactions lead to formation of benzene rings and their combination in a high degree polycyclic reticulate. Water and incondensable gases are released. Depolymerization is the breaking between monomer bonds of polysaccharides. As the degree of polymerization decreases, molecules tend to volatize. The more molecules volatize, the more liquid yield is obtained if properly quenched. Fragmentation consists in the breaking of covalent bonds, even within the monomers. Incondensable gases are created, but also volatile organic compounds. Secondary decomposition involves volatile compounds that are no longer stable after their formation. Cracking and recombination characterize this stage. Cracking breaks chemical bonds, bringing to lower molecular weight compounds. Recombination, instead, consist in the interaction between volatile compounds leading to higher molecular weight and, possibly, to the recondensation of the new molecule.

1.3.2 Co-pyrolysis

Co-pyrolysis is a process which involves two or more different materials as a feedstock *(Abnisa & Daud, 2014)*. The principle is to improve pyrolysis products due to the synergistic effect of different chemical reactions between biomass and co-reactants. It must be stressed that the word synergy refers to an interaction with greater and positive effect on the products compared to the single components effect. However, mixing different feedstocks could also lead to a negative impact. In that case, antagonism interaction takes place as well as the process is still called co-pyrolysis. The successful key is the simplicity of this technique that does not need any process improvement. Indeed, only feedstock preparation differs from a simple pyrolysis process. Reactor, heating system, condenser and all other process parameters are not affected in any way. That means existing pyrolysis plants can be easily converted at any time and with no additional costs. Furthermore, using waste materials as co-reactants can add benefits not only to the process itself, but even in waste management field. The more feedstock is processed, the less wastes must be treated and landfilled. This brings to saving costs, energy, and land, making co-pyrolysis an attractive alternative in terms of economic and environmental aspects. Typical co-reactants are coal, plastics, waste tires, or sludges *(Wang et al, 2020).*

Co-pyrolysis of biomass with coal as feedstock in existing coal-based processes can be a valid way to enhance products quality while reducing carbon footprint and starting the transition towards renewable feedstocks. Due to low hydrogen to carbon (H/C) ratio, free radicals produced from only coal pyrolysis may exceed the capacity of the feedstock as hydrogen donor. Consequently, part of the radicals can react with large molecules bringing them to repolymerization. During co-pyrolysis, the hydrogen released from biomass stabilizes the large radicals produced from coal *(Gouws et al., 2021)*. This can explain why pyrolysis of biomass-coal blend showed variations in the products, like decreased aromatics and increased phenolic content in tar. However, synergistic effects between biomass and coal are still not clear, and experiments can lead to absence of improvements *(Li et al., 2013)*.

Co-pyrolysis of biomass with plastic provides an alternative to actual solid waste management technologies such as landfilling and incineration, improving circularity of fossil fuels-based materials. Plastic wastes contain more (H/C) in respect to biomass, while oxygen to carbon (O/C) ratio is lower. When co-pyrolysis starts, biomass degradation forms radicals that tend to

receive hydrogen from polyolefinic chains *(Chattopadhyay et al., 2016)*. This general behaviour seems to be the reason of the synergistic effects, even though each type of plastic brings to different improvements. In general, HDPE, LDPE and PP have positive synergetic effects on liquid yield in co-pyrolysis with solid biomass, while PET, PS and PVC have positive synergetic effects on solid resides or gases yield *(Wang et al., 2021)*.

Waste tires have the same disposal issues as plastic waste. Landfilling and incineration bring environmental and health hazards, while co-pyrolysis with biomass can even be a way to valorize them *(Zhang et al., 2016)*. Tires primarily consist of various rubbers, carbon black, and little quantity of additives *(Ahmed & Hameed, 2020)*. Due to their high H/C, the rubber release H radicals that react with oxygen-rich decomposed biomass molecules, converting them to hydrocarbon products through hydrogen transfer reactions and promoting rubber decomposition. At the end, co-pyrolysis can assure high conversion rate of feedstocks and high olefine contents while suppressing polycyclic aromatic carbons *(Wang et al., 2018)*.

Sludges refer to by-product streams of industrial processes. Mainly considered as wastes, their utilisation can prevent disposal costs while generating value added products. Many different slurries may be included in this definition due to great variety of composition. Because of that, each one acts differently during co-pyrolysis with biomass. In example, sewage sludge is produced from municipal wastewater treatment plants. It contains approximately 5–10 wt.% of water, 15–30 wt.% of carbohydrates, 2–17 wt.% of fats or lipids, 10–21 wt.% of proteins and 30–50 wt.% of inorganic matter *(Wang et al., 2016)*. Synergistic effects have been observed during co-pyrolysis with lignocellulosic biomass such as lower temperatures for first degradation step and changes in bio-oil composition, revealing interaction between co-reactants leading to alternative reaction pathways. More studies are required to understands the exact mechanisms *(Alvarez et al., 2015)*.

As described earlier, even RM can be included into sludge definition. Its co-pyrolysis with biomass can bring not only to synergistic effects enhancing pyrolysis products, but thanks to the presence of metal oxides even catalytic pyrolysis can occurs *(Wang S. et al., 2021)*.). For example, it was reported that red mud appears to be an effective catalyst for biomass pyrolysis for the production of low-oxygenated and low viscosity oils *(Agblevor et al., 2016).* Moreover, no fouling was detected in over 600h of test and high oil yield was achieved.

1.4 Carbon filler

1.4.1 Non-derived biomass carbon filler

Carbon nanotubes, also known as buckytubes, are allotropes of carbon. Specifically, they are cylindrical-shape fullerenes made by hexagonal-linked carbon like in graphite and capped ate the ends *(Thostenson et al., 2001)*. Nanotubes have become popular in the few decades thanks to their extraordinary electronic, mechanical, and thermal properties. Nanotubes have many different applications depending on the size and morphology. When the diameter is large, they are used in electronical systems such as fuel cells, lithium-ion batteries, and electric double-layer capacitors. They can also be used in composites as a filler material, enhancing properties of the matrix. When the scale is smaller, nanotubes find applications even in medical and optical fields *(Endo et al., 2006)*. High-purity carbon nanotubes are necessary to exploit best properties, but its cost is around $750/g, limiting its utilisation *(Baughmananvar et al., 2002)*.

Graphene is another type of carbon allotrope. As nanotubes, at atomic level it's constituted of carbon arranged in hexagon rings linked together to form a honeycomb shaper. The difference is that graphene is ordered in a single layer sheet *(Allen et al., 2010).* Graphene applications are different. One of the potential applications of graphene is in field emission displays. Thanks to

its high electrical conductivity, it can be used as base to build gas and bio sensor. Graphene can make transparent conductive coatings for LCD, flat panel displays, touch panels, solar cells, and EMI shielding, also known as transparent electrodes. It can be also used as a transistor component and anode for lithium batteries *(Choi et al., 2010)*. As well as nanotubes, graphene cost is extremely high, up to €230/cm^2 *(Bartoli et al., 2020)*.

Carbon black is a fluffy powder of extreme fineness, composed essentially of elemental carbon *(Wang et al., 2003)*. Unlike other form of bulk carbon, it is composed of aggregates, clusters of particles with a size ranging between 10 to 500 nm. Particles have onion-shaped structure, where carbon partially shows graphitic frame. It seems that outer layers are more graphitized than those in the centre *(Fan et al., 2020)*. Its single largest use is as a reinforcing agent in vehicle tires and rubber automotive products, but it can be even used as an additive into inks, paints, plastics, and coatings *(Long et al., 2013)*. There are five types of carbon black, depending on the production method. Furnace black, thermal black, lampblack, channel black and acetylene black. Over 90% of carbon black production is from thermal black. Thermal means that it is produced by the thermal degradation of oil *(Huang, 2002)*. Even if the price is much lower than other carbon fillers, around $1/kg *(Khodabakhshi et al., 2020)*, considerable carbon footprint is a big issue in its utilization.

1.4.2 Biochar

Biochar is defined as the carbonaceous solid material obtained from the thermal decomposition of biomass *(Cha et al., 2016)*. Biochar is the main product of slow pyrolysis. In other thermal treatments, such as fast pyrolysis, gasification and HTL the solid fraction is usually minimized as the main products are the liquid and/or the gaseous fractions. As already described in the previous paragraphs, biomass composition and structure are not unique but depend on the feedstock. Therefore, biochar composition and properties can hugely differ under the same process conditions. In general, surface area increases with the increases of process temperature because of the escape of volatiles *(Ahmed et al., 2016)*. With proper activation process surface area can reach extremely high value as 3000 m^2/g *(Chen et al., 2018)*. Moreover, as degree of carbonization increases electrical conductivity increases. Interesting results shows biochar can reach up to 340 S/m *(Gabhi et al., 2017)*.

To date, biochar is often considered as a by-product. Indeed, most of pyrolysis research focuses on the optimization of bio-oil yield because the liquid fraction can be upgraded to fuel. The solid product of pyrolysis, instead, is usually burned to recover heat and to provide it to the process *(Ronsse et al., 2013)*. When not reused during the pyrolysis process, biochar is commonly applied as soil amendment. Its high surface area and porosity let it adsorb or retain water and nutrient, acting as a catalyst. Moreover, its little biological decay enables it to persist in soil *(Hunt et al., 2010)*.

Nonetheless, biochar is proving to be way more than a mere fuel or soil amendment. Many and different applications have been studied in the past decade. Literature shows that in less than ten years articles about biochar have increased of ten times *(Wang J. & Wang S., 2019)*. Figure 1.1 shows how biochar appears.

Biochar can be used as a precursor for producing catalyst. For example, it can be used pure or metal-loaded in order to clean biomass-derived syngas from tars through catalytic cracking. In the same context, biochar-derived catalyst can be used in Fischer-Tropsch process to condense syngas in liquid hydrocarbons. Eventually, heterogeneous acid catalysts can be produced from biochar by sulfonation. They can perform esterification and transesterification of vegetable oil for biodiesel production *(Qian et al., 2015)*.

Biochar demonstrated to be effective in environmental applications, specifically for the removal of pollutants. Different functional groups can adsorb different contaminants, like organic and inorganic ones. Process conditions affect the formation of these groups, even if tailoring processes are important to maximize the efficacy *(Oliveira et al., 2017)*. Not only pollutants can be removed from water, but biochar can adsorb toxic gases and contaminants in solid phase too.

Figure 1.1 A representation of how biochar looks like

Biochar works as fuel into direct carbon fuel cells (DCFCs). Elemental carbon high energy density is exploited by electrolyzing solid carbonaceous material at high temperature. The advantage from other types of fuel cells is that DCFCs works with no gases as fuel so reforming is not needed. Biochars derived from biomass, differently form coal, are environmental-friendly. Moreover, DCFCs show high electrical efficiency (80%) with respect to other fuel cells, making them interesting in renewable energy field *(Jafri et al., 2018)*.

Supercapacitors use activated carbon with very high surface area for their electrodes. Biochar shows to excellent specific capacitance and can be produced at a very competitive price. That can be a way to substitute classic activated-carbon supercapacitors *(Rahman et al., 2020)*.

Lastly, biochar-based electrodes can be used in lithium-ion batteries. In this case, not extremely high surface area and different surface functional groups are desired to enhance the diffusion of lithium ions. High specific capacity and low-cost production with respect to graphite materials are the key for the use of biochar in this field *(Liu et al., 2019)*.

1.5 Conductive carbon-based composites

A composite can be defined as the union of two or more materials *(Hsissou et al., 2021)*. Generally, the more abundant is the matrix. The matrix gives cohesion, and it can be considered as a continuous phase. Inside the matrix one or more filler are dispersed in discontinues phase. In section 1.4 carbon fillers are described. Carbon fillers are used in carbon-based composites, but it is true that composite can have different fillers such as metals, plastics, ceramic, etc. The

matrix can be composed by polyolefins, polyamides, polyesters, epoxy resins, rubber and in general many thermoplastic, thermosetting and elastomers materials *(Bartoli et al., 2022)*. The general aim is to improve mechanical, thermal or electrical properties.

Biochar was successfully added as filler for conductive composites. Literature shows biochar works efficiently in any matrices. Khan et al. founded 20% biochar filling in epoxy resin composite reached higher conductivity than the same matrix with 4% filling of carbon nanotubes *(Khan et al, 2017)*. Nan et al. obtained 1.8 nS/m of electrical conductivity for a polyvinyl alcohol matrix filled with 10 wt.% of woody biochar *(Nan et al., 2016)*. Tolvanen et al. produced poly(lactic acid)-biochar-graphite composite that reach more than 30 S/m *(Tolvanen et al., 2019)*. Li et al. prepared a composite mixing up to 80% of bamboo derived biochar with ultra high molecular weight polyethylene obtaining for the highest filler percentage an electrical conductivity of 107.6 S/m *(Li et al., 2015)*.

2. Aim of the work

Carbon-based composites represent a considerable area of research and a great part of global markets thanks to their multipurpose applications. In particular, carbon fiber-reinforced epoxy resins have shown lot of interest due to their outstanding physical and mechanical properties that suit perfect for high-tech sectors such as aeronautics and aerospace industries *(Bartoli et al., 2020)*.

Despite their exceptional properties such as mechanical strength, thermal and electrical conductivity, carbon allotropes like graphene and carbon nanotubes are too expensive and their promised large commercialization has not been successfully realized. On the other hand, carbon black could be a valid substitute, but it has a critical drawback. It is produced from fossil feedstocks. It is clear that going towards a zero-emission future this path can not be taken.

Biochar seems to be a good trade off solution for the previous problem. With good mechanical, thermal and electrical properties is also cheap and environmental-friendly.

In this work different biomasses are co-pyrolyzed with red mud to produce and characterize biochar. Successively, biochar is thermally activated and characterized again. Three different biomass feedstocks are used. One is an herbaceous, one is a hardwood and the third one is rich in lignin. The aim is to understand which type of lignocellulosic biomass is more conductiveto be used as filler in epoxy composite. Red mud is added because it could improve the biochar properties by synergic effects. Different blends are made to understand which proportion gives the best results. Eventually, the composites are produced, and their electrical properties are analyzed.

3. Materials and methods

3.1 Materials

3.1.1 Lignocellulosic biomass feedstock

Three different and representative types of biomass feedstock are selected. They are stored in a designed shed in ICFAR, London ON, Canada. Their origin is from North America. For all of them it is chosen to have a particle size of less than 1 mm in order to guarantee a good global surface area during the pyrolysis.

The first one is pine wood. It is stored as shavings like in figure 3.1, so to reduce its particle size it is first shred in sawdust-shape thanks to the lab mixer. Then, sawdust is sifted with a 1 mm mesh sieve.

Figure 3.1 Pine wood shavings

The second one is hemp. Hemp appears as separated but twisted fibers as shown in figure 3.2. Fibers' diameter is significantly smaller than 1 mm, but fibers' length has meters as order of magnitude. Due to hemp composition, an herbaceous plant, shredding is almost impossible without a previous drying step. It is decided to keep the feedstock as it presents because the narrow fibers assure a great surface area.

Figure 3.2 Hemp fibers

The last one is lignin. It is not a plant but a polymer constituent of lignocellulosic biomass, so it does not exist pure in nature. Indeed, lignin is obtained as a by-product in kraft process, which main aim is to extract cellulose pulp from wood. Lignin appears as dark brown dust as in figure 3.3. It is just sifted with 1 mm sieve.

Figure 3.3 Kraft lignin powder

3.1.2 Metal-rich feedstock

As metal-rich feedstock Red Mud (RM) is chosen. It appears as a slurry into a barrel like in figure 3.4. To have it in dust-shape, a drying step is necessary. Therefore, an aluminum tray is filled with red mud and put into an oven at 150°C for 24 hours. After that, red mud is crashed

into small pieces and further shred with a lab mixer until reach a composition like figure 3.5. Eventually, red mud is sifted with a 0.5 mm mesh sieve.

Figure 3.4 Red mud slurry

Figure 3.5 Red mud powder after drying

3.2 Methods

3.2.1 Blending

To perform co-pyrolysis, the two types of feedstocks (the biomass one plus the metal-rich one) need to be mixed up to together. Five different blending for every biomass feedstock are created. The blending is calculated by the weight percentage of the feedstocks: (i) 50% biomass and 50% red mud; (ii) 80% biomass and 20% red mud; (iii) 90% biomass and 10 % red mud; (iv) 95% biomass and 5% red mud; (v) 100% biomass. Considering that three different biomass feedstocks are chosen, in total there are fifteen blends. The feedstocks, already sifted, are mixed to create the most homogeneous blend possible.

3.2.2 Pyrolysis

To perform pyrolysis, a bench-scale horizontal stirred batch unit is used. The unit is composed of different sections. The main one is the reactor. A 20 cm inner diameter and 40 cm long hollow steel cylinder is flanged at both ends with two steel plates. Inside, a steel shaft is placed in the middle with six round-shape paddles attached all along the length as shown in figure 3.6. Back plate has two holes. First one allows to connect the mixer shaft to the electrical engine. Second one is the entrance of the inert gas section. The front plate presents only one exit that is connected to the condensation section.

Figure 3.6 Inside of the reactor with the shaft and the paddles

Condensation is performed by a single stage condenser: a long steel pipe connected to the front plate fits into a steel cylinder, in turn places into a water bucket. The pipe runs all inside the cylinder, finishing just at the bottom. In this way, gases are forced to go through two times the length of the cylinder before reaching the exhausting line. Hence, condensable gases switch into oil and tar at the cylinder bottom because of the room temperature in the cylinder kept by the water. Non-condensable gases eventually flow out at the top of the cylinder through the exhausted line. On the same side of the condensation section there is also the safety pressure valve. Thanks to a pressure gauge it is possible to monitor the pressure inside the reactor and open the valve in case of overpressure. View of the front plate with the condensation section and the pressure valve is shown in figure 3.7.

Figure 3.7 Condensation section with safety valve

The inert gas section is composed of a nitrogen gas cylinder and a first pressure valve that allows gas to flow across the line. On the other end, a flowmeter is placed before the connection with oxygen. The nitrogen flowing into the reactor permits to get a free oxygen environment essential for the pyrolysis process.

The induction heating section is composed of a copper coil that wrap the reactor, with ceramic fiber placed under the coil. More ceramic fiber is used for an exterior wrap of the coil. Coil is connected to an induction system, in turn connected to the power. The induction system is showed in figure 3.8. A water pump is also connected to the induction system to avoid coil overheating. The induction system provides an A/C voltage to the coil. Therefore, the coil produces an alternating magnetic field where the reactor is placed. The reactor produces eddy currents that oppose to the magnetic field. These currents create heat in the reactor because of the Joule effect *(Lucía et al., 2014)*. Two thermocouples are connected at the reactor, and they are wire-connected to a computer. The computer hosts a software which is able to monitor the temperature in the reactor. It is also possible to set a theoretical temperature rampage based on the initial temperature, the set temperature, and the time. In this way the theoretical rampage can be compared with the real rampage and the operator can act on the induction system. An overview of the whole pyrolysis system can be seen in figure 3.9.

Figure 3.8 Induction system with the copper coil connected.

For every experiment it is set a heating rate of 15°C/min with a set temperature of 600°C. After reaching the set temperature, the experiment lasts for 1 hour. The gas flow is set at 1 L/min. The shaft spin at 20 RPM. Every run the reactor is loaded with 1 kg of feedstock.

Figure 3.9 The reactor wrapped by the coil and the ceramic fiber. On the back the flowmeter over the shaft engine. In the foreground the thermocouples.

3.2.3 Activation treatment

To perform activation, the batch furnace in figure 3.10 is used. The furnace presents two gas lines that allow to connect two metal containers inside. Nevertheless, only one container is used, while the second line is used to introduce nitrogen into the furnace space. Both gas lines are equipped with a gas cylinder, a pressure valve, and a flowmeter. Nitrogen is injected into the furnace room to avoid container oxidation due to high temperature. Carbon dioxide, instead, is introduced into the container to physically activate the biochar, and eventually flows out through the exhaust line. The container, showed in figure 3.11, is loaded every run with the biochar obtained from the pyrolysis step. After closing it with its lid, the container is tightened up with the carbon dioxide line. Eventually, the furnace door is closed, and the operational temperature is set together with the time of the run.

Figure 3.10 Furnace for the activation treatment

The set temperature for every activation experiment is 900°C with a heating rate of 5°C/min. Once the set temperature is reached, the sample is treated for 2 hours. The carbon dioxide flows at 1 L/min while nitrogen flows at 2 L/min. The container is loaded with 150g of biochar.

Figure 3.11 Furnace container

3.2.4 Biochar characterization

Once biochar is produced, different types of characterization are done on every sample. Yield, proximate analysis, CHNS analysis and surface area analysis through BET model are performed in ICFAR, London ON, Canada. Raman spectroscopy and FE-SEM are performed in Politecnico di Torino, Italy.

3.2.4.1 Proximate analysis

Proximate analysis is performed to obtain the percentage of moisture, volatile matter, fixed carbon, and ash present in a biochar sample. Instrumentation set are a muffle oven Ney® Vulcan ® D-550 and a crucible cover with its lid as shown in figure 3.12. Crucible with lid is first inserted into the muffle oven at 750°C ± 10°C, then cools it down at room temperature in a desiccator and weighed (c_0). One gram of sample (m_0) is put into the crucible. Sample is previously reduced to powder by a laboratory blade mill. The crucible with the sample and the lid is put into the muffle oven, but the lid does not cover the crucible. In this way, moisture is free to leave the crucible. Temperature is set at 105°C ± 3°C for 2 hours. Then the crucible cools down at room temperature in a desiccator. Hence, crucible is weighed again (c_1). It is now possible to calculate the moisture content as in (3.1) equation.

$$moisture\% = \frac{m_0-(c_1-c_0)}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

The crucible with the dry sample is put again into the muffle oven, lid partially cover the crucible in order to let volatiles leave it. Now the temperature is set at 950°C ± 20°C for 7 minutes and then it cools down at room temperature in a desiccator. Crucible is weighed again (c_2). After that volatile matter is calculated as in (3.2) equation.

$$volatiles\% = \frac{m_0-(c_2-c_0)}{m_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Last step is to place the crucible, with the samples now devoid of moisture and volatile matter, into the muffle oven. Lid cover all the crucible. Temperature is set at 750°C ± 10°C for 6 hours. Then crucible cools down at room temperature in a desiccator. Eventually the crucible is weighed (c_3) and ash content is calculated as in (3.3) equation.

$$ashes\% = \frac{c_3-c_0}{m_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Now is possible to calculate fixed carbon content by subtracting moisture, volatile and ash content from 100 like in (3.4) equation.

$$fixed\ carbons\% = 100 - (moisture\% + volatile\% + ash\%) \quad (3.4)$$

This process with its calculation is done three times for every sample. The average is calculated as in the equation (3.5).

$$average = \frac{a+b+c}{3} \quad (3.5)$$

In the results is also reported the standard error to estimate the quality of the average result. Still considering a, b, c as a triplet of results, standard error is calculated as in the equation (3.6).

$$standard\ error = \frac{\sqrt{\frac{(a-average)^2+(b-average)^2+(c-average)^2}{3}}}{\sqrt{3}} \quad (3.6)$$

This formula is only valid when the triplet is calculated directly from the analysis method such as moisture%, volatiles% and ashes%. In the case of fixed carbons% where the result is obtained

from a subtraction, the standard error is calculated following the propagation of error theory as shown in equation (3.7).

$$standard\ error_{fixed\ carbons\%} = standard\ error_{moisture\%} + \\ + standard\ error_{volatiles\%} + standard\ eror_{ashes\%} \quad (3.7)$$

Figure 3.12 Muffle oven with crucible and lid

3.2.4.2 Ultimate analysis

Ultimate analysis is performed to obtain elemental characterization of the sample. It consists in the determination of these elements: Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur. Indeed, ultimate analysis is also called CHNS analysis. In order to perform the analysis, sample are first pulverized by a laboratory blade mill. Then, a weighed amount of 1-2 mg is insert into a little cylinder-shape aluminum container. Together is added 8-10 mg of vanadium oxide to improve the combustion. After closing it, the container is inserted into a Thermo FlashEA® 1112 unit to be analyzed. The instrument burns the sample at 900°C in a helium environment with controlled amount of oxygen. Combustion creates gases derived from the oxidation of the elements present in the sample such as carbon dioxide CO_2 from carbon, H_2O from hydrogen, N_2 from nitrogen and SO_2 from sulfur. These gases are successively analyzed in a packed chromatography column. Eventually, the software displays the result as percentage. It can be possible to calculate the elemental oxygen content by subtracting from hundred the elemental result and the ashes percentage from proximate analysis. In this work the percentage of oxygen is calculated together with ashes as in the equation (3.8).

$$(Oxygen + ashes)\% = 100 - (carbon\% + hydrogen\% + nitrogen\% + + sulfur\%) \quad (3.8)$$

For every biochar the analysis is done three times and the results are shown with the average and the standard error, following the same reasoning of equation (3.5), (3.6) and (3.7).

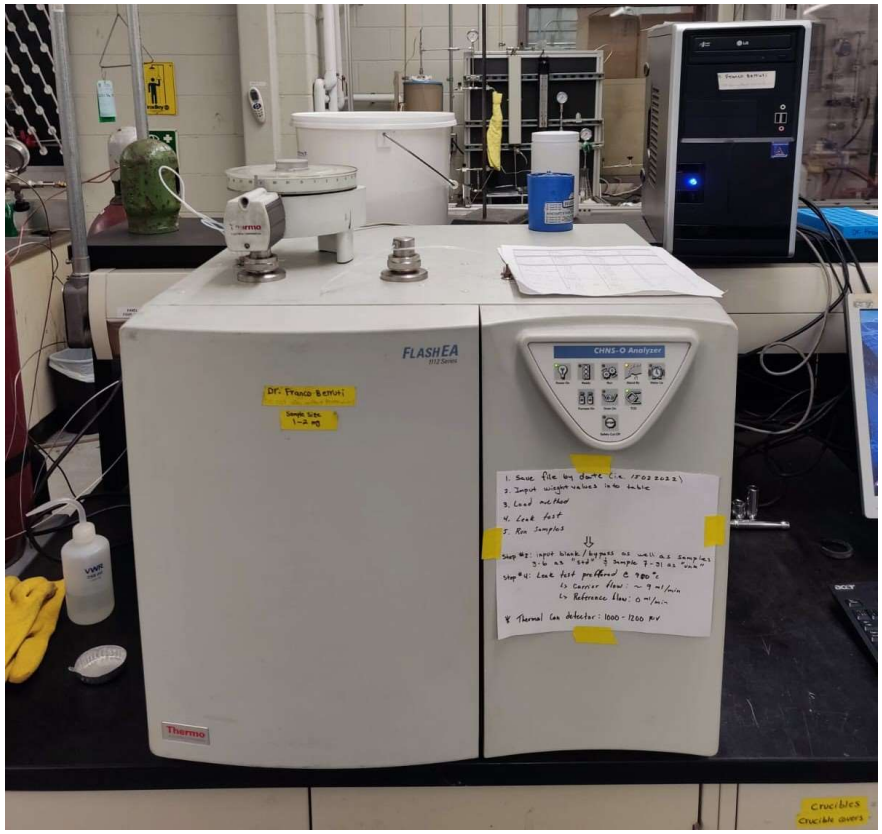

Figure 3.13 Ultimate analyzer

3.2.4.3 Yield

The yield is both calculated for the pyrolysis step and the activation treatment. In the first case, the products are three: biochar, liquid fraction, and biogas. Biochar and liquid fraction can be weighed during the collection. Due to the presence of water into the feedstock because no pre-treatment drying is done, it is necessary to unbundle the moisture fraction from the results. The moisture percentage is obtained from the equation (3.1). Thanks to the condensation system, all the water will be in the liquid fraction. The mass of water is calculated by equation (3.9). So, the effective bio-oil weight is calculated as the equation (3.10).

$$m_{water} = \left(m_{feedstock} - m_{redmud}\right) * moisture\% \tag{3.9}$$

$$m_{oil} = m_{iquid} - m_{water} \tag{3.10}$$

Now it is possible to obtain the yield, that is expressed in dry basis. Biochar yield is calculated as in equation (3.11).

$$biochar\ yield = \frac{m_{biochar}}{m_{feedstock} - m_{water}} \times 100 \tag{3.11}$$

Bio-oil yield is calculated by equation (3.12).

$$bio_oil\ yield = \frac{m_{bioil}}{m_{feedstock} - m_{water}} \times 100 \tag{3.12}$$

Eventually, biogas is obtained by difference as in equation (3.13).

$$biogas\ yield = 100 - biochar\ yield - bio_oil\ yield \quad (3.13)$$

For the activation treatment calculus are easier. Biochar is the only product collected because there is no condensation system and bio-oil flow away in the exhausted line with the biogas. Moreover, activation feedstock is already a biochar with no moisture in it as demonstrated by proximate results. Biochar yield is simply calculated as in equation (3.14).

$$biochar\ yield = \frac{m_{activatedbiocha}}{m_{biocha}} \times 100 \quad (3.14)$$

Eventually, bio-oil plus biogas yield is calculated by difference as in equation (3.15).

$$bio_oil\&biogas\ yield = 100 - biochar\ yield \quad (3.15)$$

3.2.4.4 Surface area and pore size by BET method

The surface area and pore size analyzer Quantachrome NOVA 2000e showed in figure 3.14 is used to determine surface area and the pore size. First, the biochar is shredded by a laboratory blade mill. Then, a few milligrams of sample are put into a narrow glass. Step one is degasification. One section of the machine is dedicated to the removal of moisture and other vapours or gases that could be already adsorbed on the surface and into the pores of biochar. To do it, glass with sample is put into a heating coat. It is heated up to 100°C for 1 hour, successively up to 250°C for 3 hours. During all the process, pure nitrogen is fluxed inside the glass to let the desorbed gases flow away. After degasification, glass is moved in the analysis section where it is plugged into the appropriate place. Eventually, a container is filled with liquid nitrogen, and it is located under the glass. Through a specific software the machine is booted and it works all night long. The very next day results are showed.

Figure 3.14 Surface area and pore size analyzer. On the left the degas section, on the right the analysis section

3.2.4.5 Raman spectroscopy

Raman spectra are detected by a Renishaw inVia (H43662 model, Gloucestershire, UK) using a green laser line (514 nm) with a 50× objective in the range between 500-4000 cm^{-1}. Spectra were fitted accordingly with the methodology proposed by Tagliaferro et al. *(Tagliaferro et al., 2020).*

3.2.4.6 Electrical conductivity analysis

The instrument is formed by two solid copper cylinders partially inserted in a hollow Plexiglas cylinder. The latter is slightly larger than the formers. In this way copper cylinders can move up and down inside the hollow Plexiglas. Biochar is first pulverized and then inserted between the two copper cylinders. On this arrangement is applied an increasing pressure by a hydraulic press (Specac Atlas Manual Hydraulic Press 15T). Electrically insulating sheets placed between the other ends of the copper cylinders and the press guarantee that the electrical signal crosses the sample. The resistance of the biochar is measured using an Agilent 34401A multimeter *(Giorcelli and Bartoli, 2019)*.

3.2.5 Epoxy composites

Composites are produced using as epoxy resin a two component bis-phenol A (BPA) diglycidyl resin (CORES epoxy resin, LPL). To this is added 30% of biochar filler and mixed by hand until the compound is homogeneous. Then, it is let to rest 16 h at room temperature. Eventually, a final thermal treatment is applied using a ventilated oven (I.S.C.O. Srl "The scientific manufacturer") at 70 _C for 6 h *(Giorcelli and Bartoli, 2019)*.

The electrical conductivity of the composites is calculated as for the biochar characterization in section 4.2.4.6. The only change is that the hollow Plexiglas cylinder is no longer necessary, and the composite is inserted between the copper cylinders.

4. Results and discussion

4.1 Feedstocks characterization

To better understand the results after the pyrolysis process, a preliminary analysis on the feedstocks is done. Biomass feedstocks are characterized through ultimate and proximate analysis to investigate the initial composition as shown in figure 4.1 and 4.2.

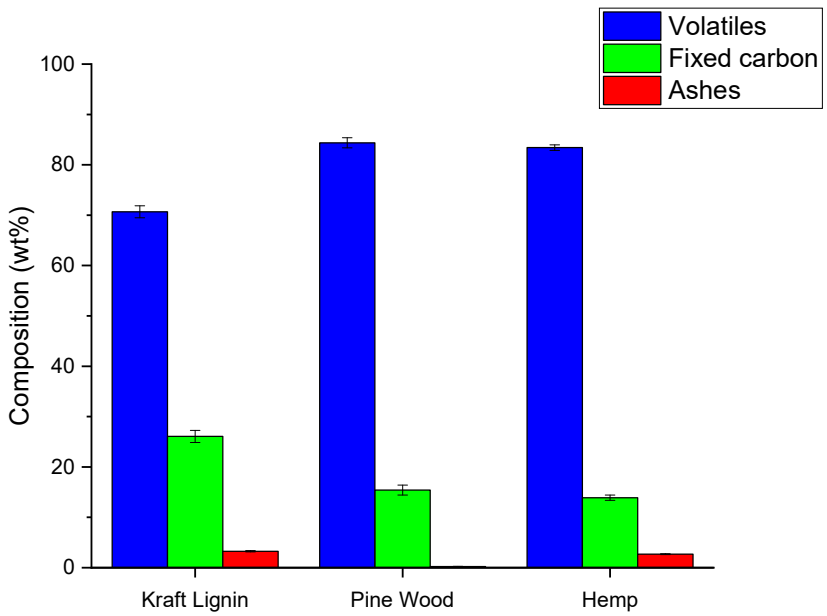

Figure 4.1 Proximate analysis on raw feedstocks. Results are reported on dry basis

Pine wood and hemp show similar compositions, while kraft lignin has less volatiles and more fixed carbon. As already stressed, kraft lignin is not a raw plant, but a process by-product. It is likely that during the kraft process part of the volatiles from the original biomass did not end into the lignin by-product.

Table 4.1 Ultimate analysis on raw feedstocks. Results are reported on ash free dry basis

Feedstock	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulfur
Lignin	0,54 ± 0,08	88,01 ± 0,14	8,32 ± 0,13	3,13 ± 0,13
Pine wood	0,37 ± 0,11	87,76 ± 0,09	11,87 ± 0,06	0,00 ± 0, 00
Hemp	2,91 ± 0,12	84,12 ± 0,23	12,96 ± 0,16	0,00 ± 0,00

Sulfur is only present into lignin sample, while pine wood and hemp are devoid of it. Again, kraft process is the key to understand the results. During the process, Na_2S is used as feedstock. The sulfur detected by ultimate analysis is derived from the process. Further information is shown in figure 4.2.

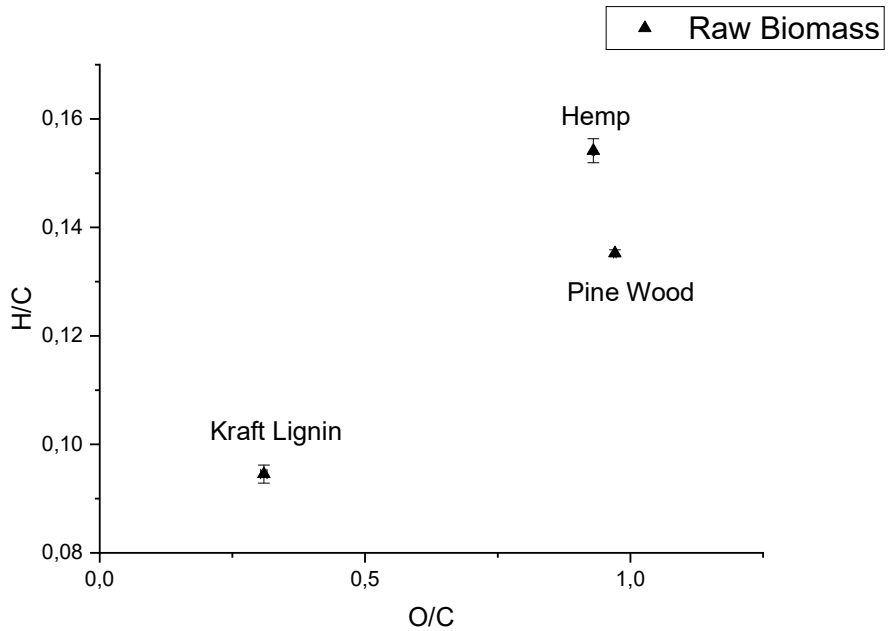

Figure 4.2 Van Krevelen diagram for lignocellulosic biomass feedstock on ash free dry basis

Hemp and pine wood have almost the same amount of oxygen and carbon in weight, while kraft lignin has less than half of oxygen with respect to carbon in weight. This is easily explainable considering the condensed formulas of the main constituent of lignocellulosic biomass. Cellulose is composed of glucose; its condensed formula is $C_6H_{12}O_6$. As already stressed in the introduction, hemicellulose is composed of different monosaccharides. Some of them, pentoses, have five carbon atoms. For all of them the condensed formula is $(C_5H_{10}O_5)_n$. Some of them, hexoses, have six carbon atoms. For all of them the condensed formula is $C_6H_{12}O_6$. Lignin, instead, has phenylpropanes as backbone, which is composed of propane $CH_3CH_2CH_3$ and phenol C_6H_6O. That means that cellulose and hemicellulose have the same amount of carbon atoms and oxygen atoms, while lignin have about one oxygen atom for nine carbon atoms. The weight ratio of one oxygen atom over one carbon atom is equal to 1,33 approximately. It is clear that for hemp and pine wood that are composed of both cellulose, hemicellulose and lignin, the O/C weight ratio must be close to 1. While kraft lignin, that is almost pure lignin, the O/C weight ratio is way lower. The same can be said for the H/C weight ratio. Considering cellulose and hemicellulose hydrogen atoms are twice the carbon atoms. In lignin, instead, hydrogen atoms and carbon atoms are almost the same. The weight ratio of one hydrogen atom over one carbon atom is equal to 0,83 approximately. Kraft lignin H/C weight ratio must be under 0,10, while for hemp and pine wood the ratio is higher because of cellulose and hemicellulose mixed with lignin.

Eventually, the red mud composition is reported in table 4.2. Due to the lack of necessary instrumentation, the analysis was already performed by ICFAR team and kindly shared for this work.

Table 4.2 Red mud composition.

*Other identified elements including S, P, and Cl, accounted for 0.11, 0.06, and 0.05 wt%, respectively.

Red mud								
Elements*	O	Fe	Al	Ti	Na	Si	C	Ca
Contents (wt%)	35.75	33.28	10.73	6.55	5.05	4.31	3.01	1.12

Table 4.2 shows red mud is only composed by metal oxides. Indeed, the amount of oxygen matches the oxygen demand for the various oxides according to metal weight percentage. Iron oxides and aluminum oxide form most of the red mud sample. It is necessary to stressed that iron atom weigh twice aluminum atom. That means iron oxides are only twice aluminum oxide, only Fe/Al weight ratio is equal to 3. Also, titanium oxides are way less than sodium oxides and silicon oxides for the same reason. Titanium atom weight is more than twice the sodium atom weight and 1,7 times the weight of silicon atom.

4.2 Pyrolysis biochar characterization

4.2.1 Yield

Yield is calculated after both pyrolysis process and activation treatment. Figure 4.3, 4.4 and 4.5 show yield after pyrolysis at 600°C, respectively for kraft lignin, pine wood and hemp.

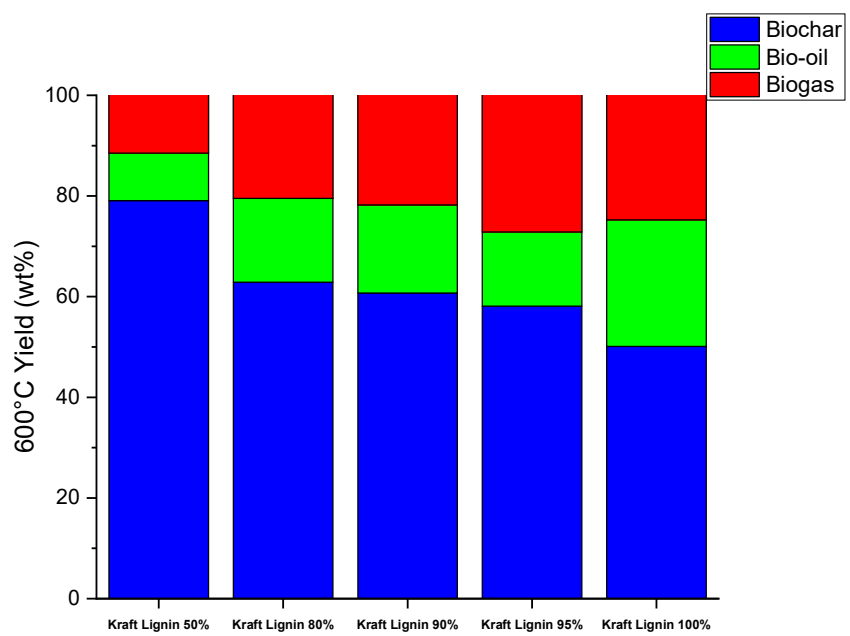

Figure 4.3 Pyrolysis yield of kraft lignin blended with red mud on dry basis

It is necessary to consider that biochar yield includes red mud weight. Red mud is composed of metal oxides, so it is unlikely that it can be converted into oil or gas products at 600°C. This is the explanation for the descending trend of the blue columns as the biomass content increase in all plots. Vice versa, bio-oil and biogas increase.

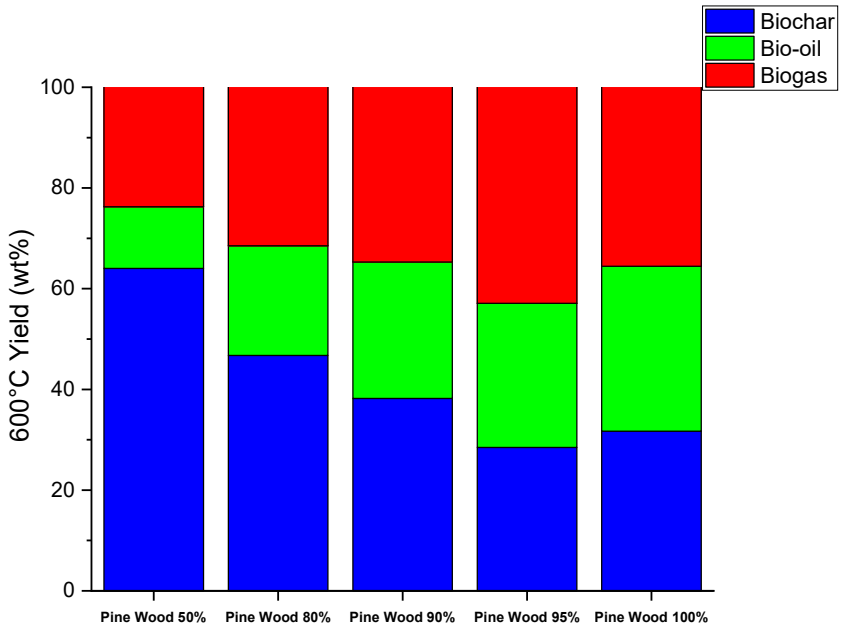

Figure 4.4 Pyrolysis yield of pine wood blended with red mud on dry basis

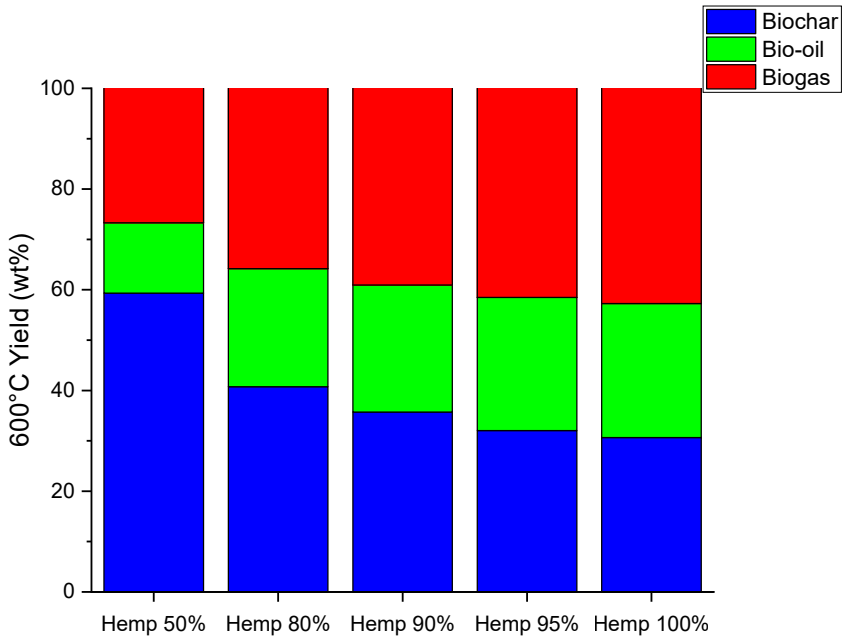

Figure 4.5 Pyrolysis yield of hemp blended with red mud on dry basis

It needs to be stressed that kraft lignin generally produces a 20% more solid product with respect to pine wood and hemp. This is in accordance with the feedstock proximate characterization, where kraft lignin show less volatiles and more fixed carbon respect to the other two biomasses.

Kraft lignin and pine wood when pyrolyzed without red mud show about the same amount of liquid and gas product. While, when co-pyrolyzed with red mud, the gas product is higher than the liquid product, even when only 5% of red mud is added. A possible explanation is that red mud act as a catalyst for biomass decomposition. The polymers crack into lighter and chain-short molecules that are more difficult to condensate and to form oil. The fact that hemp does not show this trend can be led back to the worse homogeneity of the blends because hemp is not pulverized.

Bio-oil yield is often the smallest with respect to other products yield. This seems in according to the process. Indeed, slow pyrolysis is chosen instead of fast pyrolysis. Lower heating rate and a simple one stage condenser do not permit an optimization of the liquid fraction.

4.2.2 Proximate results

In figure 4.6, 4.7 and 4.8 proximate results are shown for kraft lignin, pine wood and hemp respectively. In general, all show consistent trends. Ashes percentage is maximum when 50% of red mud is added, and it drops when no red mud is added. Vice versa for fixed carbon percentage. Volatiles percentage tends to remain constant. This demonstrates that red mud metal oxides hardly turn into gas or liquid phase during 600°C pyrolysis.

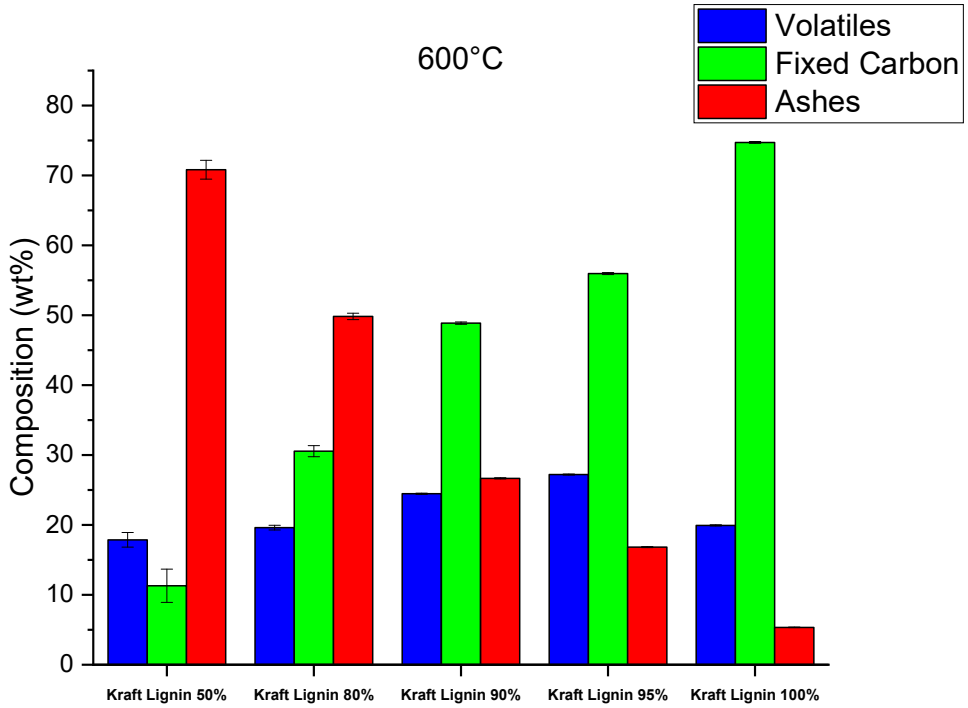

Figure 4.6 Proximate composition of 600°C co-pyrolyzed kraft lignin and red mud biochar on dry basis

Focusing on kraft lignin, it is interesting to highlight the difference between ashes percentage in different blends. Between the 50% blend and the 80% blend it changes the amount of red mud added. In the first blend red mud is a 30% higher than in the second one. However, ashes percentage for the two blends only differs of about 20%. The same difference on ashes is present for the 80% and 90% blends, where in this case only a 10% of red mud distinguish the two blends. In general, it is true that ashes percentage trend is to drop with smaller amount of red mud added, but the gap between blends is not strictly linked to the gap of red mud used as feedstock for the blends. The same can be said for fixed carbon percentage. It seems that red mud during the co-pyrolysis behaves actively.

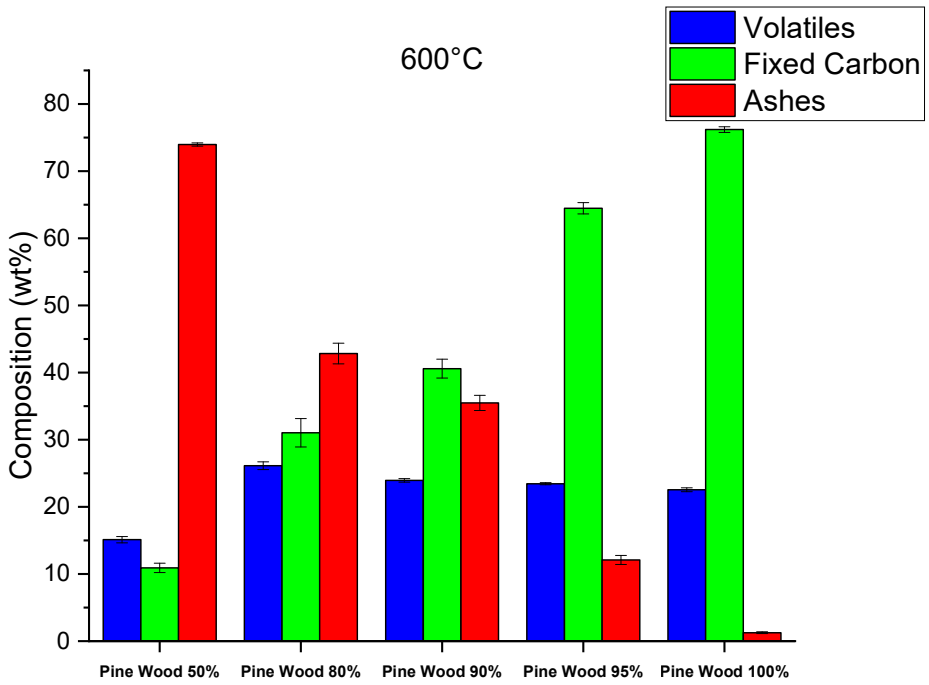

Figure 4.7 Proximate composition of 600°C co-pyrolyzed pine wood and red mud biochar on dry basis

The same consideration above can be applied for pine wood biochar, even if the evidence of this behaviour does not coincide on the same blends. For example, ashes percentage of pine wood biochar 50% differs exactly of 30% with ashes percentage of pine wood biochar 80%. Instead, pine wood biochar 90% and 95% ashes percentages differ of 20%. It can be said that even in this scenario red mud acts actively during pyrolysis, but differently from kraft lignin. Probably, the difference between the two biomasses influences the way they interact with the metal oxides.

Hemp biochar show the above behaviour only for the high red mud content blends, while for 90%, 95% and 100% blends the ashes percentage differences are consistent with the amount of red mud present in the blend. That supports the idea that hemp blends were not well homogenized.

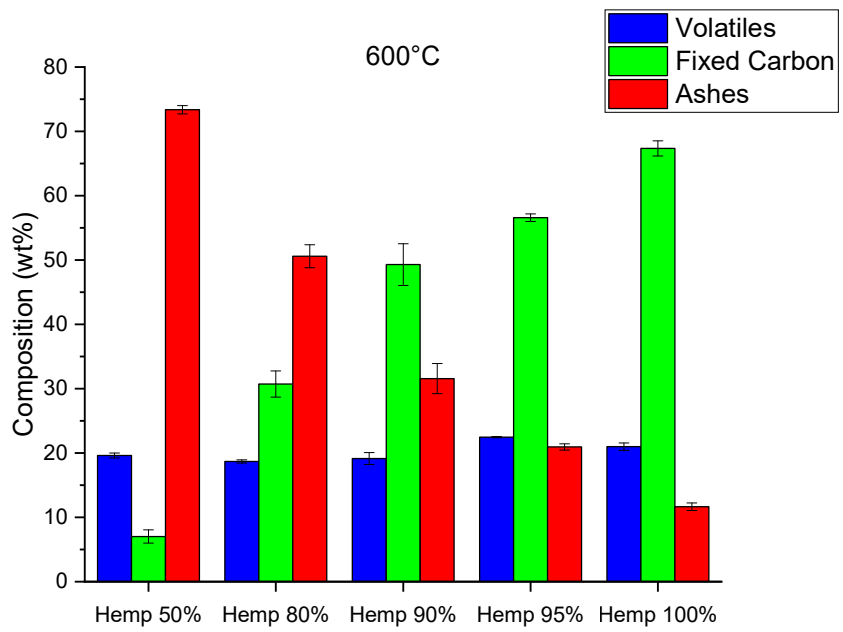

Figure 4.8 Proximate composition of 600°C co-pyrolyzed hemp and red mud biochar on dry basis

4.2.3 Ultimate results

In figure 4.9, 4.10 and 4.11 are summarized the results for pyrolysis biochars for kraft lignin, pine wood and hemp respectively. The Van Krevelen diagram is used to better visualize them. A modification in the diagram is necessary because of high quantity of red mud in 50% and 80% biomass content blends. Indeed, ultimate analysis for them cannot calculate oxygen correctly by subtracting CHNS and ash percentages from a hundred. That is probably caused by the presence of oxygen also in red mud. It is possible that oxygen both in metal oxides and in the biomass reacts in some way, but the real reason is not determined. To overcome conspicuous errors during the calculation, it is decided to use for x axis the ratio of ash plus oxygen over carbon ratio. Double y axes are used to show also sulfur over carbon ratio.

Because of the modification, general trend for ash plus oxygen is to decrease as the biomass content increase. This is due to the decreasing of ashes.

About hydrogen, all biochars show a smaller ratio over carbon with respect to the raw biomasses. Looking back at proximate results for biochars, it is true that fixed carbon percentage is equal or higher than raw biomasses. That means a higher denominator and a smaller ratio. But hydrogen is also reacted, indeed H/C ratio trends are not uniform. They are better analyzed successively.

Finally, it is surprising how sulfur is present in the biochars. Not only for kraft lignin biochars, where in raw kraft lignin sulfur was already detected. But even in pine wood and hemp biochars

where in raw biomass sulfur content was zero. The only explanation is that sulfur from red mud reacted and linked with biomass-derived molecules. Indeed, sulfur from red mud sulfur oxides cannot be detected in ultimate analysis. That supports the hypothesis that red mud behave actively during the co-pyrolysis.

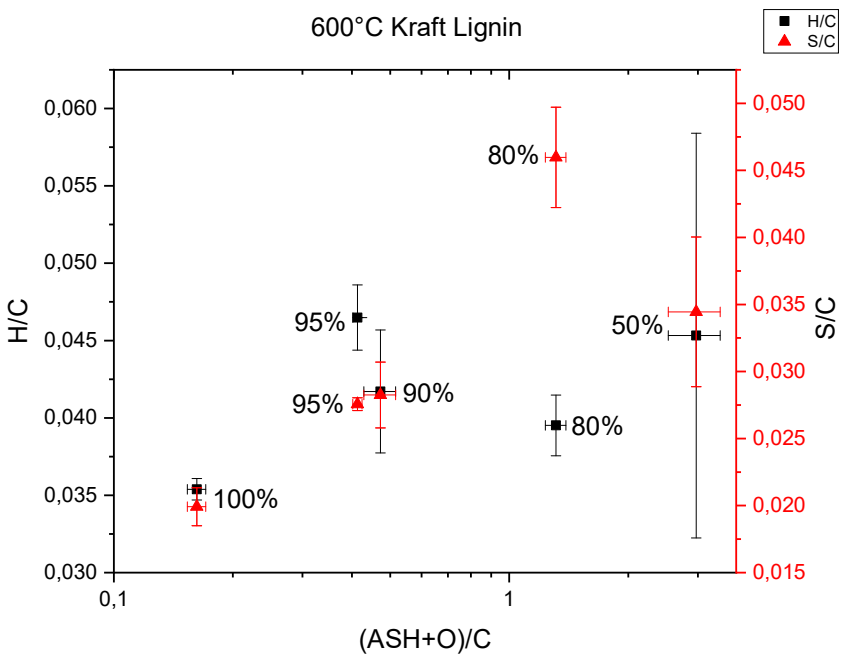

Figure 4.9 Modified Van Krevelen diagram for 600°C co-pyrolyzed kraft lignin and red mud biochar. Percentages indicate different blends.

Focusing on kraft lignin biochars, it is interesting the H/C ratio trend. Leaving out the 50% blends, whose error is too high to be consider, it seems 95% blends is a pick. Because of fixed carbon content decrease with the decreasing of biomass content, H/C ratio should be minimum at 100% blend and maximum at 80%. The pick on 95% demonstrates that hydrogen does not react in the same way in each blend. Hydrogenation reactions seem to have taken place more than expected in 90% and 80% blends. It could be a proof of red mud action as catalyst.

The same argument can be applied for pine wood, even if it is less evident in figure 4.10. Only 90% blend show a position in the diagram different from the theoretical trend. It is also necessary to highlight that error bars are wide, and it is not simple to strongly sustain this hypothesis.

Different scenario in the case of hemp biochars. It is interesting to see how the trend is opposite to the theoretical one. Instead of increases, H/C ratio decreases as the biomass content decrease. Even if, looking back at the proximate results in figure 4.9, the fixed carbon percentage increases as biomass content increases. This stops at 80% blend. Even though the error for 80% and 50% blends is too high to really determine their position in the diagram, is clear that the H/C ratio grows again. In the opposite way of kraft lignin and pine wood, it seems low percentage of red mud acts strongly as catalyst for hydrogenation reactions. It needs to be stressed that a possible not well homogeneity of hemp and red mud blends can affect the results.

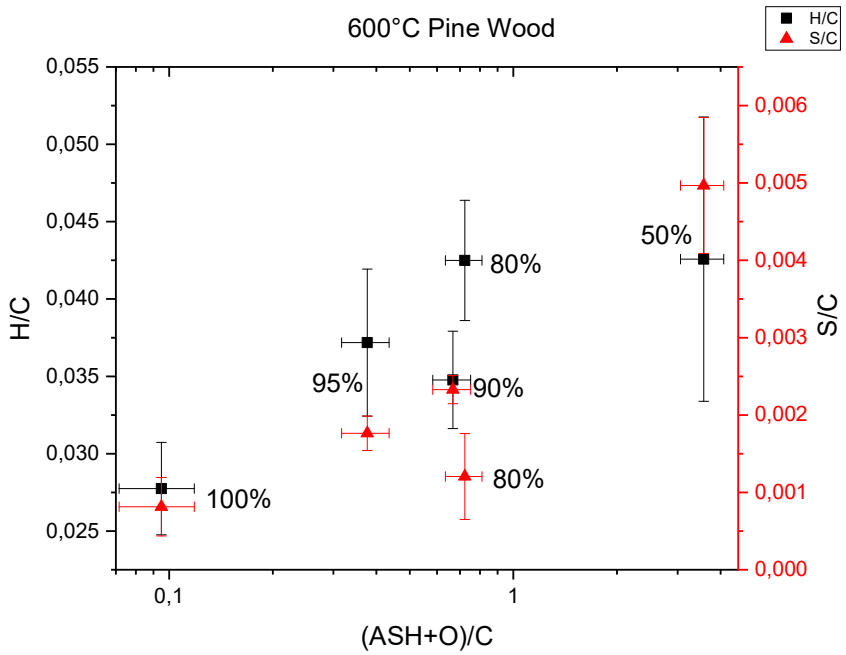

Figure 4.10 Modified Van Krevelen diagram for 600°C co-pyrolyzed pine wood and red mud biochar. Percentages indicate different blends.

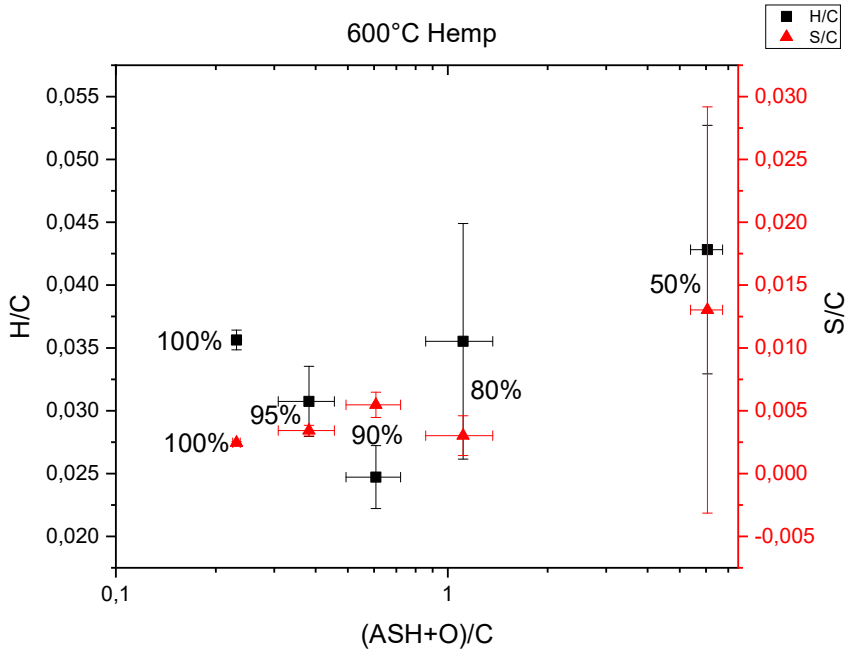

Figure 4.11 Modified Van Krevelen diagram for 600°C co-pyrolyzed hemp and red mud biochar. Percentages indicate different blends.

4.2.4 Raman results

In table 4.3 are summarized the intensity ratio for pyrolyzed biochar Raman spectra. The intensity ratio is an area ratio of two gaussian fitting D peak and G peak. It gives an idea of carbon structural organization. The D peak refers to amorphous carbon while G peak refers to organized carbon. From the table it comes out that for kraft lignin and pine wood derived biochars, the ratio tends to decrease with the increasing of red mud, except for 95% blend. Looking at the respectively Raman spectra in figure 4.12 for kraft lignin and 4.13 for pine wood, the G peak is around 1580 cm^{-1}, while the D peak is around 1350 cm^{-1}. The last peak is typical of amorphous carbon in transition to nano-crystalline graphite *(Giorcelli and Bartoli, 2019)*. According to the three-stage model *(Ferrari and Robertson, 2000)* in this situation the intensity ratio should increase as the carbon structures itself. This is counterintuitively because a smaller intensity ratio is associated at graphitic carbon. In this case 95% blend is more graphitize than pure biomass derived biochar. It is possible that red mud had a role during the co-pyrolysis with a synergic effect. It is also true that 50% and 80% blends resent of great quantity of red mud in the Raman analysis, resulting in worse results.

Table 4.3 Summary of intensity ratio I(D)/I(G) for biochars from co-pyrolysis of biomass and red mud

SAMPLE	BLEND	I(D)/I(G)	SAMPLE	BLEND	I(D)/I(G)	SAMPLE	BLEND	I(D)/I(G)
KRAFT LIGNIN	100%	1,7	PINE WOOD	100%	1,6	HEMP	100%	1,8
	95%	1,9		95%	2,2		95%	1,4
	90%	1,1		90%	1,3		90%	1,6
	80%	0,7		80%	1,1		80%	1,7
	50%	0,6		50%	0,7		50%	1,7

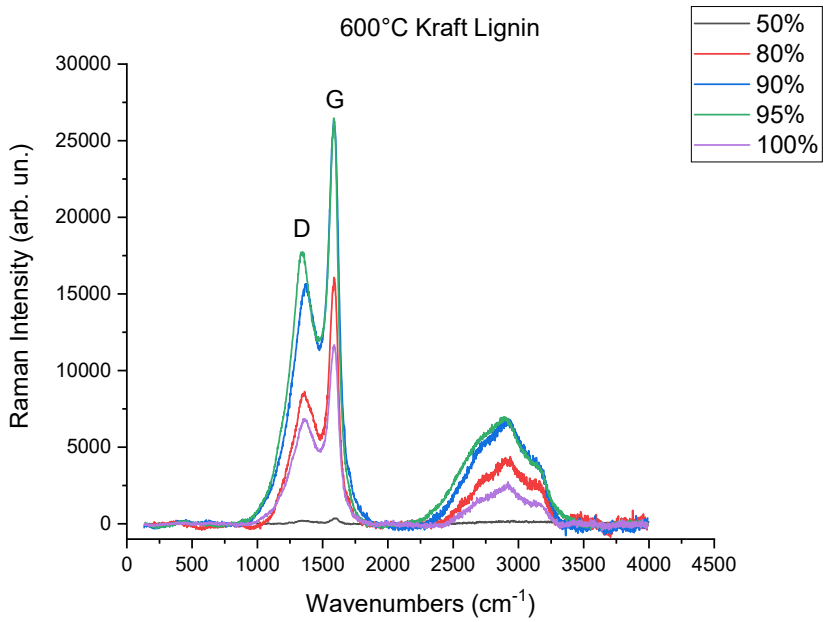

Figure 4.12 Raman spectra of 600°C co-pyrolyzed kraft lignin and red mud biochars

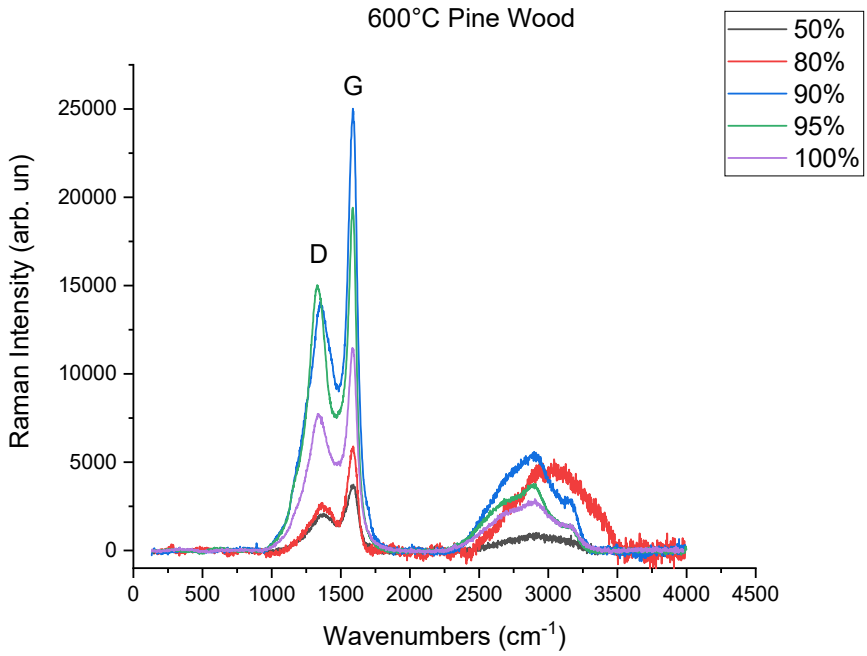

Figure 4.13 Raman spectra of 600°C co-pyrolyzed pine wood and red mud biochars

Figure 4.14 show Raman spectrum for hemp biochar. Even in this graph wavenumbers for D and G peaks are encountered as figures 4.13 and 4.14. It means the same speculations above are valid for hemp biochars.

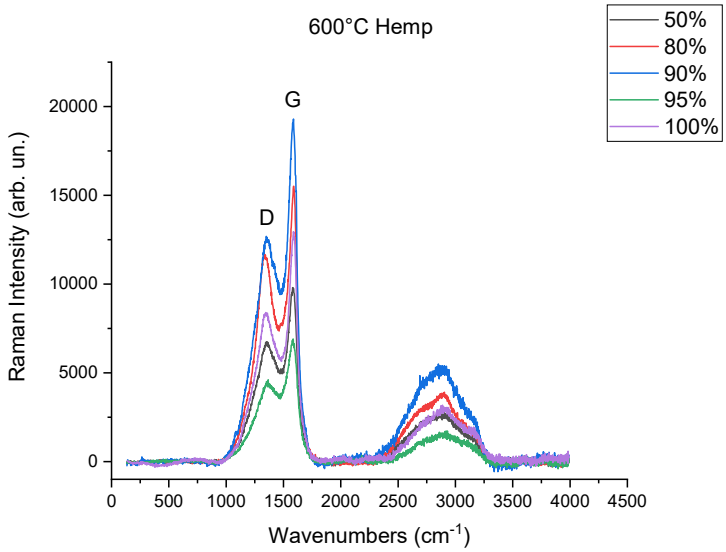

Figure 4.14 Raman spectra of 600°C co-pyrolyzed hemp and red mud biochars

4.2.5 Electrical conductivity results

Figures 4.15, 4.16 and 4.17 show the electrical conductivity for powder biochars from kraft lignin, pine wood and hemp respectively. Generally, pure biomass-derived biochar is the more conductive with respect to biochars blended with red mud. That is because metal oxides that compose red mud are non-conductive. The more red mud is added, the less conductive is the biochar.

Kraft lignin shows the smallest conductivity of all three biomasses. The 100% blend show only 0,2 S/m, while pine wood and hemp derived biochars have one order of magnitude more. The absence of cellulose and hemicellulose probably strongly limits the conductivity of kraft lignin.

Pine wood derived biochars have similar conductivity even when 50% of red mud is added. Indeed, only an order of magnitude passes between the most conductive and the least conductive. In the case of kraft lignin and hemp derived biochars almost five order of magnitude passes between the most conductive and the least conductive. It is also interesting to highlight that the least conductive is the 80% blend and not the 50%. This is unexcpeted. Even the activated pine wood biochars presents similar issues, better explanation is in 4.3.6 section.

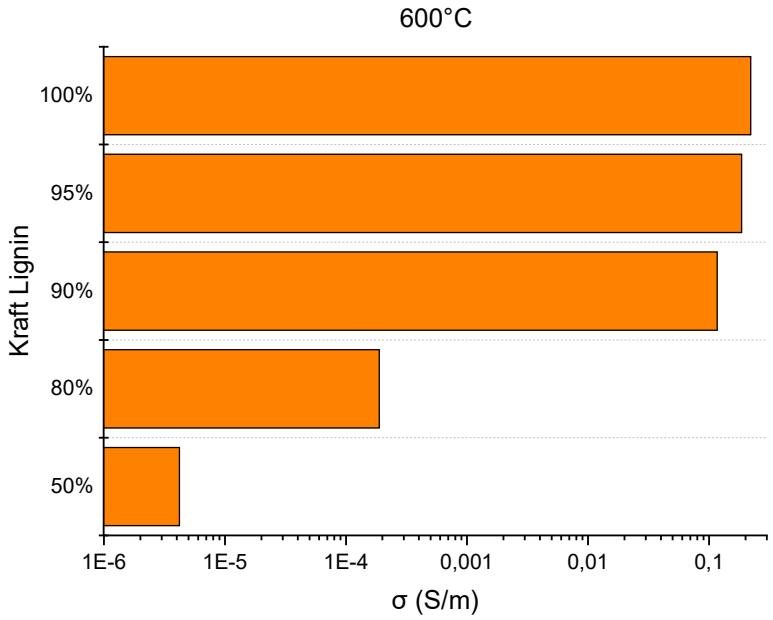

Figure 4.15 Powder conductivity of 600°C co-pyrolyzed kraft lignin and red mud biochars

Hemp shows bad conductivity only on 50% blend. The remaining blends have good conductivity, with the 100% blend reaching almost 1 S/m. Pure hemp derived biochar has better conductivity respects to pure pine wood derived biochar. But the good conductivity of the other blends except for 50% is probably caused by the bad mixing of the feedstocks in the preparation. Red mud is not well dispersed its electrical resistance is less evident. Only when red mud is massively added the effects of being non-conductive emerge.

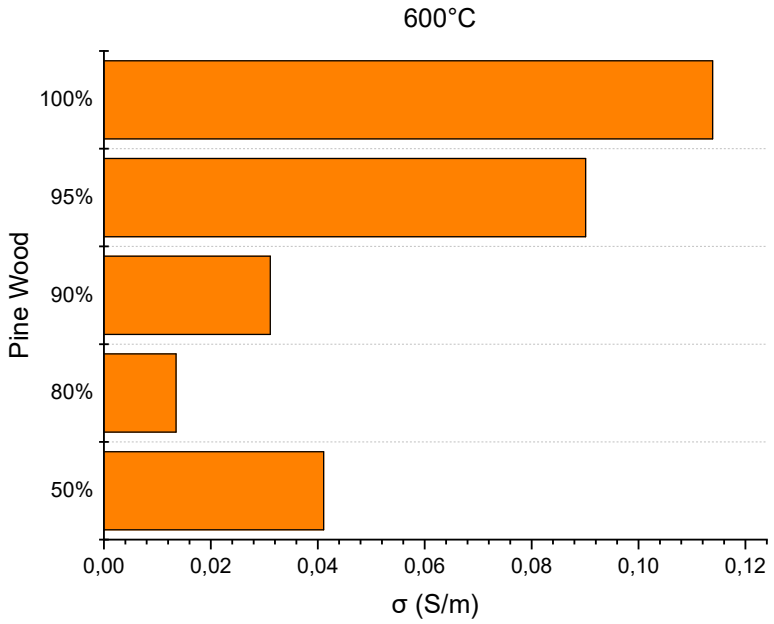

Figure 4.16 Powder conductivity of 600°C co-pyrolyzed pine wood and red mud biochars

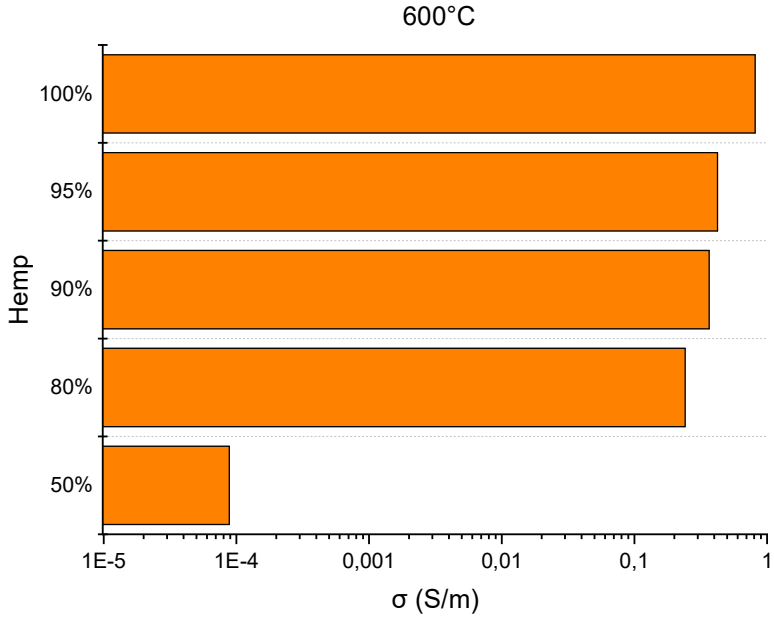

Figure 4.17 Powder conductivity of 600°C co-pyrolyzed hemp and red mud biochars

4.3 Activated biochar characterization

4.3.1 Yield

Figures 4.18, 4.19 and 4.20 show product yields after activation treatment at 900°C. Bio-oil is not detected because no condensation system is present in the activation unit. The volatiles molecules that hypothetically could condense into the liquid fraction just exitedthrough the exhaust line together with biogas and, for this reason, only biogas and biochar yields are shown.

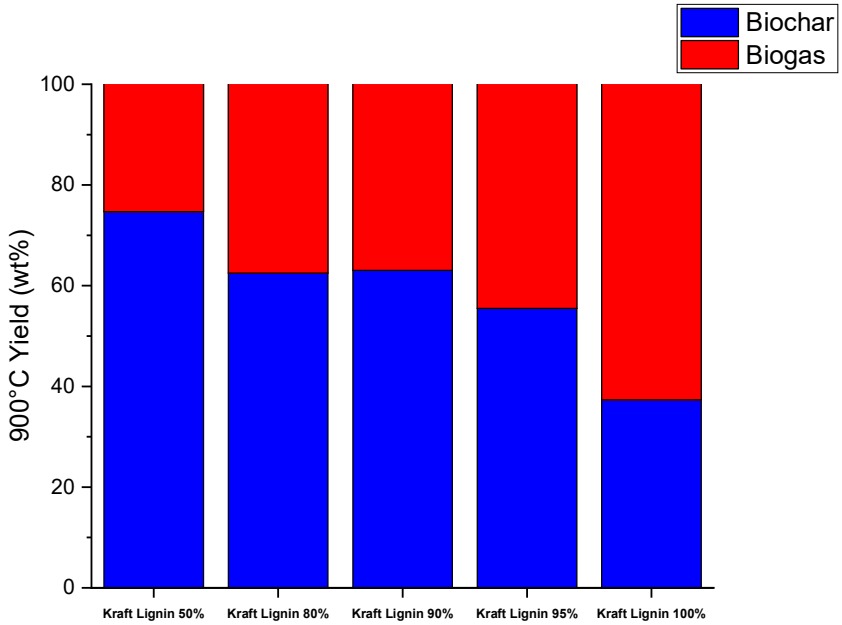

Figure 4.18 Activation treatment yield of kraft lignin blended with red mud on dry basis

The same general trend of pyrolysis yield is visible in the activation treatment yield. The more red mud is added, the more solid product is present. Even at 900°C most of the metal oxides that compose red mud do not convert into gaseous product, remaining as solid residues.

In this case, there is no big difference between biomass types for biochar yield. For all, with 50% of red mud, yield is around 70-80%. While, for pure biomass yield is around 40%. It means biochars from every biomass convert in biogas the same amount of matters during the activation. Hemp and pine wood show a gradual decrease of solid yield from 50% of red mud to 0%, with the gas yield overcome biochar yield at 95% of biomass content. However, in kraft lignin plot only with pure biomass gas yield overcome biochar yield. The difference of only 5% of red mud cannot explain more than 10% of biochar yield difference. It seems red mud acted during the activation of pyrolyzed kraft lignin biochar favouring char formation.

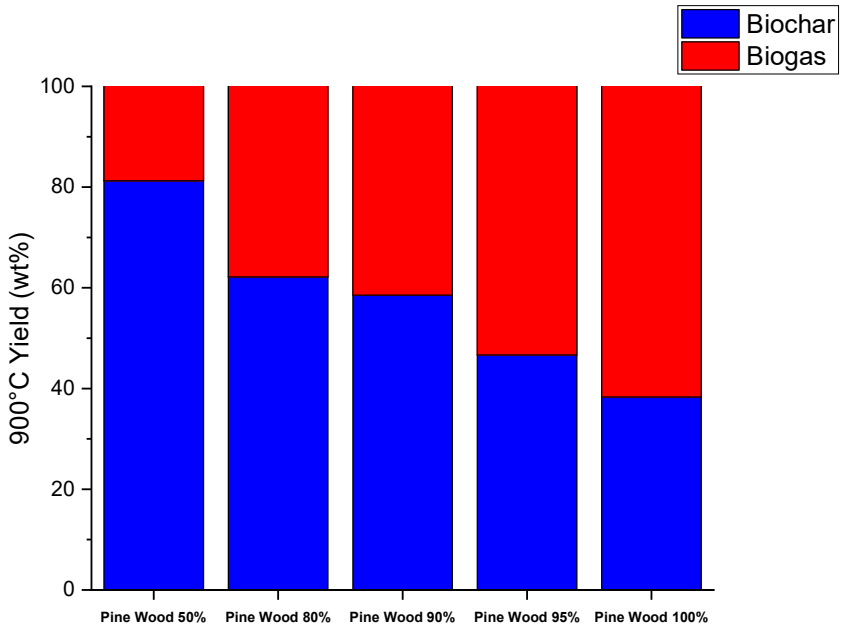

Figure 4.19 Activation treatment yield of pine wood blended with red mud on dry basis

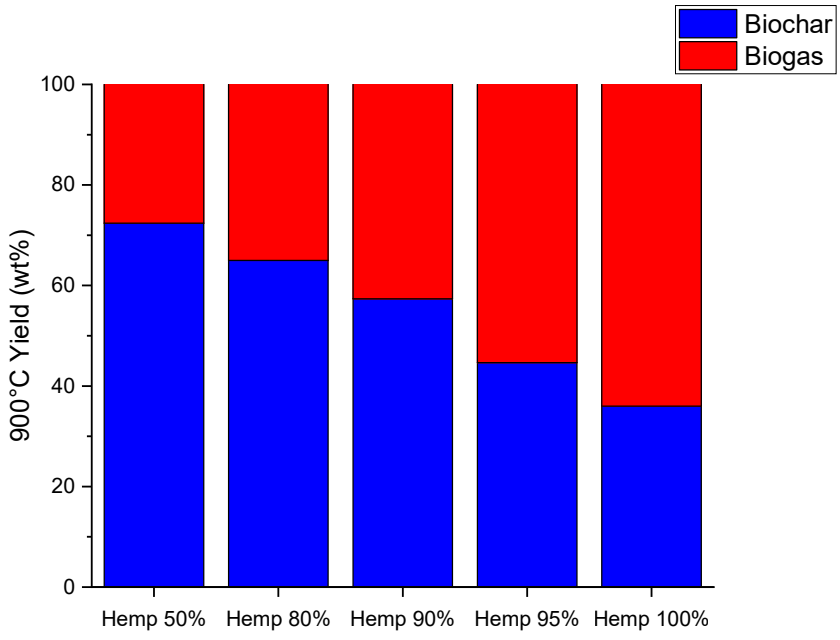

Figure 4.20 Activation treatment yield of hemp blended with red mud on dry basis

4.3.2 Proximate results

As expected, the same general trend saw in proximate results for pyrolyzed biochar is kept in figures 4.21, 4.22 and 4.23. The presence of red mud increases the ashes percentage as more metal-rich feedstock is added. On the other hand, fixed carbon percentage decreases. Volatiles percentage is almost constant. Because activation treatment is done on already pyrolyzed biochars, it seems consistent that the results after activation treatment show high values of ashes respect to the pyrolyzed ones. A temperature of 900°C brings to a further decomposition of biomass residuals that leave the char in the form of gas product. Therefore, the result is a biochar where composition tends to be more inorganic than pyrolyzed biochar. This is independent from red mud addiction, indeed also 100% blends for all biomasses show the same trend.

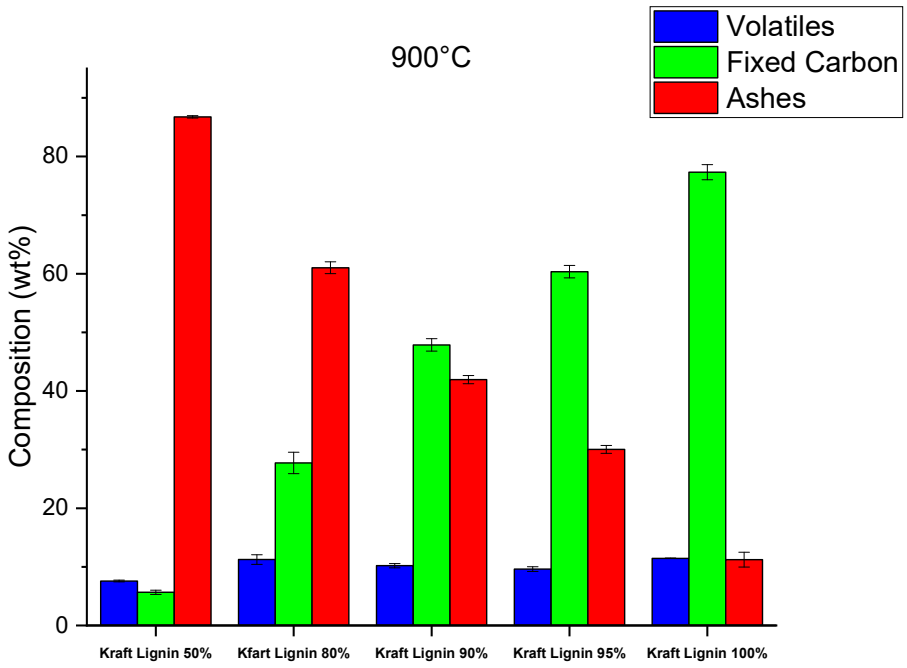

Figure 4.21 Proximate composition of 900°C activated kraft lignin and red mud biochar on dry basis

It is interesting to highlight the behaviour of pine wood and hemp biochars compositions regarding the 100% and 95% blends. The trend of ashes decreasing and fixed carbon increasing interrupts. Indeed, the composition of the two blends both for hemp and for pine wood are quite similar. For hemp biochars, even 90% blend show similar composition. It was already supposed that hemp and red mud were not well mixed during the preparation of the blends, so it seems consistent that at very high temperature the results for low red mud content blends are similar. Though, it is the first time pine wood blends show a different behaviour respect to general trends. Probably the pyrolysis temperature is not high enough to reveal this problem for pine wood-derived biochar, but higher temperatures are required.

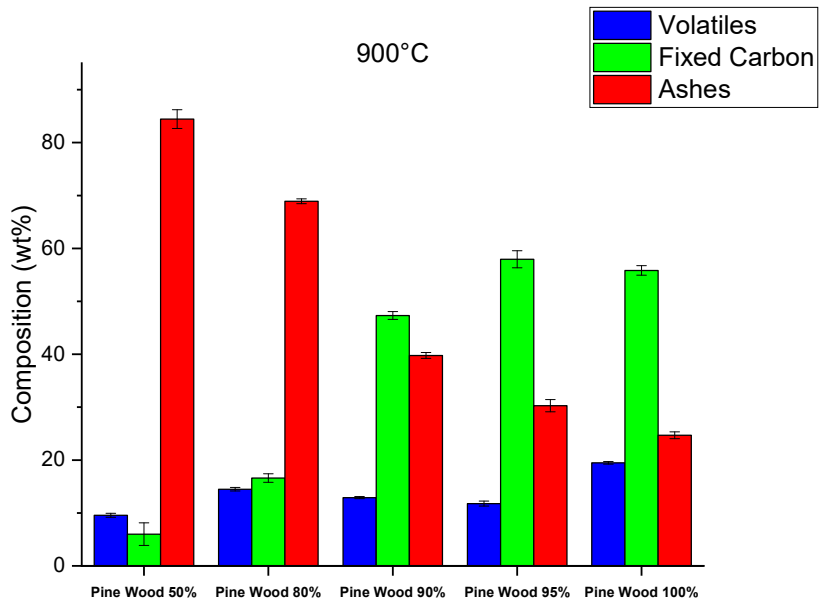

Figure 4.22 Proximate composition of 900°C activated pine wood and red mud biochar on dry basis

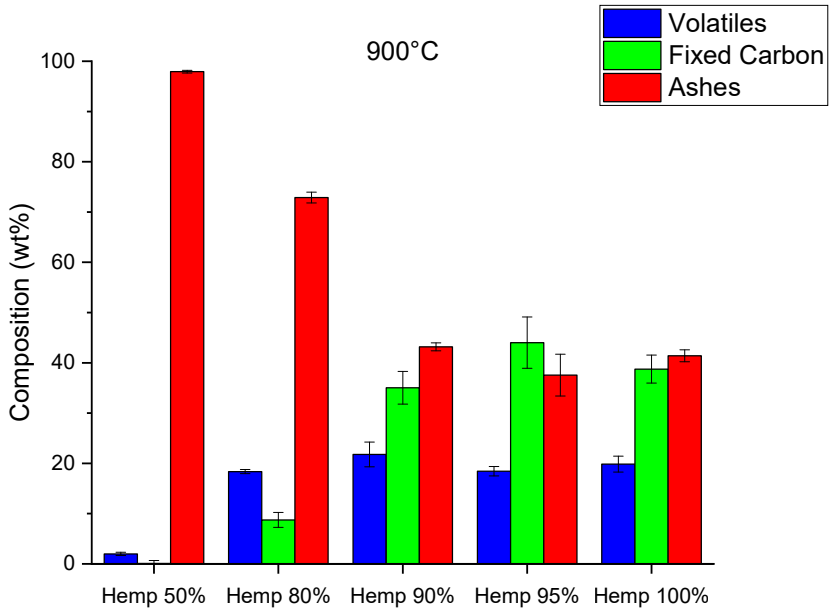

Figure 4.23 Proximate composition of 900°C activated hemp and red mud biochar on dry basis

4.3.3 Ultimate results

Compared to pyrolyzed biochars, as supported by proximate results, the amount of carbon is decreased. This should bring to a general increase of all the considered ratio because the denominator is lower than the previous case. Figures 4.24, 4.25 and 4.26 show many deviations from this general idea.

First, (ASH+O)/C results for activated biochars are very similar to (ASH+O)/C results for 600°C pyrolyzed biochar. Due to the increasing of ashes percentage, the only explanation is that also oxygen is strongly decreased in order to balance the ratio. The only exception is for 50% blend of hemp derived biochar. The reason can be derived from the proximate results. Figure 4.22 show a situation of almost 100% of ashes and 0% of fixed carbon. It means that even if oxygen is decreased, ash is very high, and the ratio increased up to around 80.

Another deviation can be seen on H/C ratio of kraft lignin and pine wood derived biochars. It is true that activated 100% blends show a higher ratio respect to the pyrolyzed ones, accordingly to the above general trend. However, when red mud is added, even at low content as in 95% blends, the ratios drop to value like the pyrolyzed ones. Due to the decreasing of C content, the only possibility is that H content is decreased too. If this happen in all the blends except for the ones with no red mud, it is possible to suppose that red mud acts as catalyst even during activation treatment, helping hydrogen to react and transfer to gas products. This is partly not true for hemp derived biochar where 95% blend has higher H/C than 100% blend. Instead, from 90% on, the ratios drop according to the previous explanation. Again, the bad mixing of hemp blends, especially for low red mud content, can be an explanation for this specific situation.

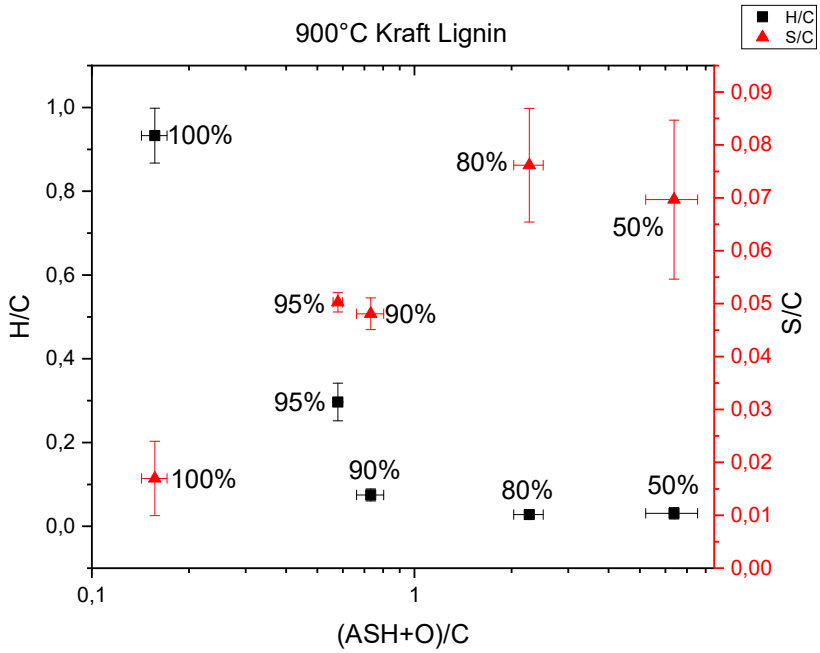

Figure 4.24 Modified Van Krevelen diagram for 900°C activated kraft lignin and red mud biochar. Percentages indicate the blends.

In general, also the S/C ratio increased in all biochars after activation treatment. However, the increase is not very significant. So, it is difficulty to say if this is due only to a decreasing of C content or also to an increasing of sulfur content. It means that is difficult to say that activation treatment stimulates a transfer of sulfur from red mud sulfur oxides to a form that was possible to detect from CHNS analysis as it happened for pyrolysis process.

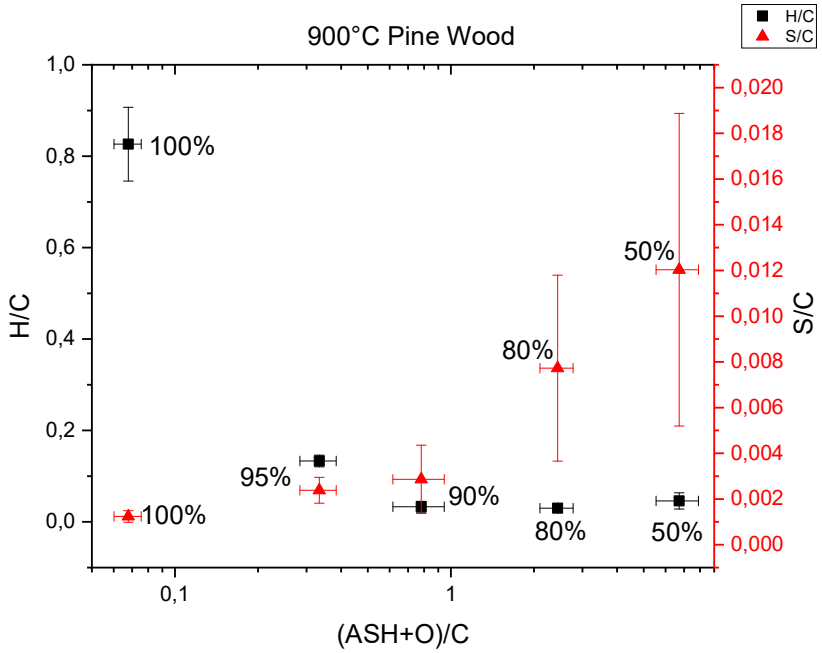

Figure 4.25 Modified Van Krevelen diagram for 900°C activated pine wood and red mud biochar. Percentages indicate the blends

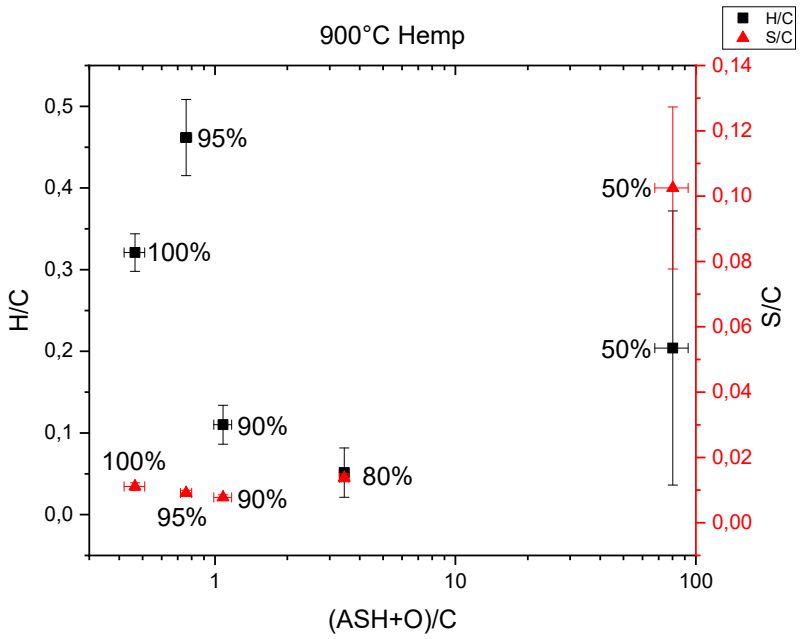

Figure 4.26 Modified Van Krevelen diagram for 900°C activated hemp and red mud biochar. Percentages indicate the blends

4.3.4 Surface area and pore size results

Due to the low surface area of 600°C pyrolyzed biochars (<10 m^2/g), lower than the sensibility of the instrumentation, surface area and pore size results for pyrolyzed biochars are not reported. Activation is done over an already pyrolyzed biochar. What occurs is that high temperature (900°C) brings volatile matters to leave char by evaporation creating channels to escape, so making pores that increase the surface area. That is why activated biochars has one or two order of magnitude of surface area more than biochars from pyrolysis and the analysis gives back reliable results.

The results for activated biochars are shown in table 4.4. General trend is that surface area and total pore volume increase as biomass content increases, while average pore radius decrease. Probably, red mud is not very porous and the more is added the less surface area result. That is because porosity and surface area are strictly correlated. Small average pore radius values like the ones showed are typical of micro pores (< 2 nm). Together with huge pore volume assure a great surface area. Results are consistent because great surface area is associated at bigger pore volume and smaller pore radius. The huger surface area is for 100% kraft-lignin derived.

Only 90% blend for kraft lignin-derived biochar differ from the trend. The surface area is quite bigger than 95% blend. It is possible that synergic effect of red mud co-pyrolysis prevailed the bad effect on the porosity of red mud.

Table 4.4 Summary of surface area and pore size for 900°C activated biochars

SAMPLE	BLEND	Surface Area [m^2/g]	Total Pore Volume [cm^3/g]	Average Pore Radius [nm]
KRAFT LIGNIN	50%	103	6,54E-02	1,28
	80%	228	1,42E-01	1,25
	90%	358	2,12E-01	1,18
	95%	238	1,02E-01	0,85
	100%	632	3,51E-01	1,11
PINE WOOD	50%	99	7,86E-02	1,59
	80%	142	1,31E-01	1,6
	90%	278	1,89E-01	1,37
	95%	377	2,77E-01	1,47
	100%	541	3,27E-01	1,21
HEMP	50%	20	1,74E-02	1,73
	80%	135	8,40E-02	1,54
	90%	168	1,21E-01	1,44
	95%	238	1,57E-01	1,32
	100%	250	1,47E-01	1,18

Figures 4.27, 4.28 and 4.29 show the pore size distribution for every biochars. These plots help to understand what is the type of pores that compose the biochars. In example, figure 4.26 show that the worse blends (50% and 80%), have almost 85% of the pores under 2 nm of radius. It means that 85% of the pores of these biochars are microporous. The 100% blend micropores are more than 95%, almost the totality. Instead, for the other two biomass-derived biochars, pine wood and hemp, percentage are lower. For pine wood 50% blend only 60% of pores are micro, for hemp 50% blend only 55% pores are micro. Comparing the same blend for each biomass-derived biochar, it turns out that kraft lignin biochars are more microporous than pine wood ones that, in turns, are more microporous than hemp ones. That support the results in

table 4.4 where kraft lignin-derived biochars have almost always the best surface area for each blend.

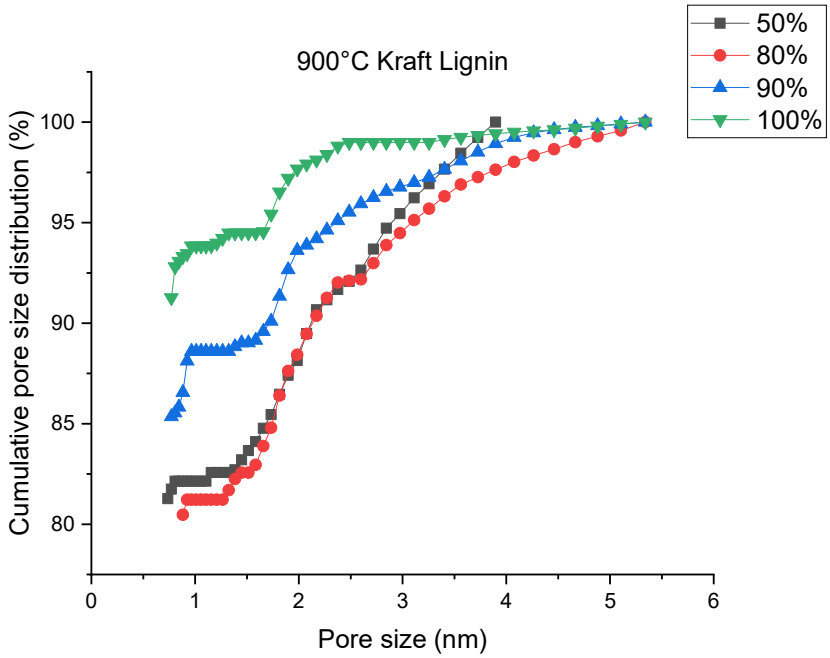

Figure 4.27 Cumulative pore size distribution for 900°C activated kraft lignin and red mud biochars

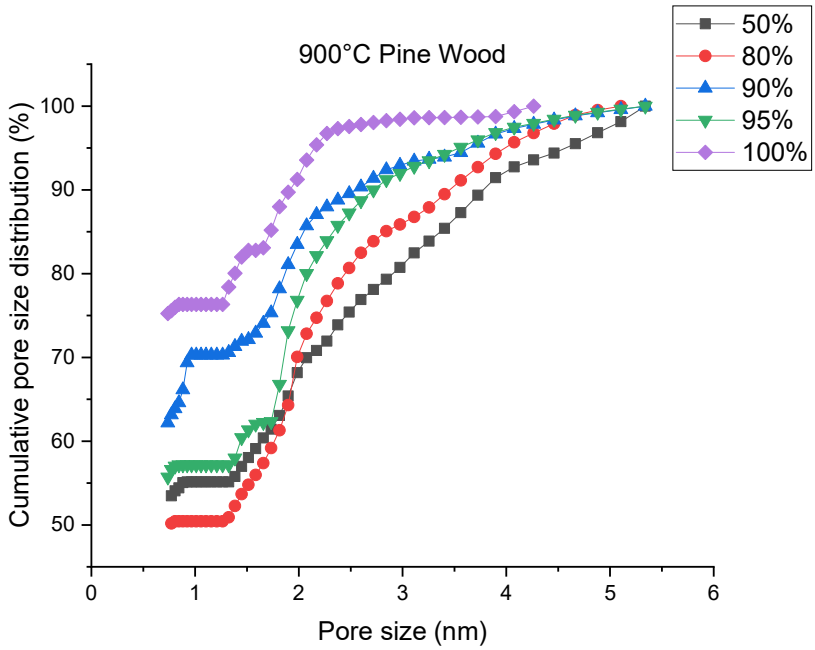

Figure 4.28 Cumulative pore size distribution for 900°C activated pine wood and red mud biochars

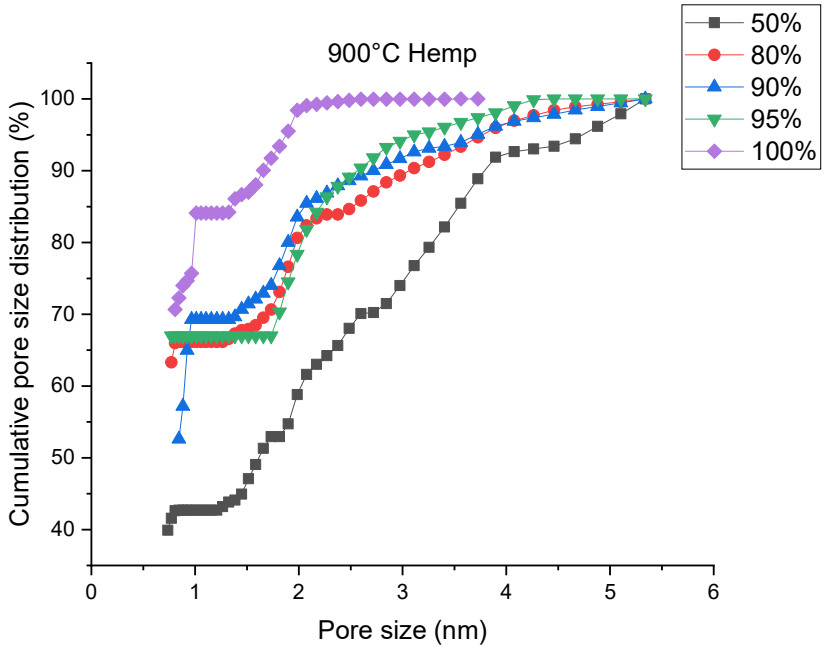

Figure 4.29 Cumulative pore size distribution for 900°C activated hemp and red mud biochars

4.3.5 Raman results

In table 4.5 are shown the intensity ratio for the activated biochars. Their meaning is reported in section 4.2.4. In general, all the values are higher than the ones for the 600°C pyrolyzed biochars reported in table 4.1. Figures 4.30, 4.31 and 4.32 show Raman spectra for kraft lignin, pine wood and hemp derived biochars respectively. For all, D peak is still around 1350 cm^{-1} while G peak is around 1590 cm^{-1}. The position of D peak confirm that the carbon is still in the transition from amorphous phase to nano-crystalline phase. The increase in G peak wavenumbers and in intensity ratio values are consistent with the previous hypothesis of the three-stage model. The activation treatment at 900°C brought more order into the carbon structure even if some amorphous phase is present.

Table 4.5 Summary of intensity ratio for 900°C activated biochars

SAMPLE	BLEND	I(D)/I(G)	SAMPLE	BLEND	I(D)/I(G)	SAMPLE	BLEND	I(D)/I(G)
KRAFT LIGNIN	100%	2,1	PINE WOOD	100%	2,0	HEMP	100%	2,3
	95%	1,5		95%	2,0		95%	2,2
	90%	2,1		90%	2,4		90%	2,4
	80%	0,8		80%	1,7		80%	1,8
	50%	NA		50%	1,7		50%	NA

The high temperature of the activation treatment reduced the carbon present in the biochars as revealed in the proximate results. Red mud is very high in content respect to pyrolyzed biochar, and it produces strong fluorescence during the analysis. It is evident from Raman spectra for 50% blends of kraft lignin and hemp derived biochars. Indeed, the spectra highly fluorescence,

and the two peaks are not detectably after the fluorescence was removed. Therefore, the intensity ratio for these two blends are not available, the peaks were not possible to interpolate.

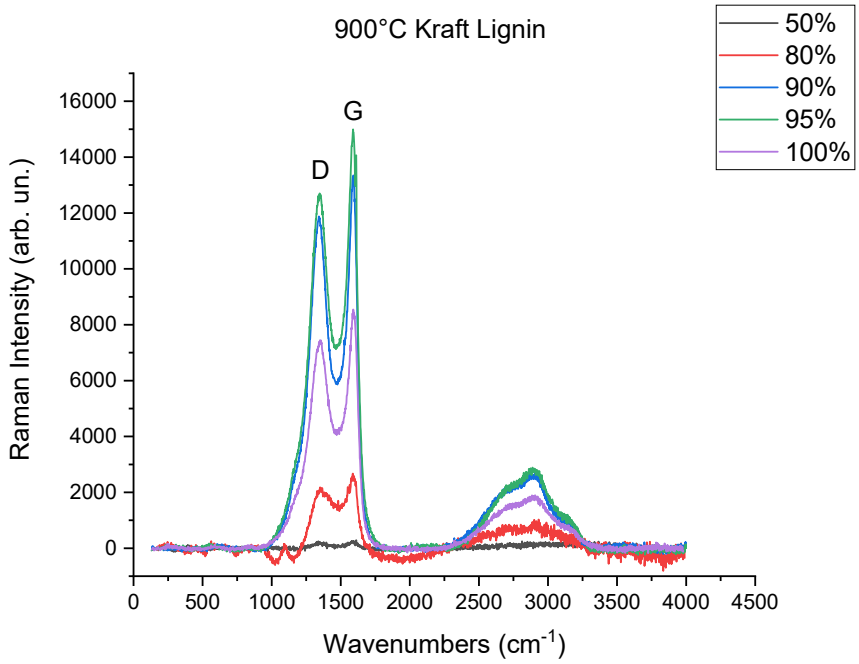

Figure 4.30 Raman spectra of 900°C activated kraft lignin and red mud biochars

Looking at the graphs, it is evident that the gorge between G and D peak is deeper, and the peaks tend to be narrow. This is a typical sign of more organized carbon.

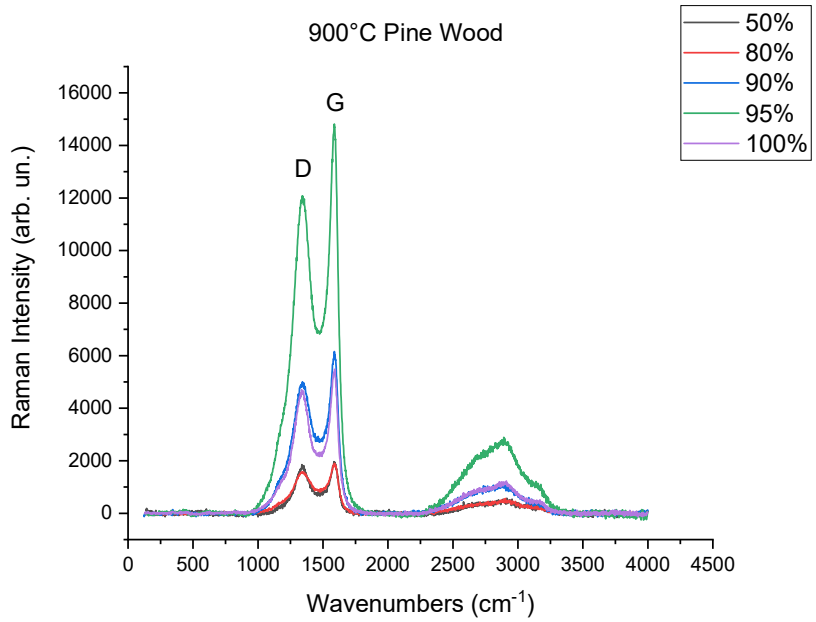

Figure 4.31 Raman spectra of 900°C activated pine wood and red mud biochars

Hemp derived biochars still show a different behaviour respect to kraft lignin and pine wood derived ones. The 100% blend for hemp is still the more intense, while the most intense for kraft lignin and pine wood is 95%, even 90% only for kraft lignin. Again, a different behaviour for hemp supports the idea that a bad mix the feedstock did not bring to evidence of synergic effects of red mud as it happens with the other two biomasses.

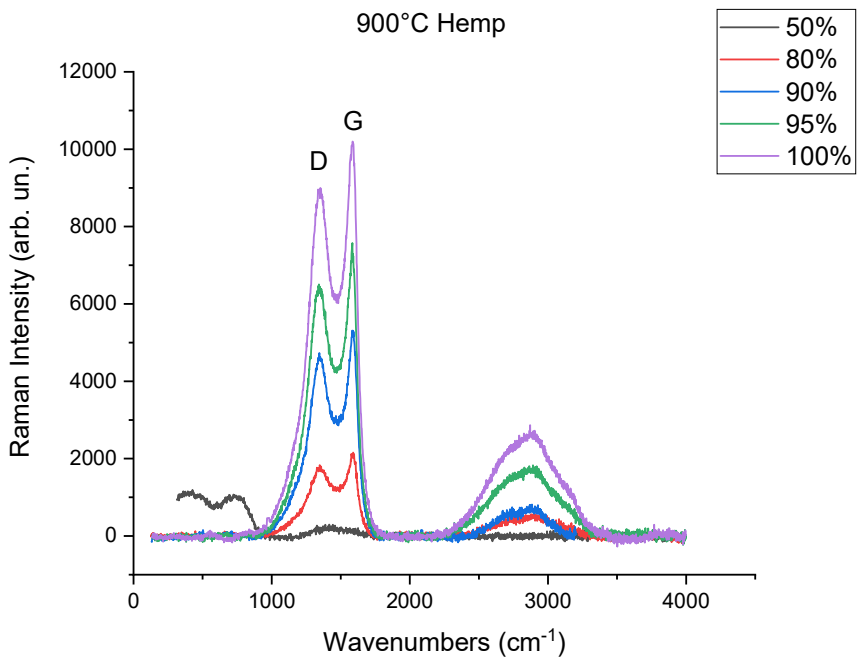

Figure 4.32 Raman spectra of 900°C activated hemp and red mud biochars

4.3.6 Electrical conductivity results

In general, in all the cases the conductivity is increased respect to the 600°C pyrolyzed biochars. This is explainable with the better organization of carbon deducted from the Raman intensity ratios. A more structured carbon can conduct better than in an amorphous phase. So, it is the temperature of the activation treatment that ultimately improve the conductivity of the biochars.

For all biomasses, is the 100% blend that is more conductive. Again, due to the non-conductivity of red mud, the blends where red mud is added are penalized of more than one order of magnitude. After activation treatment it is kraft lignin 100% blend the most conductive, with almost 100 S/m.

Figure 4.33 show that kraft lignin had the most increment in conductivity terms thanks to the activation treatment. The 50% blend gains almost five orders of magnitude respect to its conductivity after 600°C pyrolysis. No other blends in absolute showed a similar behaviour, even if both kraft lignin and hemp blends gain around three orders of magnitude after the activation as in figure 4.35.

Only pine wood blends gain only one-two orders of magnitude, being also the lowest between the three biomass derived biochar in term of absolute conductivity. As already seen in pyrolyzed pine wood biochars characterization, where 80% blend was less conductive than 50%, strange pine wood tends to show a strange behaviour in conductivity. For this reason, a second measure

is done to confirm the results. As displayed in figure 4.34, second measurement gives an increment in conductivity. Again, 95% blend is less conductive than 90%. This is a counterintuitive behaviour because in the first measure it was the opposite, and the less red mud is in the blend the more conductive should be the powder. And the different results from the measurement applying the same method induce to suppose that pine wood biochars results for electrical conductivity cannot take in consideration because possibly incorrect. An explanation is that the matrix of the biochar with red mud is not homogeneous, and the results are not generally for all the sample but dependently of the specific portion that it is analyzed each time. It needs to be considered that the instrumentation described in 3.2.4.6 section has great error for materials with very high or very low electrical conductivity.

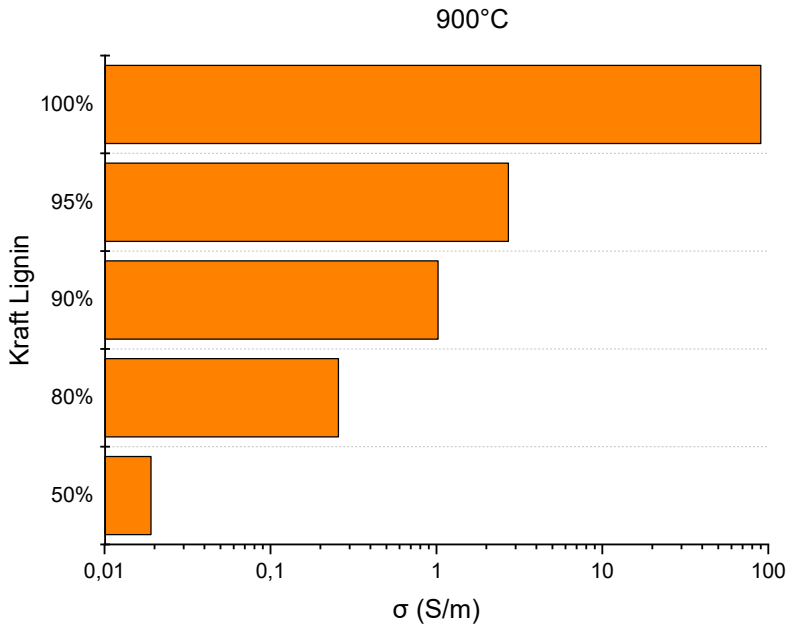

Figure 4.33 Powder conductivity of 900°C activated kraft lignin and red mud biochars

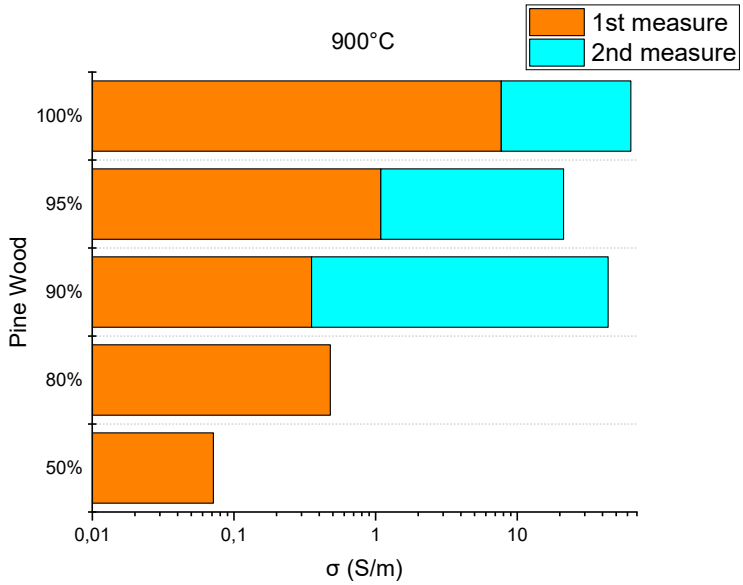

Figure 4.34 Powder conductivity of 900°C activated pine wood and red mud biochars. Blue bars represent the second measurement.

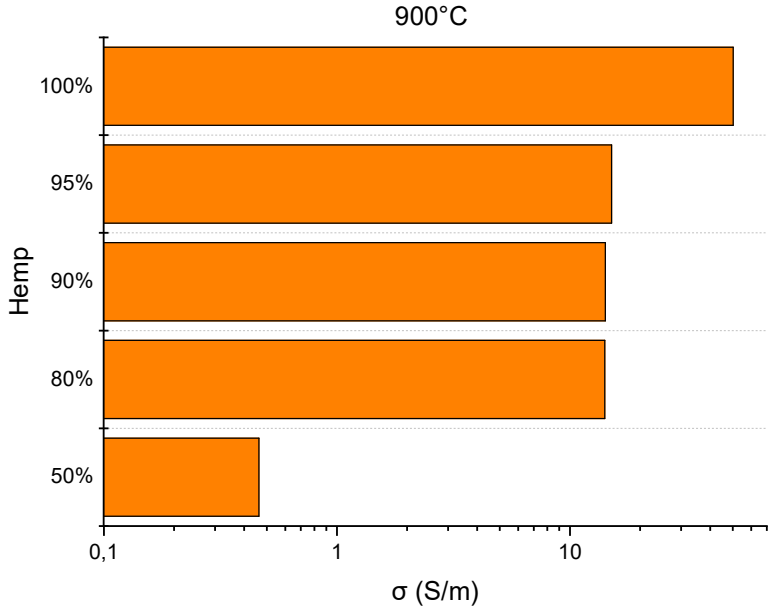

Figure 4.35 Powder conductivity of 900°C activated hemp and red mud biochars

4.4 Composites characterization

4.4.1 Composites electrical conductivity

Figures 4.36, 4.37 and 4.38 show the conductivity of the composites for each blend in function of the pressure applied, respectively for kraft lignin, pine wood and hemp derived biochars. Composites show less conductivity respect to the powder conductivity of pure biochars. Epoxy resins compose 70% of the composite, while only 30% is the amount of biochar. Epoxy resins

are very bad conductive materials, so lesser total conductivity was excepted. It is not surprising that for high red mud content blends like 50% and even 80% for kraft lignin, the conductivity is not reported in the plots because it was lower than the instrumentation sensibility. Another general trend is that the conductivity increases as the pressure applied increases. The more pressure is applied, the more polymers chain of epoxy resins flow, while carbon particles from biochars situate and get closer each other *(Giorcelli and Bartoli, 2019)*. This phenomenon reduces the resistivity and increase, ultimately, the conductivity.

As saw in the results for 900°C powder conductivity, even in the composites the most conductive blend is the 100%. Again, the more red mud is added the less conductive is the composite as it is for the powder. If it is true that the composites are generally less conductive than the powder, it is also true that adding epoxy resins does not change the general behaviour through the blends as noticed for the powder.

Considering the value for 750 bar it is possible to confront powder conductivity and composite conductivity. Kraft lignin 100% composite loses more than 90% of its conductivity respect to the same blend for the powder. However, the loss decrease. For 95% kraft lignin blend the difference is only of 60%, only 40% for 90% kraft lignin blend. This does not happen for hemp where in any blend the loss of conductivity respect to the powder is always more than 90%.

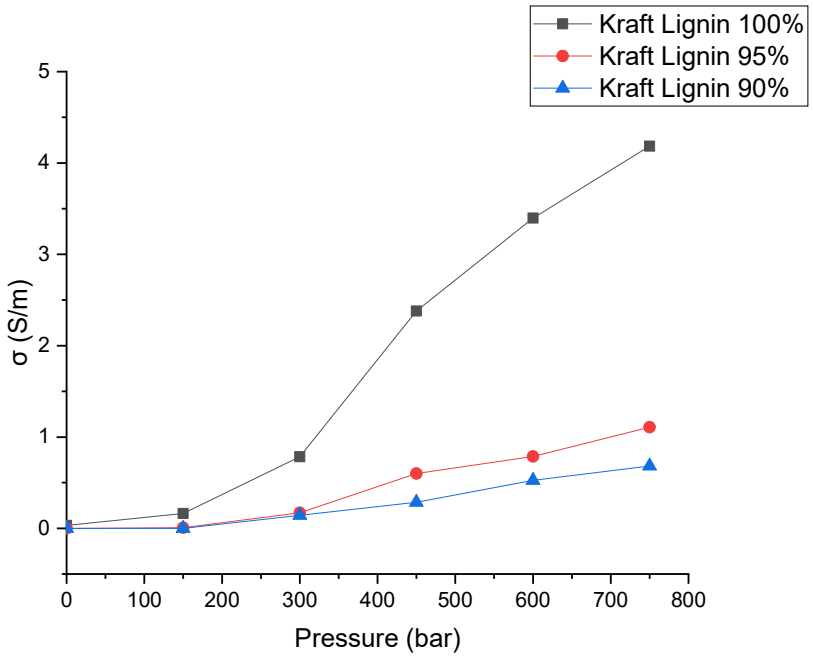

Figure 4.36 Conductivity for composites of 900°C activated kraft lignin and red mud biochars

For completeness, the electrical conductivity for composites of pine wood biochars is reported. However, as explained in the previous section, the randomity of the result in electrical conductivity for this biomass imposes to not speculate on them.

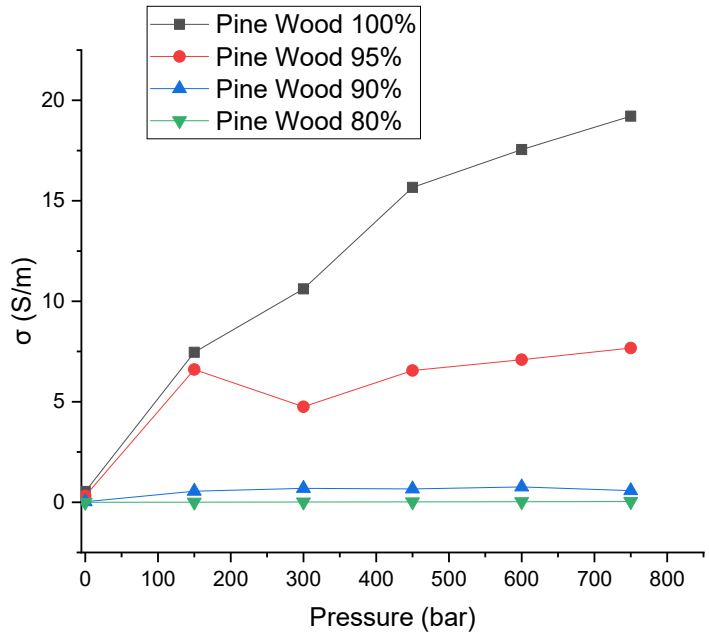

Figure 4.37 Conductivity for composites of 900°C activated pine wood and red mud biochars

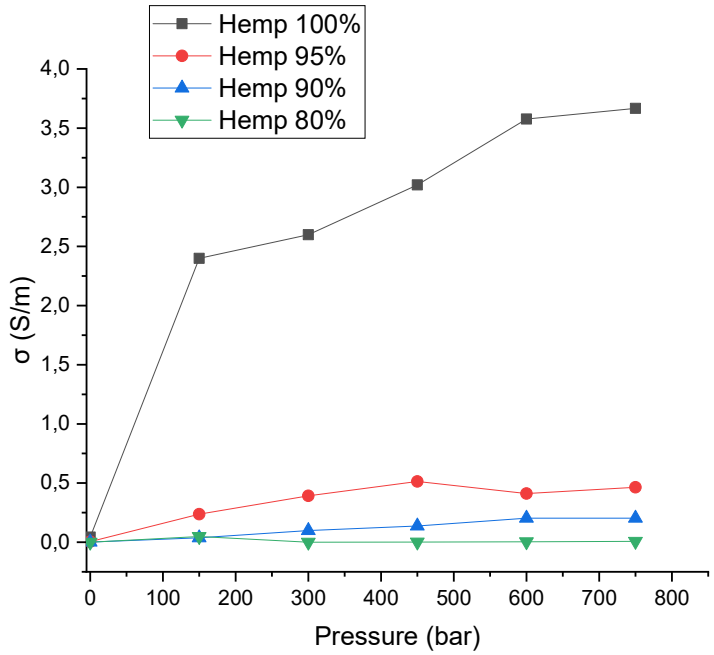

Figure 4.38 Conductivity for composites of 900°C activated hemp and red mud biochars

5. Conclusions

Pyrolyzed biochar was successfully produced with a bench-scale batch reactor. Representative samples of lignocellulosic biomasses (kraft lignin, pine wood and hemp) were used as feedstock, blended together with a metal-rich feedstock (red mud). Red mud was added in different percentage, creating five blends for each biomass: 50% of biomass content, 80%, 90%, 95% and 100%.

The effects of co-pyrolysis were investigated through the biochar characterization. The more red mud was added, the more char yield was achieved. Because of the same trend was noticed for ashes content in proximate analysis, it seems realistic that red mud mainly remained in solid form during the pyrolysis. In general, it was kraft lignin that had the highest char yield. For kraft lignin and pine wood biogas yield was enhanced in the blends containing red mud respect to the pure biomass blend. This phenomenon was probably due to a catalytic effect of red mud on the decomposition reactions that cracked volatile matter into non-condensable molecules. During ultimate analysis, sulfur was detected in biochar derived from sulfur free biomasses such as hemp and pine wood. This supports the idea red mud acted actively during the pyrolysis. Pyrolysis process resulted to no be enough to produce biochars with huge surface. Indeed, surface area was too low, and the surface and pore analysis was not able to produce affordable results. Raman analysis demonstrated that pyrolysis induced a reorganization of carbon matrix towards a more crystalline structure. Kraft lignin and pine wood biochars with small amount of red mud produced more intense spectra than red mud free ones. Electrical characterization showed red mud is a bad conductive material. Indeed, the more is in the blend the worse is the biochar conductivity. Hemp 100% biochar is the most conductive. In all analysis hemp derived biochars showed less the red mud synergic effects, this is probably due to the blend creation. Hemp is the only biomass that was not pulverized when mixed with red mud.

After pyrolysis process, biochar was successfully thermally activated at 900°C into a batch furnace.

Proximate and yield results showed that activation treatment further reduce the amount of organic matters. Ultimate results supported this hypothesis. Indeed, not only carbon content is reduced but also oxygen and hydrogen is lowered. An increasing of surface area was achieved. This was due to the evaporation of volatile matters from the biochar during the activation that created a more porous matrix. Analysis showed pores are mainly of micro-size in all the cases. The presence of red mud tended to decrease the surface area and the total pore volume because of its non porosity. Hence, the greatest surface area was found for 100% blends. In particular, kraft lignin 100% had the highest with 632 m^2/g. Raman analysis demonstrated carbon for activated biochars was still in transition between amorphous and crystalline phases. However, the general increase of intensity ratios suggested that carbon was more structured respect to carbon after pyrolysis process as was excepted by following the three stage method. Due to the better carbon organization, electrical conductivity increased respect to the 600°C conductivity results. Again, the addition of red mud reduced the conductivity of the blends. Kraft lignin showed the highest value of 100 S/m for 100% blend. Pine wood biochars showed controversial results. The possibility of a nonhomogeneous matrix induced to consider the results not reliable.

Composites formed by epoxy resin and 30% of activated biochar as filler were successfully created. Electrical conductivity was tested. In general, the values were lower than pure biochar. This was due to the low conductivity of epoxy resin that compose the majority of the sample. According to the pure biochar results, even in this case red mud free blends showed the highest conductivity. Kraft lignin composites showed the best performance. The 100% blend had the best value, corresponding to more than 4 S/m.

Even if synergic effects were found, adding red mud into the feedstock did not improve the properties of the products respect to the red mud free blends. On the contrary, because of the low porosity and the low electrical conductivity of red mud, its presence negatively influence the results. It would be interesting to separate red mud residues from the organic part and analyzes the latter alone to understand if better properties are really achieved. Another future application could be using the composites in fields where a conductive carbon layer over a metal core is necessary. For example, it well applies to electro-magnetic interference (EMI) shielding new materials.

References

Abnisa F. & Daud W. M. A. W., 2014, A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management* **87**, 71-85.

Agblevor F. A., Elliott C. D., Santosa D. M., Olarte M. V., Burton S. D., Swita M., Beis S. H., Christian K. & Sargent B., 2016, Red Mud Catalytic Pyrolysis of Pinyon Juniper and Single-Stage Hydrotreatment of Oils. *Energy Fuels* **30**, 7947−7958.

Ahmed M. B., Zhou J. L., Ngo H. H. & Guo W., 2016, Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass and Bioenergy* **84**, 76-86.

Ahmed M. J. & Hameed B.H., 2020, Insight into the co-pyrolysis of different blende feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review. *Journal of Cleaner Production* **265**, 121762.

Allen M. J., Tung V. C. & Kaner B. R., 2010, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132-145.

Alvarez J., Amutio M., Lopez G., Bilbao J., Olazar M., 2015, Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel* **159**, 810-818.

Anwar Z., Gulfraz M. & Irshad M., 2014, Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **7**, 163-173.

Bartoli M., Arrigo R., Malucelli G., Tagliaferro A. & Duraccio D., 2022, Recent Advances in Biochar Polymer Composites. *Polymers* **14**, 2506.

Bartoli M., Giorcelli M., Jagdale P., Rovere M. & Tagliaferro A., 2020, A Review of Non-Soil Biochar Applications. *Materials* **13**(241), 1-35.

Baughmananvar R. H., Zakhidovand A. A. & De Heer W. A., 2002, Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* **297**(5582), 787-792.

Bikashbindu D. & Kaustubha M., 2019, A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. *Renewable Energy* **143**, 1791-1811.

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. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **40**, 1-15.

Chen F., Ma L., Ren J., Zhang M., Luo X., Li B., Song Z. & Zhou X., 2018, Wheat Straw-Derived N-, O-, and S-Tri-doped Porous Carbon with Ultrahigh Specific Surface Area for Lithium-Sulfur Batteries. *Materials* **11**, 989.

Cheng J. J. & Timilsina G. R., 2011, Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review. *Renewable Energy* **36**, 3541-3549.

Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R. & Kang Y. S., 2010, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **35**, 52-71.

Collard F. X. & Blin J., 2014, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **38**, 594-608.

Demirbas A., 2011, Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. *Energy Conversion and Management* **52**(2), 1280-1287.

Demirbas A. & Arin G., 2002, An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources* **24**, 471-482.

Endo M., Hayashi T., Kim Y. A. & Muramatsu H., 2006, Development and Application of Carbon Nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics* **45**(6A), 4883-4892.

Fan Y., Fowler G. D. & Zhao M., 2020, The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler - A review. *Journal of Cleaner Production* **247**, 119115.

Ferrari A. C. & Robertson J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **61**, 20.

Friedlingstein P., Houghton R., Marland G., Hackler J., Boden T. A., Conway T. J., Canadell J. G., Raupach M. R., Ciais P. & Le Quéré C., 2010, Update on CO_2 emissions. *Nature Geosci* **3,** 811–812.

Gabhi R. S., Kirk D. W. & Jia C. Q., 2017, Preliminary investigation of electrical conductivity of monolithic biochar. *Carbon* **116**, 435-442.

Giorcelli M. & Bartoli M., 2019, Development of Cofee Biochar Filler for the Production of Electrical Conductive Reinforced Plastic. *Polymers* **11**, 1916.

Gírio F. M., Fonseca C., Carvalheiro F., Duarte L.C., Marques S. & Bogel-Łukasik R., 2010, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology* **101**, 4775-4880.

Gollakota A. R. K., Kishore N. & Gu S., 2018, A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**, 1378-1392.

Gouws S. M., Carrier M., Bunt J. R. & Neomagus H. W. J. P., 2021, Co-pyrolysis of coal and raw/torrefied biomass: A review on chemistry, kinetics and implementation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **135**, 110189.

Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M. & Elharfi A., 2021, Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures* **262**, 113640.

Huang J. -C., 2002, Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advance in Polymer Technology* **21**(4), 299-313.

Huang Y., Li B., Liu D., Xie X., Zhang H., Sun H., Hu X. & Zhang S., Fundamental Advances in Biomass Autothermal/Oxidative Pyrolysis: A Review. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 11888−11905

Hunt J., DuPonte M., Sato D. & Kawabata A., 2010, The Basics of Biochar: A Natural Soil Amendment. *Soil and Crop Management* **30**(7), 1-6.

Jafri N., Wong W.Y., Doshi V., Yoona L.W. & Cheah K.H., 2018, A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection* **118**, 152-166.

Jenkins B. J., Baxter L. L. & Koppejan J., 2019, Biomass Combustion, in *"Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power"* (Brown R. C., Eds.), Chap. 3. John Wiley & Sons Ltd., Newark, pp 49-83.

Kan T., Strezov V. & Evans T. J., 2016, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **57**, 1126-1140.

Khan, A.; Savi, P.; Quaranta, S.; Rovere, M.; Giorcelli, M.; Tagliaferro, A.; Rosso, C.; Jia, C.Q., 2017, Low-Cost Carbon Fillers to Improve Mechanical Properties and Conductivity of Epoxy Composites. *Polymers*, **9**, 642.

Khodabakhshi S., Fulvio P. F. & Andreoli E., 2020, Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon* **162**, 604-649.

Kwangsuk Y., Dong-Wan C., Yiu F. T., Daniel C.W. Tsang, Eilhann E. Kwona,∗ , Hocheol Songa, 2019, Synthesis of functionalised biochar using red mud, lignin, and carbon dioxide as raw materials. *Chemical Engineering Journal* **361**, 1597-1604.

Lenferna G. A., 2019, Can we equitably manage the end of the fossil fuel era?. *Energy Research & Social Science* **35**, 217-223.

Li S., Chen X., Wang L., Liu A. & Yu G., 2013, Co-pyrolysis behaviors of saw dust and Shenfu coal in drop tube furnace and fixed bed reactor. *Bioresource Technology* **148**, 24-29.

Li, S.; Li, X.; Deng, Q.; Li, D., 2015, Three kinds of charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites with excellent mechanical and electrical properties. *Mater. Des.* **85**, 54–59.

Liu W.-J., Jiang H. & Yu H.Q., 2019, Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. *Energy Environ. Sci.* **12**, 1751.

Long C. M., Nascarella M. A. & Valberg P. A., 2013, Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution* **181**, 271-286.

Lucía O., Maussion P., Dede E. J. & Burdío J. M., 2014, Induction Heating Technology and Its Applications: Past Developments, Current Technology, and Future Challenges. *IEEE Transactions on Industrial Electronics,* **61**(5), 2509-2520.

Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E., Koning C. E. & De With G., 2012, Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology* **221,** 351-358.

Miraglia M., Marvin H.J.P., Kleter G.A., Battilani P., Brera C., Coni E., Cubadda F., Croci L., De Santis B., Dekkers S., Filippi L., Hutjes R.W.A., Noordam M.Y., Pisante M., Piva G., Prandini A., Toti L., van den Born G.J. & Vespermann A., 2009, Climate change and food safety: An emerging issue with special focus on Europe. *Food and Chemical Toxicology* **47**, 1009-1021.

Nan, N.; DeVallance, D.B.; Xie, X.; Wang, J., 2016, The effect of bio-carbon addition on the electrical, mechanical, and thermal properties of polyvinyl alcohol/biochar composites. *J. Compos. Mater.* **50**, 1161–1168.

Oliveira F. R., Patela A. K., Jaisib D. P., Adhikaric S., Lud H. & Khanal S. K., 2017, Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology* **246**, 110-122.

Paramguru R. K., Rath P. C. & Misra V. N., 2004, Trends in red mud utilization – A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, **26**(1), 1-29.

Panda I., Jain S., Das S. K. & Jayabalan R., 2017, Characterization of red mud as a structural fill and embankment material using bioremediation. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, 368-376.

Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsa R. R. & Rousset A., 2001, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **39**, 507-514.

Ponnusamya V. K., Nguyenc D. D., Dharmarajad J., Shobanae S., Banuf J. R., Sarataleg R. G., Changc S. W. & Kumarh G., 2019, A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology* **271**, 462-472.

Qi Z., Jie C., Tiejun W. & Ying X., Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* **48,** 87–92.

Qian K., Kumar A, Zhang H., Bellmer D. & Huhnke R., Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **42**, 1055-1064.

Rahman M. Z., Edvinsson T. & Kwong P., 2020, Biochar for electrochemical applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **23**, 25-30.

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**, 104-115.

Sidrak Y. L., 2001, Dynamic Simulation and Control of the Bayer Process. A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1146-1156.

Sushil S. & Batra V. S., 2008, Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **81**, 64–77.

Tagliaferro A., Rovere M., Padovano E., Bartoli M. & Giorcelli M., 2020, Introducing the Novel Mixed Gaussian-Lorentzian Lineshape in the Analysis of the Raman Signal of Biochar. *Nanomaterials* **10**, 1748.

Thostenson E. T., Ren Z. & Chou T. W., 2001, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* **61**, 1899-1912.

Tolvanen, J.; Hannu, J.; Hietala, M.; Kordas, K.; Jantunen, H., 2019, Biodegradable multiphase poly (lactic acid)/biochar/graphite composites for electromagnetic interference shielding. *Compos. Sci. Technol*. **181**, 107704.

Toor S. S., Rosendahl L. & Rudolf A., 2011, Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* **36**, 2328-2342.

Wang G., Dai Y., Yang H., Xiong Q., Wang K., Zhou J., Li Y. & Wang S., 2020, A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. *Energy Fuels* **34**, 15557−15578.

Wang J. & Wang S., 2019, Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production* **227**, 1002-1022.

Wang L., Chai M., Liu R. & Cai J., 2018, Synergetic effects during co-pyrolysis of biomass and waste tire: A study on product distribution and reaction kinetics. *Bioresource Technology* **268**, 363-370.

Wang M. -J., Gray C. A., Reznek S. A., Mahmud K. & Kutsovsky Y., 2003, Carbon Black, in *"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"* (Ed.), Vol. 4. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, pp 761-803.

Wang S., Jin H., Deng Y. & Xiao Y., 2021, Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review. *Journal of Cleaner Production* **289**, 125136.

Wang X., Deng S., Tan H., Adeosun A., Vujanovic M., Yang F. & Duic N., 2016, Synergetic effect of sewage sludge and biomass co-pyrolysis: A combined study in thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management* **118**, 399-405.

Wang Z., Burra K. G., Lei T. & Gupta A. K., 2021, Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review. *Progress in Energy and Combustion Science* **84**, 100899.

Yang G., Li L., Lee W. B. & Ng M. C., 2018, Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and Technology of Advanced Materials* **19**(1), 613-648.

Zhang X., Lei H., Chen S. & Wu J., 2016, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. *Green Chem.* **18**, 4145-4169.

Acknowledgments

First of all, I want to thank ICFAR team for welcoming me in their facility during the 2021-2022 fall/winter season. Their competence, the amazing working environment and their kindness allowed me to work and develop my final project with pleasure, always feeling to be supported from everyone around me. A special thanks goes to Dr. Kang, that personally followed my project and efficiently suggested me the best way to operate on the instrumentation and analyze the results.

A great hug goes to all my international friends and my canadian roommates with which I spent my free time in Canada. My abroad experience would have been definitely worse without them. I had great time, discovered beautiful palaces and learn a lot from many different cultures.

The hugest thank is for my family. They always supported me during these 25 years. From my academic path to my hobbies, all I am right now I owe it to them. A special kiss to my girlfriend, that has been next to me in these years and helped me to overcome the worst moments.

A great thanks to my university colleagues with which I spent these five years. We crossed many obstacles together, but we also had great time. In particular, thanks to Laura. I would have never graduated without you.

Last but not the least, a hug to all my friends with which I spent these years. We never missed a chance to be happy together.