

## **UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE, AMBIENTALE

*Department of Civil, Environmental and Architectural Engineering*

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

TESI DI LAUREA

# **PREPARAZIONE E CONFRONTO TRA CARBONI DERIVATI DALLA PIROLISI DI DIVERSE BIOMASSE**

Relatore: PROFESSORESSA ROBERTA BERTANI

Laureando: LORENZO RICCIO

ANNO ACCADEMICO

2021-2022

# Indice

## **1. Introduzione**

1.1 Contesto

1.2 Carbone Attivo

1.3 Preparazione del carbone attivo

1.4 Proprietà del carbone attivo

1.5 Campi di applicazione del carbone attivo

## **2. Materiali e metodi**

2.1 Materiali

2.2 Parte sperimentale

2.3 Strumentazione usata

## **3. Risultati e discussione**

## **4. Conclusione**

## **5. Bibliografia e sitografia**

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 CONTESTO

Le origini del carbone attivo sono difficili da collocare nella storia, basti pensare che nel 3750 A.C. è stato scoperto che gli Egizi ed i Sumeri furono i primi ad utilizzare bio-carbone da rifiuti di legno per la fabbricazione di bronzo attraverso la riduzione di stagno, di rame e di minerali di zinco oltre ad usarlo come combustibile senza fumo. Nell'antica Grecia, intorno al 400 D.C. in un documento di *Hippocrates*, viene spiegato come il carbone di legno venisse impiegato per filtrare l'acqua con lo scopo di eliminare il cattivo gusto e il cattivo odore e di come trovasse utilizzo per il trattamento di malattie come antrace, epilessia e clorosi, fino a collocarsi nella storia più moderna dove la sua applicazione viene documentata da un professore dell'Università di Mosca il quale ha suggerito l'uso di una maschera antigas dotata di contenitori pieni di carbone attivo come protezione dai gas velenosi da parte dell'esercito tedesco durante la prima guerra mondiale.[1]

Negli ultimi anni, la produzione di carbone attivo a partire da biomasse ha ricevuto molta attenzione: essi infatti derivano da risorse sostenibili e rinnovabili. Diventa urgente dunque superare il modello lineare di consumo non più sostenibile basato esclusivamente sull'inizio e sulla fine del ciclo di vita di un prodotto, il quale, nel momento in cui perde utilità, diventa rifiuto e quindi smaltito (usa e getta). Un'alternativa viene riposta nei modelli circolari, nei quali viene riconosciuta, come caratteristica principale, quella di recuperare un rifiuto. In questi casi, il rifiuto viene riutilizzato per creazioni di nuovi prodotti "end of waste" attraverso varie operazioni. Questo passaggio presuppone di fatto che vengano rispettate le relative fattibilità tecnico-economiche tenendo conto dei principi di autosufficienza e prossimità, ben spiegati nell' art. 182 bis d.lg. n. 152/2006.

Inoltre, è l'art. 179 d.lg. n. 152/2006 che propone una strategia moderna per la gestione dei rifiuti basandosi su una gerarchia di azioni, rappresentata graficamente da un triangolo rovesciato (fig.1) e organizzata secondo cinque fasi distinte: prevenzione dei rifiuti, preparazione per il riutilizzo, riciclaggio, recupero di altro tipo (esempio il recupero di energia) e lo smaltimento.



Fig. 1: Rappresentazione grafica della gerarchia dei rifiuti.

I problemi legati allo smaltimento dei rifiuti e il loro scarso valore economico hanno sviluppato l'interesse del mondo tecnico-scientifico per la determinazione di azioni volte alla valorizzazione di tali scarti, in particolare alla produzione di carbone attivo a partire da biomasse, ovvero quelle risorse rinnovabili in grado di ridurre l'impatto negativo sull'ambiente. Bisogna tener conto di alcuni fattori, come il costo relativamente elevato dell'eventuale materia prima e del prodotto stesso, del metodo di attivazione e delle condizioni operative. I carboni possono essere preparati da qualsiasi materiale con un alto contenuto di carbonio e bassi livelli di composti inorganici. Altri fattori per la selezione del precursore sono la facilità di attivazione, la stabilità alla degradazione durante lo stoccaggio del materiale e la sua disponibilità.

Vista la sua grande capacità adsorbente, il carbone attivo trova varie applicazioni in campo industriale, negli ambiti della produzione di energia e di trattamenti delle acque da inquinanti. Il rilascio di questi ultimi nell'ambiente può causare gravi cambiamenti nell'ecosistema (morte degli alberi e dei pascoli, contaminazione della catena alimentare, effetti negativi sulla salute di flora e della fauna, gravi problemi di salute umana ecc.) e generare vari tipi di inquinamento. Tutti gli esseri viventi sulla terra, dai microbi alle balene, dipendono dall'acqua e dall'aria e la loro qualità è un'enorme preoccupazione.

Basti pensare che, in India, l'industria tessile è il principale settore economico e consuma enormi quantità di coloranti e circa il 20% dell'inquinamento idrico totale del mondo è dovuto ad attività di tintura con una quantità stimata di 2,8 tonnellate di coloranti all'anno rilasciate nell'ambiente. [2]

Inoltre, per soddisfare la crescente domanda di futuri scenari applicativi di accumulo dell'energia, è urgente sviluppare vari strumenti elettrochimici aventi sostenibilità e prestazioni superiori. I carboni attivi dimostrano anche un grande potenziale verso questo scenario, viste le ottime prestazioni elettrochimiche: essi sono stati intensamente esplorati come elettrodi per le batterie in litio a causa della loro elevata porosità e della loro superficie elevata. [3]

In questa rassegna verrà mostrata una panoramica sui carboni attivi, su come si possono ottenere attraverso le varie tecniche di attivazione ad iniziare dalle scelte delle biomasse di partenza, fino alla descrizione delle caratteristiche e delle proprietà principali del prodotto finale carbone attivo attraverso alcuni esempi di applicazione.

Successivamente verrà illustrata una parte sperimentale in cui verranno confrontati i risultati ottenuti in laboratorio della preparazione di carbone attivo da alcune biomasse scelte.

## **1.2 CARBONE ATTIVO**

Il carbone attivo è un materiale che presenta principalmente carbonio amorfo con alcune componenti inorganiche indicate come contenuto in cenere. La morfologia presenta un'elevata porosità ed elevata area specifica, fattori cardini che riescono a classificare i carboni come ottimi adsorbenti riuscendo a trattenere le molecole di altre sostanze nella vasta area superficiale interna che li contraddistingue, motivo per cui vengono utilizzati per processi di filtrazione, di purificazione e di decolorazione di fluidi. [4]

Un ruolo importante per le proprietà di adsorbimento viene giocato non solo dalla struttura porosa ma anche dalla composizione chimica. I carboni attivi non sono considerati totalmente idrofobici nonostante il carattere anfotero, cioè si comportano come acido o come base a seconda della sostanza con cui interagiscono attraverso gruppi funzionali contenenti ossigeno (carbonile, carbossile, fenolico ecc.) i quali hanno grande effetto sulle proprietà di adsorbimento di molecole. [4]

Nella figura 2 viene rappresentata la struttura interna media del carbone costituita da fogli e strisce di gruppi aromatici piegati fra di loro.



*Fig. 2: Struttura interna del carbonio amorfo.*

La struttura macromolecolare tende a rimanere invariata durante il trattamento termico, ovvero quella procedura utile per arrivare alla creazione del prodotto finale perdendo solo piccole molecole a causa di una degradazione e sviluppando una reticolazione che possiede una struttura rigida e altamente porosa. [3]

I pori sono classificati in base alla loro grandezza in tre gruppi:

- *Micropori*: con diametro inferiore a 2,0 nm;
- *Mesopori*: con diametri da 2,0 nm a 50 nm;
- *Macropori*: con diametri superiori a 50 nm.

Inoltre, il carbone attivo può esistere in due diverse forme [5]:

- carbone attivo granulare (GAC): è formato da particelle di dimensioni paragonabili a quelle della sabbia (circa 0,8 mm) ed è utilizzato nel caso in cui sia necessario un materiale con pori più grandi e superficie specifica minore oltre a particolari proprietà meccaniche
- carbone attivo in polvere (PAC): è formato da particelle più minute ed è utilizzato nel caso in cui sia necessario un carbone attivo con pori più piccoli e sia necessaria una superficie specifica maggiore.



*Fig. 3: le due forme del carbone attivo.*

Un'altra proprietà importante è che il carbone attivo, una volta consumato e quindi saturo della sostanza assorbita, può essere rigenerato e di nuovo utilizzato. Il tutto ha dei lati positivi, quali il minor accumulo di rifiuti che si genererebbe ed un avvicinamento all'economia circolare al fine del riutilizzo di un rifiuto.

Per far questo, sono stati evidenziati due particolari metodi più efficaci per la *rigenerazione* per eliminare le impurità [6]:

- *Metodo chimico*: basato sul passaggio di un flusso di gas che ossida le sostanze assorbite oppure quest'ultime estratte con solventi;
- *Processo termico (riattivazione)*: il carbone attivo viene inserito in forni a temperature dell'ordine degli 800-900 °C.

### **1.3 PREPARAZIONE DEL CARBONE ATTIVO**

Come visto in precedenza, il termine carbone attivo si riferisce ad una varietà di materiali carbonacei sintetizzati, amorfi e che presentano un'area di superficie e una porosità più elevate rispetto al materiale di partenza. Le loro proprietà dipendono in gran parte dal materiale precursore, che è solitamente qualsiasi forma di biomassa con un alto contenuto di carbonio, ma un ruolo altrettanto importante viene svolto dai metodi di carbonizzazione e attivazione. I processi per la preparazione del carbone attivo sono: *l'attivazione fisica* e *l'attivazione chimica*.

#### ***L'attivazione fisica***

È solitamente un processo in due fasi che comporta la carbonizzazione di una sostanza carboniosa a temperature moderate e quindi, successivamente, l'attivazione del carbone risultante ad alte temperature (>800 °C) in presenza di gas ossidanti adatti come vapore, anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) per massimizzare la concentrazione di carbonio del prodotto finale detto "scheletro carbonioso" [7]. La CO<sub>2</sub> è comunemente usata come gas di attivazione per la sua natura pulita, è semplice da gestire e permette anche un migliore controllo della fase di attivazione. In uno studio per la creazione di carbone attivo, Haykiri-Acma et al. (2006) hanno riscaldato il campione di biomassa dalla temperatura ambiente fino ai 140 °C per 10 minuti e portata ai 1000 °C in presenza di azoto per il primo stadio, per poi mantenere la temperatura costante in presenza di vapore. Inoltre, Marcilla et al. (2000) hanno prodotto carbone attivo utilizzando due fasi di attivazione fisica in cui il campione è stato riscaldato da 275 °C a 400 °C per la prima fase e poi portato a 850 °C con presenza di azoto gassoso per la fase successiva, ottenendo dei risultati positivi [1]. L'obiettivo dei ricercatori è quello di scegliere i parametri di carbonizzazione con cura per l'ottimizzazione del risultato come la temperatura, la velocità di riscaldamento, il tipo e la velocità di iniezione di gas inerte e il tempo di permanenza perché queste possono influenzare le proprietà dei carboni attivi risultanti facendo variare le proprietà del prodotto finale.

Ricapitolando, nella prima fase avviene la carbonizzazione delle biomasse tipicamente a temperature comprese tra 400 °C e 1000 °C in condizioni atmosferiche inerti e prive di O<sub>2</sub> per massimizzare la concentrazione di carbonio, mentre il secondo passo, dopo la carbonizzazione, è la generazione della porosità utilizzando un agente ossidante, come CO<sub>2</sub>, oppure vapore acqueo. L'attivazione fisica può essere ottenuta anche attraverso una procedura in un'unica fase in cui è presente un'atmosfera di CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> durante il processo di pirolisi.

### ***L'attivazione chimica***

È considerata più vantaggiosa nella produzione di carbone attivo perché la carbonizzazione e l'attivazione sono raggiunte in un unico step miscelando agenti chimici attivanti, quali agenti disidratanti e ossidanti, direttamente al precursore facendo in modo che si possa lavorare tipicamente con temperature più basse avendo più controllo sulla porosità risultante e garantendo un impatto positivo sull'ambiente, nel momento in cui è possibile recuperare gli agenti chimici utilizzati. Gli agenti attivanti comunemente usati sono cloruro di zinco, acido fosforico e idrossido di potassio e, solitamente, la fase di attivazione chimica viene condotta a temperature superiori a 500 °C seguita poi dalla fase di lavaggio per rimuovere i resti di sostanze chimiche dai rifiuti di biomassa carbonizzata. Da studi per la creazione di carbone attivo a partire da legno trattato con cloruro di zinco a 600 °C con lo scopo di purificare le acque in presenza di mercurio, è stato riscontrato che il CA prodotto mostra un notevole potere di adsorbimento dell'inquinante rispetto a quello generato dall'attivazione fisica usando vapore. In uno studio precedente, sono stati confrontati i risultati di attivazione del carbone attivo da rifiuti di biomasse lignocellulosiche come gusci di arachidi, di mandorla e pannocchia utilizzando come agenti sia il cloruro di zinco e sia l'acido fosforico: in questo caso il carbone attivo generato dal guscio di mandorla con agente il cloruro di zinco, ha mostrato migliori proprietà rispetto a quelli preparati con l'acido fosforico differenziandosi per la maggiore porosità [1].

Da questi casi studio si evince che bisogna prestare attenzione ai metodi e alle tecniche che si utilizzano per generare carbone attivo viste le diversità dei risultati ottenuti. Le cause dovute a queste differenze riscontrate, le quali fanno parte della gamma dei vari fattori da tener conto per la produzione di carboni attivi, sono state attribuite al rapporto di impregnazione agente/biomassa, alla temperatura, alla soluzione di lavaggio finale, al tipo di agente utilizzato e alla temperatura di carbonizzazione che influenzano fortemente la distribuzione della porosità, la dimensione dei pori e la superficie del CA finale. [7]

I due metodi di attivazione possono spiegare la varianza nelle proprietà fisico-chimiche del risultante carbone attivo. Gas inerti, vapore e CO<sub>2</sub> sono di solito utilizzati per la reazione di *pirolisi* in cui il riscaldamento della biomassa si svolge con limitato ossigeno e temperature elevate.

Nel dettaglio, *la pirolisi* è un processo termochimico che avviene a temperature tra i 400° e gli 800°C con tempi dai 45 minuti alle 5 ore, in atmosfera inerte (quindi in assenza di agenti ossidanti che determinerebbero la combustione). Durante questo trattamento si ha la decomposizione del materiale organico che subisce la scissione dei legami chimici e la formazione di legami più semplici; gli eteroatomi come ossigeno, idrogeno e azoto vengono persi e i restanti atomi formano la struttura reticolare caratteristica del carbone attivo. I processi di pirolisi sono classificati in *lento*, *intermedio*, *veloce* e *flash* e sono in funzione della velocità di riscaldamento, il tipo di gas scelto e la sua velocità di iniezione, il tempo di permanenza e la temperatura in cui avviene il processo.

La pirolisi *lenta* può essere definita come un'operazione continua, dove la biomassa di materia prima priva di ossigeno viene trasferita in un forno e per poi essere trattata; dall'altro lato, invece, la pirolisi *veloce* dipende dal trasferimento di calore che avviene in modo più rapido, di solito utilizzata per rilevare le particelle a meno di 650°C con una velocità di riscaldamento elevata. Nella camera di gassificazione, le materie prime vengono ossidate alla temperatura di circa 800°C e ad alta pressione.[2]

In uno studio per produzione di bio-carbone per rimuovere coloranti dall'acqua, sono stati confrontati i risultati ottenuti dai due tipi di pirolisi lenta e veloce. Nel caso della pirolisi veloce, la conversione della biomassa in bio-carbone è stata effettuata mediante l'applicazione di calore e pressione in presenza di acqua, a temperatura di reazione tra i 160°C e gli 800°C con pressione di reazione

mantenuta  $> 1$  atm in forma liquida (questo metodo viene spesso applicato alla biomassa umida), mentre per la pirolisi lenta è stata mantenuta una temperatura costante di  $600^{\circ}\text{C}$  per 3 ore. I risultati finali ottenuti hanno mostrato che la tecnica di pirolisi lenta è il metodo di conversione termochimico più efficace per produrre il bio-char in termini di materie prime con alto rendimento di carbonio. Tuttavia, il bio-char derivato dalla tecnica di pirolisi veloce era più facilmente biodegradabile rispetto a quello derivato attraverso la tecnica di pirolisi lenta che presenta una struttura più stabile [2].

## **1.4 PROPRIETA' DEL CARBONE ATTIVO**

Una volta compresa l'utilità del carbone attivo nei vari campi di applicazione in cui viene impiegato e dopo aver appreso le tecniche per ottenerlo, è utile analizzare le caratteristiche principali del CA, a partire dall'importanza della scelta della biomassa precursore, la quale, come già affermato precedentemente, gioca un ruolo importante nella riuscita del prodotto finale dopo il trattamento, ai fattori che lo influenzano come temperatura e pH della soluzione, fino alle proprietà cardini quali porosità e area di superficie.

Per *biomassa* si intende tutto il materiale di origine organica vegetale e animale che, con il suo breve periodo di ripristino, viene collocata tra le fonti rinnovabili. In particolare, secondo la Direttiva 2001/77/CE e D.Lgs. 387/2003, modificati dalla Direttiva 2009/28/CE e D.Lgs. 28/2011, con il termine biomassa deve intendersi “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”. [8]

La produzione di carbone attivo a partire da biomasse avrebbe innumerevoli vantaggi come i bassi costi di produzione e smaltimento dei rifiuti, la riduzione di inquinamento e l'avvicinamento ad un modello circolare rifiuto-sottoprodotto. Esempi di scarti comunemente utilizzati sono i noccioli della frutta, quelli delle olive, delle noci, degli arachidi, delle albicocche, delle mandorle e molti altri; grande attenzione si pone nei riguardi dell'industria del legno la quale produce molti scarti che potrebbero essere riciclati contribuendo anche ad una migliore gestione e conservazione delle foreste. Materiali legnosi utilizzati come precursori sono il castagno, il cedro, l'abete, la quercia, il noce e anche alberi tropicali.

La scelta del precursore dipende molto dalla sua disponibilità in un determinato paese. Per esempio il Canada contiene il 40% delle torbiere mondiali, che coprono il 3% della superficie terrestre (400 milioni di ettari), e pertanto la torba può essere un'immensa risorsa per la produzione di carbone attivo. [9]

In base alla letteratura riportata, i materiali di biomassa usati come fonti di carbonio possono essere classificati principalmente come rifiuti vegetali, animali e microbici (fig. 4) [3].



I residui colturali si riferiscono ai residui di una coltura dopo la raccolta del prodotto principale e al residuo generato durante la lavorazione del prodotto principale (ad es. pannocchia, lolla di riso, guscio di arachidi o bagassa) mentre i residui forestali si riferiscono ai rifiuti generati dal legno senza valore commerciale (ad es. segatura, corteccia o trucioli) durante la lavorazione.

Generalmente, i residui vegetali sono composti da cellulosa (40-50% in peso di biomassa), emicellulosa (25% in peso di biomassa), lignina (20% in peso di biomassa), tracce di proteine grezze, carboidrati a basso peso molecolare e ceneri (ad es. sali inorganici).

Durante il processo di pirolisi della biomassa, l'emicellulosa si decompone intorno ai  $200/260^{\circ}\text{C}$  e la cellulosa intorno ai  $240/350^{\circ}\text{C}$  così da portare alla scomparsa dei composti aromatici della cellulosa,



in modo che il poro si forma gradualmente. Infine, la lignina viene decomposta alla temperatura di 280/500°C. [3]

Waste Biomass Materials		
Plants Waste	Animals Waste	Microbial Waste
<b>Crop straw</b>  Bagasse    Reed straw    Wheat straw    Corn stalks	<b>Shell of crustacean</b>  Crab shell    Crawfish shell    Shrimp shell	<b>Fungus</b>  Wild fungus    Mushroom
<b>Shells</b>  Coconut shell    Peanut shell    Pistachio shell    Shaddock peel	<b>Exoskeletons</b>  Fish scales    Beef bone	 Hexagonia apiaria    Natural parasol fluff
<b>Forestry residues</b>  leaf    Waste corks    Bamboo    Branches	<b>Animal fur</b>  Egg shell    Silkworm    Chicken feather	<b>Bacteria</b>  Bacterial cellulose    Staphylococcus aureus
<b>Algae</b>  Diatom    Brown algae    Algae-carrageen	<b>Excrement</b>  Silkworm excrement	<b>Yeast</b>  Yeast

**Fig. 4:** classificazione delle biomasse come rifiuti vegetali, animali e microbi.

Dopo la carbonizzazione, i carboni ottenuti possono ereditare o evolvere le strutture speciali dei loro precursori, la maggior parte dei quali sono porosi o gerarchici, con conseguente miglioramento della conduttività, delle prestazioni elettrochimiche e delle capacità di adsorbimento.

Diversi fattori influenzano tale capacità tra carbone attivo e adsorbato e uno dei principali aspetti utilizzati da vari studi per valutare la capacità di adsorbimento del carbone attivo sono le caratteristiche fisiche di base, compresa la superficie, dimensione dei pori e volume dei pori che favoriscono ad un maggiore assorbimento.

### **La distribuzione dei pori**

La distribuzione granulometrica dei pori varia per il carbone attivo generato da diversi tipi di composti lignocellulosici. La differenza nella dimensione dei pori influenza la funzione specifica del carbone attivo, per esempio, il carbone attivo *macroporoso* funge da indicatore per la struttura interna dei pori, il carbone attivato *mesoporoso* migliora la diffusione dell'adsorbato nei siti attivi e il carbone attivato *microporoso* costituisce la regione di adsorbimento per la maggior parte dei microinquinanti organici in tracce [1].

Di solito, i carboni hanno una distribuzione granulometrica mista, tuttavia, i carboni chimicamente attivati sono per lo più microporosi e, la formazione dei pori del carbone attivo, dipende dalle condizioni di attivazione, quali il tempo, la temperatura, l'attivazione (fisico/chimico) e l'agente.

Attraverso studi, si è osservato che gli effetti della temperatura di attivazione influenzano la formazione dei pori, in particolare la dimensione di quest'ultimi dove un volume maggiore di micropori stretti può essere formato intorno ai 700-800°C in atmosfera di CO<sub>2</sub>. A temperature più elevate, invece, il volume ristretto di micropori risulta simile sia in presenza di CO<sub>2</sub> e sia di vapore. L'atmosfera di carbonizzazione (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapori) è cruciale per la composizione chimica e la struttura

dei pori del carbone attivo poiché un tasso di gassificazione più lento consentirebbe la formazione di carboni attivi micro e mesoporosi, mentre una maggiore velocità di gassificazione renderebbe solo una parte facilmente accessibile della struttura dei pori limitata a la formazione di macropori.

Inoltre, le materie prime utilizzate per produrre gli adsorbenti e la dimensione del carbone attivo influenzano il tipo di pori che si formano: sono stati trovati pori su carbone attivo derivati da bitume (dimensione = 0,195 mm) a forma di fessura, mentre il carbone attivo derivato da torba (dimensione = 3 mm) e da guscio di noce di cocco (dimensione = 3,57 mm) ha mostrato pori più stretti.

Anche il tipo di reagente chimico utilizzato per l'attivazione della biomassa è fondamentale. In uno studio precedente, è stato provato che, attraverso l'attivazione chimica dei noccioli di oliva con cloruro di calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), il carbone attivo presenta una mesoporosità molto sviluppata che varia dal 70 all'80% del volume totale dei pori, il che gli consente di essere un ottimo adsorbente. [1]

Quindi, la dimensione dei pori è uno dei fattori cruciali che devono essere considerati quando si vuole produrre il carbone attivo per una determinata applicazione al fine di ottenere dei risultati desiderati.

### ***Il volume totale dei pori***

Il volume dei pori aiuta a determinare la dimensione del composto bersaglio e dell'inquinante concorrente nella valutazione della capacità di adsorbimento dove, il reagente scelto svolge un ruolo importante. Ad esempio, il volume totale dei pori del carbone attivo prodotto dalla buccia di riso trattata con il 10% di  $\text{ZnCl}_2$  è stato maggiore rispetto al carbone attivo prodotto dalla buccia di riso trattata con il 5% di  $\text{ZnCl}_2$ . Questo è dovuto principalmente all'uso di  $\text{ZnCl}_2$ , ad una concentrazione più elevata che fa sì che i micropori della buccia di riso si trasformino in mesopori durante la fase di impregnazione.

In un altro studio sulla sperimentazione di biomasse e tecniche volte nella creazione di carbone attivo, si sono posti al centro dell'attenzione i parametri di durata e di temperatura per l'attivazione del CA. Nell'esperienza, questi hanno influenzato il volume totale dei pori del prodotto finale partendo da scarti di mais e utilizzando  $\text{CO}_2$  per la fase di carbonizzazione: quando la durata dell'attivazione è stata aumentata per un'ulteriore ora rispetto a quella programmata a temperatura di  $700^\circ\text{C}$ , il volume totale dei pori è diminuito; continuando a prolungare il tempo di attivazione si è avuto un collasso dei pori. Tuttavia, quando la durata dell'attivazione di  $\text{CO}_2$  è stata mantenuta ad un'unica ora e, invece, la temperatura aumentata da  $700$  a  $800^\circ\text{C}$ , il volume totale dei pori è aumentato. Questo indica che un aumento della temperatura di attivazione porta ad una migliore penetrazione del gas attraverso i micropori che causa l'incremento del volume totale dei pori stessi. [1]

### ***L'area superficiale***

È comune che il carbone attivo prodotto dagli stessi rifiuti di biomassa possa avere diversi valori di area superficiale secondo le varie condizioni di lavorazione e le diverse dimensioni delle materie prime utilizzate. È comunemente noto che l'area superficiale di una sostanza dipende esclusivamente dalle sue dimensioni e, più piccola è la dimensione, maggiore è la superficie. Pertanto, si è constatato che l'efficienza di adsorbimento è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle. Tuttavia, quando i carboni attivi sono ottenuti da materie prime di diverse dimensioni (particelle, blocchi di legno, granuli), la superficie è risultata significativamente diversa.

Studi mostrano come la formazione dell'area superficiale è principalmente determinata dalla quantità di volatili rilasciati e dall'orientamento turbostratico della struttura formata. [1]

Si può dedurre che materie prime di dimensioni più piccole possono facilitare il rilascio di sostanze volatili dalla biomassa, portando alla formazione di un numero maggiore di pori rispetto alla biomassa iniziale di dimensioni maggiori.

Superficie e tipo di poro sono fattori importanti che contribuiscono alla capacità di adsorbimento. È stato esaminato in uno studio che il carbone attivo da pneumatici ha mostrato un migliore

adsorbimento del colorante blu metilene rispetto a un carbone attivo commerciale (Calgon F400) nonostante entrambi i carboni attivi avessero una superficie specifica simile. Tuttavia, c'erano più micropori per Calgon F400, mentre più mesopori per l'altro carbone attivo. È stato riportato in letteratura che la dimensione dei pori più efficaci per l'adsorbimento è nell'intervallo di 1,76-6 volte la dimensione della molecola di adsorbato. Pertanto, i criteri per la scelta di carbone attivo e la capacità di adsorbimento variano per le diverse applicazioni. [1]

Altri fattori da tenere in considerazione quando si produce carbone attivo sono il pH della soluzione e, come già accennato in precedenza, la temperatura.

*Il pH della soluzione* ha un'influenza diretta, non solo sulla capacità di adsorbimento, ma anche sulla chimica di superficie del CA. Dalla maggior parte degli studi, si è dedotto che il pH ottimale per la rimozione dei coloranti è spesso neutro o leggermente alcalino. La percentuale di rimozione dei coloranti è massima solo in condizioni ottimali e tende a diminuire rapidamente in condizioni acide o alcaline. [2]

*La temperatura* ha una significativa influenza sull'adsorbimento, infatti è un parametro di progettazione vitale a tutela di questa capacità. In generale, la temperatura ha un forte impatto sull'adsorbimento ed è direttamente proporzionale alla velocità di reazione. Come visto, le sostanze porose sono adsorbenti migliori in quanto promuovono l'adsorbimento attraverso una superficie maggiore con lo scopo di rimuovere coloranti dall'acqua, la velocità di rimozione aumenta con l'aumento della temperatura fino ad un certo limite, dopo di che, vi è una limitazione nel processo.

In questa applicazione, è stato scoperto che la rimozione ottimale è stata ottenuta tra i 350 e i 400°C ed ha garantito che l'adsorbente fosse capace di assorbire il colorante a qualsiasi temperatura particolare. [2]

## **1.5 CAMPI DI APPLICAZIONE DEL CARBONE ATTIVO**

In questo paragrafo verranno forniti degli esempi di applicazione dei carboni attivi che negli ultimi anni stanno prendendo sempre più piede. Abbiamo visto in precedenza come i CA trovano grande spazio nei trattamenti depurazione delle acque da vari inquinanti ma è utile descrivere le altre applicazioni che essi offrono negli ambiti di depurazione dell'aria e produzione di energia.

Applicazioni in ambito elettrochimico. Infatti grazie alla sostenibilità, alla compatibilità ambientale e alla diversità strutturale di materiali derivati dalla biomassa, ampi sforzi sono stati dedicati allo studio delle possibilità di utilizzo di carboni come materiali di accumulo di energia in batterie ricaricabili, in dispositivi di stoccaggio elettrochimici, come le batterie agli ioni di zinco e batterie agli ioni di litio.

La batteria agli ioni di litio è il dispositivo di stoccaggio elettrochimico commerciale più riuscito a causa dei suoi vantaggi come alta densità di energia, vita di ciclo lunga e buone prestazioni. Il materiale elettrodico determina in gran parte la proprietà elettrochimica caratteristica e, un suo sviluppo, assume un ruolo importante per avere alte prestazioni. La grafite è riconosciuta come il principale materiale anodico per le pile commerciali. La struttura dei pori e la distribuzione delle loro dimensioni sono i fattori chiave che influenzano le prestazioni effettive; infatti è dimostrato che i micropori forniscono siti elettrochimicamente attivi ma, al tempo stesso, vengono facilmente bloccati dalle reazioni secondarie dell'elettrolita dopo il ciclo, con conseguente perdita di efficienza irreversibile. I mesopori, invece, forniscono canali per il trasporto rapido degli ioni, facilitando la cinetica rapida dell'anodo di carbonio. [3]

I carboni attivi, dunque, grazie ai loro semplici metodi di preparazione, alta capacità di trasporto di elettroni, grandi superfici specifiche e strutture facilmente regolabili sono i materiali chiave per questo sviluppo. Rispetto ad altre batterie, le batterie al carbone derivate dalla biomassa vengono

preparate utilizzando biomateriali come materie prime, che riducono il costo di preparazione della batteria, creando così grandi vantaggi economici.

Una batteria è costituita da due coppie di elettrodi elettrochimicamente separati da un mezzo isolante elettronico conduttivo ionico (elettrolita). Gli elettroni sono costretti a trasferirsi da un elettrodo all'altro attraverso l'azione di un circuito esterno, mentre gli ioni vengono trasmessi nell'elettrolita per garantire la neutralità elettrica e, quando una delle reazioni redox è completa, il flusso di elettroni (corrente) si ferma. Se questo processo può essere ottenuto applicando corrente esterna, la batteria può essere caricata. Tuttavia, la bassa capacità di accumulo di energia dell'elettrodo di prima generazione non è in grado di soddisfare una grande domanda sul mercato.

È stato trovato un nuovo sistema basato sul litio, basato su tre aspetti innovativi: *reazione di inserimento, lega e conversione*. [10]

La *reazione di inserimento* è un processo di inserimento reversibile di sostanze estranee in difetti cristallini capaci di adsorbire sostanze estranee nei vuoti Van der Waals tra ciascuno degli strati. Pertanto, è stato progettato un numero di fori elevato sul materiale dell'elettrodo di stoccaggio per creare siti più attivi per gli ioni, consentendo così alla batteria di ottenere prestazioni più elevate, maggiore capacità di accumulo e prolungamento della durata del ciclo.

La scelta della *lega* è molto importante; metalli come Na, Li, K, Zn possono reagire con ioni metallo/semimetallo in elettroliti non acquosi per formare leghe, che possono ottenere un'elevata capacità di stoccaggio. Tuttavia, l'enorme espansione del volume nel processo di reazione di lega ostacola seriamente l'applicazione pratica di questa batteria. L'espansione del volume può superare il 352% e, questo cambio di volume, fa sì che il materiale dell'elettrodo si polverizzi e si stacchi, il che può ridurre le prestazioni del ciclo e la durata della batteria. Recentemente, alcune strategie sono state studiate per ridurre l'espansione del volume di lega, come la dimensione delle particelle nano-metro, composito con materiali in carbonio, e progettazione di strutture speciali.

L'essenza della *reazione di conversione* è una reazione di spostamento principalmente definita da composti metallici del processo di stoccaggio. La valenza di un certo elemento fornisce il "posto vacante" richiesto dall'inserimento di  $\text{Li}^+$  nel processo di scarico. Attualmente, è ancora un ostacolo commercializzare materiali di elettrodi per stoccaggio di energia basato sulla reazione di conversione ma, la continua esplorazione approfondita del meccanismo di intercalazione e il miglioramento della tecnologia con lo sviluppo di nuovi i metodi, consentiranno lo sviluppo di una nuova generazione di dispositivi di memorizzazione e conversione ad alta potenza. [10]

Pertanto, si può concludere che un modo fattibile ed efficace per ottenere batterie ad alte prestazioni è quello di fare pieno uso dei vantaggi di stoccaggio su materiali che costituiscono l'elettrodo cercando di ridurre al minimo gli svantaggi. La familiarità con il meccanismo di stoccaggio dei materiali degli elettrodi è un prerequisito per la progettazione della struttura, della composizione e della morfologia degli elettrodi più avanzati.

Applicazioni nel settore della purificazione dell'aria. Il carbone attivo, come ampiamente visto, trova varie applicazioni in diversi campi e, a tal proposito, è utile soffermarsi anche sul ruolo che ha nei trattamenti dell'aria. La consapevolezza creata sulla mitigazione del biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ), che è la causa principale del riscaldamento globale, ha reso necessario lo sviluppo di potenziali metodi e materiali per frenare la propagazione del gas proveniente da varie fonti. L'adsorbimento è l'opzione più valida nonostante esistano tre diversi metodi per la cattura di  $\text{CO}_2$  (post-combustione, pre-combustione e ossicombustione) ma, le prestazioni migliori, i costi minimi per la rigenerazione e la stabilità per lunghi periodi, vengono forniti dall'adsorbimento, la quale tecnica è ormai implementata nelle principali centrali elettriche a carbone, negli impianti industriali per la produzione di cemento e acciaio e per le unità di purificazione del gas nel mondo. [11]

L'adsorbimento è un fenomeno superficiale in cui le molecole di  $\text{CO}_2$  (adsorbato) vengono adsorbite sulla superficie del materiale (adsorbente). Il processo è principalmente classificato in due tipi:

*adsorbimento fisico* (forza di attrazione di Van der Waals) e *adsorbimento chimico* (interazione via legame chimico).

Il carbone attivo ottenuto dalla biomassa è l'adsorbente più efficiente utilizzato per la separazione e la cattura di CO<sub>2</sub> a causa dei vantaggi già ampiamente discussi. La rigenerazione del carbone attivo solido può essere ottenuta usando *l'adsorbimento a pressione variabile* (PSA) e *l'adsorbimento a temperatura variabile* (TSA). PSA e TSA vengono eseguiti in tale processo riducendo la pressione di esercizio e aumentando la temperatura in un letto adsorbente. Pertanto, la molecola di CO<sub>2</sub> adsorbita accumulata viene scaricata o desorbita dalla superficie del carbone attivo. Il carbone attivo rigenerato può ancora essere utilizzato ulteriormente per il ciclo di adsorbimento senza perdere la sua capacità di adsorbimento.

Da studi basati sulla ricerca della migliore biomassa per la cattura di CO<sub>2</sub>, è risultato che il carbone attivo macinato a base di caffè di scarto ha mostrato il più alto assorbimento del gas di 23,3 mmol/g, a 10 bar e 273 K; il carbone derivato dal legno di Mesquite, invece, ha mostrato una capacità di adsorbimento superiore di 26,0 mmol/g, a 30 bar e 298 K. [11]

Si può quindi concludere che la massima capacità di adsorbimento di carbone attivo potrebbe essere raggiunta aumentando la pressione e diminuendo la temperatura. I risultati sopra riportati hanno confermato che il carbone attivo a base di biomassa potrebbe essere efficacemente utilizzato come adsorbente avanzato per rimuovere il CO<sub>2</sub> dai flussi di gas. Tuttavia, sono necessari ulteriori studi per sviluppare nuovi materiali adsorbenti per l'applicazione dell'adsorbimento dell'inquinante. Le analisi approfondite delle caratteristiche e delle proprietà degli studi sull'adsorbente sono inoltre necessarie per migliorare la loro importanza nelle prestazioni di adsorbimento di CO<sub>2</sub>.

## 2. MATERIALI E METODI

In questa tesi sono stati condotti esperimenti di pirolisi su diverse biomasse per ottenere carbone e confrontarne le caratteristiche morfologiche e le capacità di adsorbimento.

### 2.1 MATERIALI

Per la preparazione di carbone attivo sono state scelte le seguenti biomasse:

- Fondi di caffè;
- Silverskin;
- Gusci di arachidi;
- Foglie essiccate di Eucalipto;
- Rosmarino essiccato.

### 2.2 PARTE SPERIMENTALE

Dopo aver selezionato le biomasse di partenza, il pirolizzatore è stato lo strumento scelto per condurre il trattamento termico dei materiali alle temperature di 600°C e 800°C nell'arco di due ore. Un flussimetro regolava il flusso di N<sub>2</sub> alla velocità iniziale di 7 l/s nella fase di riscaldamento dello strumento, e, diminuito a 5 l/s per tutta la durata del processo una volta raggiunte le temperature scelte.



*Fig. 5a: Pirolizzatore utilizzato in laboratorio.*



*Fig. 5b: Contenitore interno del pirolizzatore.*

Una volta che le biomasse sono state inserite nel pirolizzatore ed è stato avviato il trattamento, si è riscontrato che, per tutti i materiali utilizzati, alle temperature comprese fra i 280°C e la temperatura di lavoro massima preimpostata (600-800°C), si aveva formazione di fumo.

## **2.3 STRUMENTAZIONE USATA**

Oltre al pirolizzatore, gli strumenti utilizzati per lo studio dei risultati finali e il completamento di questa tesi sono: ESEM, FT-IR, strumento per analisi termiche.

**ESEM:** Il microscopio ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), modello XL30 Philips, riesce ad operare in condizioni di vuoto elevato. Il funzionamento si basa sull'esistenza di una colonna che può lavorare, oltre che in modalità convenzionale (vuoto elevato in tutta la colonna), anche in modalità controllata di vuoto differenziale, elevato nella zona della colonna vera e propria (zona filamento e zona lenti), minore in prossimità del diaframma finale e decisamente più basso nella camera vera e propria ove viene posto il campione, pur mantenendo la risoluzione del SEM convenzionale (circa 4 nm). Le condizioni sperimentali, all'interno della camera, possono essere scelte via software (pressione, temperatura, energia e corrente del fascio primario sul campione, modalità di raggiungimento delle condizioni dinamiche di P e T sul preparato da osservare). Per il controllo della pressione si agisce su valvole di ingresso del gas (normalmente vapori di acqua) e sull'aspirazione del sistema pompante, fino al raggiungimento della P impostata, il cui valore può essere modificato in modo continuo anche durante l'esperimento. Il valore limite per la P, nell'attuale configurazione strumentale, è di circa 10 torr, oltre il quale possono esistere notevoli problemi ad acquisire un'immagine. Per il controllo in temperatura viene utilizzato un sistema con celle Peltier su cui viene posto il materiale da osservare, questo dispositivo può operare a  $\pm 15$  ° C rispetto alla T del liquido refrigerante (normalmente acqua) che circola a contatto con le celle Peltier, proveniente da un sistema (bagno termostato) esterno.

Risulta così possibile eseguire osservazioni su campioni allo stato "naturale", ad esempio materiale biologico o materiale idratato, utilizzando opportuni protocolli operativi che devono essere creati e sperimentati per ogni tipologia di materiale. [12]



*Fig. 6: Microscopio ESEM.*

**SPETTROFOTOMETRO FT-IR:** La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica spettroscopica di assorbimento normalmente utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali per lo studio dei legami chimici. Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. In un tipico spettro infrarosso in ascissa troviamo il numero d'onda del fotone incidente, e in ordinata la trasmittanza. Le vibrazioni

possono essere di due tipi: stiramento del legame chimico (stretching) e deformazione dell'angolo di legame (bending).

Nello spettro IR possiamo distinguere due zone:

- *zona dei gruppi funzionali*, che si estende da 3800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (es. legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, ecc.),
- *zona delle impronte digitali (fingerprint)*, da 1300 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , che deve il suo nome alla presenza di bande caratteristiche di ciascuna molecola perché originate da vibrazioni dell'intero scheletro molecolare.

Lo spettro viene ottenuto utilizzando un interferometro, che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier si ottiene lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza. [13]



*Fig. 7: Spettrotometro FT-IR.*

**SPETTROFOTOMETRIA RAMAN:** è una tecnica di spettroscopia molecolare che, come la spettroscopia FTIR, sfrutta l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla struttura o sulle caratteristiche di un materiale. Le informazioni fornite dalla spettroscopia Raman si ottengono mediante un processo di diffusione (scattering) della luce ed è utili per identificare una sostanza. Tuttavia, la spettroscopia Raman può fornire ulteriori informazioni sui modi relativi a frequenze inferiori, e generare vibrazioni che consentono di comprendere meglio la struttura della catena dorsale molecolare e del reticolo cristallino. Quando la luce interagisce con le molecole di un gas, di un liquido o di un solido, la maggior parte dei fotoni viene dispersa o diffusa mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti. Questo fenomeno è denominato diffusione elastica o diffusione di Rayleigh. Una quantità molto piccola di questi fotoni, circa 1 fotone su 10 milioni, dopo la diffusione ha una frequenza diversa da quella del fotone incidente. Questo processo è denominato diffusione



anelastica, oppure effetto Raman, in onore di Sir C. V. Raman che lo scoprì e per il suo lavoro ricevette nel 1930 il premio Nobel per la fisica. Da allora, la diffusione Raman è stata utilizzata per una vasta gamma di applicazioni che vanno dalla diagnostica medica alla scienza dei materiali e all'analisi delle reazioni. La diffusione Raman consente all'utente di esaminare le caratteristiche vibrazionali specifiche di una molecola e fornisce quindi informazioni sulla sua struttura e su come essa interagisce con le molecole circostanti. [19]

**STRUMENTO PER ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE:** è un particolare strumento che misura la variazione di peso di un materiale, quando esso viene riscaldato, in conseguenza delle eventuali decomposizioni che esso subisce in seguito a sviluppo di prodotti gassosi.

La termogravimetria pertanto è una tecnica classica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una certa temperatura. Da questa analisi si ottengono dei grafici (massa in funzione della temperatura) detti curve termogravimetriche.

La strumentazione è concettualmente semplice, ma praticamente molto delicata e precisa e necessita di controllo e calibrazione periodici: in sostanza è una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fino ad oltre 1000 °C con rampe di salita in temperatura programmabili. Componenti:

- Bilancia analitica sensibile (di portata compresa tra 5 e 20mg);
- Fornace (temperatura dai 25 ai 1500 °C);
- Sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte e la diffusione del calore in ogni punto;
- Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

Uno degli usi più frequenti della TG riguarda la valutazione della stabilità termica dei polimeri, in relazione alla possibilità di utilizzarli a temperature al di sopra della temperatura ambiente, cioè la massima temperatura alla quale si può scaldare un polimero, prima che esso subisca modificazioni fisiche irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà. [14]



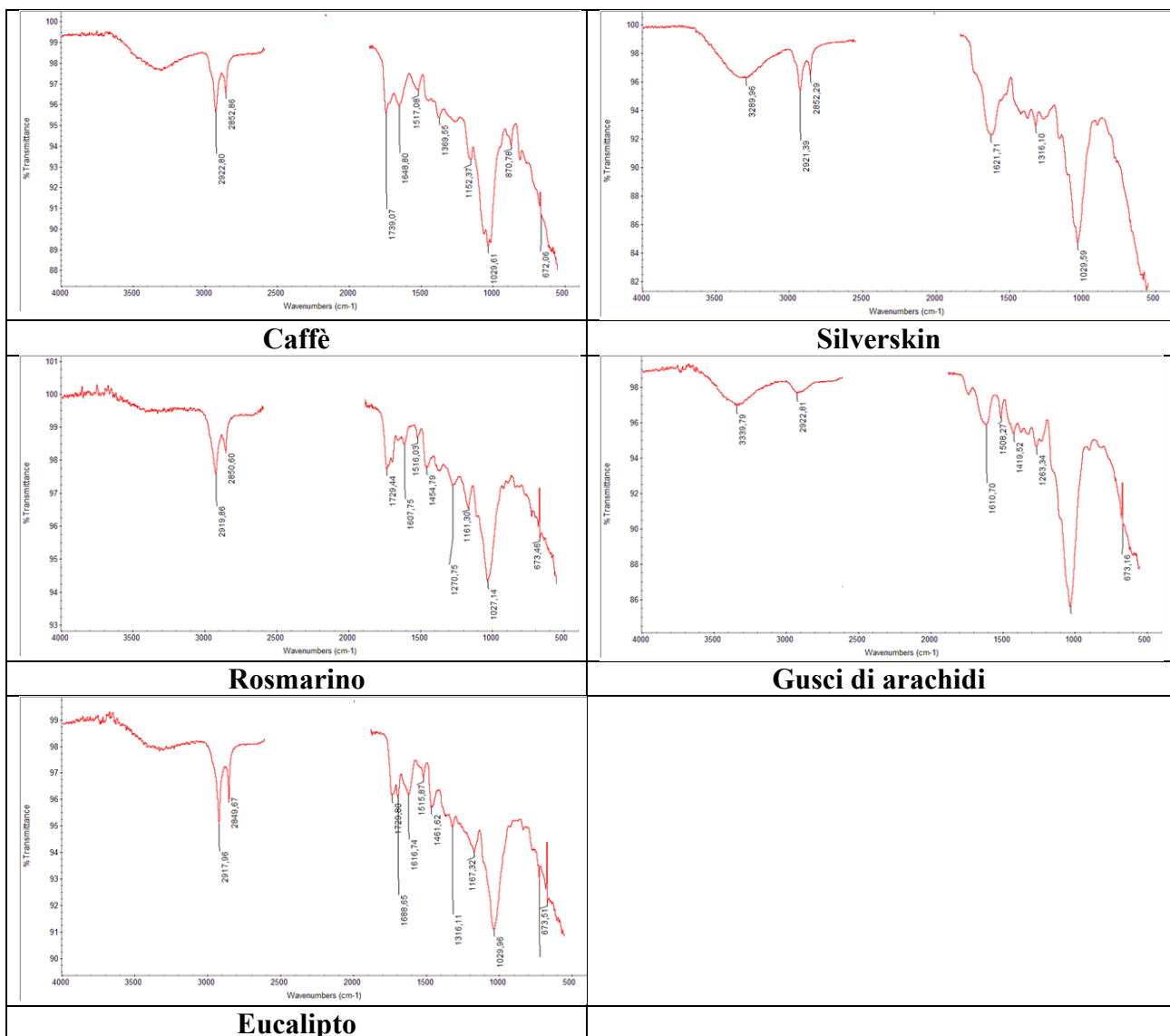
**Fig 8:** Strumento per misure termogravimetriche utilizzato in laboratorio.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Si descrivono di seguito i risultati ottenuti nella preparazione di carbone attivo da diverse biomasse. Nella tabella seguente sono riportate le condizioni utilizzate e le rese ottenute.

BIOMASSA	PIROLISI 600°C		RESA %	PIROLISI 800°C		RESA %
	QUANTITA' INIZIALE	QUANTITA' FINALE		QUANTITA' INIZIALE	QUANTITA' FINALE	
<i>Caffè</i>	10 g	2.22 g	77.8	10 g	2.35 g	76.5
<i>Silverskin</i>	5.10 g	1.51 g	70.4	5.07 g	1.46 g	71.2
<i>Silverskin (after ethanol)</i>	5.05 g	1.33 g	73.7	/	/	/
<i>Gusci di arachidi</i>	5.56 g	1.68 g	69.7	3.64 g	1.82 g	50.01
<i>Eucalipto</i>	7 g	1.74 g	75.2	7.01 g	1.87 g	73.3
<i>Rosmarino</i>	7.05 g	1.43 g	79.7	7 g	1.45 g	79.3

#### SPETTRI FT IR dei materiali di partenza



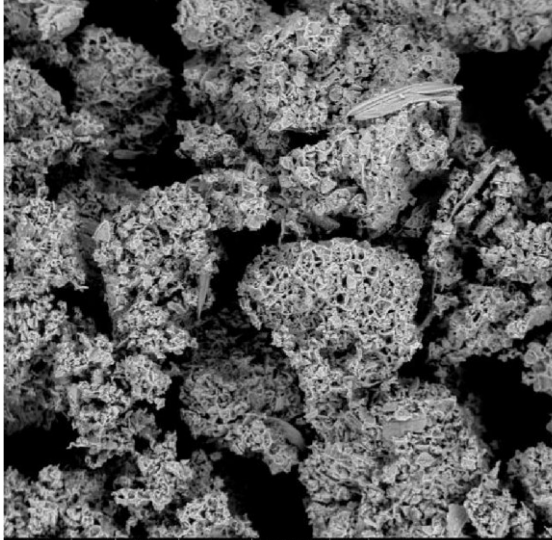
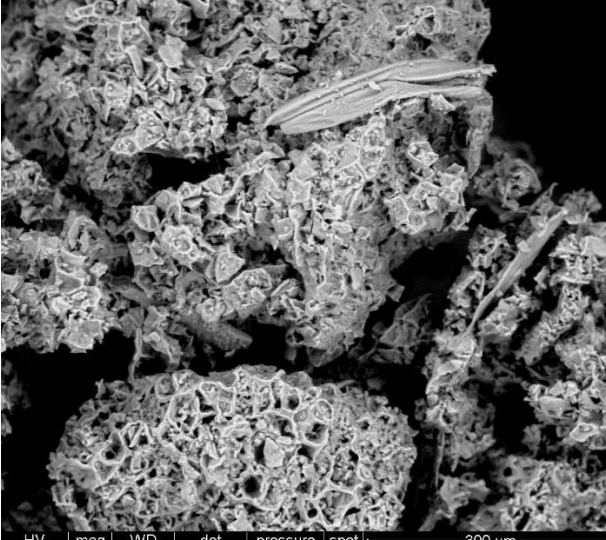
In tutti gli spettri FT-IR dei materiali di partenza studiati, sono evidenziabili, anche se in rapporti diversi alcuni segnali comuni:

- Segnali a circa  $2920\text{ cm}^{-1}$  dovuti alle vibrazioni dei gruppi CH;
- Segnali a circa  $1700\text{ cm}^{-1}$  dovuti alle vibrazioni dei gruppi C=O di acidi grassi presenti nei materiali;
- Segnali a circa  $1020\text{ cm}^{-1}$  dovuti alle vibrazioni dei gruppi C-O dei carboidrati presenti in cellulosa, emicellulosa e lignina.
- La banda allargata a circa  $3400\text{ cm}^{-1}$  è dovuta alla presenza di acqua.

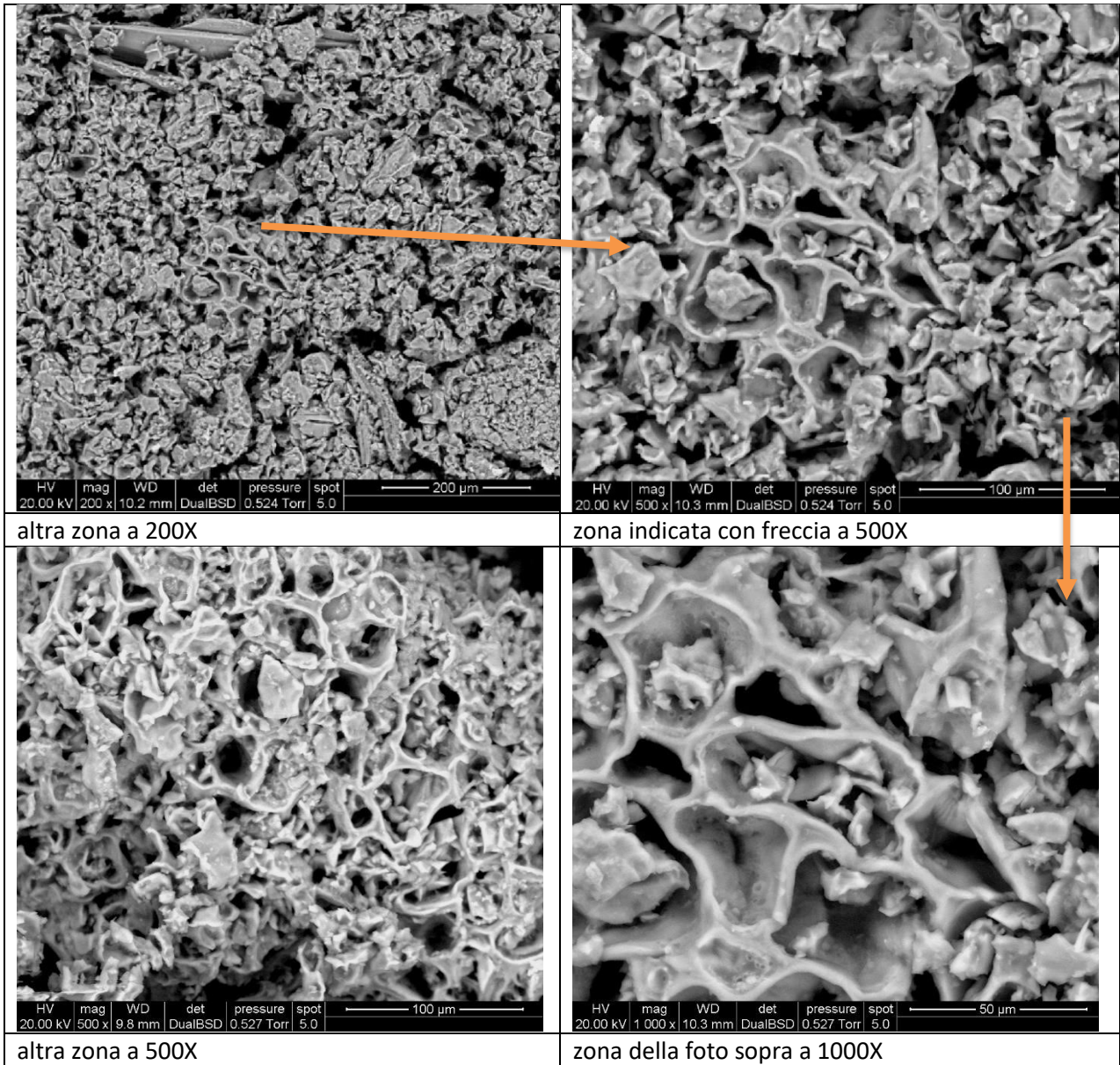
### Caffè

Per evitare che la polvere di caffè sviluppasse muffe, è stata tenuta in stufa a  $110^\circ\text{C}$  per una notte e poi posta in barattoli di vetro ben chiusi in attesa di essere studiata. Inizialmente è stato fatto uno studio mediante microscopia elettronica a scansione in modalità ESEM per valutare la morfologia delle polveri.

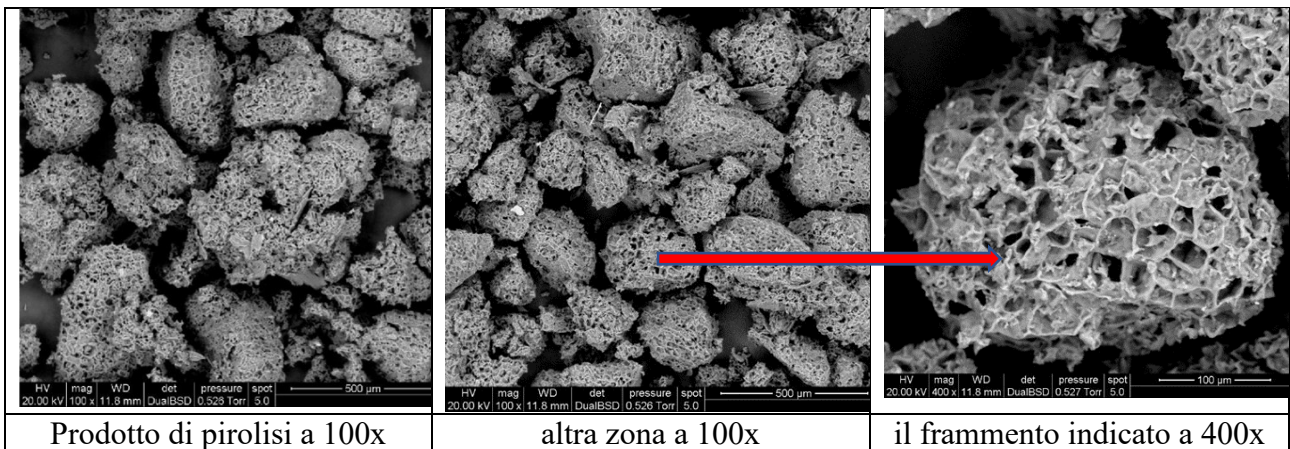
### *Caffè di partenza*

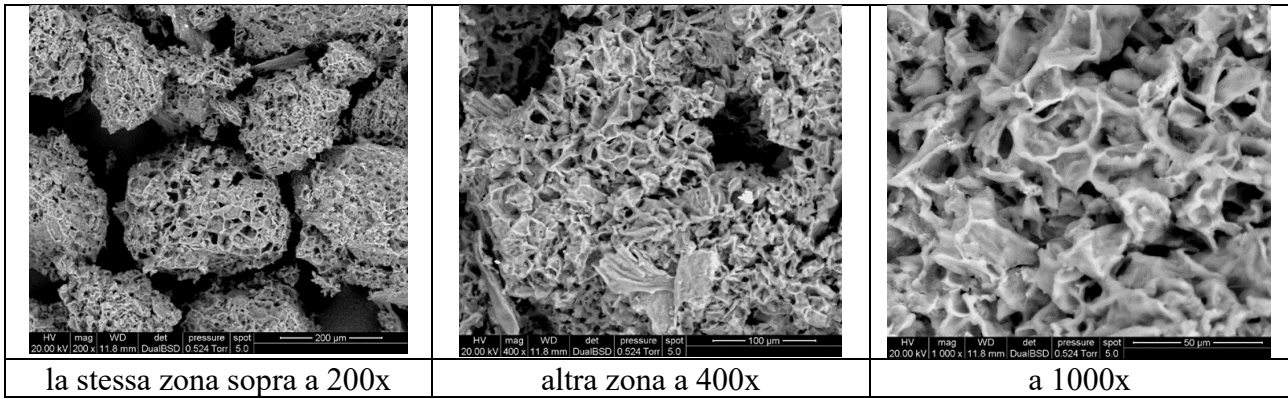
																			
<p>polvere di caffè a 100X</p> <p>Si osserva che il materiale di partenza ha già una sua porosità, ragionevolmente dovuta ad un trattamento termico in presenza di vapore d'acqua. La composizione mostra la presenza di potassio e tracce di calcio e zolfo.</p>	<p>stessa zona a 200X</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C-K</td> <td>47.73</td> <td>56.23</td> </tr> <tr> <td>O-K</td> <td>47.49</td> <td>42</td> </tr> <tr> <td>S-K</td> <td>0.68</td> <td>0.3</td> </tr> <tr> <td>K-K</td> <td>3.19</td> <td>1.15</td> </tr> <tr> <td>Ca-K</td> <td>0.91</td> <td>0.32</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C-K	47.73	56.23	O-K	47.49	42	S-K	0.68	0.3	K-K	3.19	1.15	Ca-K	0.91	0.32
Element	Weight %	Atomic %																	
C-K	47.73	56.23																	
O-K	47.49	42																	
S-K	0.68	0.3																	
K-K	3.19	1.15																	
Ca-K	0.91	0.32																	

Come si osserva dall'analisi in fluorescenza a raggi X il contenuto in carbonio è circa il 48% in peso; sono presenti potassio (oltre 3% in peso) e Ca (ca 1 %) e S (ca 0.7%). Il fondo di caffè ha già in partenza una struttura porosa, quindi potrebbe avere ragionevolmente buone proprietà come materiale assorbente. Seguono alcune immagini ad ingrandimenti maggiori.



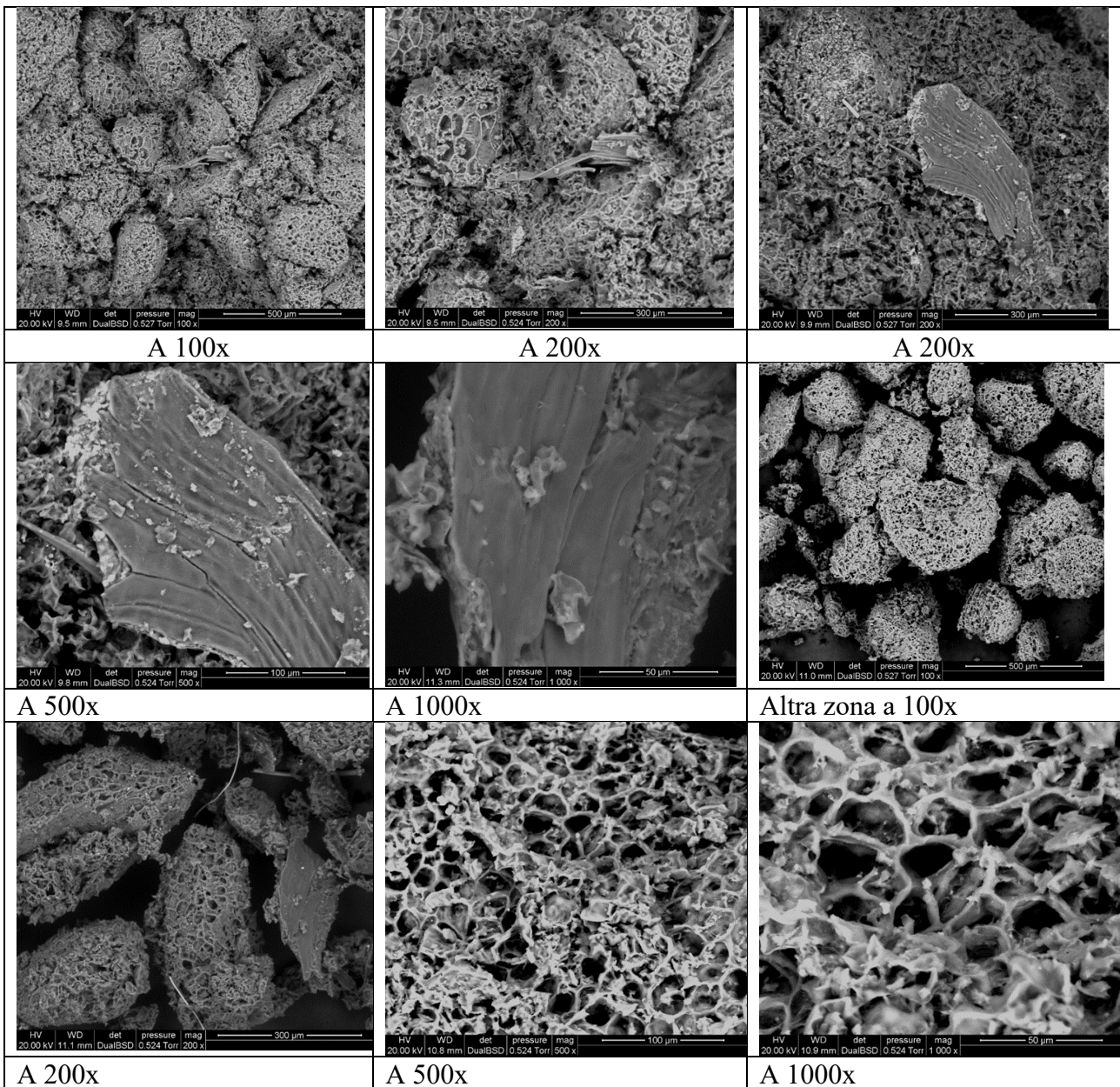
**Pirolisi a 600°C**





### *Pirolisi a 800°C*

Attraverso il processo di pirolisi a 800°C è stato trattato il materiale per una durata di 2 ore: si riportano le foto nelle pagine seguenti.



## Pirolisi di Silverskin

*Silverskin caffè* è uno strato sottile che è direttamente a contatto con il chicco di caffè. Fortemente aderente, si stacca solo durante la tostatura, perché non si espande come il fagiolo durante il trattamento termico. È il principale sottoprodotto delle industrie di torrefazione del caffè, che devono raccogliere obbligatoriamente. [15]

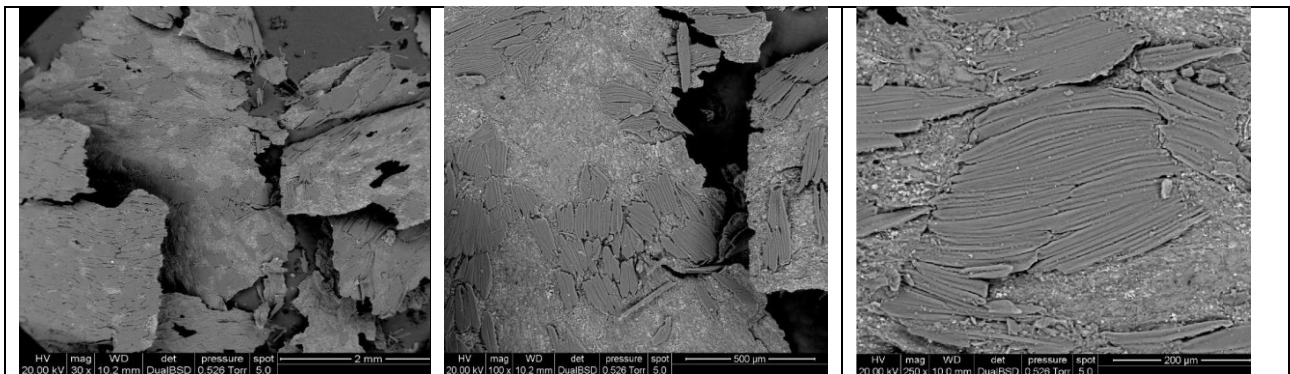
Attualmente, più di 70 paesi producono caffè. Nel 2015-16, il caffè globale produzione è stata di circa 145 milioni di sacchi di 60 kg, mentre il consumo arrotondato 152,1 milioni. Il Brasile è il più grande produttore mondiale di caffè (43 milioni 60 kg di sacchi nel 2015), seguita dal Vietnam (27,5 milioni di sacchi da 60 kg). Colombia e l'Indonesia sono rispettivamente al terzo e quarto posto (International Coffee Organizzazione, 2016). Considerando tutti i paesi produttori, gli sprechi di caffè e i sottoprodotti costituiscono una fonte di grave contaminazione e un grave problema ambientale. [16] Diverse indagini hanno esaminato l'applicazione dei residui della lavorazione del caffè nella rimozione di composti organici, coloranti e metalli pesanti dagli effluenti acquosi.

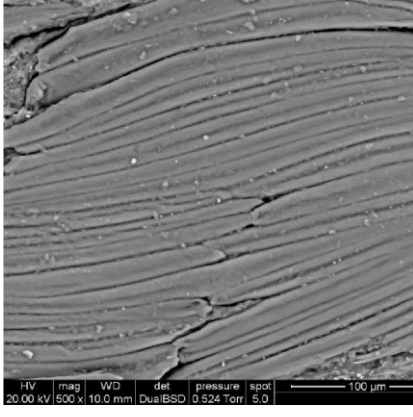
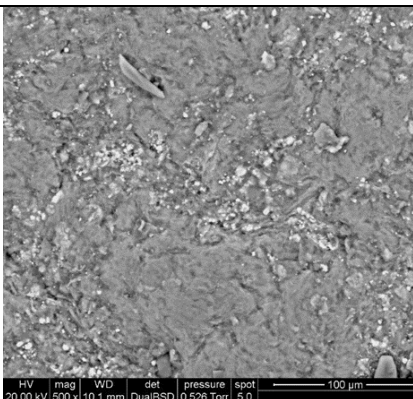
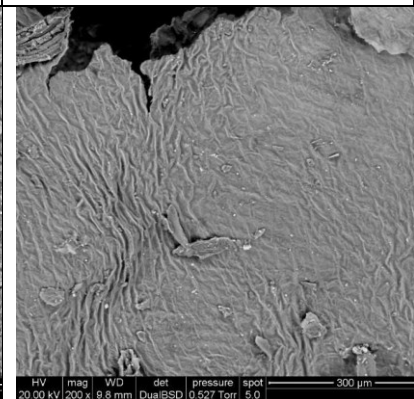
Al fine di migliorare la capacità di adsorbimento dei residui della lavorazione del caffè, alcuni ricercatori hanno carbonizzato queste materie prime e utilizzato il carbone ottenuto per la rimozione degli inquinanti dalle acque reflue. Boonamnuayvitaya et al. (2004) hanno testato l'effetto della temperatura di carbonizzazione del residuo di caffè sulla capacità di adsorbimento dello ione di rame in soluzione acquosa. La più alta capacità di assorbimento 18 mg/g è stata ottenuta per il carbone preparato a 700 °C, mentre la materia prima aveva una capacità di 16,4 mg/g. Nakamura et al. (2003) hanno preparato tre carboni a 800, 1000 e 1200 °C. Come previsto, la superficie specifica e il volume dei pori è aumentato con la temperatura di carbonizzazione. [17]



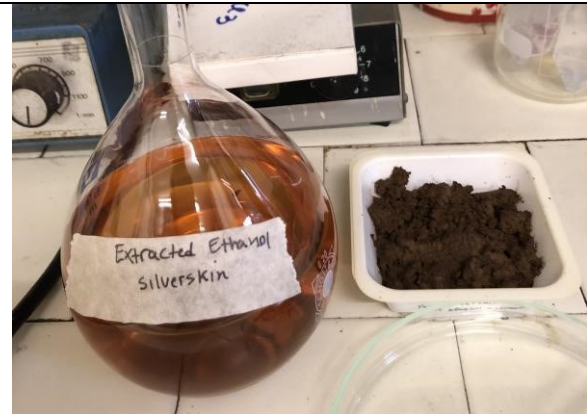

*Fig. 9: Silverskin utilizzato in laboratorio.*

Per evitare che il materiale sviluppasse muffe, è stato tenuto in stufa a 110°C per una notte e poi posto in barattoli di vetro ben chiusi in attesa di essere studiato. Inizialmente è stato fatto uno studio mediante microscopia elettronica a scansione in modalità ESEM per valutare la morfologia del materiale polverulento.



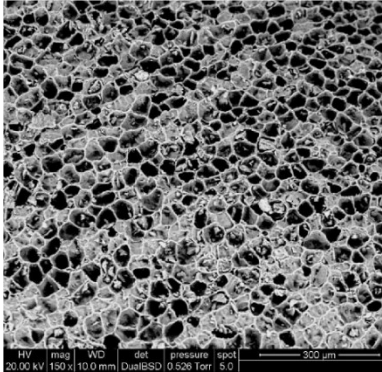
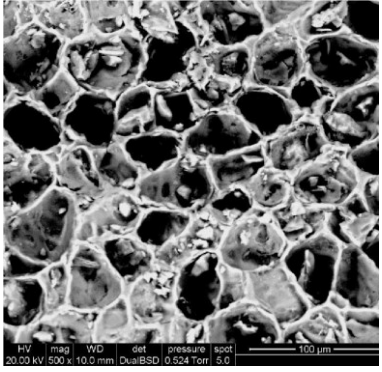
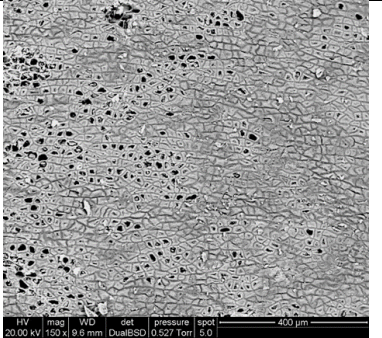
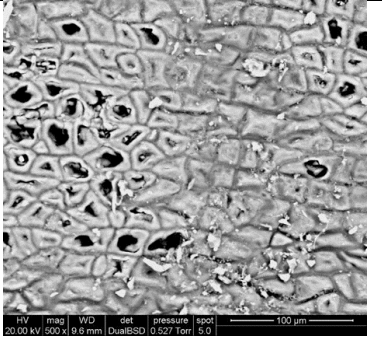

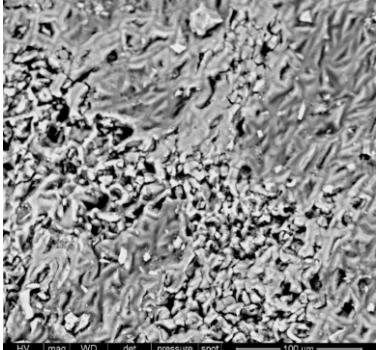
	<p>Il materiale appare composto da due tipi di “scaglie”: alcune più scure e compatte e altre più chiare e porose. L’aspetto delle scaglie più scure e compatte è quello di foglioline appoggiate su un fondo in cui i puntini chiari indicano essere presenti elementi chimici più pesanti del carbonio di cui sono fatte le scaglie, nelle foglioline è presente l’azoto non presente nella parte chiara sottostante a indicare diversa struttura.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>45.01</td> <td>53.37</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>2.85</td> <td>2.9</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>46.9</td> <td>41.74</td> </tr> <tr> <td>Mg</td> <td>0.29</td> <td>0.17</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0.37</td> <td>0.16</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>3.43</td> <td>1.25</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>1.15</td> <td>0.41</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	45.01	53.37	N	2.85	2.9	O	46.9	41.74	Mg	0.29	0.17	S	0.37	0.16	K	3.43	1.25	Ca	1.15	0.41
Element	Weight %	Atomic %																								
C	45.01	53.37																								
N	2.85	2.9																								
O	46.9	41.74																								
Mg	0.29	0.17																								
S	0.37	0.16																								
K	3.43	1.25																								
Ca	1.15	0.41																								
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>30.17</td> <td>40.86</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>49.72</td> <td>50.56</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>0.99</td> <td>0.66</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0.48</td> <td>0.24</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>10.89</td> <td>4.53</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>7.75</td> <td>3.14</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	30.17	40.86	N	49.72	50.56	O	0.99	0.66	S	0.48	0.24	K	10.89	4.53	Ca	7.75	3.14			
Element	Weight %	Atomic %																								
C	30.17	40.86																								
N	49.72	50.56																								
O	0.99	0.66																								
S	0.48	0.24																								
K	10.89	4.53																								
Ca	7.75	3.14																								
<p>Altre strutture presenti: la corrugazione potrebbe arrivare dal vuoto presente nello strumento durante la misura.</p>																										

La polvere silverskin è stata trattata con EtOH a RT per un fine settimana mantenendo il tutto sotto agitazione e alla fine mediante filtrazione si sono ottenuti un liquido di colore giallo/marrone contenente soprattutto caffeina e acido eicosanoico; del particolato grossolano, apparentemente di dimensioni più grandi di quelle del materiale di partenza in cui si distinguono particelle di colore marrone scuro, marrone e marrone chiaro e una polvere marrone scura molto sottile.

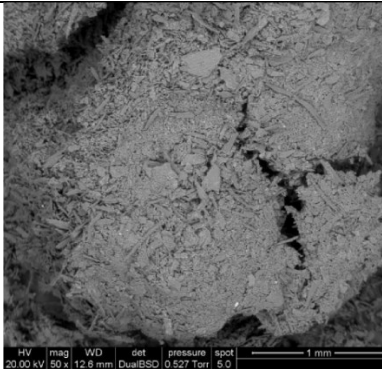
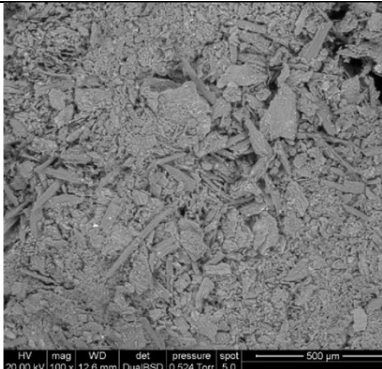
	
<p>Soluzione di etanolo e polvere</p>	<p>Particolato grossolano, che era già presente all’inizio, solo meno visibile</p>

Si riportano le immagini ESEM di tali materiali.

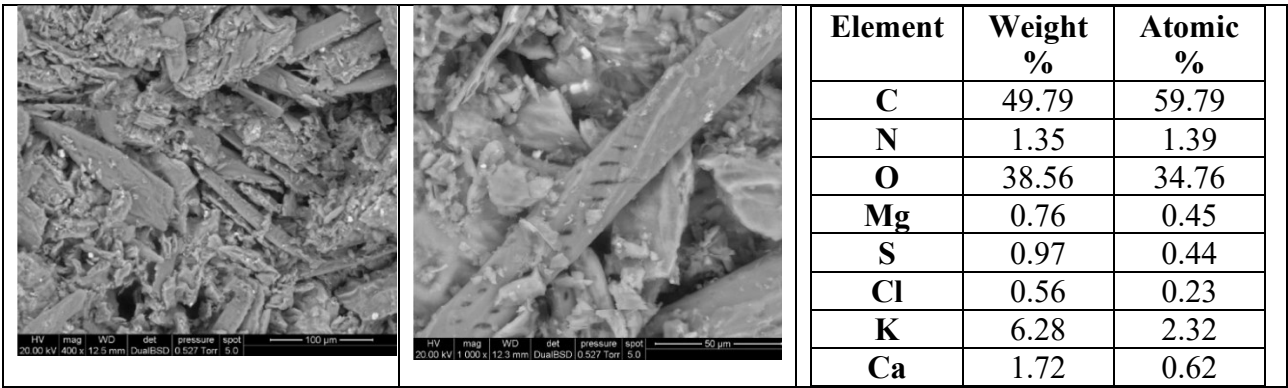
## Particolato grossolano

		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>34,46</td><td>43,04</td></tr> <tr><td>N</td><td>4,66</td><td>4,99</td></tr> <tr><td>O</td><td>51,15</td><td>47,96</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0,88</td><td>0,54</td></tr> <tr><td>P</td><td>0,55</td><td>0,27</td></tr> <tr><td>S</td><td>0,34</td><td>0,16</td></tr> <tr><td>K</td><td>7,13</td><td>2,73</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>0,83</td><td>0,31</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	34,46	43,04	N	4,66	4,99	O	51,15	47,96	Mg	0,88	0,54	P	0,55	0,27	S	0,34	0,16	K	7,13	2,73	Ca	0,83	0,31
Element	Weight %	Atomic %																											
C	34,46	43,04																											
N	4,66	4,99																											
O	51,15	47,96																											
Mg	0,88	0,54																											
P	0,55	0,27																											
S	0,34	0,16																											
K	7,13	2,73																											
Ca	0,83	0,31																											
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>46,06</td><td>54,28</td></tr> <tr><td>N</td><td>3,68</td><td>3,72</td></tr> <tr><td>O</td><td>45,26</td><td>40,04</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0,4</td><td>0,23</td></tr> <tr><td>P</td><td>0,2</td><td>0,09</td></tr> <tr><td>S</td><td>0,52</td><td>0,23</td></tr> <tr><td>K</td><td>3,87</td><td>1,4</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	46,06	54,28	N	3,68	3,72	O	45,26	40,04	Mg	0,4	0,23	P	0,2	0,09	S	0,52	0,23	K	3,87	1,4			
Element	Weight %	Atomic %																											
C	46,06	54,28																											
N	3,68	3,72																											
O	45,26	40,04																											
Mg	0,4	0,23																											
P	0,2	0,09																											
S	0,52	0,23																											
K	3,87	1,4																											
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>42,79</td><td>51,13</td></tr> <tr><td>N</td><td>4,41</td><td>4,52</td></tr> <tr><td>O</td><td>46,85</td><td>42,03</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0,43</td><td>0,25</td></tr> <tr><td>S</td><td>0,51</td><td>0,23</td></tr> <tr><td>K</td><td>4,38</td><td>1,61</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>0,63</td><td>0,23</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	42,79	51,13	N	4,41	4,52	O	46,85	42,03	Mg	0,43	0,25	S	0,51	0,23	K	4,38	1,61	Ca	0,63	0,23			
Element	Weight %	Atomic %																											
C	42,79	51,13																											
N	4,41	4,52																											
O	46,85	42,03																											
Mg	0,43	0,25																											
S	0,51	0,23																											
K	4,38	1,61																											
Ca	0,63	0,23																											

## Polvere marrone scura

		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>38.53</td><td>47.17</td></tr> <tr><td>N</td><td>4.36</td><td>4.47</td></tr> <tr><td>O</td><td>48.21</td><td>44.31</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>2.31</td><td>1.25</td></tr> <tr><td>P</td><td>1.22</td><td>0.58</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.2</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>K</td><td>3.56</td><td>1.34</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>1.8</td><td>0.66</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	38.53	47.17	N	4.36	4.47	O	48.21	44.31	Mg	2.31	1.25	P	1.22	0.58	S	0.2	0.09	K	3.56	1.34	Ca	1.8	0.66
Element	Weight %	Atomic %																											
C	38.53	47.17																											
N	4.36	4.47																											
O	48.21	44.31																											
Mg	2.31	1.25																											
P	1.22	0.58																											
S	0.2	0.09																											
K	3.56	1.34																											
Ca	1.8	0.66																											

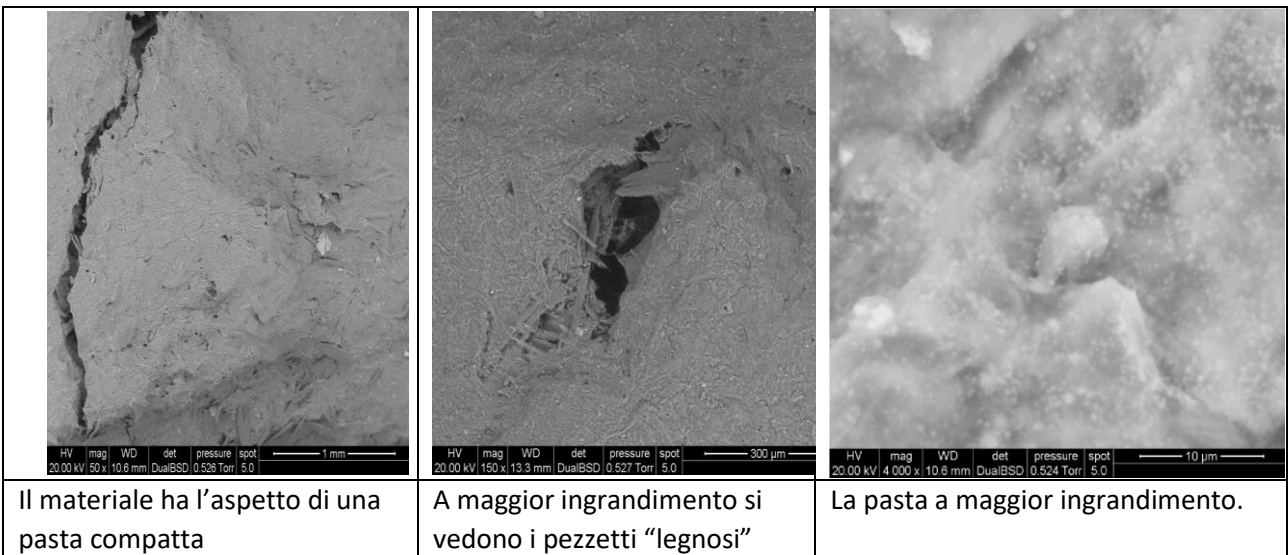




La polvere silverskin è stata trattata con H<sub>2</sub>O a RT per un fine settimana mantenendo il tutto sotto agitazione e alla fine mediante filtrazione si sono ottenuti un liquido di colore marrone da analizzare; e un particolato di dimensioni differenti del quale seguono le immagini ESEM.



Seguono le immagini ESEM.

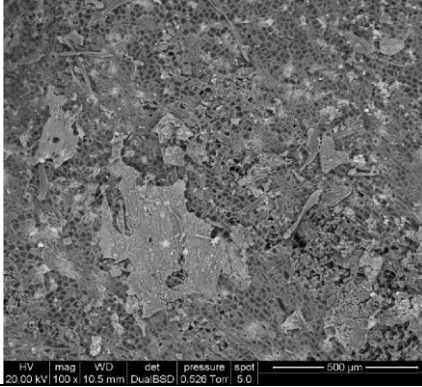
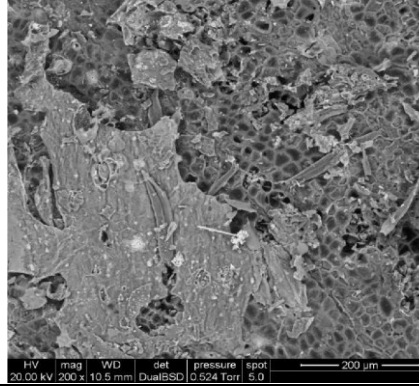
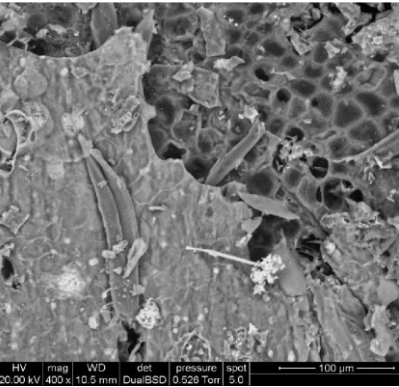

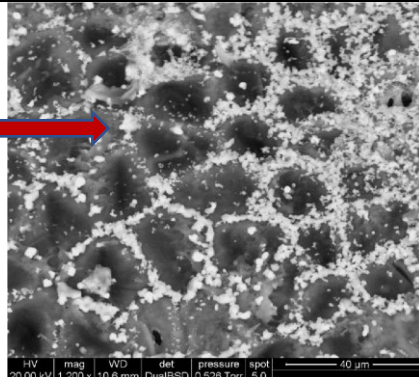



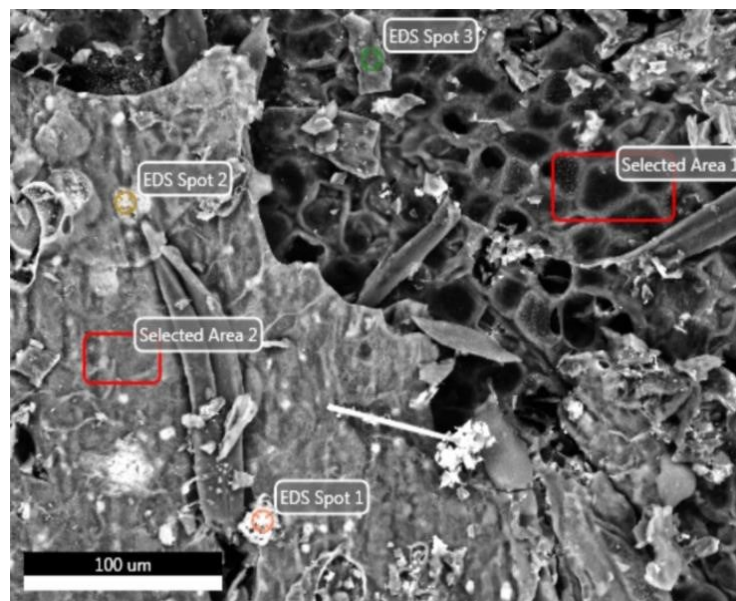
<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 40 x 12.1 mm DualBSD 0.527 Torr 5.0</p>	<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 150 x 11.4 mm DualBSD 0.524 Torr 5.0</p>	<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 3000 x 11.4 mm DualBSD 0.524 Torr 5.0</p>																											
<p>Ci sono frammenti di morfologia porosa.</p>	<p>Parte porosa a maggior ingrandimento</p>	<p>A 3000x</p>																											
<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 300 x 11.7 mm DualBSD 0.527 Torr 5.0</p>	<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 1000 x 11.3 mm DualBSD 0.526 Torr 5.0</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>38.53</td> <td>47.17</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>4.36</td> <td>4.47</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>48.21</td> <td>44.31</td> </tr> <tr> <td>Mg</td> <td>2.31</td> <td>1.25</td> </tr> <tr> <td>P</td> <td>1.22</td> <td>0.58</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0.2</td> <td>0.09</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>3.56</td> <td>1.34</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>1.8</td> <td>0.66</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C	38.53	47.17	N	4.36	4.47	O	48.21	44.31	Mg	2.31	1.25	P	1.22	0.58	S	0.2	0.09	K	3.56	1.34	Ca	1.8	0.66
Element	Weight %	Atomic %																											
C	38.53	47.17																											
N	4.36	4.47																											
O	48.21	44.31																											
Mg	2.31	1.25																											
P	1.22	0.58																											
S	0.2	0.09																											
K	3.56	1.34																											
Ca	1.8	0.66																											
<p>Zona con filamenti arricciati.</p>	<p>A 1000x</p>																												

**Pirolisi a 600°C**

Attraverso il processo di pirolisi, trattando il materiale a 600°C per 2 ore si ottiene un materiale molto eterogeneo in cui sono presenti ancora fogliette sottili e particelle più grandi di aspetto poroso.

<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 30 x 10.6 mm DualBSD 0.524 Torr 5.0</p>	<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 100 x 10.6 mm DualBSD 0.524 Torr 5.0</p>	<p>HV mag WD det pressure spot 20.00 kV 40 x 10.3 mm DualBSD 0.524 Torr 5.0</p>
<p>Il materiale a 30x.</p>	<p>Il materiale a 100x</p>	<p>Una particella porosa a 40X.</p>

		
<p>Un ingrandimento della stessa a 100X.</p>	<p>Un ulteriore ingrandimento a 200X.</p>	<p>e a 400X.</p>
		
<p>Altra zona con presenza di elementi pesanti.</p>	<p>Ingrandimento della zona a 1200x.</p>	<p>Le particelle bianche sui bordi dei pori sono cristalli di solfato di potassio, <math>K_2SO_4</math>.</p>



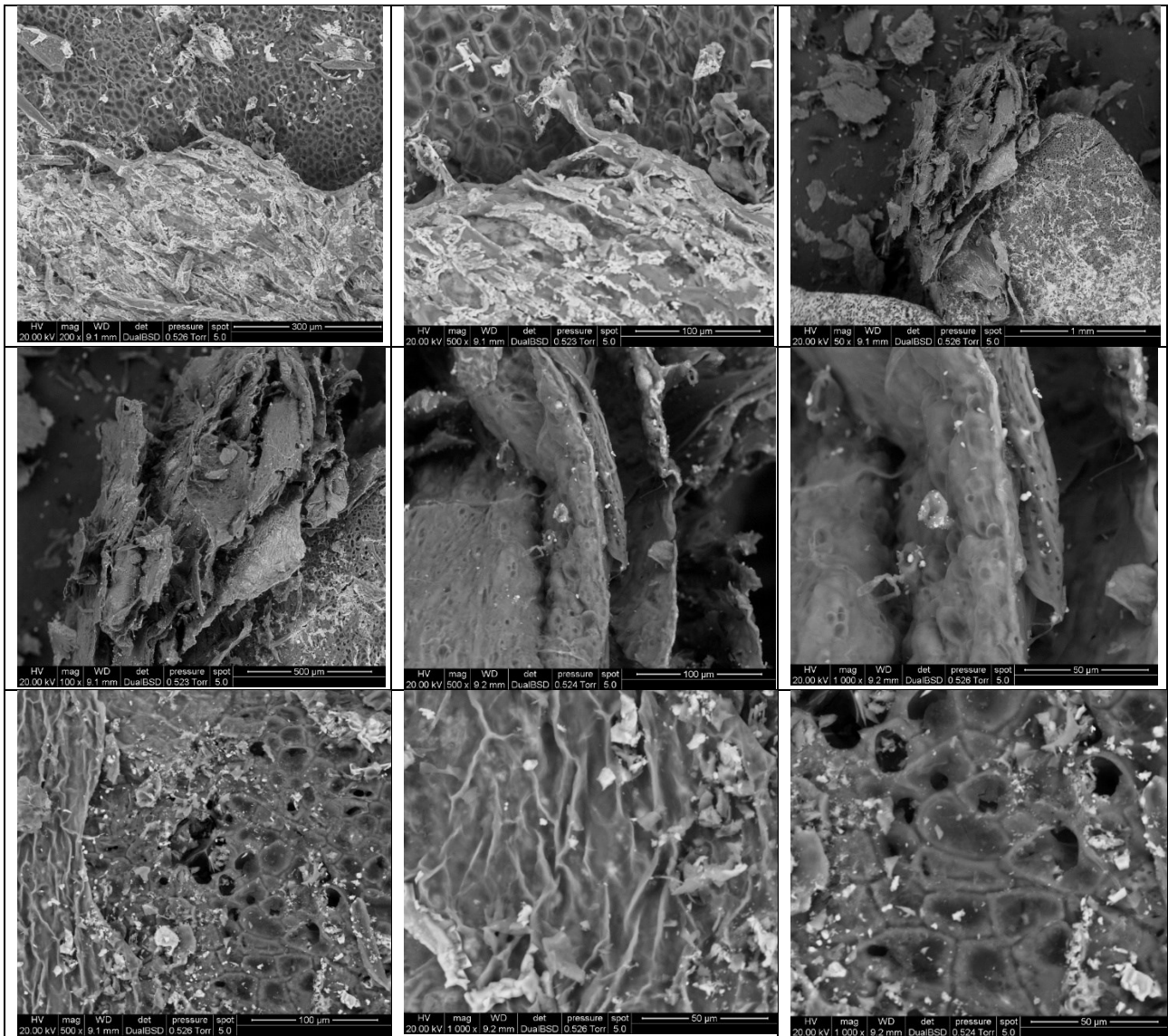
Questa zona è stata analizzata in dettaglio nelle posizioni indicate per determinare la natura delle particelle pesanti (bianche).

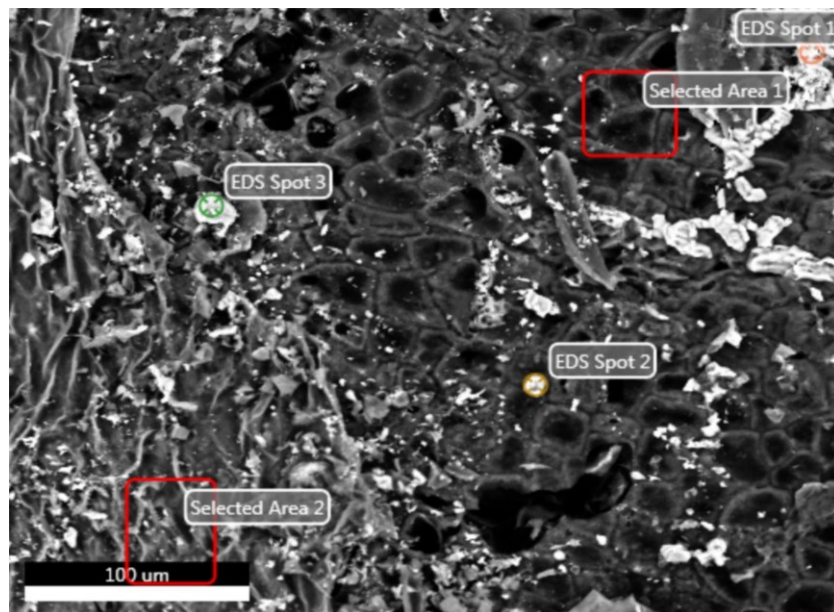
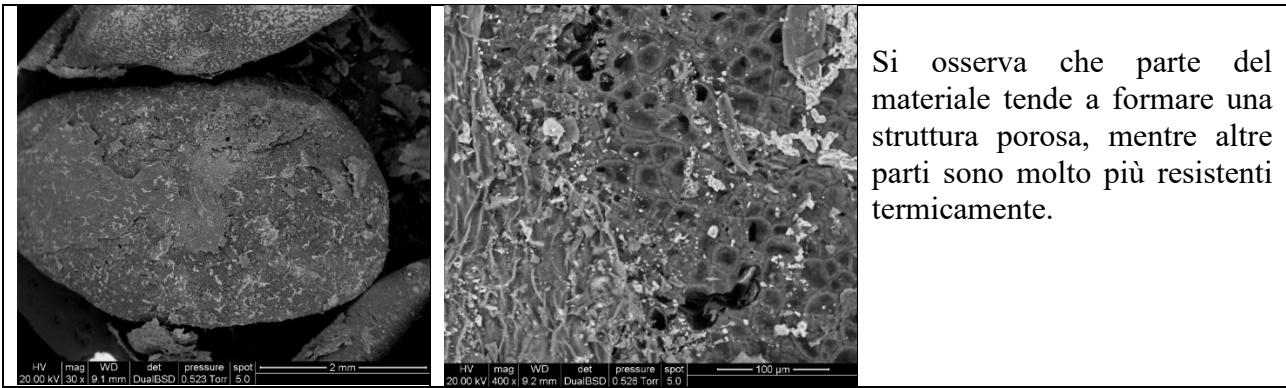
<b>AREA 1</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C O2</td> <td>84.30</td> <td>91.09</td> </tr> <tr> <td>Mg O</td> <td>1.31</td> <td>1.54</td> </tr> <tr> <td>Al 2O3</td> <td>0.77</td> <td>0.36</td> </tr> <tr> <td>P 2O5</td> <td>1.32</td> <td>0.44</td> </tr> <tr> <td>S O3</td> <td>0.65</td> <td>0.38</td> </tr> <tr> <td>K 2O</td> <td>10.77</td> <td>5.44</td> </tr> <tr> <td>Ca O</td> <td>0.88</td> <td>0.74</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C O2	84.30	91.09	Mg O	1.31	1.54	Al 2O3	0.77	0.36	P 2O5	1.32	0.44	S O3	0.65	0.38	K 2O	10.77	5.44	Ca O	0.88	0.74	carbonio + ossido di potassio			
Element	Weight %	Atomic %																											
C O2	84.30	91.09																											
Mg O	1.31	1.54																											
Al 2O3	0.77	0.36																											
P 2O5	1.32	0.44																											
S O3	0.65	0.38																											
K 2O	10.77	5.44																											
Ca O	0.88	0.74																											
<b>AREA 2</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C O2</td> <td>70.95</td> <td>79.89</td> </tr> <tr> <td>Mg O</td> <td>3.95</td> <td>4.86</td> </tr> <tr> <td>Al 2O3</td> <td>1.20</td> <td>0.58</td> </tr> <tr> <td>P 2O5</td> <td>1.25</td> <td>0.44</td> </tr> <tr> <td>S O3</td> <td>1.30</td> <td>0.80</td> </tr> <tr> <td>Cl 2O</td> <td>0.41</td> <td>0.23</td> </tr> <tr> <td>K 2O</td> <td>14.88</td> <td>7.83</td> </tr> <tr> <td>Ca O</td> <td>6.07</td> <td>5.36</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C O2	70.95	79.89	Mg O	3.95	4.86	Al 2O3	1.20	0.58	P 2O5	1.25	0.44	S O3	1.30	0.80	Cl 2O	0.41	0.23	K 2O	14.88	7.83	Ca O	6.07	5.36	carbonio + ossido di calcio e potassio
Element	Weight %	Atomic %																											
C O2	70.95	79.89																											
Mg O	3.95	4.86																											
Al 2O3	1.20	0.58																											
P 2O5	1.25	0.44																											
S O3	1.30	0.80																											
Cl 2O	0.41	0.23																											
K 2O	14.88	7.83																											
Ca O	6.07	5.36																											
<b>SPOT 1</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg O</td> <td>1.77</td> <td>2.97</td> </tr> <tr> <td>Al 2O3</td> <td>1.96</td> <td>1.30</td> </tr> <tr> <td>Si O2</td> <td>1.37</td> <td>1.54</td> </tr> <tr> <td>P 2O5</td> <td>1.42</td> <td>0.68</td> </tr> <tr> <td>S O3</td> <td>6.19</td> <td>5.23</td> </tr> <tr> <td>K 2O</td> <td>34.94</td> <td>25.11</td> </tr> <tr> <td>Ca O</td> <td>52.34</td> <td>63.17</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	Mg O	1.77	2.97	Al 2O3	1.96	1.30	Si O2	1.37	1.54	P 2O5	1.42	0.68	S O3	6.19	5.23	K 2O	34.94	25.11	Ca O	52.34	63.17	ossidi di calcio e potassio solfati di calcio e potassio			
Element	Weight %	Atomic %																											
Mg O	1.77	2.97																											
Al 2O3	1.96	1.30																											
Si O2	1.37	1.54																											
P 2O5	1.42	0.68																											
S O3	6.19	5.23																											
K 2O	34.94	25.11																											
Ca O	52.34	63.17																											
<b>SPOT 2</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C O2</td> <td>16.48</td> <td>26.64</td> </tr> <tr> <td>Mg O</td> <td>4.12</td> <td>7.26</td> </tr> <tr> <td>Al 2O3</td> <td>2.53</td> <td>1.76</td> </tr> <tr> <td>Si O2</td> <td>1.40</td> <td>1.65</td> </tr> <tr> <td>P 2O5</td> <td>1.86</td> <td>0.93</td> </tr> <tr> <td>S O3</td> <td>2.70</td> <td>2.40</td> </tr> <tr> <td>K 2O</td> <td>59.64</td> <td>45.04</td> </tr> <tr> <td>Ca O</td> <td>11.28</td> <td>14.31</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C O2	16.48	26.64	Mg O	4.12	7.26	Al 2O3	2.53	1.76	Si O2	1.40	1.65	P 2O5	1.86	0.93	S O3	2.70	2.40	K 2O	59.64	45.04	Ca O	11.28	14.31	ossidi di calcio e potassio solfati di calcio e potassio
Element	Weight %	Atomic %																											
C O2	16.48	26.64																											
Mg O	4.12	7.26																											
Al 2O3	2.53	1.76																											
Si O2	1.40	1.65																											
P 2O5	1.86	0.93																											
S O3	2.70	2.40																											
K 2O	59.64	45.04																											
Ca O	11.28	14.31																											

SPOT 3	Element	Weight %	Atomic %	ossido di potassio
	C O2	81.85	89.59	
	Mg O	1.16	1.39	
	Al 2O3	0.62	0.29	
	P 2O5	0.25	0.08	
	S O3	0.50	0.30	
	K 2O	14.59	7.46	
	Ca O	1.02	0.88	

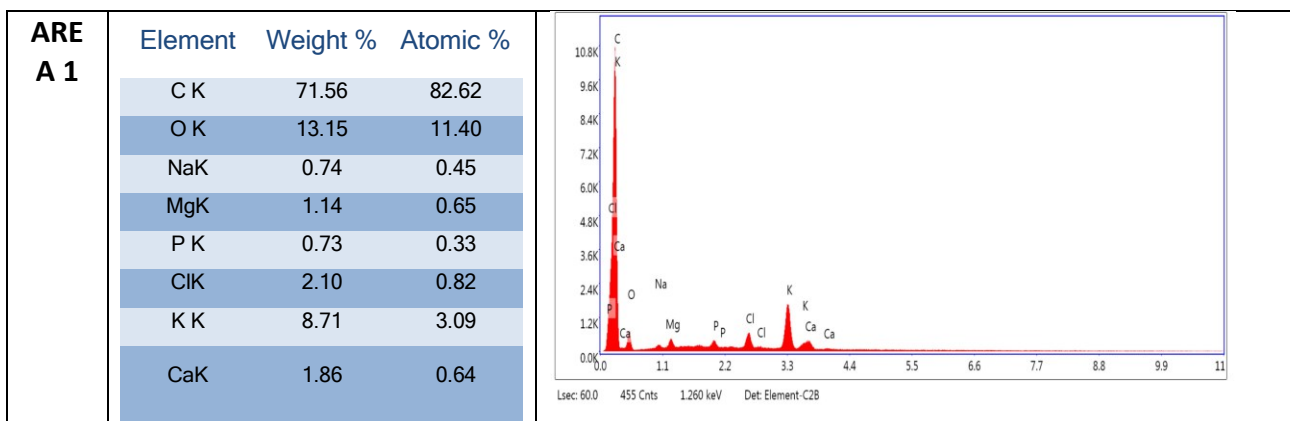
### *Pirolisi a 800°C*

Attraverso il processo di pirolisi è stato trattato il materiale a 800°C per 2 ore.





Questa zona è stata analizzata in dettaglio nelle posizioni indicate per determinare la natura delle particelle pesanti (bianche).



<p><b>ARE A 2</b></p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>57.21</td><td>73.36</td></tr> <tr><td>O K</td><td>15.78</td><td>15.19</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>1.00</td><td>0.67</td></tr> <tr><td>MgK</td><td>1.85</td><td>1.17</td></tr> <tr><td>P K</td><td>0.79</td><td>0.39</td></tr> <tr><td>S K</td><td>0.31</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>ClK</td><td>1.80</td><td>0.78</td></tr> <tr><td>K K</td><td>11.94</td><td>4.70</td></tr> <tr><td>CaK</td><td>9.34</td><td>3.59</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	57.21	73.36	O K	15.78	15.19	NaK	1.00	0.67	MgK	1.85	1.17	P K	0.79	0.39	S K	0.31	0.15	ClK	1.80	0.78	K K	11.94	4.70	CaK	9.34	3.59	<p>Lsec: 60.0 734 Cnts 1.260 keV Det: Element-C2B</p>
Element	Weight %	Atomic %																														
C K	57.21	73.36																														
O K	15.78	15.19																														
NaK	1.00	0.67																														
MgK	1.85	1.17																														
P K	0.79	0.39																														
S K	0.31	0.15																														
ClK	1.80	0.78																														
K K	11.94	4.70																														
CaK	9.34	3.59																														
<p><b>SPOT 1</b></p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>5.17</td><td>10.50</td></tr> <tr><td>O K</td><td>33.03</td><td>50.41</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>0.43</td><td>0.45</td></tr> <tr><td>MgK</td><td>0.30</td><td>0.30</td></tr> <tr><td>P K</td><td>0.53</td><td>0.42</td></tr> <tr><td>S K</td><td>0.37</td><td>0.28</td></tr> <tr><td>ClK</td><td>1.34</td><td>0.93</td></tr> <tr><td>K K</td><td>56.30</td><td>35.16</td></tr> <tr><td>CaK</td><td>2.54</td><td>1.55</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	5.17	10.50	O K	33.03	50.41	NaK	0.43	0.45	MgK	0.30	0.30	P K	0.53	0.42	S K	0.37	0.28	ClK	1.34	0.93	K K	56.30	35.16	CaK	2.54	1.55	<p>Lsec: 60.0 205 Cnts 1.260 keV Det: Element-C2B</p>
Element	Weight %	Atomic %																														
C K	5.17	10.50																														
O K	33.03	50.41																														
NaK	0.43	0.45																														
MgK	0.30	0.30																														
P K	0.53	0.42																														
S K	0.37	0.28																														
ClK	1.34	0.93																														
K K	56.30	35.16																														
CaK	2.54	1.55																														
<p><b>SPOT 2</b></p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>9.27</td><td>17.79</td></tr> <tr><td>O K</td><td>33.39</td><td>48.08</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>0.32</td><td>0.32</td></tr> <tr><td>MgK</td><td>0.40</td><td>0.38</td></tr> <tr><td>P K</td><td>0.25</td><td>0.19</td></tr> <tr><td>ClK</td><td>0.62</td><td>0.41</td></tr> <tr><td>K K</td><td>55.74</td><td>32.84</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	9.27	17.79	O K	33.39	48.08	NaK	0.32	0.32	MgK	0.40	0.38	P K	0.25	0.19	ClK	0.62	0.41	K K	55.74	32.84	<p>Lsec: 60.0 250 Cnts 1.260 keV Det: Element-C2B</p>						
Element	Weight %	Atomic %																														
C K	9.27	17.79																														
O K	33.39	48.08																														
NaK	0.32	0.32																														
MgK	0.40	0.38																														
P K	0.25	0.19																														
ClK	0.62	0.41																														
K K	55.74	32.84																														
<p><b>SPOT 3</b></p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>O K</td><td>50.95</td><td>71.32</td></tr> <tr><td>NaK</td><td>0.76</td><td>0.74</td></tr> <tr><td>MgK</td><td>0.56</td><td>0.52</td></tr> <tr><td>SiK</td><td>0.17</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>P K</td><td>0.25</td><td>0.18</td></tr> <tr><td>ClK</td><td>0.45</td><td>0.28</td></tr> <tr><td>K K</td><td>45.30</td><td>25.95</td></tr> <tr><td>CaK</td><td>1.56</td><td>0.87</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	O K	50.95	71.32	NaK	0.76	0.74	MgK	0.56	0.52	SiK	0.17	0.14	P K	0.25	0.18	ClK	0.45	0.28	K K	45.30	25.95	CaK	1.56	0.87	<p>Lsec: 60.0 388 Cnts 1.260 keV Det: Element-C2B</p>			
Element	Weight %	Atomic %																														
O K	50.95	71.32																														
NaK	0.76	0.74																														
MgK	0.56	0.52																														
SiK	0.17	0.14																														
P K	0.25	0.18																														
ClK	0.45	0.28																														
K K	45.30	25.95																														
CaK	1.56	0.87																														

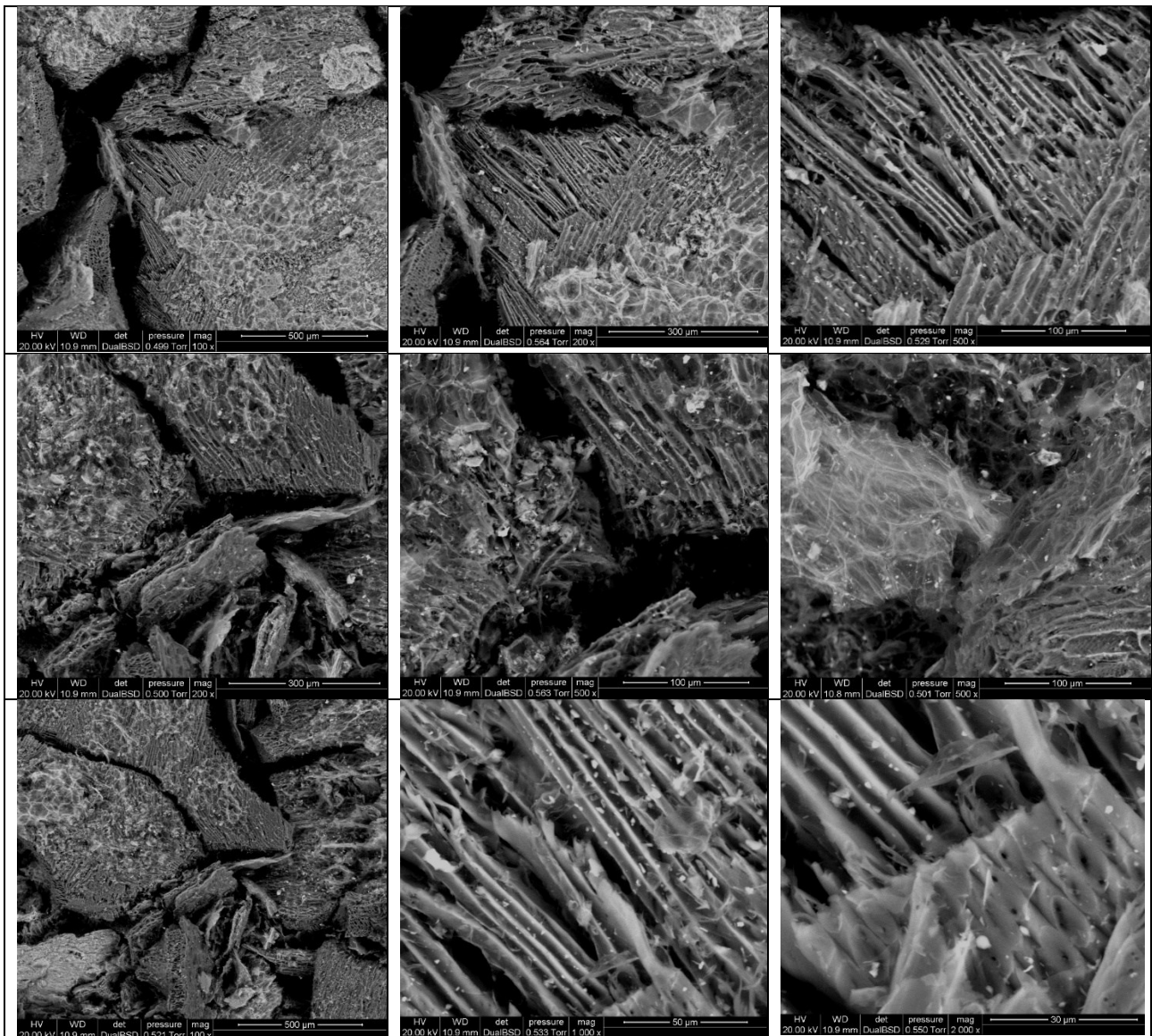
## *Pirolisi dei gusci di arachidi*



*Fig 10: polvere da gusci di arachidi utilizzati in laboratorio.*

### *Pirolisi a 600°C*

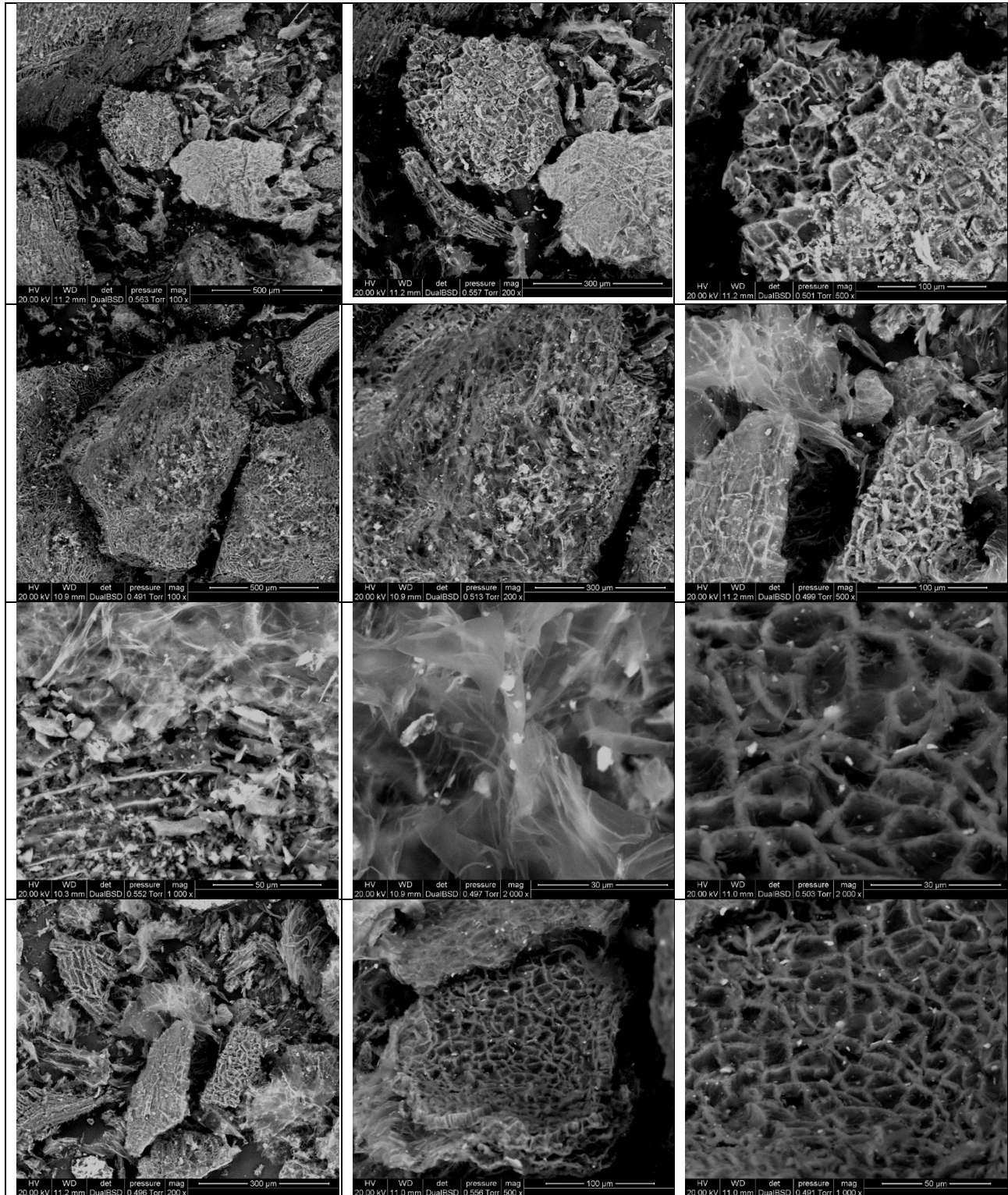
Inizialmente è stato fatto uno studio mediante microscopia elettronica a scansione in modalità ESEM, successivamente le pirolisi avvenute alla temperatura di 600 °C e 800°C dalla durata di 2 ore.





## *Pirolisi a 800°C*

Attraverso il processo di pirolisi è stato trattato il materiale a 800°C per 2 ore.



Si nota come alcune particelle in alcune zone del materiale presentano un carattere molto più poroso rispetto ad altre zone dello stesso.

### Pirolisi da polvere di foglie di Eucalipto

L'eucalipto viene considerato una fonte di biomassa economica, rinnovabile ed ecocompatibile per la produzione di materiali di alto valore ricavando adsorbenti modificati dai residui del materiale. Questi adsorbenti vengono utilizzati per tale scopo e, la ragione di questo impiego, potrebbe essere correlata all'esistenza di una varietà di gruppi funzionali come C-H, Si-O, C = C e O-H sulla superficie adsorbente. Risultati di esperimenti hanno voluto che la sua struttura adsorbente fosse ruvida e irregolare con pori eterogenei di diametri differenti che forniscono un'opportunità per gli ioni Cr (VI) di essere adsorbiti. La più alta rimozione di Cu (II) è stata ottenuta da un adsorbente modificato a pH 5, dose adsorbente di 8 g/L, tempo di contatto di 30 min e 318 K. Rispetto ad altri adsorbenti da biomassa, l'eucalipto esibito dà alte prestazioni. Inoltre, le forme modificate e carboniose dei residui di eucalipto hanno mostrato un maggiore assorbimento di contaminanti dovuto allo sviluppo della superficie e della struttura dei pori introducendo nuovi gruppi funzionali o aumentando l'intensità dei gruppi originali e dell'aumento della superficie. [18]

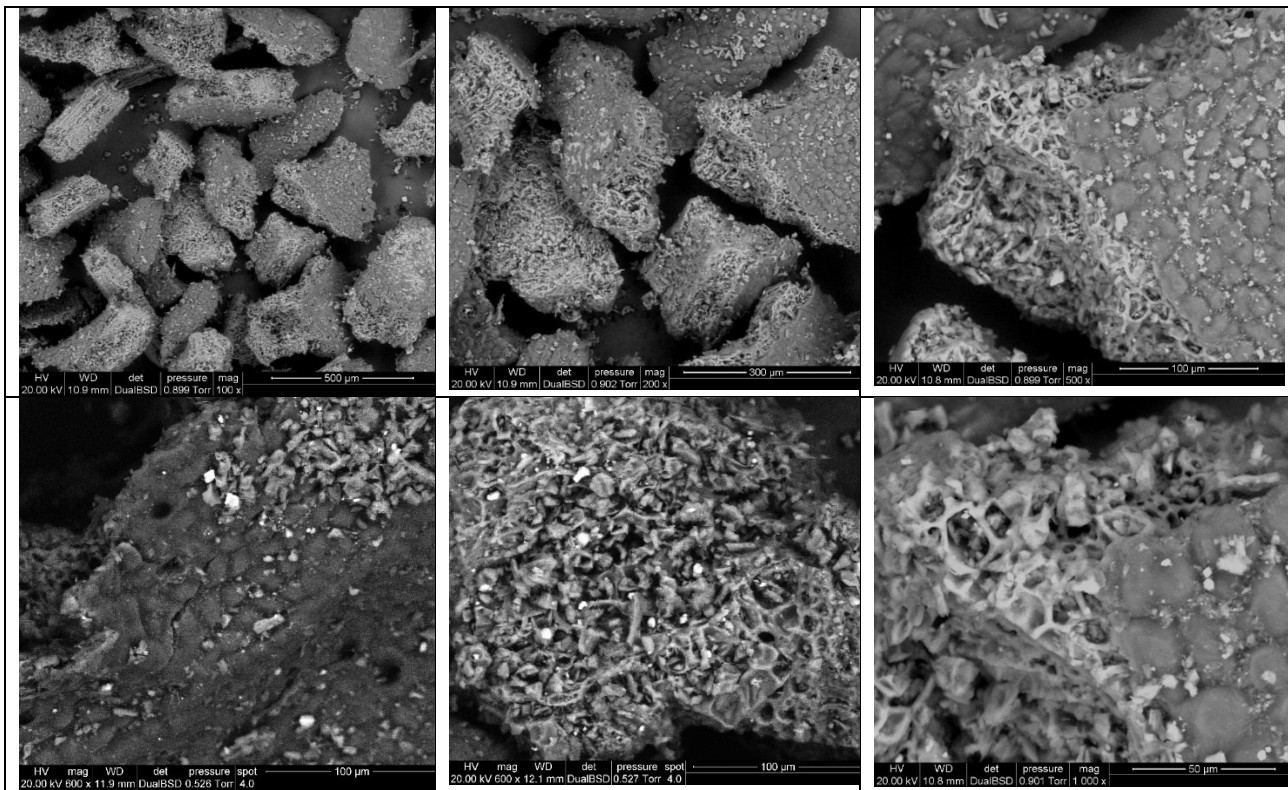


**Fig. 11:** Eucalipto utilizzato in laboratorio.

Nelle seguenti immagini si riporta l'analisi ESEM del materiale di partenza.

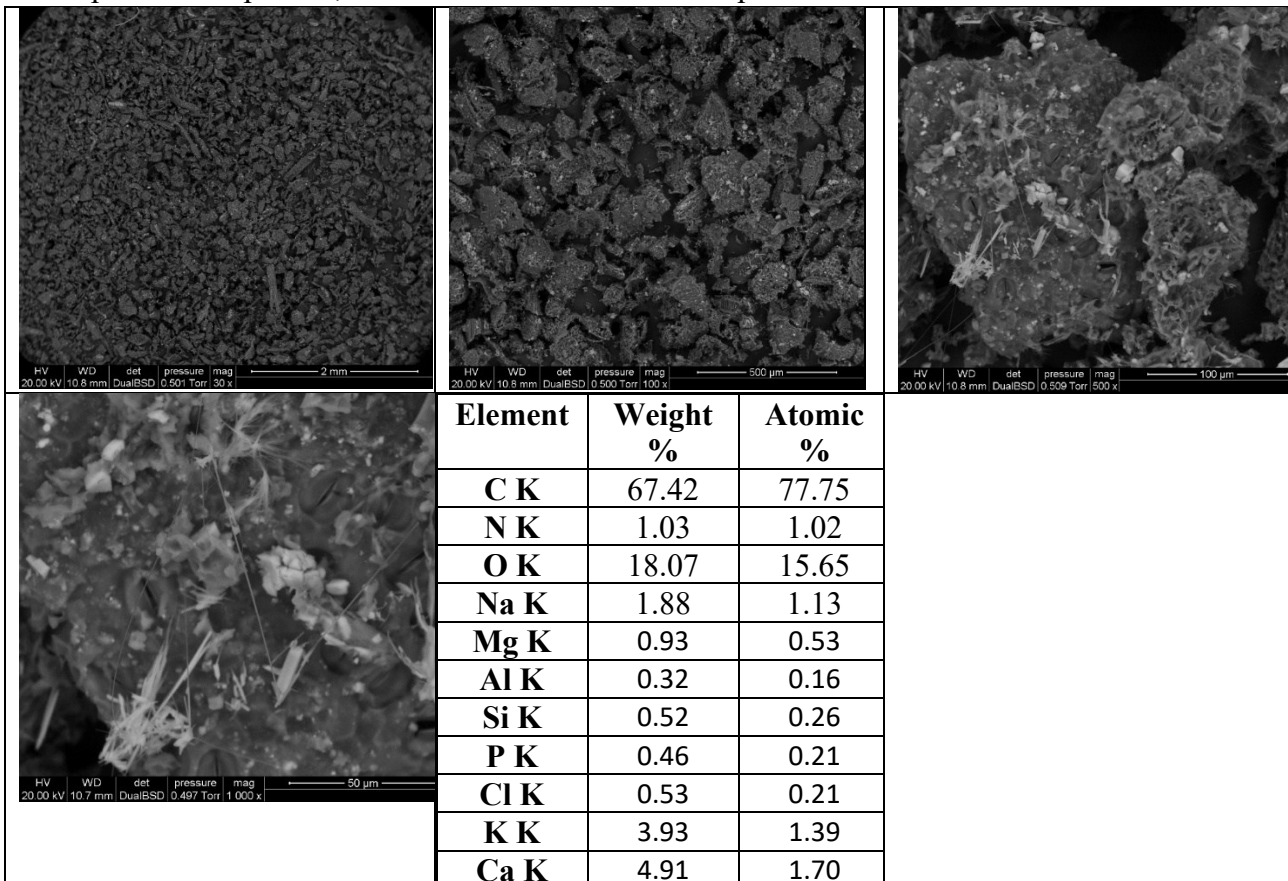
Materiale iniziale a 150x	Materiale iniziale a 300x	Materiale iniziale a 600x															
	Il materiale iniziale a 2500x.																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C K</td> <td>44,77</td> <td>54,74</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>45,33</td> <td>41,61</td> </tr> <tr> <td>K K</td> <td>2,37</td> <td>0,89</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>7,53</td> <td>2,76</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	44,77	54,74	O K	45,33	41,61	K K	2,37	0,89	Ca K	7,53	2,76	
Element	Weight %	Atomic %															
C K	44,77	54,74															
O K	45,33	41,61															
K K	2,37	0,89															
Ca K	7,53	2,76															

## EUCALIPTO > 200 micron



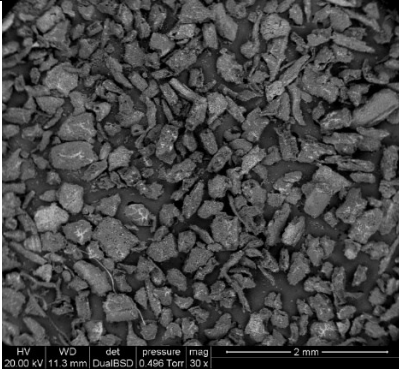
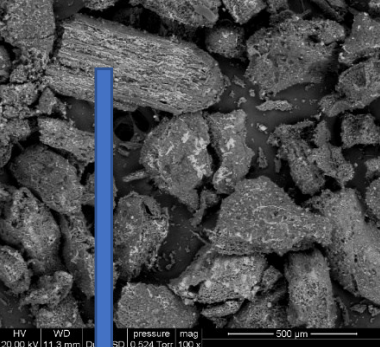
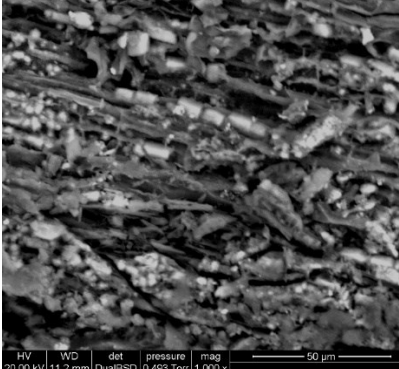
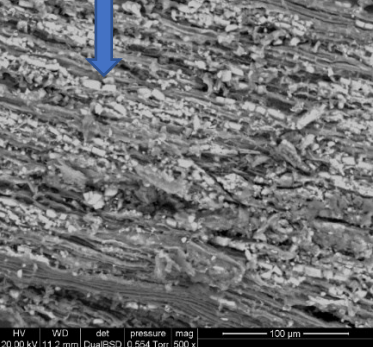
## Pirolisi a 600°C

Con il processo di pirolisi, trattando il materiale a 600°C per 2 ore.



## *Pirolisi a 800°C*

Con il processo di pirolisi, trattando il materiale a 800°C per 2 ore.

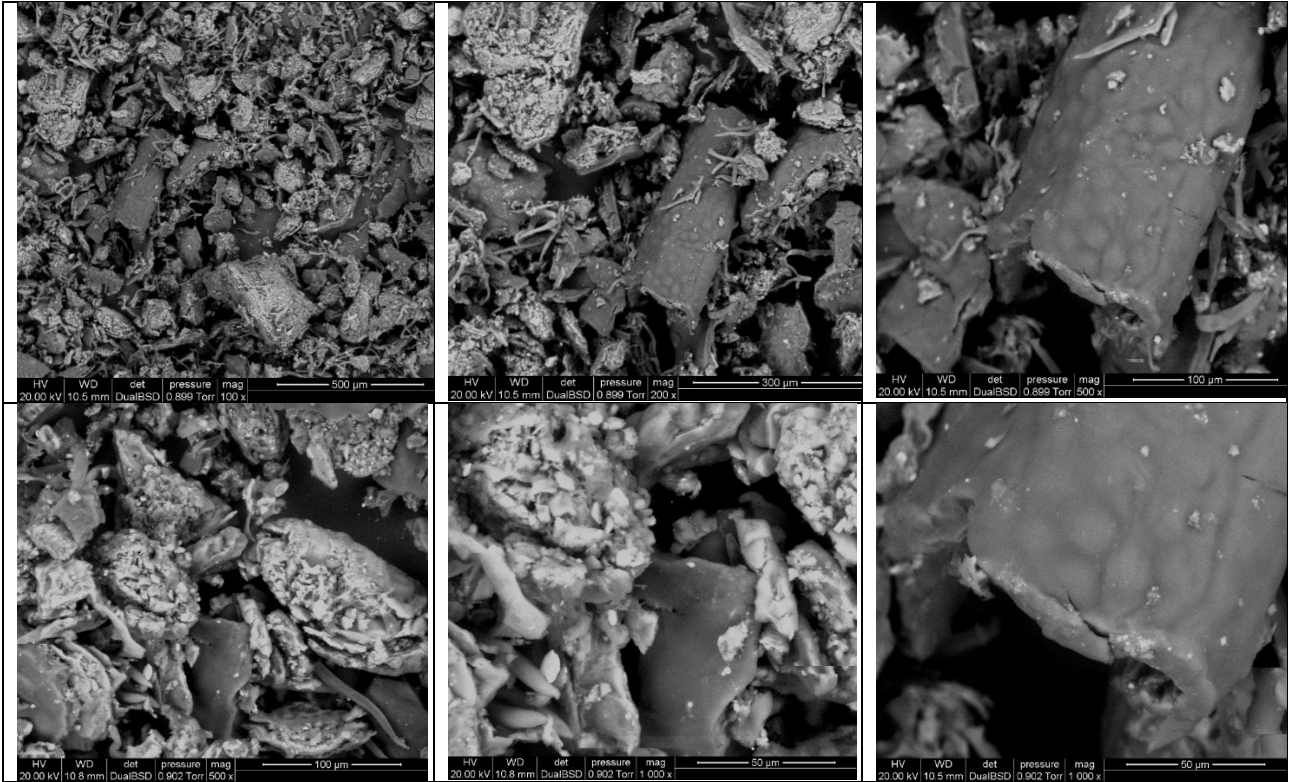
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>68.68</td><td>79.32</td></tr> <tr><td>N K</td><td>17.59</td><td>15.25</td></tr> <tr><td>O K</td><td>1.09</td><td>0.66</td></tr> <tr><td>Na K</td><td>0.79</td><td>0.45</td></tr> <tr><td>Mg K</td><td>0.25</td><td>0.13</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>0.41</td><td>0.20</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>0.36</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>P K</td><td>0.18</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.30</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>K K</td><td>5.04</td><td>1.79</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>5.31</td><td>1.84</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	68.68	79.32	N K	17.59	15.25	O K	1.09	0.66	Na K	0.79	0.45	Mg K	0.25	0.13	Al K	0.41	0.20	Si K	0.36	0.16	P K	0.18	0.08	Cl K	0.30	0.12	K K	5.04	1.79	Ca K	5.31	1.84	
Element	Weight %	Atomic %																																				
C K	68.68	79.32																																				
N K	17.59	15.25																																				
O K	1.09	0.66																																				
Na K	0.79	0.45																																				
Mg K	0.25	0.13																																				
Al K	0.41	0.20																																				
Si K	0.36	0.16																																				
P K	0.18	0.08																																				
Cl K	0.30	0.12																																				
K K	5.04	1.79																																				
Ca K	5.31	1.84																																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Weight %</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>C K</td><td>59.87</td><td>74.48</td></tr> <tr><td>N K</td><td>0</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>O K</td><td>17.64</td><td>16.47</td></tr> <tr><td>Na K</td><td>1.11</td><td>0.72</td></tr> <tr><td>Mg K</td><td>0.68</td><td>0.42</td></tr> <tr><td>Al K</td><td>0.23</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>Si K</td><td>0.35</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>P K</td><td>0.38</td><td>0.18</td></tr> <tr><td>Cl K</td><td>0.40</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>K K</td><td>5.66</td><td>2.16</td></tr> <tr><td>Ca K</td><td>13.69</td><td>5.10</td></tr> </tbody> </table>	Element	Weight %	Atomic %	C K	59.87	74.48	N K	0	0.01	O K	17.64	16.47	Na K	1.11	0.72	Mg K	0.68	0.42	Al K	0.23	0.12	Si K	0.35	0.17	P K	0.38	0.18	Cl K	0.40	0.17	K K	5.66	2.16	Ca K	13.69	5.10	
Element	Weight %	Atomic %																																				
C K	59.87	74.48																																				
N K	0	0.01																																				
O K	17.64	16.47																																				
Na K	1.11	0.72																																				
Mg K	0.68	0.42																																				
Al K	0.23	0.12																																				
Si K	0.35	0.17																																				
P K	0.38	0.18																																				
Cl K	0.40	0.17																																				
K K	5.66	2.16																																				
Ca K	13.69	5.10																																				
Ingrandimento a 1000x.	Analisi del campione ingrandito.	Ingrandimento del campione indicato.																																				

## *Pirolisi di polvere di rosmarino*



*Fig 12: Rosmarino utilizzato in laboratorio.*

Inizialmente è stato fatto uno studio mediante microscopia elettronica a scansione in modalità ESEM del campione di partenza. I processi di pirolisi hanno avuto la durata di 2 ore. Seguono immagini del campione iniziale.



***Pirolisi a 600°C***

Processo di pirolisi a 600°C per 2 ore del rosmarino. Seguono immagini ESEM.

Element	Weight %	Atomic %
<b>C K</b>	60.53	72.97
<b>N K</b>	0.01	0.01
<b>O K</b>	22.28	20.16
<b>Na K</b>	1.00	0.60
<b>Mg K</b>	0.56	0.30
<b>Al K</b>	1.08	0.56
<b>Si K</b>	0.12	0.05
<b>P K</b>	0.89	0.40
<b>Cl K</b>	0.27	0.11
<b>K K</b>	4.83	1.79
<b>Ca K</b>	8.44	3.05

**Pirolisi a 800°C**

Element	Weight %	Atomic %
<b>C K</b>	39.12	52.58
<b>O K</b>	36.45	36.78
<b>Mg K</b>	1.65	1.09
<b>Al K</b>	0.42	0.25
<b>Si K</b>	0.91	0.52
<b>P K</b>	0.03	0.02
<b>S K</b>	0.43	0.22
<b>Cl K</b>	0.20	0.09
<b>K K</b>	6.75	2.79
<b>Ca K</b>	14.03	5.65

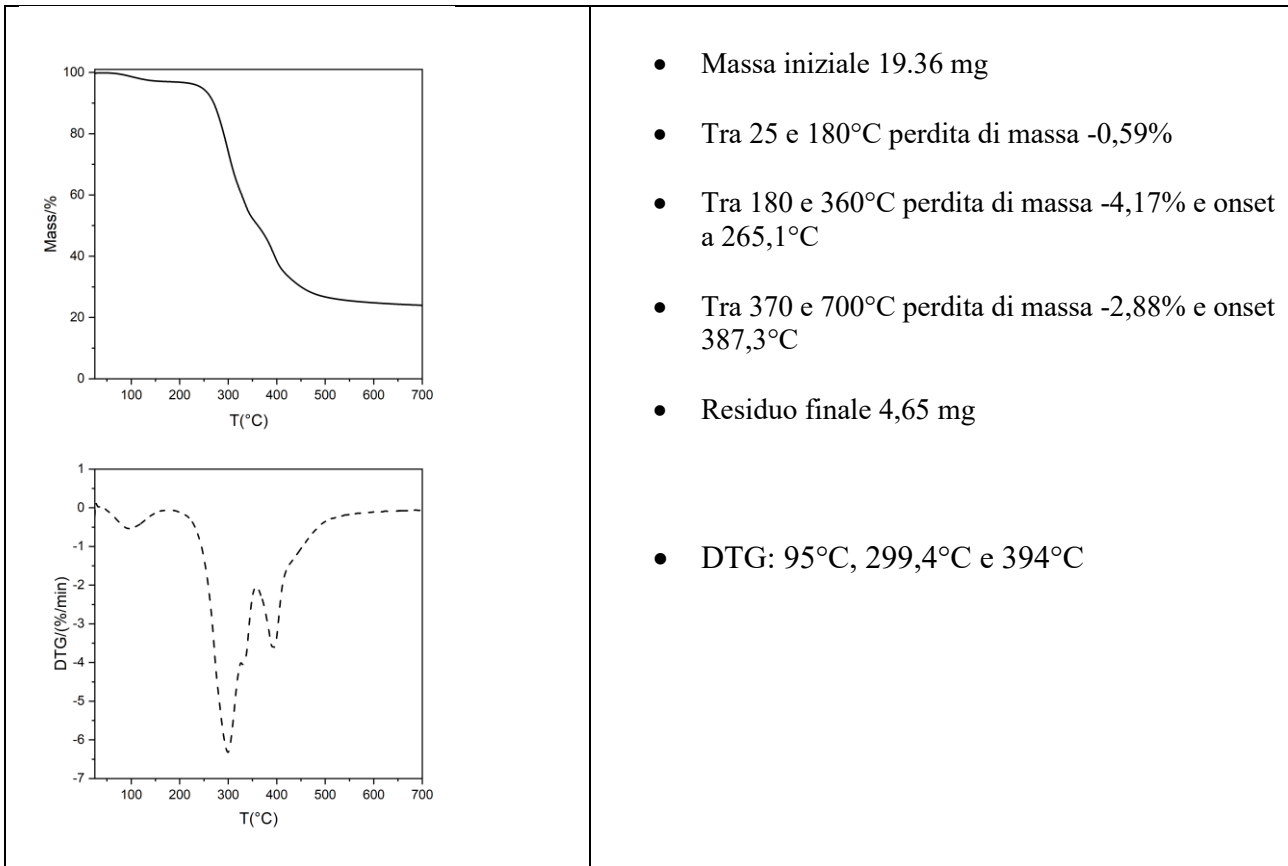
Le immagini che seguono hanno lo scopo di confrontare stati iniziali e finali dei materiali utilizzati.

<b>BIOMASSA INIZIALE</b>	<b>PIROLISI A 600°C</b>	<b>PIROLISI A 800°C</b>
<i>Caffè</i>	<i>Caffè pirolizzato a 600°C</i>	<i>Caffè pirolizzato a 800°C</i>
<i>Silverskin</i>	<i>Silverskin pirolizzato a 600°C</i>	<i>Silverskin pirolizzato a 800°C</i>

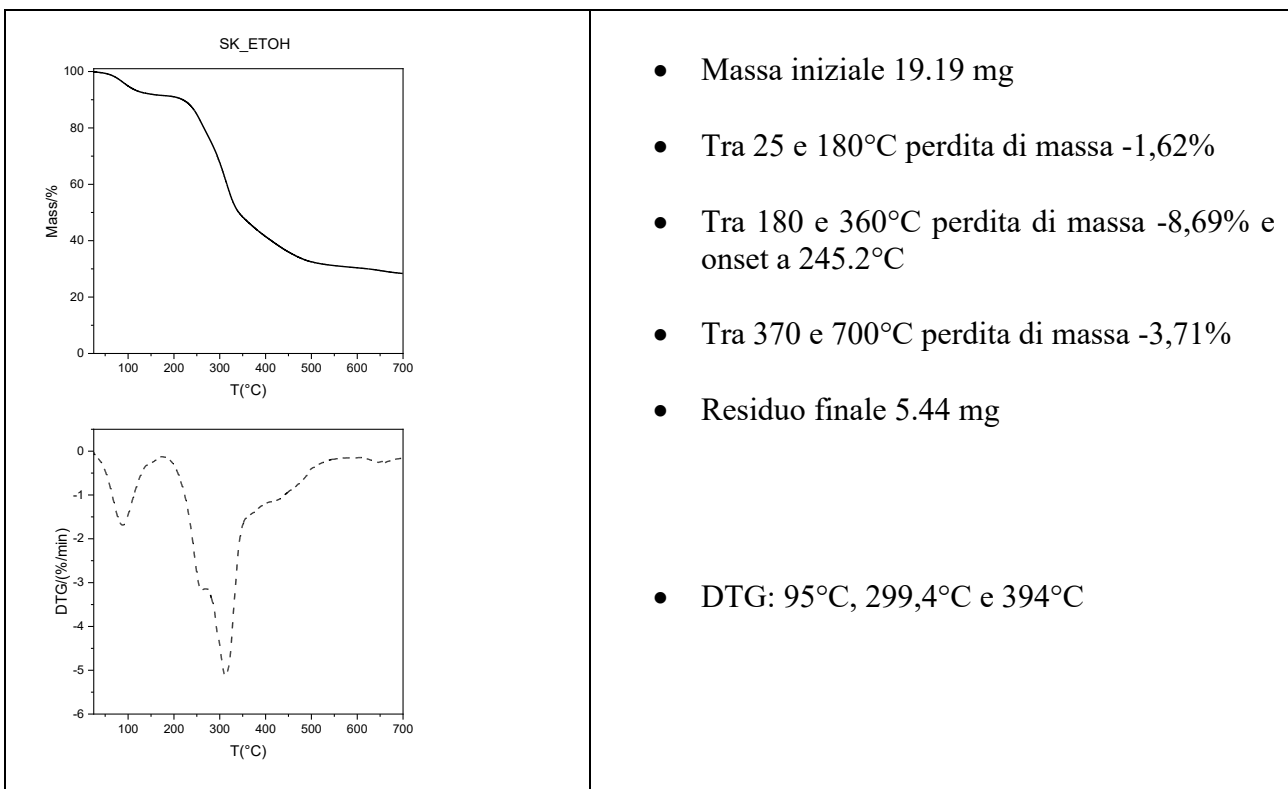
		<p>/</p>
<p><i>Silverskin con trattamento</i></p>	<p><i>Silverskin con trattamento pirolizzato a 600°C</i></p>	
<p>/</p>		
<p><i>Gusci di arachidi</i></p>	<p><i>Arachidi pirolizzati a 600°C</i></p>	<p><i>Arachidi pirolizzati a 800°C</i></p>
<p><i>Eucalipto iniziale</i></p>	<p><i>Eucalipto pirolizzato a 600°C</i></p>	<p><i>Eucalipto pirolizzato a 800°C</i></p>
<p><i>Rosmarino iniziale</i></p>	<p><i>Rosmarino pirolizzato a 600°C</i></p>	<p><i>Rosmarino pirolizzato a 800°C</i></p>

## ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE IN ATMOSFERA INERTE

### Fondo di caffè

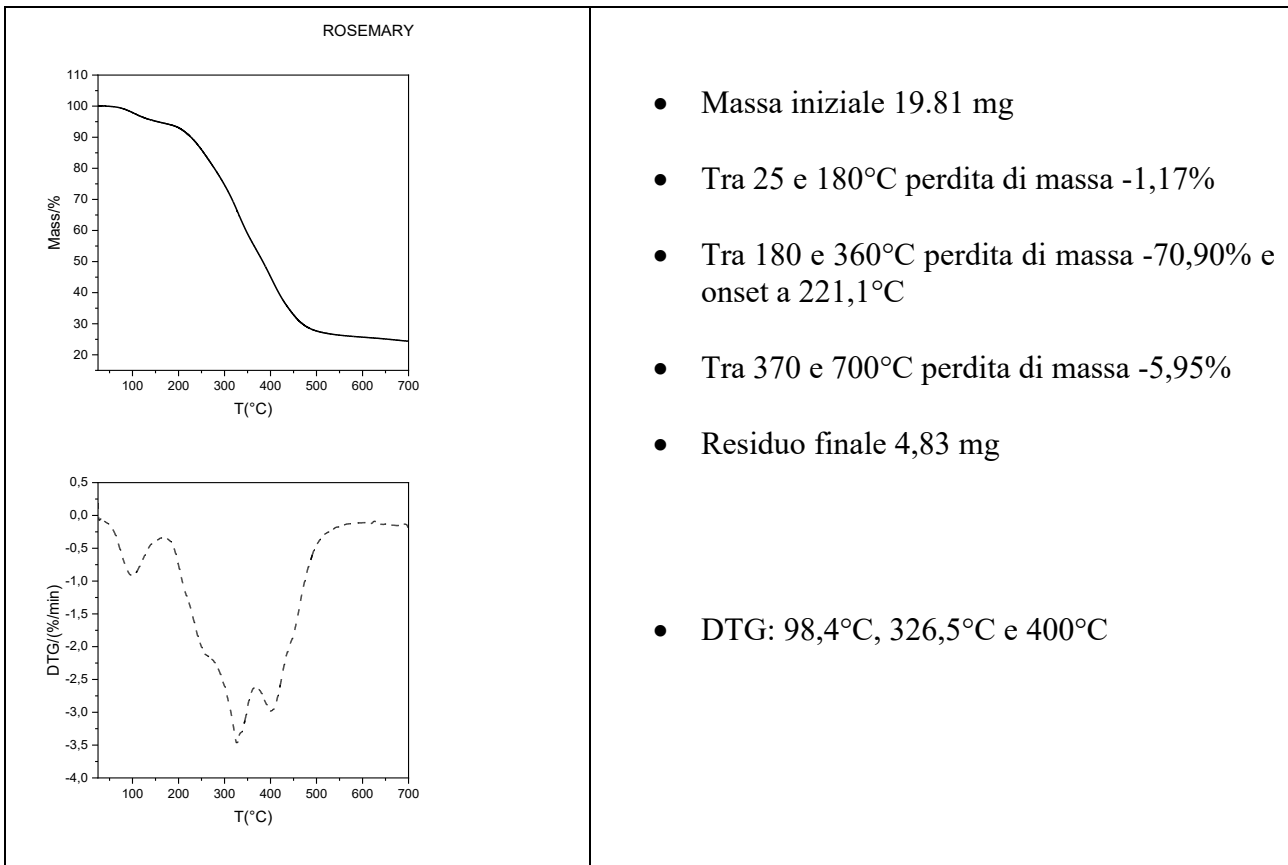


### Silverskin: residuo solido dopo estrazione con EtOH

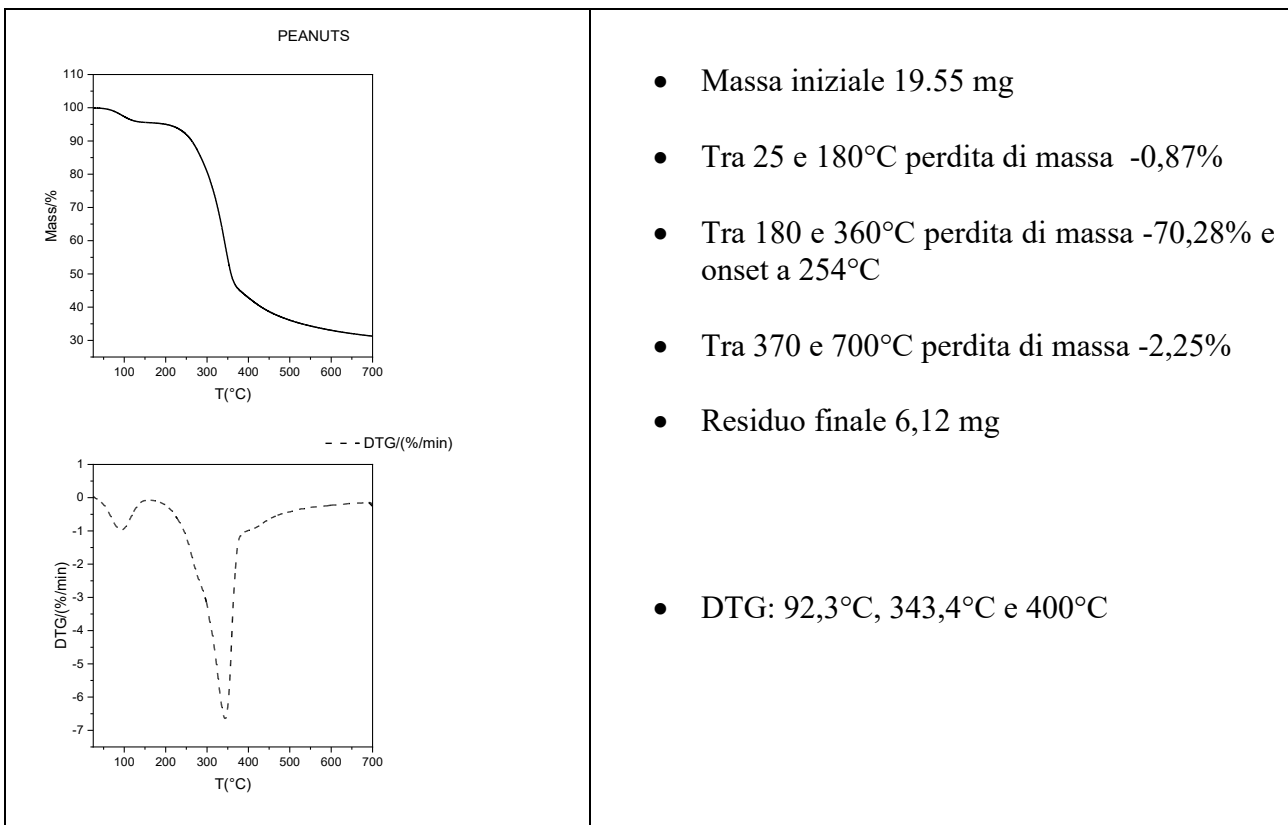




## Rosmarino

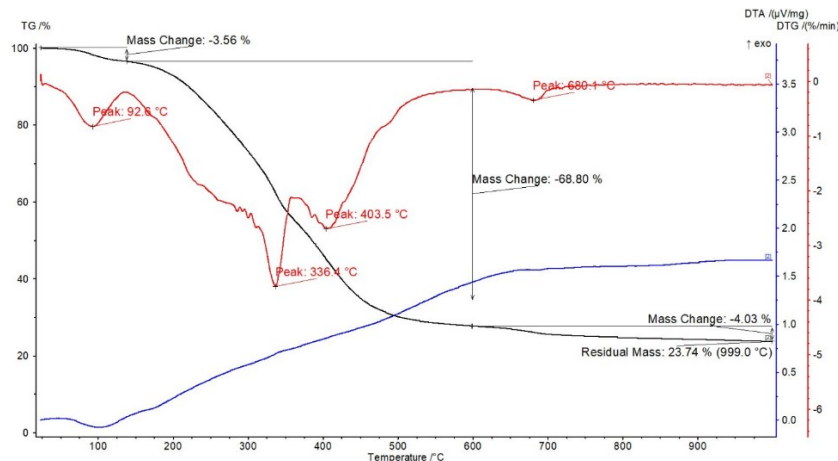


## Gusci di arachidi



## Foglie di Eucalipto

- Tra 25 e 180°C perdita di massa -3,56%
- Tra 180 e 360°C perdita di massa -68,80%
- Tra 370 e 700°C perdita di massa -4,0%
- Residuo finale 23,74%
- DTG: 92,6°C, 336,4°C e 403,5°C



Il confronto tra i dati termogravimetrici indica che la composizione relativa delle biomasse in emicellulosa, cellulosa e lignina decompongono rispettivamente a circa 300, 330 e 380°C, anche se in tutti i casi emicellulosa e cellulosa sono le componenti principali.

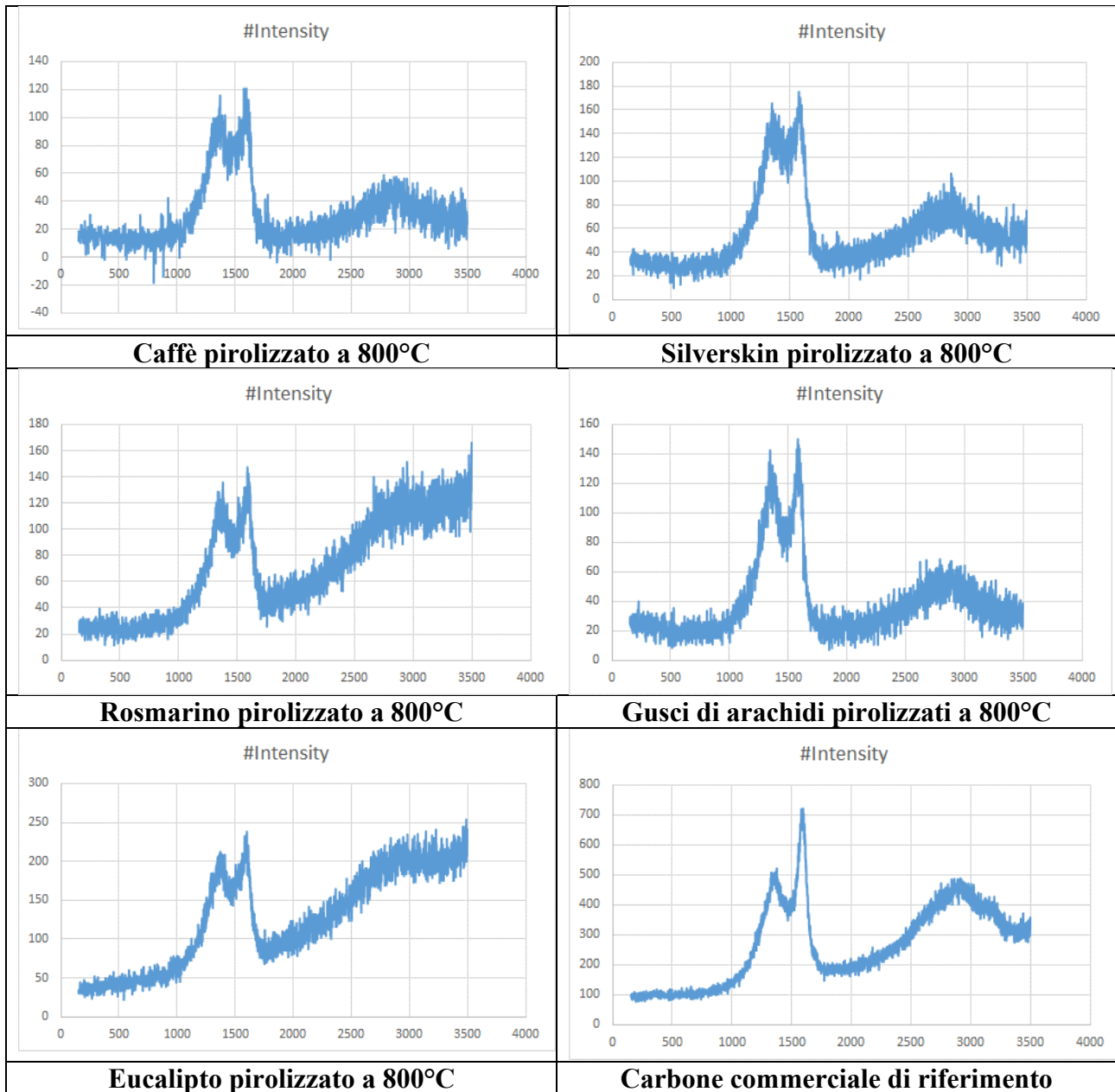
## SPETTRI RAMAN

La spettroscopia Raman è molto utilizzata per studiare le caratteristiche dei carboni attivi. Tutti gli spettri mostrano la presenza di segnali in due distinte regioni: a) la zona della cosiddetta D-band, che indica il disordine nella struttura grafitea del carbone con una banda centra a circa  $1350\text{ cm}^{-1}$  e correlata al carattere amorfo del materiale e della cosiddetta G-band con una banda centrata a circa  $1570\text{ cm}^{-1}$  caratteristica della struttura grafitea e b) un segnale molto allargato a circa  $2800\text{ cm}^{-1}$  correlato alle interazioni tra gli strati grafitei.

La larghezza dei segnali può fornire informazioni utili sulla morfologia del materiale carbonioso.

Il fatto che in tutti gli spettri Raman dei campioni riportati i segnali siano allargati indica che la struttura è in tutti molto disordinata, con notevole carattere amorfo.

Questa osservazione è in accordo con il fatto che negli esperimenti qui descritti, si sono condotti solo processi di pirolisi, e non la attivazione necessaria allo sviluppo completo della porosità e la trasformazione del materiale da biochar a carbone attivo vero e proprio.



## 4. CONCLUSIONI

L'utilizzo di biomasse per la produzione di carbone attivo presenta come visto innumerevoli vantaggi. L'idea di poter utilizzare prodotti di scarto per fini utili ai trattamenti di acque reflue, alla depurazione dell'aria dalla CO<sub>2</sub> e dalla possibilità di immagazzinare energia in batterie ricaricabili ci mette in una condizione positiva verso lo sviluppo della sostenibilità.

Le accurate scelte nei confronti delle tecniche da utilizzare come la temperatura per l'attivazione del carbone attivo attraverso i trattamenti termici, la scelta della biomassa precursore del carbone e il tempo di attivazione sono quei parametri che rappresentano condizioni importanti per la microstruttura finale del CA, in modo da sfruttare al meglio le sue capacità di adsorbimento tramite lo sviluppo della porosità e dell'area superficiale così da renderlo funzionale per gli scopi utili. Affinché questo accada, è necessario eseguire una caratterizzazione completa dei materiali di partenza e dei carboni che si ottengono.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi si possono riassumere nel modo seguente:

- È stato testato un pirolizzatore verticale nel quale si potessero pirolizzare quantità relativamente grandi di materiali di partenza (biomasse) e dall'altro la geometria verticale consentisse il flusso dell'azoto dal basso verso l'alto attraversando quindi tutta la massa del materiale.
- Sono stati eseguiti processi di pirolisi con 5 tipologie di biomasse operando a 600°C e 800°C, con un flusso di azoto pari a 5 mL/min per 2 ore.
- Come atteso sulla base della diversa morfologia e comportamento termico delle biomasse usate si sono ottenuti materiali diversi. In particolare, mediante uno studio condotto con la microscopia elettronica ESEM si è potuto osservare che la temperatura di 800°C pur avendo aumentato la porosità dei materiali finali, pur tuttavia non li ha trasformati in vero carbone attivo, ma piuttosto ha dato origine a biochar. Questo risultato peraltro conferma che per lo sviluppo della porosità è necessaria la presenza di un attivatore, chimico o fisico.
- Si osserva comunque che il caffè e il silverskin hanno sviluppato una porosità maggiore rispetto alle altre biomasse in cui l'ESEM mostra che la struttura iniziale non è andata completamente distrutta nel processo di pirolisi.

Lo studio proseguirà da un lato con la conduzione di processi di pirolisi in presenza di KOH e dall'altro nella ottimizzazione di temperatura e tempi di pirolisi, allo scopo di preparare carbone attivo dalle biomasse studiate da testare in processi di assorbimento.

## 5. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

[1] Muniandy Gayathiri, Thiruchelvi Pulingam, K.T. Lee, Kumar Sudesh, Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere* 2022 pagg: 2-3-4-5-6.

[fig.1] Dispense.

[2] Saravanan Praveen, Josephraj Jegan, Thillainayagam Bhagavathi Pushpa, Ravindiran Gokulan, Laura Bulgariu, Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*. Received: 28 April 2021 / Accepted: 30 November 2021. Pagg: 3-4-5-7-910.

[3] Yuancheng Huang, Zheng Tang, Siyu Zhou, Hong Wang, Yougen Tang, Dan Sun and Haiyan Wang, Renewable waste biomass-derived carbon materials for energy storage. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Pagg:1-2-3-6-8.

[4] F. Rodriguez-Reinoso (2001) Activated Carbon and Adsorption. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*.

[fig.2] <https://www.carbomea.com/cos-e-carbone-attivo/>

[5] [https://it.wikipedia.org/wiki/Carbone\\_attivo/](https://it.wikipedia.org/wiki/Carbone_attivo/)

[fig.3] <https://www.cointecsrl.it/cms/prodotti/carboni-attivi/>  
[https://www.idealandia.it/approfondimenti/distillatore\\_carbone\\_attivo/](https://www.idealandia.it/approfondimenti/distillatore_carbone_attivo/)

[6] Amanda Larasati, Geoffrey D.Fowler, Nigel J.D.Graham, Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment.

[7] Logan Swaren, Salman Safari, Kurt O. Konhauser, Daniel S. Alessi, Pyrolyzed biomass-derived nanoparticles: a review of surface chemistry, contaminant mobility, and future research avenues to fill the gaps. Received: 4 January 2022 / Accepted: 2 May 2022. *Biochar*. Pag: 3.

[8] Decreto legislativo 3 marzo 2011, n.28. Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE.

[9] Jaclyn Donald, Yasuo Ohtsuka, Chunbao Xu (2010) Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. *Materials Letters*, Volume 65, Issue 4: pages 744-747.

[fig.4] Yuancheng Huang, Zheng Tang, Siyu Zhou, Hong Wang, Yougen Tang, Dan Sun and Haiyan Wang, Renewable waste biomass-derived carbon materials for energy storage. *Journal of Physics D: Applied Physics* Pag:3

[10] Biomass-Derived Carbon for High-Performance Batteries: From Structure to Properties Yu Sun, Xiao-Lei Shi, Yan-Ling Yang,\* Guoquan Suo, Li Zhang, Siyu Lu, and Zhi-Gang Chen\* Particles: Unique Properties, Uncountable Applications pagg:1-2-4-27. 2022.

[11] R. Maniarasu, Sushil Kumar Rathore and S. Murugan1 Biomass-based activated carbon for CO<sub>2</sub> adsorption—A review. *Energy & Environment*. 2022. Pagg: 1-2-6-9.

[fig. 5] Foto scattata in laboratorio.

[12] <https://www.unipd.it/cugas/esem.htm>

[fig. 6] Foto scattata in laboratorio.

[13] <http://webusers.fis.uniroma3.it/iucci/gio/FTIR.pdf>

[fig. 7] Foto scattata in laboratorio.

[fig. 8] Foto scattata in laboratorio.

[fig. 9] Foto scattata in laboratorio.

[fig.10] Foto scattata in laboratorio.

[fig.11] Foto scattata in laboratorio.

[fig.12] foto scattata in laboratorio.

[14] <https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/tga.pdf>

[15] Rita C. Alves\*, Francisca Rodrigues\*, Maria Antónia Nunes\*, Ana F. Vinha\*,\*\*, M. Beatriz P.P. Oliveira\*, \*\*, handbook activated carbon, State of the art in coffee processing by-products. Pagg. 13-14

[16] Rita C. Alves\*, Francisca Rodrigues\*, Maria Antónia Nunes\*, Ana F. Vinha\*,\*\*, M. Beatriz P.P. Oliveira\*, \*\*, handbook activated carbon, State of the art in coffee processing by-products. Pagg. 1-2-3

[17] Mejdí Jeguirim\*, Lionel Limousy\*, Madona Labaki\*\*, handbook activated carbon, Environmental applications of coffee processing by-products, pagg. 245-246-256-257-292-293

[18] Ioannis Anastopoulos, Muthanna J. Ahmed, Esam H. Hummadi, Eucalyptus-based materials as adsorbents for heavy metals and dyes removal from (waste)waters, Journal of Molecular Liquids, 3 March 2022, pagg. 1-2-3-4-9

[19] [https://www.mt.com/it/it/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/Raman-Spectroscopy.html](https://www.mt.com/it/it/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html)