UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea Magistrale

Rischio ambientale e protezione civile ·

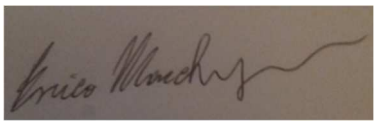
Scienze e tecnologie per l'ambiente e il territorio

VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI SU SUOLO E PIANTA (*Ricinus communis* L.) DI PRODOTTI DERIVANTI DALLA DESOLFORAZIONE DI GAS NATURALI. ESEMPIO DI ECONOMIA CIRCOLARE.

EFFECTS OF SULFUR BASED PRODUCTS DERIVED FROM DESULFURIZATION OF NATURAL GASES ON SOIL AND PLANT (*Ricinus communis* L.). AN EXAMPLE OF CIRCULAR ECONOMY.

Tesi di Laurea Magistrale di:

Enrico Marchignani



Relatore:

Chiar.ma *Stefania Cocco*

Correlatore:

Ph.D. *Valeria Cardelli*

Sessione straordinaria Febbraio 2021

Anno accademico 2019/2020

Ai miei genitori,

che hanno sempre desiderato

una mia formazione universitaria e

mi hanno insegnato ad essere tenace.

SOMMARIO

RIASSUNTO 5

1.INTRODUZIONE 1

1.1 Desolforazione del metano 1

1.2 Lo zolfo 6

1.2.1 Economia circolare 14

1.3 Lo zolfo come fertilizzante agronomico 19

1.4. Il suolo 23

1.5 Obiettivi 28

2.MATERIALI E METODI 30

2.1 Area studio 30

2.2 Sperimentazione 35

2.2.1 Ricinus communis L. 36

3. RISULTATI E DISCUSSIONE 57

3.1 Analisi suolo pre-trattamento 57

3.2 Analisi suolo post-trattamento 58

3.3Analisi su pianta 62

4. CONCLUSIONI 65

RINGRAZIAMENTI 68

BIBLIOGRAFIA 69

RIASSUNTO

Lo studio condotto in questa tesi, riguarda l'utilizzo di zolfo, ottenuto durante il processo di desolforazione dei gas naturali. La notevole quantità di scarti prodotta e la difficoltà e pericolosità dello stoccaggio di questi scarti, hanno stimolato la ricerca di una soluzione ecocompatibile. Da alcuni anni il gruppo di ricerca di Pedologia del D3A, ha intrapreso uno studio sulla loro possibile applicazione in agricoltura. Stando ai primi risultati ottenuti, in un suolo agrario, lo zolfo così ottenuto rappresenta un valido aiuto nel riutilizzo di questo scarto, che potrebbe essere riciclato come prodotto fertilizzante diventando una nuova risorsa.

In questo studio, sono stati valutati gli effetti di alcuni prodotti a base di zolfo (Sp30, Ss30 e Sspoly30) su un suolo sub-alcalino in prossimità di Falconara, e su pianta di ricino (*Ricinus communis L.*).

Lo studio ha previsto il monitoraggio della risposta di suoli di parcelle differentemente trattate con prodotti a base di zolfo, attraverso rilievi pedologici, campionamenti di suolo e analisi di parametri chimici. Sono stati monitorati anche gli effetti sulla pianta coltivata nelle differenti parcelle, valutando: biomassa, produzione di seme e resa in olio.

Il vantaggio di questo tipo di zolfo è che non viene estratto dai giacimenti naturali, come evaporiti o depositi vulcanici, ma recuperato dall'acido

solfidrico presente nei gas. Lo zolfo, infatti, riveste una certa importanza nei comuni fertilizzanti agronomici, e il suo approvvigionamento avviene, spesso, a scapito di risorse naturali. L'utilizzo di questa tipologia di zolfo come fertilizzante porterebbe ad un vantaggio ambientale sia di riduzione dell'estrazione dai giacimenti naturali sia di riduzione del rischio ambientale che ne deriva da un suo errato stoccaggio nei siti di accumulo dopo i processi di raffinazione. I prodotti a base di zolfo testati in questa ricerca, hanno dato al momento risposte incoraggianti per quanto concerne la salute dell'ambiente.

1.INTRODUZIONE

1.1 Desolforazione del metano

Il petrolio, allo stato naturale, è una miscela di idrocarburi e di altri elementi quali zolfo, ossigeno e azoto. Il consumo di esso, ad oggi, si aggira intorno ai 100 milioni di barili al giorno (International Energy Statistics, Total oil (petroleum and other liquids) production-EIA, 2020). Tra gli idrocarburi il principale è il metano (CH_4) e, a seguire, etano, propano, butano, pentano ed esano. Con il termine "metano", inoltre, vengono indicate tutte le miscele di idrocarburi ottenute a mezzo di perforazioni, nelle quali è predominante. Non sempre il metano è stato visto come una risorsa. Fino agli anni '30, il metano era considerato uno scarto delle trivellazioni petrolifere che veniva smaltito bruciandolo in atmosfera con conseguenti ingenti emissioni di anidride carbonica. Oggi concorre per circa un quarto alla copertura della domanda mondiale di energia primaria, passando dall'1% del 1900 al 10% del 1950, raggiungendo il 20% nel 1985 (ClÔ A., 2017), divenendo l'ultima fonte fossile di energia che si è affermata a livello mondiale.

Dati aggiornati al 2019 attestano che l'Italia produce 4,85 miliardi di metri cubi all'anno di metano e ne importa 71,1 miliardi (Ministero dello Sviluppo Economico- la situazione energetica nazionale, 2019). Il primo uso al quale fu destinato il metano in Italia fu quello di carburante. Già nella metà degli anni

’50 si parlava dei vantaggi che poteva offrire il metano per le diverse categorie: industriali, artigiane, lavoratori; e per i diversi settori quali l’industria, l’agricoltura, il commercio, l’edilizia e gli usi domestici, incentivando il suo uso tramite diverse misure quali: riduzioni delle spese fino al 10% per uso come combustibile sia per la cucina che per il riscaldamento invernale, con risvolti sociali importanti (Giontella F., 1956). Il metano, composto prevalentemente da carbonio e idrogeno, contiene anche sostanze sulfuree (acido solfidrico - H_2S), azoto, anidride carbonica e in qualche caso elio, radon e cripton.

Il metano naturale presenta impurità, costituite prevalentemente da sostanze sulfuree, che sono dannose per la salute e per l’ambiente e che ne riducono anche il rendimento. Deve essere quindi purificato mediante dei processi che portano ad ulteriori sottoprodotti, come ad esempio lo zolfo. Il processo più largamente utilizzato dalle industrie petrolchimiche è il processo Claus.

Il processo Claus

Il “*Claus process*” è stato messo a punto da Carl Friedrich Claus nel 1883. Il 90-95% dello zolfo recuperato nel mondo, oggi, proviene principalmente dal processo Claus (Goar B.G., 1986).

Il processo consiste in alcune reazioni esotermiche che hanno lo scopo di eliminare i composti solforati dai gas, oli o loro miscele. Il prodotto principale

dell'estrazione è l'H_2S, che deve essere debitamente trattato per la sua elevata tossicità. Questo entra in un bruciatore (burner) e finito il processo, viene convertito in zolfo. Il bruciatore è un forno a reattore che opera a temperature di combustione che vanno da 980 °C a 1540°C. Il processo si divide in due stadi. Nella prima fase, all'interno della prima camera di reazione, si ha la seguente reazione esotermica:

$$H_2S + \frac{1}{2}O^2 \rightarrow H_2O + S$$

qui avviene la conversione dell'acido solfidrico a zolfo elementare dal 50% al 60%. Successivamente avviene la seconda reazione esotermica che va a formare SO_2:

$$H_2S + \frac{3}{2}O^2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

I gas contenuti nello zolfo, che è stato condensato, raffreddato e rimosso, vengono riscaldati con una parte di gas che bypassa attorno al condensatore di zolfo. Questi, tutti insieme, passano nel primo reattore catalitico, che si trova all'interno del processo, in cui avviene un'altra reazione Claus:

$$2H_2S + SO_2 \longleftrightarrow 3S + 2H_2O + \text{calore}$$

Il gas di scarico caldo che esce dal primo reattore catalitico viene raffreddato, lo zolfo viene condensato e rimosso in una caldaia che genera vapore di scarto

ad alta o media pressione mentre i gas rimasti vengono nuovamente riscaldati. Il processo viene ripetuto in un secondo reattore catalitico e in caso di necessità potrebbero essere aggiunti ulteriori step catalitici. Ogni stadio catalitico è formato da un riscaldatore a gas, una camera del catalizzatore e un condensatore. Il rimanente gas, che proviene dallo stadio catalitico finale, va nel processo di trattamento dei gas di coda (tail gas). I reattori catalitici operano a temperature più basse dai 200 ai 315°C e il materiale utilizzato come catalizzatore sono l'alluminio e la bauxite. Lo zolfo liquido, che si forma nel condensatore, viene trasferito sui camion o vagoni ferroviari per le spedizioni agli utenti finali, ad esempio industrie di fertilizzanti e fitofarmaci per l'agricoltura.

Alcuni solfuri di carbonile (COS) e solfuri di carbonio (CS_2) si formano nel forno di reazione in presenza di diossidi di carbonio e idrocarburi:

$CO_2 + H_2S \rightarrow\leftarrow H_2O + COS$,

$COS + H_2S \rightarrow\leftarrow H_2O + CS_2$,

$CH_4 + 2S_2 \rightarrow\leftarrow CS_2 + 2H_2S$

Nel forno di catalizzazione e nel catalizzatore, in dipendenza del flusso di alimentazione del gas acido e delle condizioni operative, si combinano livelli di COS e CS_2 fino a 5000ppmv che potrebbero rimanere nei gas di coda finali.

Le emissioni di acido solfidrico, SO_2 e vapore di zolfo sono direttamente dipendenti dall'efficienza di recupero di zolfo nell'impianto Claus. L'efficienza dell'impianto Claus dipende dalle seguenti variabili: numero di step di conversione catalitica, ingresso della composizione del flusso di alimentazione, temperature di operazione e mantenimento della catalizzazione, mantenimento delle proprietà del rapporto stechiometrico di $\frac{H_2S}{SO_2}$ e fattori di capacità operative.

Concludendo il recupero di zolfo è approssimativamente dell'85% per uno step catalitico e del 95% per due o tre step insieme.

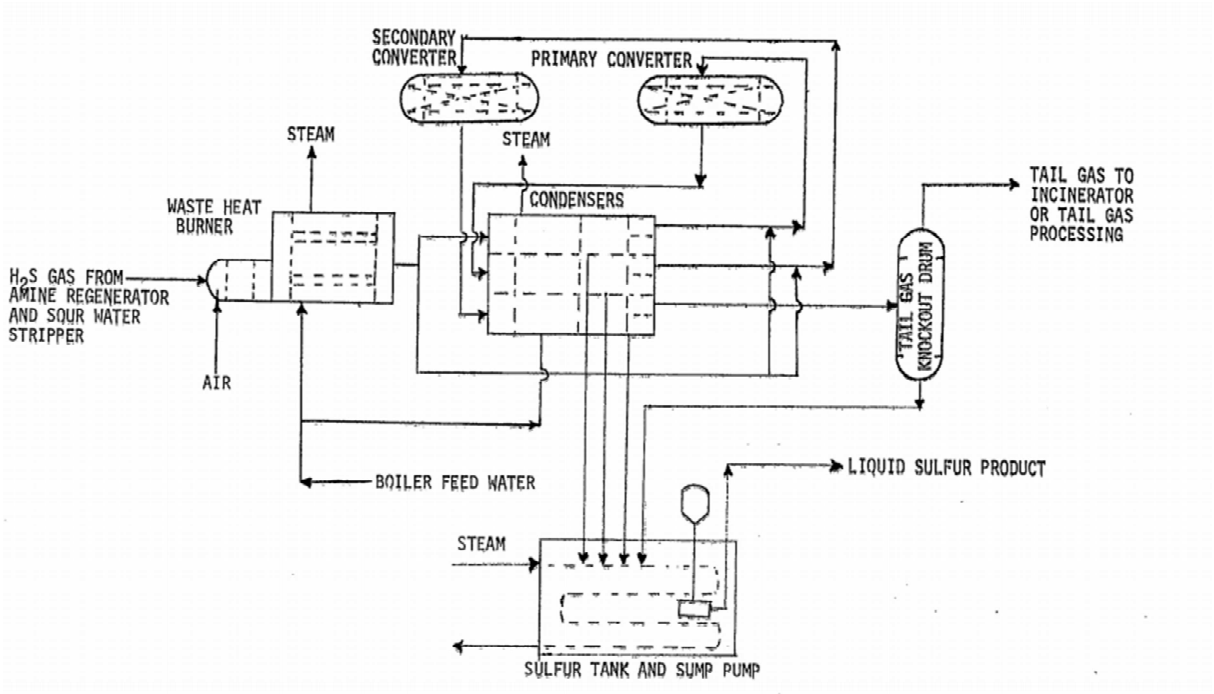


Figura 1.1: schema del processo Claus.

1.2 Lo zolfo

Lo zolfo elementare è un elemento solido della tavola periodica indicato con S, con massa atomica (protoni e neutroni) di 32,06 e numero atomico (protoni) 16 e configurazione elettronica $3s^2 3p^4$. I gas naturali, adeguatamente gestiti, possono essere una fonte di zolfo elementare al pari di altre risorse naturali quali: depositi vulcanici, evaporiti, sabbie bituminose, carbone e solfuri metallici. Ad oggi, sostituti dello zolfo in campo commerciale non sono soddisfacenti per il loro elevato costo. Fino alla fine del XIX secolo i più grandi giacimenti di zolfo, in Italia, erano suoli vulcanici dell'isola siciliana (figura 1.2) (Char K. et al., 2016). Nel XX secolo i processi Frasch permisero l'estrazione di ampi volumi di zolfo fuso da depositi di cupole di sale nel Nord America. Questo ha dominato la produzione fino al 1971 quando il prodotto è venuto maggiormente della raffinazione del petrolio. Oggigiorno, a livello internazionale, i maggior produttori di zolfo sono la Cina, l'Arabia Saudita, gli USA e il Canada.

Figura 1.2: giacimenti di zolfo dell'isola siciliana.

In USA, la produzione di zolfo è stimata all'incirca 8,2 milioni di tonnellate; gli stati del Texas e della Louisiana rappresentano circa il 55% della produzione

di questo elemento. Lo zolfo elementare fornisce il 62% del consumo interno e l'acido sottoprodotto rappresenta circa il 6% per il continente americano (Apodaca L.E., 2020). Il prezzo dello zolfo a Tampa -FL, all'inizio del 2019 si attestò a circa 140 $ per tonnellata. Il suo prezzo continuò a diminuire di anno in anno e raggiungere i 46$ per tonnellata i primi di ottobre. Questo perché la diminuzione del prezzo è stata il risultato di un picco di richiesta dei fertilizzanti fosfatici.

Lo zolfo, a livello internazionale, è stato utilizzato come fertilizzante insieme ad azoto, fosforo e potassio. Si pensava che il suolo contenesse una dose sufficiente di zolfo, dovuta alle aggiunte con i fertilizzanti come acido fosforico (H_3PO_4), solfato di potassio (K_2SO_4) e solfato d'ammonio ($(NH_4)_2SO_4$). Negli ultimi anni, però, è emerso il contrario. Si stanno ritrovando aree sempre più carenti di questo elemento per uso di fertilizzanti a basso contenuto di zolfo, letami a basso contenuto di zolfo, varietà ad alta produttività ed agricoltura intensiva, abbandono di fungicidi a base di zolfo e ridotto input atmosferico dovuto a regolazioni delle emissioni più stringenti (Scherer H.W., 2000).

Quest'ultima causa potrebbe portare, all'interno delle industrie petrolchimiche, un maggior aumento di stock di zolfo derivante dalla raffinazione dell'elemento principale, ossia il petrolio. Infatti, nell'ultimo anno, nuove iniziative e nuovi regolamenti internazionali sono volti proprio ad una diminuzione delle emissioni di ossidi di zolfo derivanti da processi di combustione in atmosfera. Ad esempio, la MARPOL[1] annesso VI (RESOLUTION MEPC.320(74)) redatta dall'IMO (International Maritime Organization)[2] è una convenzione

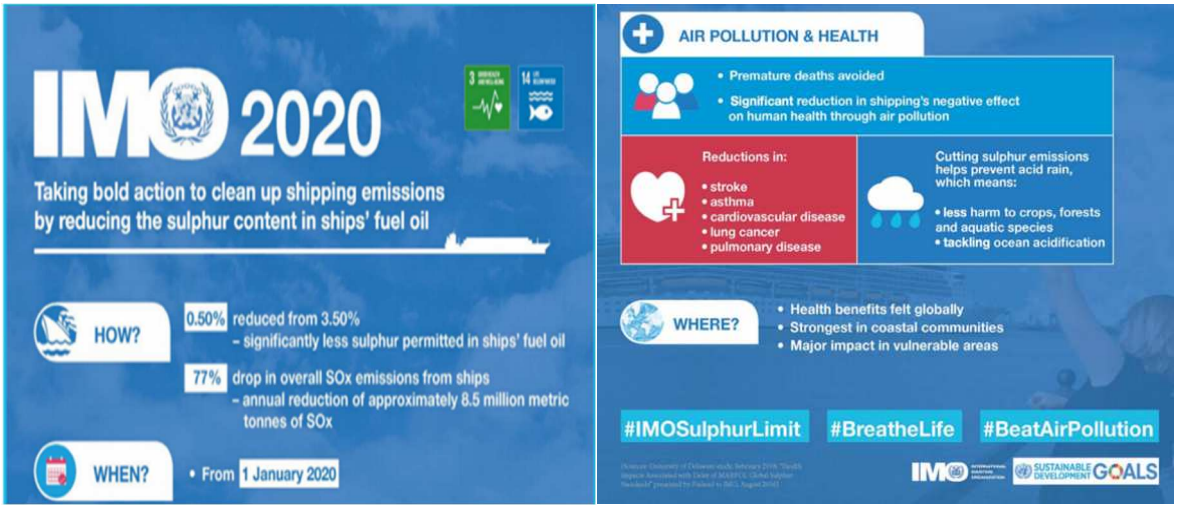


Figura 1.3: limitazioni internazionali per l'uso di combustibili marini che soddisfano i sustainable development goals per prevenire l'inquinamento da SOx.

[1] MARPOL 1973/1978 International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, as modified by the Protocol of 1978. Ratificata con legge del 29 Settembre 1980 n°662 ed il protocollo con legge 4 Giugno 1982 n°438. Essa si applica agli "scarichi" da nave intendendo l'immissione in mare di rifiuti originati dalla normale operatività della nave stessa. Essa è composta da VI annessi, specifici per la prevenzione delle diverse forme di inquinamento marino provocato dalle navi e precisamente tutte le norme per la prevenzione dell'inquinamento da: oli minerali, sostanze liquide nocive trasportate per mare in imballaggi, liquami scaricati dalle navi, rifiuti solidi scaricati dalle navi e scarichi dei motori marini (SOx-ossidi di zolfo ed Nox-ossidi di azoto).

[2] Agenzia specializzata delle Nazioni Unite, responsabile delle misure per migliorare la sicurezza e l'efficienza del trasporto marittimo internazionale e per impedire l'inquinamento marino generato dalle navi. È stata istituita per mezzo di una convenzione delle Nazioni Unite a Ginevra il 17 Marzo 1948 e si è riunita per la prima volta nel mese di Gennaio del 1959. Attualmente ha 170 stati membri e ha sede a Londra. In questi anni l'Imo ha adottato circa 60 Convenzioni e Protocolli, oltre a numerosi Codici e Raccomandazioni in materia di salvaguardia, prevenzione dell'inquinamento, misure di sicurezza, compensazione, responsabilità e la facilitazione del traffico marittimo internazionale.

internazionale che limita le emissioni di ossidi di zolfo, soprattutto, dalla navigazione in atmosfera (figura 1.3,1.4).

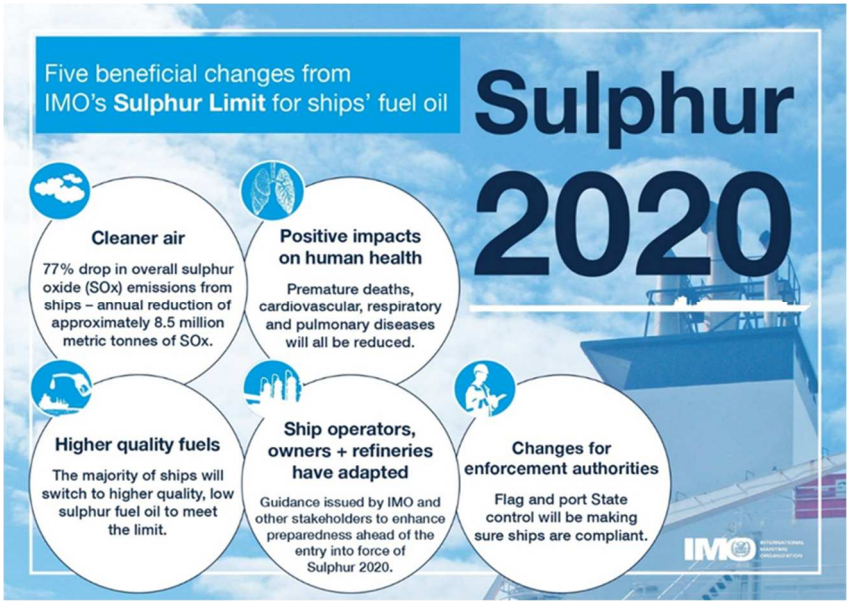


Figura 1.4: benefici, secondo IMO, che si possono avere dall'utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo e nuove tecnologie.

Si è stimato, inoltre, che il contenuto di zolfo globale dei combustibili marini, non molto raffinati, scenderà dal tenore del 3,5% fino ad arrivare allo 0,5% con un probabile aumento di zolfo stoccato in nord America, Asia e Europa. Addirittura, sempre nell'ambito della navigazione, ci sono anche delle apposite aree designate per il controllo delle emissioni (ECAS) che ricoprono il Mar Baltico, il Mare del Nord, l'area nordamericana e l'area del mar dei Caraibi degli USA dove già è in vigore una legge che limita le emissioni ossidi di zolfo in atmosfera ad un valore dello 0,1%. Queste ultime due sono chiamate SECA (sulphur emission control area).

Quindi tutto questo zolfo, che verrà sottratto ai normali combustibili dopo processo di purificazione in industria prima di essere utilizzati, sarà stoccato. Lo zolfo elementare può essere stoccato e trasportato in molte sue forme, però è di solito più pratico ed economico convertirlo in uno stato solido per essere più agevolmente trasportato. Molto importante è il contenuto di umidità che fa aumentare il peso e il contenuto di acidità che causa corrosione nei silos, camion, rimorchi e stive delle navi. Inoltre, un prodotto più umido è anche più suscettibile a congelarsi in grumi durante l'inverno, fattore significativo dei climi freddi (figura 1.5, 1.6).

Figura 1.5-1.6: depositi di zolfo nella figura di sinistra, trasporto di zolfo nella figura di destra.

Gli stock di zolfo derivanti da impianti di desolforazione porteranno a grandi problematiche se non riprocessati in un circolo economico. Questo perché l'acido solfidrico è un elemento chimico altamente infiammabile, basti pensare che costituisce un importante elemento della polvere da sparo (Zhe Z. et al., 2020). Ha una temperatura di auto-accensione di 476°K (202,85°C). Oltre a questa problematica primaria di caratteristica intrinseca della sostanza, gli

impianti, che comportano anche lo stoccaggio di zolfo in polvere, hanno, in aggiunta, altre criticità legate al rischio di incidente rilevante[3] (figura 1.7) per: manipolazione di sostanze pericolose (tossiche, infiammabili, comburenti, ecc.), condizioni operative di processo delle sostanze particolari (alta temperatura, alta pressione) e perché le sostanze subiscono fasi di reazione, compressione e riscaldamento. La possibilità che la popolazione venga a contatto con questa sostanza aumenta di molto se questa sorgesse vicino a questi impianti. Nel caso specifico di impianti con stoccaggio di zolfo, l'acido solfidrico a temperatura ambiente e a basse concentrazioni è un gas incolore che emana un caratteristico odore acre, altamente tossico, paragonabile al cianuro, che provoca irritazione delle vie respiratorie paralizzando l'olfatto in caso di elevato inquinamento atmosferico. Ovviamente l'acido solfidrico è immesso in atmosfera anche attraverso processi naturali, le concentrazioni però non superano concentrazioni di 1 ppb. Contrariamente, uno studio effettuato sulle emissioni costanti di H_2S derivanti dai centri di desolforazione del metano, ha dimostrato come queste abbiano

Figura 1.7: impianto di trasformazione del petrolio.

[3] Art. 3 D.Lgs. 105/2015: incidente rilevante: un evento quale un'emissione, un incedio o un'esplosione di grande entità, dovuto a sviluppi incontrollati che si verifichino durante l'attività di uno stabilimento soggetto al presente decreto e che dia luogo a un pericolo grave, immediato o differito, per la salute umana o l'ambiente, all'interno o all'esterno dello stabilimento, e in cui intervengano una o più sostanze pericolose.

conseguenze sulla salute umana causando tensione, depressione, stanchezza, confusione e debolezza in misura maggiore in chi vive vicino questi centri rispetto a quelle persone che vivono lontane da essi (Tabella 1.1), con effetti magnificanti se i soggetti coinvolti sono i bambini. Altre criticità sono legate alle nuvole di polveri di zolfo, che si trovano in aria in concentrazioni superiori al 4%, e possono generare un pericolo di esplosione e possono essere innescate da calore, scintille, elettricità statica, fiamme, contatto con forti ossidanti (perossidi, cromati, clorati, perclorati e ossigeno liquido).

Tabella 1.1: effetti dell'acido solfidrico sulla salute umana

Effetti dell'H_2S a varie concentrazioni in aria	Concentrazione (ppm)
Soglia dell'attivazione dell'odorato.	0,05
Odore offensivo.	3
Soglia dei danni alla vista.	50
Paralisi olfattoria.	100
Edema polmonare, intossicazione acuta.	300
Danni al sistema nervoso, apnea.	500
Collasso, paralisi, morte immediata.	1000

Incendi di zolfo producono anidride solforosa (SO_2), altro gas asfissiante e inquinante ambientale, con rischio di contaminazione delle acque e del suolo in caso di eventi piovosi, se il materiale non è debitamente immagazzinato. L'alta densità relativa dell'anidride solforosa (SO_2), comparata a quella dell'aria, rende facile distinguere piccoli incendi di zolfo.

L'adeguato stoccaggio di materiali di scarto ad alto rischio deve, quindi, essere necessariamente gestito in modo oculato per evitare problemi di sicurezza sanitaria e ambientale. Per alcuni materiali è possibile considerare una diversa destinazione, trasformandoli e considerandoli non più come scarto ma come risorsa alternativa, con diversa destinazione d'uso. Prodotti a base di zolfo in particolare, come mostrato in precedenza, possono rientrare, ad esempio, nel ciclo produttivo attraverso il loro impiego come fertilizzante in agricoltura e possono alimentare quell'ottica virtuosa che ricade nel nostro concetto di economia circolare.

1.2.1 Economia circolare

Il concetto economia circolare (figura 1.8) prevede un sistema di produzione e consumo che genera la minor perdita possibile. In essa la rinnovazione dei processi produttivi e dei prodotti potrebbe aiutare a minimizzare lo spreco e trasformare la parte inutilizzata in una risorsa (Bruyninckx H., 2014).

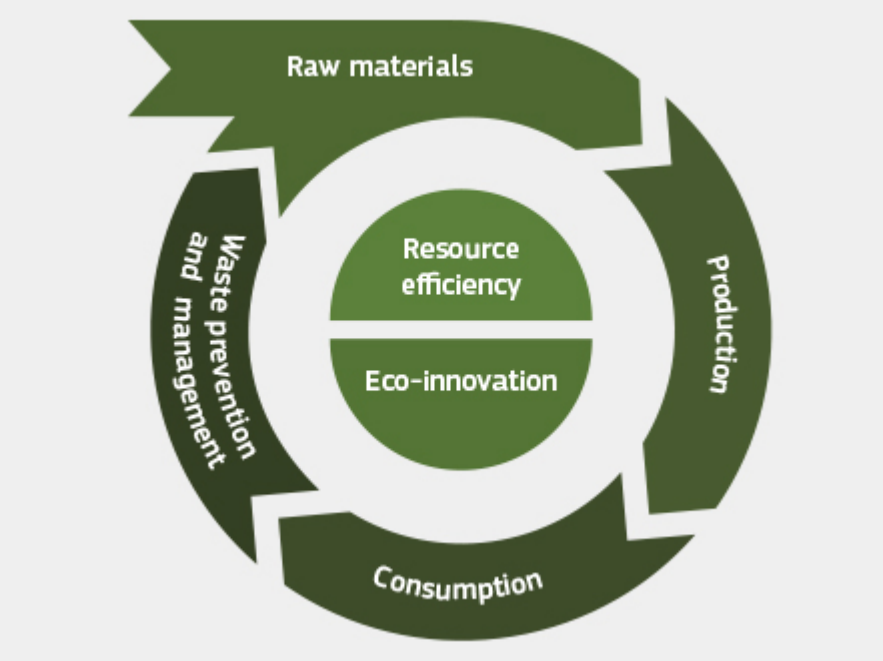


Figura 1.8: funzionamento economia circolare.

Ciò produce effetti a lungo termine, con benefici ambientali che portano ad un miglioramento della qualità dei servizi ecosistemici di base, con conseguente effetto positivo sulla salute umana.

L'economia circolare si discosta concettualmente dall'economia lineare, in quanto, quest'ultima, è basata sul modello prendere-elaborare-consumare-eliminare (Buorguignon D., 2014). Difatti, la maggior parte dei processi

correnti di produzione e consumo non solo producono beni e servizi, ma anche residui. Questi possono prendere la forma di inquinanti rilasciati nell'ambiente, pezzi inutilizzati di materiali (legna, metallo o come nel nostro caso zolfo), o cibo che non è stato consumato. Tenendo presente che la popolazione europea genera in media 4,5 tonnellate di rifiuto pro-capite, la metà di questa quantità può essere e viene reimmessa nei processi di produzione (Bruyninckx H., 2014). Nel caso di "economia circolare", prodotti classificati come rifiuto vengono riaccorpati all'interno dell'economia come risorsa preziosa, creando un ulteriore valore con il tentativo di provare a riprodurre i cicli naturali degli ecosistemi.

Nell'ottica di incremento demografico, la *Green Economy*, di cui l'economia circolare è uno degli elementi fondamentali, è una soluzione a cui tendono le politiche di molti paesi europei e non solo. Questo perché, ad oggi, i nostri consumi e le nostre produzioni sono già insostenibili con più di 7 miliardi di persone sul pianeta che sono proiettati ad aumentare a circa 9 miliardi. Il tasso di crescita della popolazione mondiale è sceso dal 2,1% del 1970 a circa l'1,2% attuale, ma l'1,2% su una popolazione ad esempio di 6,5miliardi significa un incremento annuale di circa 70 milioni di esseri umani. Gli esperti demografi delle Nazioni Unite ci dicono che la popolazione raggiungerà, con ogni probabilità, gli 8 miliardi nel 2025 e i 9,1 miliardi nel 2050.

Il nostro uso delle risorse si degrada e diminuisce il nostro capitale naturale che dovrebbe essere disponibile a sostenere le generazioni future (Bruyninkx H., 2014).

Il concetto di green economy fu introdotto da Pearce et al., 1989 in risposta alla sottovalutazione di costi sociali e ambientali nel sistema corrente di prezzo (Le Blanc, 2011). Tale concetto si affermò definitivamente 20 anni più tardi dalla conferenza di Rio de Janeiro del 1992, nella quale venne adottato il concetto di sviluppo sostenibile definito dal rapporto Brundtland (Barbier, 2012). Fu percepito come un percorso verso la sostenibilità dalle organizzazioni internazionali, come la World bank (2012) e il programma ambientale per le nazioni unite (UNEP, 2011a). E' stato definito dall'UNEP (2011a) come benessere ed equità sociale, mentre si riducono significativamente rischi ambientali e scarsità ecologiche. La green economy può essere definita inoltre a basse emissioni di carbonio, efficiente nelle risorse e socialmente inclusiva. Per molto tempo la crescita verde è stata applicata solamente alla crescita dell'eco-industria, invece oggigiorno il termine è correntemente usato per la crescita dell'economia (Jänicke, 2012). La crescita verde è una crescita qualitativa che è efficiente nell'uso delle risorse naturali, pulita in quanto minimizza i danni da inquinamento e resiliente perché spiega i pericoli naturali (World Bank, 2012). Il termine produzione più pulita fu definito dall'UNEP

nel 1990 come “continua applicazione di una strategia ambientale integrata ai processi, ai prodotti e ai servizi per aumentare l’efficienza e ridurre i rischi umanitari e ambientali”. L’UNEP recentemente ha ampliato la definizione di produzione più pulita per includere l’efficienza delle risorse, che è l’elemento chiave della transizione attraverso la green economy (UNEP, 2016). L’accento è stato posto sullo sviluppo di tecnologie più pulite che generano meno inquinamento e rifiuto e che hanno un uso più efficiente dei materiali e delle risorse (Loiseau E. et al., 2016) in cui vengono considerati gli impatti ambientali del ciclo di vita di un prodotto. L’efficienza delle risorse e l’eco-design mirano principalmente all’uso delle risorse naturali, nella catena del valore della produzione concentrandosi sulle imprese e sui loro comportamenti nella riduzione delle emissioni ambientali e rifiuti da innovazioni tecnologiche (Loiseau E. et al., 2016). L’ecologia industriale è stata definita come un campo, una disciplina, un’area di studio e un discorso (Allenby, 2006).

Lo stato precursore della green economy è la Korea del Sud, in Asia (Loiseau E. et al., 2016).

Nel 2014 la Gran Bretagna sviluppò un’iniziativa sull’economia circolare, stimando che essa potrebbe generare 50.000 nuovi posti di lavoro e 12 miliardi di investimenti.

La commissione europea con una comunicazione presentata a Luglio 2014 ha proposto di raddoppiare il tasso di aumento nella produttività dal 2030. Per realizzare questo, la Commissione Europea considera un ampio range di misure relazionate al design e all'innovazione, finanziamenti per efficienza delle risorse e responsabilità di mercati e consumatori. Una transizione attraverso una economia più circolare può portare a molti benefici ad esempio il miglioramento della sicurezza di approvvigionamento di materie prime, stimolazione della crescita verde, rafforzamento delle competitività dei mercati UE e protezione dell'ambiente. Ovviamente muoversi, in questo periodo di crisi economiche, verso questi modelli è un punto di grande sviluppo.

Al fine di guidare il passaggio verso un'economia circolare la Commissione Europea ha proposto i seguenti obiettivi: 70% di rifiuti municipali riciclati dal 2030; 80% riciclaggio di rifiuti packaging dal 2030, con obiettivi specifici per materiale (90%riciclaggio per la carta dal 2025, 60% per la plastica, 80% per il legno, 90% per metalli ferrosi, alluminio e vetro dal 2030); eliminare definitivamente le discariche di rifiuti riciclabili dal 2025; un 30% di riduzione dei rifiuti alimentari dal 2025.

L'Unione Europea importa in materie prime circa la metà delle risorse che consuma, una economia più circolare potrebbe rafforzare la competitività di compagnie europee grazie al risparmio sui materiali. Inoltre, un calo

dell'attività mineraria dovuto all'aumento dei prezzi delle risorse naturali e al riuso dei materiali potrebbe ridurre la distruzione di habitat e territori, aiutare a limitare la perdita di biodiversità e ridurre il consumo di energia (Buorguignon D., 2014).

Nel caso specifico, lo zolfo, come materia prima, invece di essere estratto singolarmente da giacimenti naturali può essere ricavato da un prodotto di scarto del petrolio e reimmesso in commercio per il miglioramento della fertilità dei suoli e delle colture. Questo per rispettare i 17 obiettivi dell'Agenda 2030 e uno in particolare che è l'obiettivo 12 (figura 1.9). Il quale ha, come finalità, quella di garantire modelli di consumo e produzione sostenibili. Nella fattispecie l'obiettivo 12.2 sostiene che dal 2030 dovremmo raggiungere la gestione sostenibile e l'uso efficiente delle risorse naturali.

Figura 1.9: simbolo obiettivo 12 sustainable development goals.

1.3 Lo zolfo come fertilizzante agronomico

Nelle piante sono presenti amino-acidi, grassi, clorofilla, vitamine, enzimi e oli aromatici contenenti zolfo. Questo elemento è molto importante per la loro nutrizione.

Gli amino-acidi sono essenziali alla sintesi delle proteine e rappresentano approssimativamente il 90% dello zolfo contenuto nelle piante, pertanto, è

considerato un macronutriente secondario. Le forme di zolfo presenti nel suolo sono: solfati (SO_4^{2-}), solfiti (S^{2-}), zolfo elementare (S^0), zolfo minerale ($CaSO_4$, FeS_2), zolfo organico, zolfo atmosferico (SO_2, H_2S) e zolfo volatile. Il solfato è la forma disponibile per la pianta, un anione trovato in soluzione e debolmente assorbito nel suolo. I solfiti rappresentano lo zolfo ridotto, comune nel suolo saturo. Lo zolfo elementare non è comune in quantità significative e deve essere ossidato a solfato in modo tale che la pianta lo possa utilizzare. Lo zolfo minerale può essere trovato in giacimenti in alcune zone caratteristiche della crosta terrestre, quello organico viene lentamente restituito alla soluzione del suolo con le apposite concimazioni, quello atmosferico è ossidato a solfato nel suolo e nelle piante ed infine quello volatile è dovuto dalla volatilizzazione microbica che rilascia zolfo dal suolo.

Per la nutrizione delle piante può essere somministrato direttamente: zolfo elementare, mix di zolfo-bentonite, solfato d'ammonio, solfato di potassio o superfosfati.

Lo zolfo viene maggiormente acquisito dal suolo come ione SO_4^{2-}, presente in fase liquida (figura 2.0).

I maggiori processi che governano la disponibilità di zolfo nel suolo sono l'assorbimento della pianta, mineralizzazione, immobilizzazione, scambio, volatilizzazione, precipitazione, ossidazione, riduzione, agenti atmosferici minerali e lisciviazione. Circa l'1-3% di zolfo è mineralizzato ogni anno. I più alti tassi di mineralizzazione e immobilizzazione si hanno in condizioni senza aereazione, calore e con livelli vicini al pH neutro perché queste condizioni sono ottimali per l'attività microbica. La quantità di zolfo formatasi disponibile per le piante dipende dalla quantità di materia organica del suolo e la concentrazione dello zolfo nella materia organica.

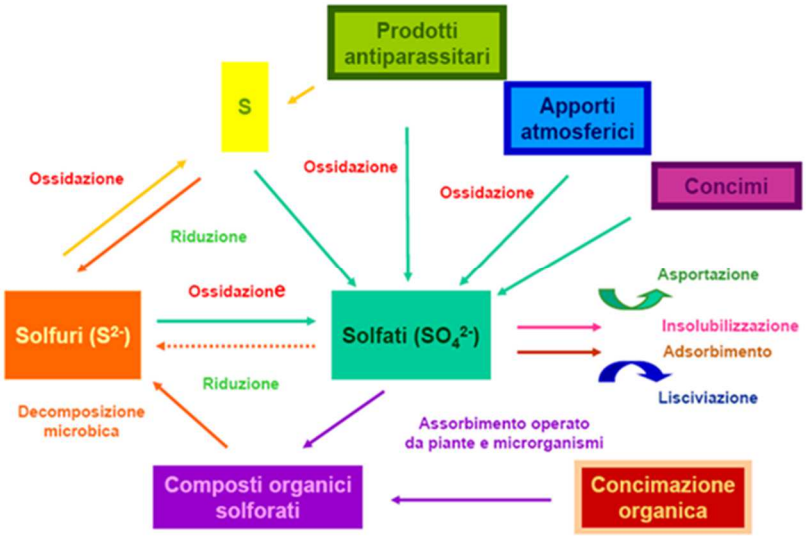


Figura 2.0: schematizzazione del funzionamento dello zolfo in un ecosistema.

Le proprietà del suolo così come il contenuto di acqua, pH, temperatura e l'aereazione influenzano questi processi e conseguentemente influenzano la quantità di zolfo disponibile per soddisfare le esigenze delle colture.

Lo zolfo gioca un ruolo importante nella qualità del raccolto. Residui colturali contengono grandi quantità di zolfo perché questo nutriente è incorporato nel materiale della pianta e non è facilmente rilasciato. Il materiale vegetale rimosso alla raccolta può rappresentare una significativa perdita di zolfo dal suolo.

Dei processi che causano perdita di zolfo dal suolo sono: lisciviazione e volatilizzazione. La lisciviazione è la rimozione fisica dello zolfo disponibile per la pianta dall'acqua che si muove attraverso il profilo o orizzonte, mentre la volatilizzazione rappresenta una trasformazione biologica o chimica con un conseguente rilascio di zolfo in atmosfera. Le aree con i più alti rischi di perdita dei solfati sono associate ad alte precipitazioni, condizioni di irrigazione, struttura grossolana e in suoli con bassa capacità di scambio anionico. In alcuni suoli il movimento dell'acqua è ascendente per azione capillare e, alla fine della stagione di crescita della vegetazione, lo zolfo può quindi essere trasportato, anche attraverso le radici, verso la superficie del suolo. Un'attenta gestione dell'acqua, specialmente nei sistemi di colture irrigate può prevenire molti altri problemi associati con la lisciviazione di zolfo o sovra-accumulamento di sali di zolfo. Una maggior volatilizzazione dello zolfo nel suolo si ha durante la decomposizione biologica dei residui organici. La volatilizzazione biologica può avvenire sia sotto condizioni aerobiche che anaerobiche, ma è meno

significativa in suoli ben drenati e aerati (Tisdale et al., 1986). Probabilmente la più significativa perdita volatile di zolfo si ha quando le aree agricole sono soggette ad incendi.

Carenze di zolfo hanno come conseguenza negativa l'inibizione della sintesi proteica che porta ad accumulo di composti organici azotati solubili, ammidi e nitrati. Così che le piante appaiono rigide e fragili, con steli sottili. Si può presentare addirittura clorosi internervale che va ad interessare le foglie in particolare le più giovani. Colture caratterizzate da elevata produzione di sostanza organica (canna da zucchero, mais, colza) hanno bisogno di circa 30-40 kg di S/ha/anno. Elevata esigenza di zolfo è peculiare dell'erba medica, del trifoglio e delle crucifere. Quasi il 60 % di tutto il consumo di zolfo è per la produzione di fertilizzanti fosforici. Circa il 10% di consumo aggiuntivo è utilizzato in altre applicazioni agricole, includendo la produzione di fertilizzanti azotati.

1.4. Il suolo

Il suolo può essere definito come "l'epidermide della Terra". Il 75% della Terra è ricoperto dall'acqua e solamente il 25% sono terre emerse; il 15% è deserto o ghiaccio o roccia affiorante e solo il 10% è suolo più o meno fertile.

La principale funzione del suolo è quella di produrre servizi ecosistemici (Agrillo C. et al., 2015), che sono servizi di approvvigionamento (esempio

produzione di O_2, CO_2, CH_4 e N_2), regolazione (ad esempio idrosfera), supporto e funzione culturale (figura 2.1).

Figura 2.1: rappresentazione di servizi ecosistemici.

Questa risorsa, insieme ad altre, come l'acqua e l'atmosfera, sulla superficie terrestre si è evoluta nel corso di centinaia di milioni di anni, fino alla loro condizione attuale, grazie all'attività della biosfera, strato in cui le condizioni ambientali, legate alla litosfera, permettono lo svolgersi di cicli abiotici e biotici strettamente interconnessi. In questo contesto, il suolo gioca un ruolo fondamentale, esercitando la capacità di tampone ambientale, generata durante la pedogenesi. Il suolo è l'unica sfera (pedosfera) in cui si incontrano, interagiscono, e s'interfacciano contemporaneamente tutti gli altri comparti ambientali che sono: la parte più superficiale della crosta terrestre (litosfera), l'aria (atmosfera), l'acqua (idrosfera) e gli esseri viventi (biosfera) (Brady N.C. et al., 2008). Infatti, nel 1941 Jenny formulò l'ipotesi che il suolo fosse il risultato della interazione di fattori pedogenetici rappresentati principalmente da roccia madre (rm), clima (cl), organismi viventi (o), geomorfologia (g) e tempo (t),

S= f (rm, cl, o, g, t….). I fattori pedogenetici agiscono come fattori di variabili indipendenti nei confronti della nascita e dell'evoluzione del corpo del suolo, ma non necessariamente indipendenti tra loro. La loro importanza varia da un suolo all'altro (Costantini E.A.C. et al., 2007-2013), in quanto hanno agito e interagiscono tra loro durante archi di tempo molto diversi originando una grande varietà di suoli anche molto profondi (Agrillo C. et al., 2015).

L'origine del suolo, le sue proprietà, la sua descrizione e classificazione sono oggetto della pedologia. Il suolo, morfologicamente, è un corpo naturale composto da strati, detti orizzonti, di spessore variabile e costituiti da materiali minerali e/o organici che, per proprietà morfologiche, chimiche, fisiche, mineralogiche e biochimiche, sono diversi da quelli da cui hanno avuto origine, cioè dalla cosidetta roccia madre e dai residui della biomassa. Gli orizzonti si differenziano, frequentemente, per caratteristiche facilmente distinguibili come: colore, struttura degli aggregati, tessitura, presa di attività biologica e spessore. Gli orizzonti, secondo l'USDA Soil Conservation Service e la FAO (che danno origine a due diversi sistemi di classificazione), vengono classificati in orizzonti genetici e identificati attraverso lettere maiuscole: O, A, E, B, C e R. Nello specifico:

- O: orizzonte di accumulo di materia organica in superficie che forma un orizzonte organico e, talvolta, può essere sepolto e quindi non viene a trovarsi sulla superficie;
- A: orizzonte minerale superficiale arricchito di sostanza organica;
- E: orizzonte subsuperficiale in cui si è verificata una forte alterazione e perdita di minerali (eluviazione);
- B: orizzonte sottostante meno ricco di sostanza organica in cui si possono osservare i risultati delle trasformazioni della fase minerale;
- C: derivante dall'alterazione prevalentemente fisica della roccia madre;
- R: roccia compatta, non suolo;

Aggiungendo ad esse lettere minuscole, si distinguono particolari orizzonti all'interno di questi precedentemente descritti. Si possono elencare alcuni:

- d: impedimento fisico alla penetrazione delle radici;
- e: materiale organico a decomposizione intermedia;
- f: suolo e acqua gelati;
- g: forte gleificazione;
- h: accumulo illuviale di sostanza organica;
- i: materiale organico poco decomposto;
- k: accumulo di carbonati;

- m: cementazione o indurimento;
- n: accumulo di sodio;
- p: strato arato o con altri disturbi;
- q: accumulo di silice;
- t: accumulo di argilla illuviale;
- u: materiali urbani e manufatti;
- y: accumulo di gesso.

Alle lettere maiuscole e a quelle minuscole possono essere aggiunti dei numeri che sono in ordine crescente in base alle carattestiche dell'orizzonte del suolo.

Il suolo può essere definito un organismo vivente, in quanto, in esso, sono presenti batteri, funghi, alghe, lieviti e protozoi. Inoltre, è anche la base dell'agricoltura. La crescita dei vegetali superiori dipende dalla combinazione di sei fattori ambientali. Luce, acqua, aria, calore, elementi nutritivi e supporto meccanico. Il suolo, a parte la luce, è in grado di fornire da solo, in tutto o in parte, questi fattori ed in questo senso rappresenta la risorsa primaria per la produzione vegetale. Lo sviluppo ottimale delle piante verdi è però condizionato dalla giusta combinazione di tali fattori e questa può non coincidere con quella effettivamente disponibile. Inoltre, le proprietà chimiche e fisiche del suolo, che sono in relazione con il suo regime idrico e termico, nonché con la sua aerazione, regolano la disponibilità di elementi per la

nutrizione radicale e rendono quindi più o meno adatto il suolo a funzionare come habitat per i vegetali (Costantini et al., 2007-2013). L'agricoltura caratterizza il paesaggio italiano contribuendo alla sua varietà e alla sua straordinaria bellezza. Ogni suolo produce cibi diversi, particolari e unici. Ad esso dobbiamo il 98% dei nostri alimenti.

Da questo si può dedurre quanto sia importante preservare la risorsa suolo poiché è un bene dell'intera comunità naturale, complesso ed esauribile.

L'erosione e l'inquinamento sono le più comuni minacce per il suolo, visto che si ha una perdita globale dello stesso di 75Gt/anno con picchi di perdite ogni ora di circa 500 ettari di suolo produttivo. Basti pensare che per formare 1 cm di suolo occorrono ben 100 anni. Le perdite per erosione in Asia, Africa e America centro meridionale sono di 4000t/km²/anno, nei paesi in via di sviluppo sono di 3000t/km²/anno mentre in Nord America ed Europa sono di 1700t/km²/anno (Agrillo C. et al., 2015). Grazie anche al progresso scientifico possiamo riuscire ad avere tecniche di gestione del suolo sempre più all'avanguardia producendo alimenti di qualità migliore e in maggiore quantità, e ridurre del 14% le emissioni del settore agricolo entro il 2050.

1.5 Obiettivi

L'intero progetto, iniziato nel 2017 e di cui una parte è esposta nella presente tesi, ha come obiettivo primario quello di poter trasformare lo scarto di processi

di desolforazione del metano in prodotti utilizzabili in agricoltura, sottoforma di fertilizzanti. Tali rifiuti, infatti, non sono altro che prodotti a base di zolfo elementare i cui effetti vengono testati principalmente sul suolo e di conseguenza, su pianta target (Ricinus communis L.) per valutarne anche eventuali conseguenze produttive.

In particolare, in questo lavoro, è stata condotta una prova in pieno campo dove sono stati presi in considerazione i principali parametri della fertilità del suolo (pH, conducibilità elettrica, carbonio organico e fosforo disponibile) ed è stata condotta una comparazione fra il suolo che aveva ricevuto trattamenti e il suolo che, invece, non ha ricevuto nessun trattamento. Similmente sono state valutate differenze in termini di produzione di biomassa della pianta, produzione di seme e resa in olio.

2.MATERIALI E METODI

2.1 Area studio

Il luogo oggetto della sperimentazione si trova nella regione Marche, in località Rocca Priora, comune di Falconara (AN). Il campo è di proprietà privata e si trova ad una distanza dal mar Adriatico di 2,6 Km ed è vicino alla foce del fiume Esino (figura 2.2).

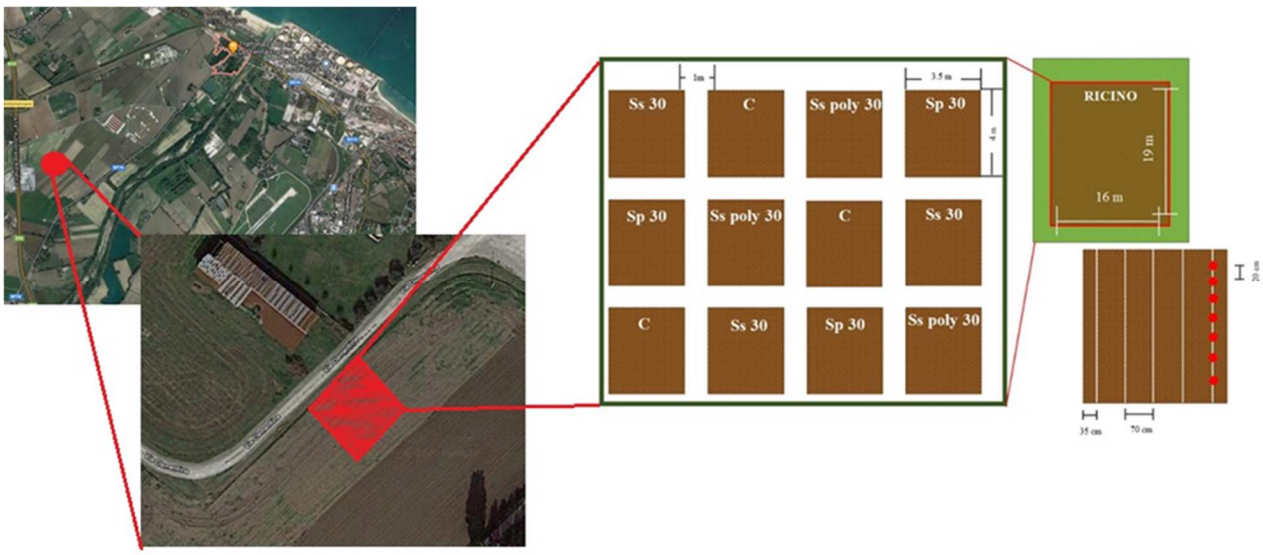


Figura 2.2: localizzazione del luogo oggetto della sperimentazione.

Il terreno in questione è stato gestito a seminativo e il suolo si è evoluto su terrazzi di origine marina, apporti alluvionali del fiume Esino. Essi costituiscono la linea di demarcazione parallela alla costa. I terrazzi hanno un'altezza variabile di 20-50cm uno sull'altro in direzione NE→SO dalla costa verso la parte interna della regione. Il suolo, quindi, si è evoluto su substrato pedogenetico stratificato, formato da materiale alluvionale fluviale, del vicino

fiume Esino, e litoraneo con tessitura fine, ossia il franco-limoso e il franco-sabbioso, e con pochissima presenza di scheletro. Questa tipologia di suolo è profonda e non erosa. L'area di studio è stata precedentemente sottoposta ad un campionamento con descrizione del profilo del suolo per analisi dei parametri pre-trattamento, in modo tale da poter effettuare anche un confronto con i dati post-trattamento.

Campionamento pedologico

Prima dello svolgimento delle operazioni di sperimentazione, è stato condotto il campionamento per definire le proprietà del suolo sulla base dell'elemento o del carattere che si vuole modificare per ottenere una risposta attesa.

Il profilo del suolo è una sezione che mostra il suolo dalla superficie fino alla roccia inalterata; il suo spessore può variare generalmente da qualche decimetro a 1-2m. L'apertura dei profili è condotta manualmente e con l'aiuto di attrezzi quali pale e picconi. Lo scavo viene condotto in modo da formare una parete verticale che possa essere adeguatamente osservata e descritta scendendo al suo interno. Ciascuna fase di descrizione del suolo è preceduta da una fase di accurata pulitura/rettifica del profilo, durante la quale vengono rimossi i primi 3-4cm di suolo dalla faccia dello scavo che si sceglie descrivere (Colombo e Miano, 2015). Successivamente si tagliano le radici e si posiziona il metro in verticale, con lo zero sul piano campagna. La descrizione del profilo di suolo

di questa tesi è stata condotta con il metodo Schoeneberger (2012). Si è proceduto poi con il rilievo fotografico, che comprende le foto del profilo pedologico e quelle della stazione (elementi geomorfologici).

La valutazione effettuata prima dell'allestimento della prova è stata, quindi, di carattere geologico, geomorfologico e pedologico. La descrizione del profilo è riportata in tabella 2.1.

La caratterizzazione del suolo si è basata sulle proprietà chimiche, biochimiche e mineralogiche. Nel profilo sono presenti minerali come carbonati, per l'elevata presenza di legami carbonatici, quarzi e schiume vulcaniche. Quest'ultime sono presenti perché, molto probabilmente, arrivate con perturbazioni che hanno trasportato residui vulcanici, i quali si sono depositati lungo il profilo del suolo. Sono state trovate, inoltre, tracce di carbone, forse per incendi o fuochi precedenti. Molto probabilmente questo luogo era

Profilo	[a]*Orizzonte*	*Profondità (cm)*	[b]*Colore*	[c]*Struttura*	*Radici*
Profilo1 (Ss)	Ap1	0-8	10YR 3/2	3,sbk f, cr f, m fr	poche le micro e le molto fini, con residui vegetali precedenti (mais)
	Ap2	8-32	10YR 4/2	2, sbk, m, c; cr fr	le micro, le molto fini, e le fini
	Ap3	32-49	10YR 4/2	2	poche le micro, le molto fini e le fini
	Bw1	49-64	10YR 4/3	2, abk,sbk m,c fr	molto poche le micro e le molto fini
	Bw2	65-75	10YR 3/6	1, abk, sbk m	molto poche le micro
	Bw3	75-92	10YR 5/8	2, abk, sbk m	molto poche le micro
	Bw4	92-108	10YR 3/6	lamelle m, fr,abk f, fr	
	Bw5	108-136	5YR 4/4	2, lamelle m, c, abk f, m fr	
	Bw6	136-154	5YR 4/4	2, lamelle m, c, abk f, m fr	assenti
	2Bw	154-175	10YR 5/6	1, abk, f, m fr	assenti

[a]classificazione degli orizzonti secondo Schoeneberger et al. (2012).

[b]umido e schiacciato secondo la Munsell Soil Color Charts.

[c]1=debole, 2=moderato, 3=forte; f=piccoli, m=medio, c=grossolano; cr=grumo, abk=blocco angolare, sbk=blocco sub-angolare; fi=duro; m= umido; fr=friabile; vfr=molto friabile; w= bagnato; ss=leggermente appiccicoso.

Tabella 2.1: descrizione del profilo di suolo con il metodo Schoeneberger.

sommerso da acque marine perché nell'orizzonte più profondo sono stati rinvenuti i briozoi che sono dei piccoli animali invertebrati acquatici (figura 2.3).

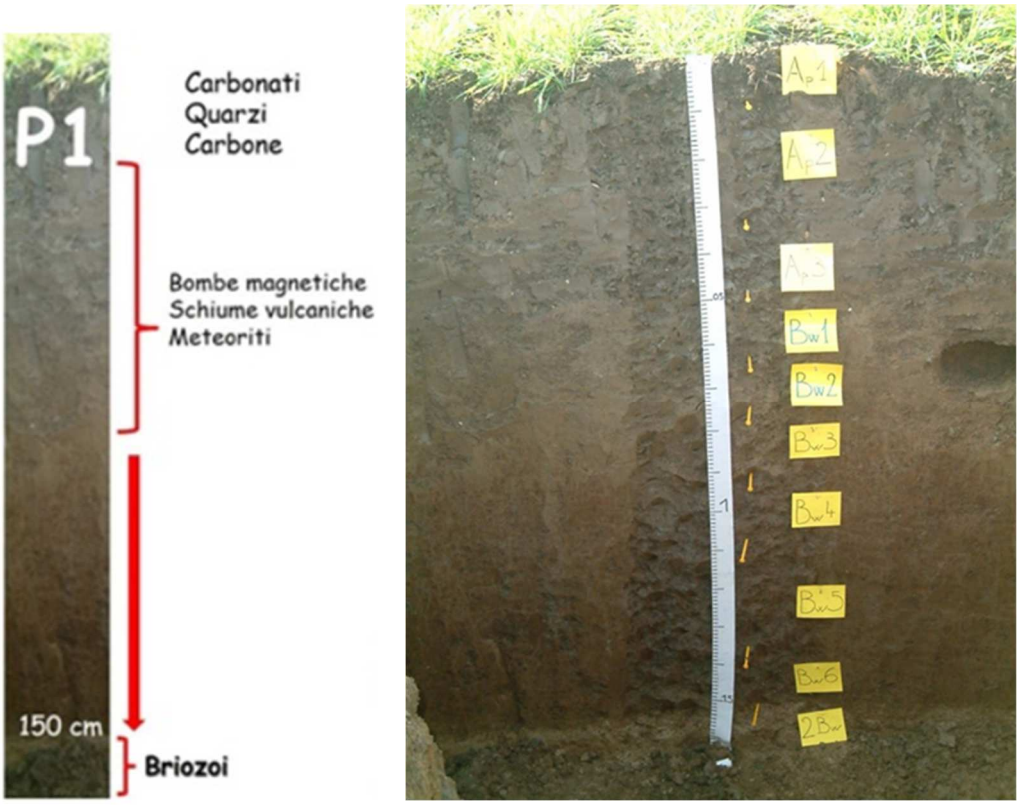


Figura 2.3: caratterizzazione del profilo basata sulle condizioni chimiche, fisiche e mineralogiche nella figura di sinistra, nella figura di destra descrizione pedologica completa degli orizzonti del nostro suolo.

2.2 Sperimentazione

L'allestimento della prova ha previsto lo squadro del campo con parcelle di 3.5m x 4 ($14m^2$) e classificate secondo il trattamento ricevuto. I trattamenti sono quattro ed ognuno di essi è replicato per tre volte, per un totale di 12 parcelle. I trattamenti vengono così di seguito identificati: controllo, ossia nessuna aggiunta di zolfo (C), zolfo in polvere commerciale in dose 30kg/ha di zolfo (Sp30), zolfo liquido colloidale con sospensione particelle di zolfo elementare in dose 30kg/ha di zolfo (Ss30), zolfo liquido al quale è stato aggiunto un flocculante (polyfloc), per evitare che si addensi, in dose di 30kg/ha di zolfo (Ss poly 30) (figura 2.4). La distribuzione dei trattamenti è avvenuta in data 24/04/2020.

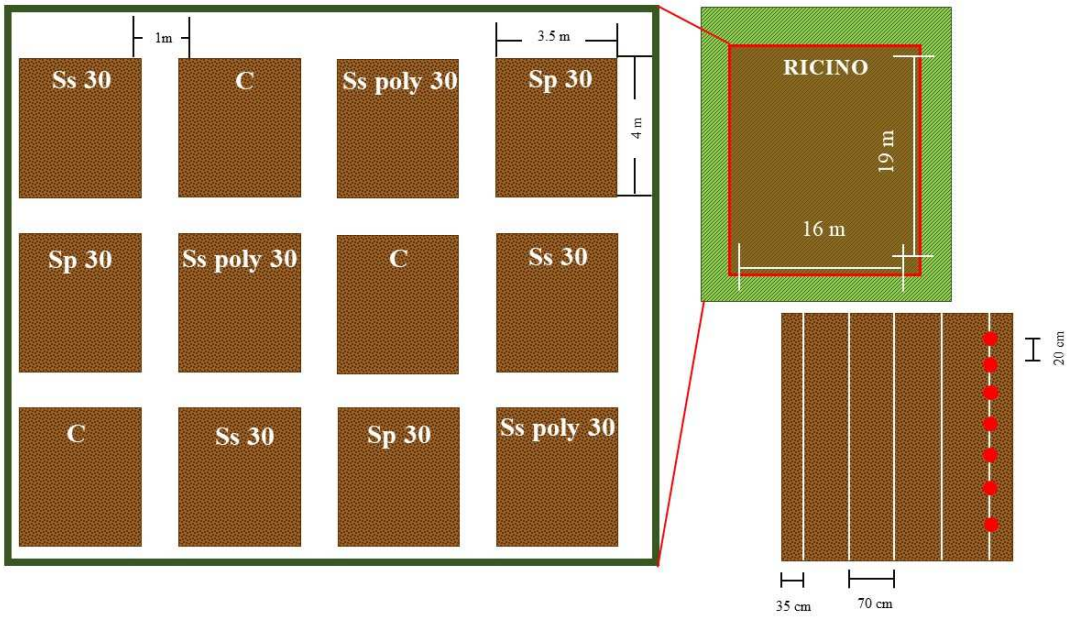


Figura 2.4: squadro del nostro appezzamento di ricino (Ricinus Communis L.).

2.2.1 Ricinus communis L.

La pianta target pensata per questa sperimentazione è stata la pianta del ricino (*Ricinus communis* L.).

La pianta del ricino (*Ricinus communis* L.) è un importante arbusto resistente alla siccità appartenente alla famiglia delle Euforbiaceae (figura 2.5). La pianta è originaria dell'Africa dell'Est, è stata naturalizzata nelle regioni temperate e tropicali di tutto il mondo e la semente di essa è disponibile a basso costo (Arsad A. et al., 2015). In Europa, i paesi con maggiore produzione sono la Bulgaria, l'Ungheria, la Romania, l'Ucraina e i Balcani. Anche la Federazione Russa ha la sua notevole importanza con un rendimento produttivo nell'anno 2019 di 6816 hg/ha ossia 681,6kg/ha (FAO)[4]. Il ricino è coltivato, già dall'antichità in tutto il bacino del mediterraneo. La pianta è provvista di una robusta radice fittonante e le foglie sono palmo-partite. Per questo e per le sue dimensioni della lamina fogliare la pianta viene comunemente chiamata

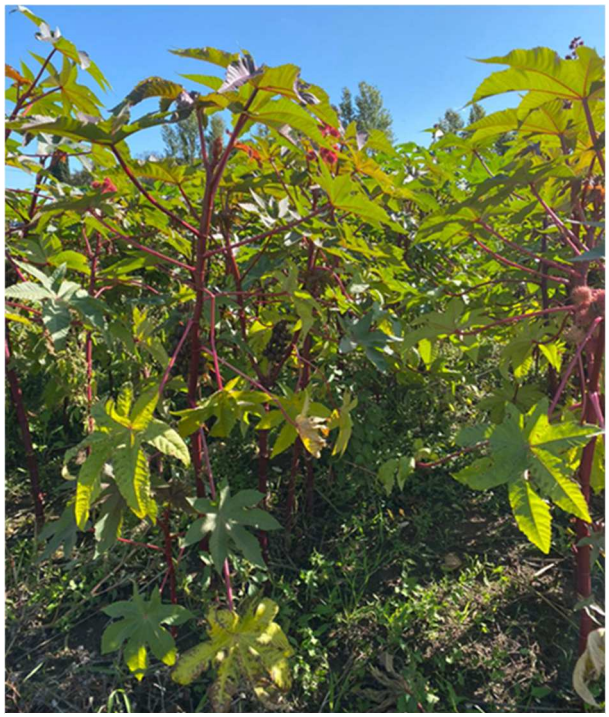


Figura 2.5: pianta del ricino (*Ricinus communis* L.).

[4] Food and agriculture organization of the united nations (FAOSTAT). Online: FAOSTAT

“Palma Christi” oppure “mano di Cristo” (Barajas Forero C.L., 2005). Il fusto è eretto e cavo di una lunghezza che va da 60-70cm fino a

Figura 2.6: piantagione del ricino (*Ricinus communis* L.) in località Rocca Priora, Falconara Marittima, Marche.

oltre 5m (figura 2.6). Il fusto principale termina in una infiorescenza a pannocchia che si forma dopo 6-10 nodi nelle varietà precoci e dopo 8-16 nodi e più nelle varietà tardive. Normalmente dal nodo immediatamente sottostante la prima pannocchia si origina la prima ramificazione; dal secondo la seconda ramificazione e così via. Ciascuna di queste, dopo lo sviluppo di 4-5nodi produce una infiorescenza secondaria. La pianta del ricino è una specie monoica. Nella infiorescenza i fiori femminili sono portati nella parte superiore e quelli maschili nella parte inferiore. Il frutto della pianta del ricino è una capsula contenente due o tre carpelli con delle spinette e in ogni carpello c’è un

seme. I semi sono glabri, ampi 3-4mm e lunghi 9-22mm. Il seme è variamente disegnato e colorato, più o meno con screziature lucenti di color argento e marroni con un'appendice carnosa ad una estremità (Bossard C.C. et al., 2000). Il tegumento seminale è coriaceo e fragile. La loro maturazione sulla pianta non avviene contemporaneamente nelle infiorescenze portate dalla pianta (figura 2.7). I semi del ricino (*Ricinus communis* L.), sono fortemente tossici perché contengono nello spermoderma il 91-95% di acido ricinoleico, 4-5% di acido linoleico e 1-2% di acido palmitico e stearico. Il contenuto di olio nei semi varia dal 35% al 60% in base alla varietà del seme e all'ambiente di crescita (Arsad A. et al., 2015). L'olio, che viene prodotto dalla pianta di ricino, è considerato un medicinale (purgante) e ha più di 700 usi: nell'industria tessile per l'idratazione e la rimozione di grassi, nell'industria manifatturiera per la lavorazione di materiali impermeabili, nell'industria metallurgica per miscelare altri oli e lubrificare la lavorazione di acciai, nell'industria automobilistica per la produzione di oli motori ad alta performance, per la produzione di vernici, per la produzione di creme cosmetiche, per la produzione di fluidi per

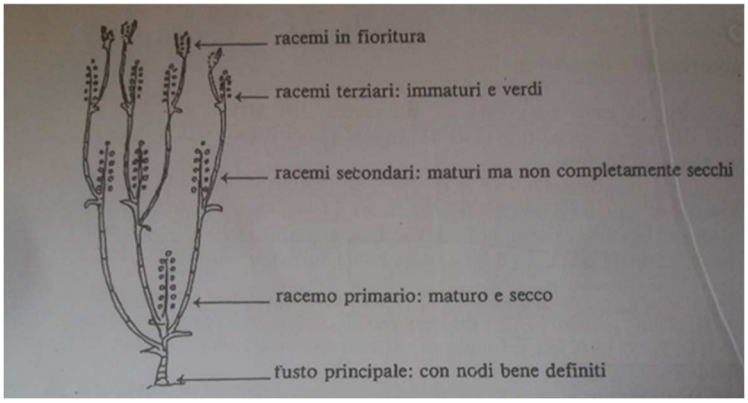


Figura 2.7: habitus di una comune varietà di ricino e scalarità della maturazione dei racemi in relazione al loro ordine di emissione.

dispositivi idraulici e per la produzione di insetticidi (Barajas Forero C.L., 2005). In generale, circa un milione di tonnellate di semi della pianta del ricino è seminato nel mondo ogni anno, portando ad un'estrazione di circa 500.000 tonnellate di olio (Arsad A. et al., 2015).

L'Asia è il maggior continente produttore di olio chimico industriale. Il maggior stato asiatico produttore ed esportatore di olio di ricino è l'India con il 70% delle esportazioni totali, seguito dal 15% della Cina, 8% del Brasile e 1% della Tailandia, mentre i maggiori importatori sono gli USA, il Giappone e la Russia. L'India nel 2019 ha coltivato una superficie di 751.320ha di ricino (*Ricinus communis* L.) con una produzione di 15.928 hg/ha ossia 1.592,8 kg/ha (FAO).

Nella presente sperimentazione, prima della semina, sono state condotte delle prove, in laboratorio, per ottimizzare la riuscita e la velocità della semina. Sono stati selezionati 10 semi che sono stati sottoposti a 3 tipologie di prove: 1- seme tal quale senza trattamento, 2- seme inciso sui lati a partire dall'apice lungo tutto il lato lungo (figura 2.8), 3- seme scarificato

Figura 2.8: incisione del seme sui lati a partire dall'apice lungo tutto il lato lungo nella figura di sinistra, nella figura di destra capsule di germinazione.

manualmente mediante cartavetro. I semi così trattati sono stati messi in delle capsule di germinazione. A due settimane dalla semina, la scarificatura mediante cartavetro è risultata di gran lunga la più efficace in quanto i semi così trattati sono stati i primi ad emettere la radichetta. Di conseguenza, i semi necessari per la semina in campo sono stati tutti scarificati manualmente con cartavetro. Un giorno prima della semina della pianta del ricino (*Ricinus Communis* L.), i semi scarificati sono stati suddivisi per il numero di parcelle e immersi in acqua tiepida per una notte (figura 2.9).

Figura 2.9: semi di ricino immersi in acqua tiepida.

La semina del ricino è stata effettuata in data 7 maggio 2020 manualmente dopo la ripulitura delle parcelle dalle piante infestanti. Il periodo è indicato per le esigenze della pianta in quanto la pianta del ricino ha una temperatura minima di germinazione in campo di 14°C mentre quella ottimale di vegetazione di 25-30°C (Baldoni R. et al., 1982). È stato seguito uno schema di semina che ha previsto la distanza di circa 70cm fra le file e di 20cm sulla fila, per un totale

di 19 semi sulla fila e quindi 95 semi per parcella (figura 3.0).

Figura 3.0: squadro in opera e semina del suolo.

Il ricino ha notevoli esigenze di acqua, soprattutto nella fase di attecchimento del seme e di emersione della plantula (Baldoni R. et al., 1982); Per questa motivazione subito dopo la semina è avvenuta la prima irrigazione, con a seguire altre a cadenza regolare una volta alla settimana fino a che le piante hanno sviluppato un buon apparato radicale (circa un mese e mezzo dalla semina).

Successivamente sono state effettuate ripuliture delle parcelle infestanti manualmente e meccanicamente con fresatrice parcellare per favorire il ricino.

Le piante sono germinate in buona percentuale, anche se hanno mostrato difformità all'interno della parcella stessa, indipendentemente dal trattamento (figura 3.1, 3.2).

Figura 3.1: nella figura di sinistra emersione delle plantule al 26/05/2020, mentre nella figura di destra emersione delle plantule al 3/06/2020.

Figura 3.2: emersione delle plantule al 24/06/2020.

Il giorno 21/10/2020 ci siamo recati in loco, per fare, effettivamente, una conta visiva delle piante che sono nate per parcella e per raccogliere i semi che risultavano maturi nelle 12 parcelle (figura 3.3, 3.4).

Figura 3.3: racemo contenente i semi della pianta del ricino maturi.

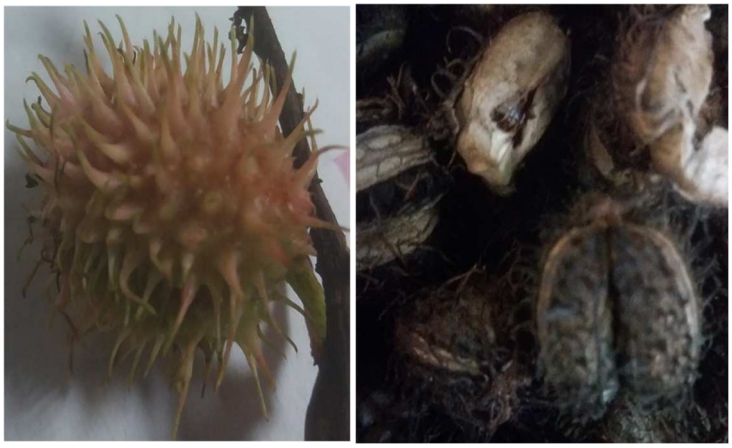


Figura 3.4: nella figura di sinistra capsula del racemo non matura e nella figura di destra capsule dei racemi mature.

In laboratorio i semi sono stati asciugati e successivamente sgusciati. La parte di scarto del seme, data dalla capsula del seme, è stata conservata per il calcolo della biomassa (figura 3.5).

Figura 3.5: nella figura in alto a sinistra capsule di una parcella da sbucciare; Nella figura in alto al centro separazione bucce-seme con setaccio, nella figura in alto a destra semi del ricino sgusciati con relativo ingrandimento del seme di ricino; nella figura in basso semi e bucce della pianta del ricino della prima e terza fila dello squadro.

Successivamente, in data 28/10/20, è stata effettuata la raccolta di campioni di suolo. In totale sono stati prelevati 24 campioni di suolo, ossia due per ogni parcella. Il campionamento è consistito in uno scavo di un mini-pit con un badile tra la terza e la quarta fila di ogni parcella e il prelievo è avvenuto secondo la separazione degli orizzonti Ap1 e Ap2 (figura 3.6).

Figura 3.6: nella figura di sinistra scavo a mano con badile del minipit e nella figura di destra campione minipit o pozzetto, in rosso la linea di demarcazione della parte più superficiale Ap1(1°campione) e della parte inferiore Ap2 (2°campione).

Il mini-pit è una sezione verticale ridotta rispetto al profilo vero e proprio, quindi con dimensioni inferiori 50-70cm in profondità e 100cm in larghezza. Questo prelevamento di campioni è utile per progetti specifici che non sono interessati alla conoscenza degli strati profondi del suolo, oppure per indagare ambiti ove non è possibile effettuare scavi con mezzi meccanici (accesso

difficoltoso, ambiti tutelati ecc.) (Barbetti et al., 2016). Consente inoltre anche di osservare il limite tra suolo arato e suolo sottostante verificando eventuali aspetti negativi (suola aratura, accumulo inorganico indecomposto, idromorfia, ecc.). I campioni di suolo, una volta arrivati in laboratorio, sono stati messi ad essiccare a temperatura ambiente per una settimana circa. Dopo l'essicazione sono stati setacciati con maglia 2mm e poi sminuzzati con un mortaio per ottenere una parte omogenea adatta alle analisi (figura 3.7).

Figura 3.7: nella figura di sinistra setacciatura del campione di suolo; Nella figura al centro macinazione con mortaio; Nella figura di destra campione di suolo ottenuto e pronto per l'analisi.

Analisi chimiche su suolo

Il pH è stato determinato secondo il metodo potenziometrico (Goldberg L. et al., 1994), con un rapporto suolo:acqua di 1:2.5. Nel nostro caso sono stati prelevati 5 g di campione e sono stati posti in un barattolo di plastica e sono stati aggiunti 12.5ml di acqua deionizzata. Il tutto è stato messo in agitatore meccanico per 3 ore, lasciato riposare per 10 minuti. All'atto della misurazione, la sospensione è stata mantenuta in agitazione mediante agitatore ad ancora

magnetica. I valori del pH sono espressi con due cifre decimali. Prima dell'utilizzo dello strumento è stato calibrato il piaccametro con due soluzioni

Figura 3.8: pH-metro a sinistra e conduttimetro a destra.

standard del pH noto. Sono state utilizzate soluzioni tampone a pH 7,01 (praticamente neutra) e una a pH 4,01 (acida). Terminata la calibrazione, l'elettrodo è stato sciacquato con acqua distillata, asciugato e immerso nel campione. Conseguentemente, tramite sonda, è stata determinata anche la conducibilità elettrica della soluzione acquosa (Deon R. et al., 1994) (figura 3.8).

È stato determinato anche il contenuto di fosforo (P) disponibile, per tutti i campioni, con il Metodo Olsen (Cole C.V. et al, 1954) (figura 3.9). Il metodo Olsen si basa sulla capacità del sodio bicarbonato di abbassare l'attività degli ioni calcio, consentendo l'estrazione dell'aliquota di fosforo legata al calcio o precipitata con il bicarbonato di calcio. Il fosforo così estratto viene dosato per via spettrofotometrica mediante sviluppo del complesso fosfomolibdico colorato in blu (figura 4.0). La lettura con spettrofotometro viene effettuata con l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20mm di cammino ottico contro la prova in bianco.

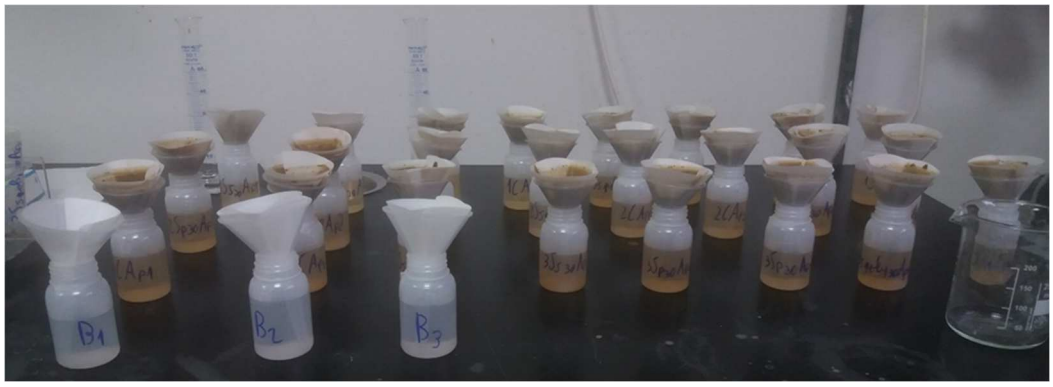


Figura 3.9: procedura di filtrazione dei campioni di suolo del metodo Olsen.

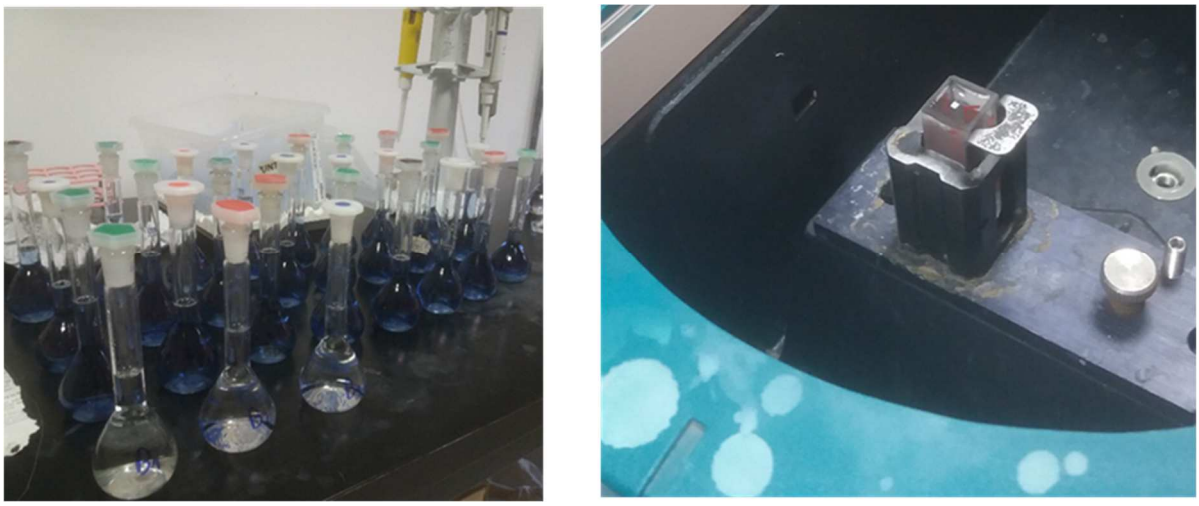


Figura 4.0: nella figura di sinistra si possono notare i campioni di suolo con presenza di fosforo, la tonalità del blu evidenzia la concentrazione; Nella figura di destra lettura allo spettrofotometro del nostro campione di suolo.

Per poter calcolare la quantità di P disponibile è stata preparata la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura di preparazione dei campioni 10 ml di ciascuna soluzione standard (figura 4.1).

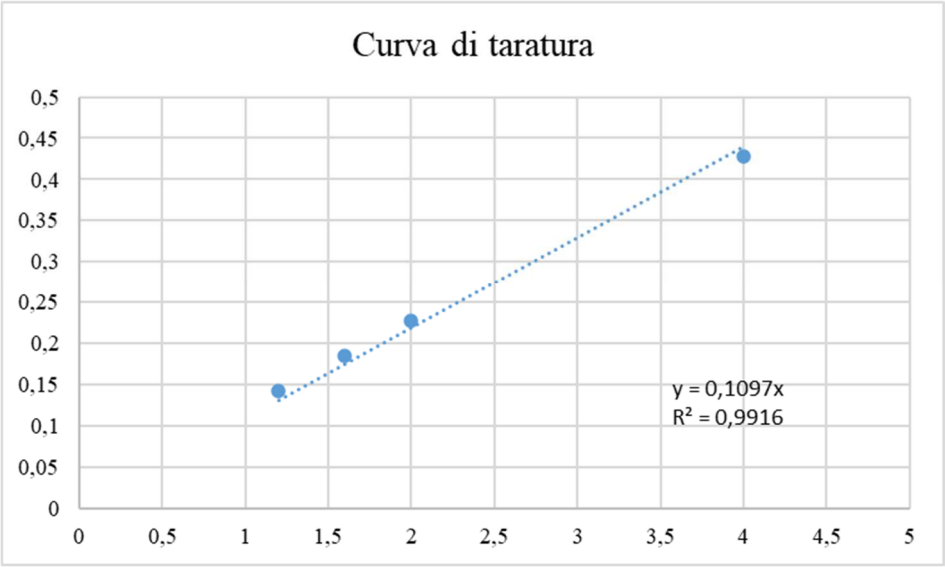


Figura 4.1: grafico della curva di taratura con in ordinata l'estinzione e in ascissa la concentrazione del fosforo.

Il contenuto in fosforo assimilabile si esprime in mg/kg, senza cifre decimali e si calcola utilizzando la seguente espressione:

C= 1000*B*D*V/P

dove:

C= è il fosforo contenuto nel suolo, espresso in mg/kg;

B= è la concentrazione del fosforo ricavato dalla curva di taratura, espresso in mg/l;

D= fattore di diluizione;

V= volume di soluzione estraente, espresso in litri (0,005);

P= massa del suolo sottoposto ad analisi, in grammi.

Successivamente è stato analizzato il contenuto di carbonio organico (humic carbon-HC) con il metodo Walkley e Black (Nelson and Sommers, 1996). Prima dell'analisi, è stata prelevata un'aliquota di campione setacciato a 2 mm ed è stato più finemente macinato con mortaio di agata (figura 4.2).

Figura 4.2: sulla sinistra campione di suolo prima della macinazione; sulla destra campione di suolo.

Il metodo utilizzato prevede l'ossidazione del carbonio organico ad anidride carbonica tramite riscaldamento generato dal calore di diluizione con l'aggiunta di bicromato e di acido solforico, così da portare la temperatura a circa 120°C per limitato lasso di tempo, con una successiva diminuzione durante il tempo di reazione. Tali temperature riescono ad ossidare solo una frazione del carbonio organico presente nel campione. La quantità di bicromato che non ha reagito con la sostanza organica, viene quantificata mediante titolazione con una soluzione di ferro ammonio solfato, detta Sale di Mohr [Fe(NH4)2(SO4)2 6H2O] (figura 4.3), in presenza di acido fosforico e dell'indicatore difenilammina (1 g di difenilammina in 100 ml di acido solforico concentrato).

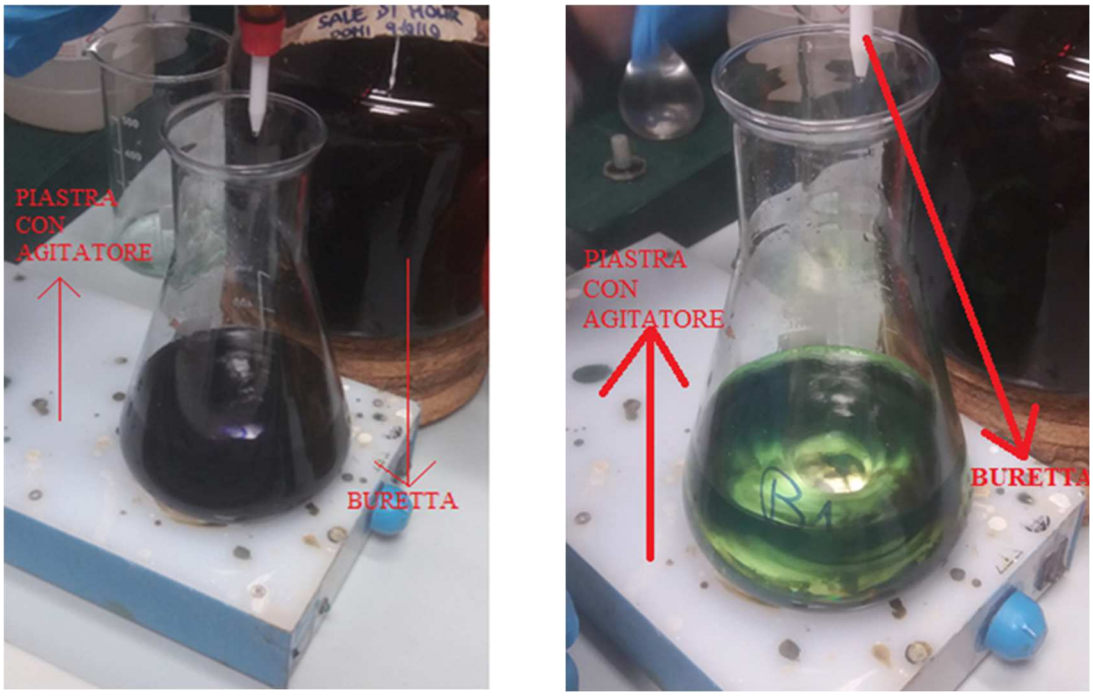


Figura 4.3: nella figura di sinistra inizio agitazione campione di suolo con titolante sale di Mohr; nella figura di destra fine titolazione con sale di Mohr.

Parallelamente alla preparazione del campione e alla titolazione, vengono effettuate due prove in bianco. I risultati sono espressi in g/kg secondo la seguente formula:

$$C = \frac{1000*(B-B1)*10*0,003}{B*P*0,77}$$

B= mL di sale di Mohr consumati per titolare la prova in bianco;

B1= mL di sale di Mohr consumati per titolare il campione;

10= mL di bicromato di potassio utilizzati per la reazione;

0,003= peso equivalente del carbonio considerato valenza zero (g);

P= aliquota di campione sottoposto ad analisi (g);

0,77= fattore di correzione.

Figura 4.4: fine determinazione dello humic carbon.

Determinazione dei parametri su pianta (biomassa, produzione seme e resa in olio).

Per quanto riguarda la parte relativa alle piante, sono state determinate la produzione di biomassa della pianta, la produzione di seme in q ha^{-1} e la resa in olio, comparando i risultati a seconda del trattamento ricevuto al suolo. Per quello che riguarda la determinazione della biomassa fresca, in data 14/12/20 è stata effettuata la raccolta delle intere piante del ricino. Al momento della raccolta, con un tagliasiepi a motore a scoppio (figura 4.5), le piante sono state raggruppate in mazzi da 10 piante ciascuna ed è stato determinato il peso, ovviamente mantenendo la separazione fra le parcelle. Per ciascuna parcella, sono stati poi selezionati il mazzo più pesante e quello più leggero che sono stati trasportati nei locali dell'azienda agraria Rosati dell'Università Politecnica delle Marche, per determinarne successivamente il peso secco. Le piante, per facilitarne l'essicazione, sono state tagliate in porzioni più piccole.

Figura 4.5: taglio piante del ricino (Ricinus communis L.).

Similmente, per il peso dei semi, è stato determinato il quantitativo di semi prodotti in ciascuna parcella e rapportato alla produzione in q ha^{-1}.

Per quanto riguarda la resa in olio dei semi di ricino, è stato utilizzato il metodo di estrazione Soxhlet, che comporta l'estrazione a caldo dei grassi a partire da matrici vegetali mediante solventi organici volatili, attraverso un processo simile alla percolazione, ma più efficiente e più veloce. Il vantaggio principale di questo apparecchio consiste nell'impiegare una minima quantità di solvente, grazie ad una sua continua purificazione e distillazione dopo ogni passaggio effettuato attraverso la matrice. Il materiale da estrarre viene sistemato nella "camera di estrazione", collocata su di un pallone da distillazione in cui viene messo il solvente da riscaldare. Appena il liquido bolle i suoi vapori salgono lungo un tubo laterale sino al refrigerante montato sopra l'estrattore (refrigeramento ad acqua). Il liquido ottenuto dalla condensazione cadrà goccia a goccia nella camera di estrazione, riempiendola fino a raggiungere il gomito del sifone posto lateralmente. A questo punto, per effetto

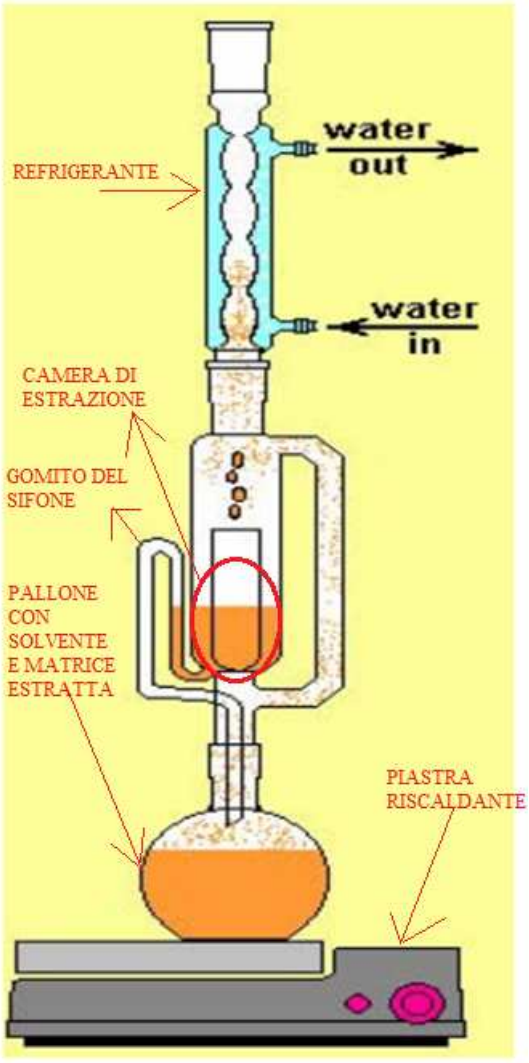


Figura 4.6: schematizzazione strumento Soxhlet, con le frecce rosse si indicano i componenti dello strumento.

del suo peso, il liquido percolato viene risucchiato nel pallone sottostante, da dove viene nuovamente distillato (Ferrara L. et al., 2008) (figura 4.6). Per diminuire i tempi di estrazione, nel nostro caso, è stata montata una batteria di 4 sistemi Soxhlet, posti in serie, in cui il sifonato del primo apparecchio alimenta la caldaia del secondo e così via, realizzando una serie di cicli in contemporanea (figura 4.7).

Figura 4.7: batteria di 4 Soxhlet funzionanti contemporaneamente.

Nel caso specifico sono stati prelevati e macinati meccanicamente 15 g di semi di ricino per ciascuna parcella. 10 g di macinato sono stati usati per l'estrazione, sono stati avvolti in carta filtro e inseriti poi nella camera di estrazione. Ad ogni apparato Soxhlet sono stati poi aggiunti 300ml di esano. Il tutto è stato riscaldato, tramite piastre elettriche, a 150°C. Al termine, l'olio estratto è stato separato dall'esano in cui era disciolto, tramite rotavapor o evaporatore rotante (figura 4.8). Quest'ultimo è uno strumento per allontanare i solventi (nel nostro caso l'esano) da una soluzione del composto d'interesse, tramite evaporazione a bassa pressione. Esso è costituito da 5 elementi principali: un pallone di evaporazione contenente la soluzione da evaporare (figura 4.9), un bagno termostatico, in cui si immerge il pallone di evaporazione per mantenere la soluzione alla temperatura opportuna, un meccanismo motorizzato, in grado di mettere in rotazione il pallone di evaporazione, un condensatore verticale o inclinato che provvede ad abbattere il grosso dei vapori

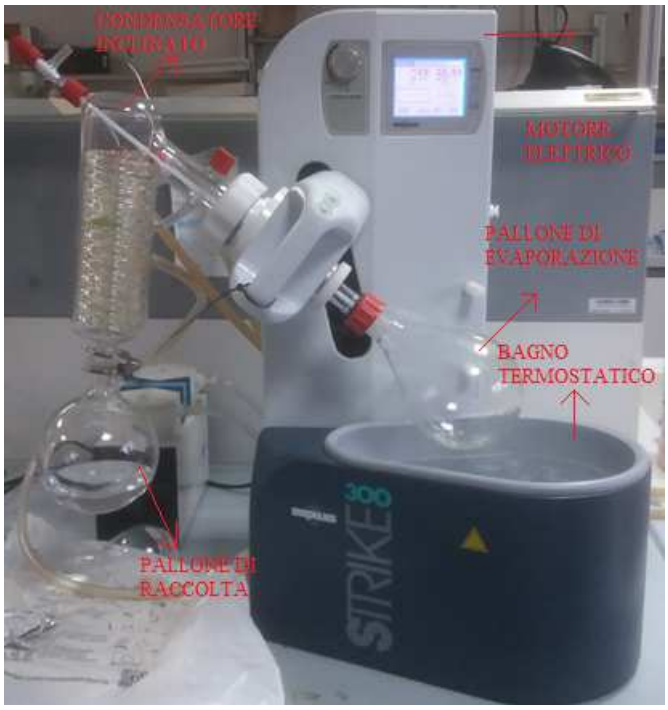


Figura 4.8: rotavapor, con le frecce rosse si indicano i componenti dello strumento.

sviluppatisi e un pallone di raccolta (figura 4.9) per i solventi condensati. I palloni, il condensatore e gli elementi di raccordo tra questi sono realizzati in vetro, e tutto il sistema montato deve garantire una perfetta tenuta del vuoto.

Figura 4.9: nella figura di sinistra pallone di evaporazione del rotavapor contenente olio ed esano; nella figura di destra pallone di raccolta del rotavapor contenente olio di ricino.

Per ottenere il peso dell'olio in grammi è stata fatta una sottrazione tra il peso del pallone con l'olio e il pallone vuoto, da qui è stata ottenuta la percentuale di olio contenuta nei semi. L'olio estratto è stato conservato in una provetta che ha una temperatura di circa 4°C per eventuali future analisi.

Analisi statistica dei dati.

I dati sono stati analizzati statisticamente con il software R. A seguito dei test per la parametricità del dataset (Shapiro test e Levene test al 5% di significatività), è stata eseguita un one way-ANOVA e successivo Tukey post hoc test per individuare eventuali differenze fra le medie dei gruppi.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Analisi suolo pre-trattamento

Il suolo, dove sono state collocate successivamente le parcelle sperimentali, è, morfologicamente, un suolo profondo, con una lunga sequenza di orizzonti alterati (Bw) sotto i primi strati lavorati meccanicamente fino ad una profondità di 50 cm circa. Dal punto delle analisi fisiche e chimiche il suolo ha valori di pH alcalino, con valori massimi di pH 8,60 nell'orizzonte più profondo (2Bw) e valori minimi nell'orizzonte Ap3 (7.90) (Tabella 3.1).

Tabella 3.1: analisi chimiche del suolo pre-trattamento

Orizzonte	Profondità	OC	P_{av}	pH	Sabbia	Limo	Argilla
	cm	g kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$		g kg $^{-1}$		
Ap1	0-8	11.77	40.4	8.03	393	422	185
Ap2	8-32	12.12	46	8.03	393	426	181
Ap3	32-49	10.96	41.7	7.90	419	446	135
Bw1	49-64	5.80	3	8.05	441	402	157
Bw2	64-75	4.81	3.4	8.05	441	411	148
Bw3	75-92	3.48	3.1	8.04	352	461	187
Bw4	92-108	2.90	8.7	8.13	305	510	185
Bw5	108-136	2.90	8.1	7.99	293	523	184
Bw6	136-154	1.74	4.3	8.01	281	526	193
2Bw	154-175+	1.16	7.6	8.60	228	594	178

Il carbonio organico (OC) decresce dall'orizzonte più superficiale (Ap1) a quello più profondo con un picco nell'orizzonte (Ap2). In generale il suolo non ha un contenuto di carbonio organico, indice di sostanza organica presente nel suolo, molto elevato. Il fosforo assimilabile (P_{av}) ha una variabilità elevata dove gli orizzonti più superficiali si differenziano molto da quelli più profondi.

Infatti, gli orizzonti Ap hanno un contenuto medio di P_{av} di 40 mg/kg e diminuiscono considerevolmente nel Bw1. Questo è dovuto all'effetto delle fertilizzazioni e alle lavorazioni operate nelle colture precedenti. Il suolo è generalmente franco.

3.2 Analisi suolo post-trattamento

Nel presente lavoro, l'attenzione si è concentrata maggiormente nel valutare l'effetto dei trattamenti a base di zolfo sugli orizzonti più superficiali del suolo e, successivamente, sulla pianta del ricino (*Ricinus communis* L.).

I parametri chimici dell'orizzonte Ap1, valutati a seguito dei trattamenti, sono riportati in tabella 3.2.

Nell'Ap1 i trattamenti non hanno avuto effetti evidenti. Sul pH leggeri abbassamenti del pH nel suolo delle parcelle dei trattamenti Sp30 e Sspoly30. La conducibilità elettrica, espressa in mS/cm, è aumentata in Sp30 e Ss30, anche se con deviazione standard elevata, per questo non significativa. Nelle parcelle dei trattamenti Sspoly30 la conducibilità è rimasta intorno valori prossimi alle parcelle di controllo.

Il carbonio organico è più elevato rispetto ai valori del pre-trattamento, rimanendo comunque un suolo poco ricco in sostanza organica. Valori più elevati rispetto agli altri trattamenti, sono propri delle parcelle Ss30.

Il fosforo, negli orizzonti Ap1, rimane elevato, con valori maggiori nei suoli con trattamento zolfo in polvere, mentre l'effetto del trattamento Sspoly30 è comparabile con quello del controllo. Il fosforo disponibile, sostanzialmente, è

Tabella 3.2: valori di pH, conducibilità elettrica, OC e Pav sull'orizzonte Ap1 post-trattamento

Trt	pH	Conducibilità elettrica	OC	Pav
	(H_2O)	(mS/cm)	g kg^{-1}	mg kg^{-1}
C	7.64[a]	169.43[a]	12.29[a]	50.98[a]
	(0.10)	(37.28)	(0.33)	(3.21)
Sp30	7.56[a]	246,33[a]	13.01[a]	57.08[a]
	(0.09)	(111.09)	(1.25)	(8.12)
Ss30	7.65[a]	274.67[a]	17.31[a]	56.10[a]
	(0.19)	(82.95)	(5.97)	(9.06)
Ss poly30	7.61[a]	186.20[a]	12.32[a]	54.42[a]
	(0.23)	(38.26)	(1.41)	(6.61)

aumentato rispetto ai valori registrati nel campionamento del suolo pre-trattamento perché il lasso di tempo intercorso tra il campionamento pre-trattamento e post-trattamento è stato di 2 anni circa. In questi due anni nel suolo si sono susseguite diverse colture con altri input di fertilizzazione.

La medesima analisi dei dati è stata fatta per gli orizzonti Ap2 (tabella 3.3).

I trattamenti a base di zolfo delle parcelle negli orizzonti Ap2 non hanno avuto un effetto sul pH, conducibilità elettrica, carbonio organico e fosforo disponibile.

Il pH sull'orizzonte dei suoli Ap2 post-trattamento rispetto alle parcelle di controllo tende leggermente a diminuire e nelle parcelle che hanno subito un trattamento Ss30 si mantiene un valore costante alle parcelle di controllo.

La conducibilità elettrica si è abbassata con i trattamenti di Sspoly30, con deviazione standard abbastanza bassa rispetto agli altri trattamenti e alle parcelle di controllo che, oltre a rendere una conducibilità elettrica elevata, hanno avuto anche una deviazione standard elevata.

Tabella 3.3: valori di pH, conducibilità elettrica, OC e Pav sull'orizzonte Ap2 post-trattamento

Trt	pH	Conducibilità elettrica	OC	Pav
	(H_2O)	(mS/cm)	g kg^{-1}	mg kg^{-1}
C	7.65[a]	184.47[a]	12.43[a]	51.30[a]
	(0.17)	(73.72)	(0.52)	(7.03)
Sp30	7.60[a]	229.67[a]	11.62[a]	48.22[a]
	(0.29)	(108.93)	(1.17)	(12.29)
Ss30	7.65[a]	196.73[a]	12.62[a]	51.70[a]
	(0.12)	(52.90)	(0.99)	(4.78)
Ss poly30	7.63[a]	174.33[a]	16.14[a]	49.83[a]
	(0.23)	(46.56)	(7.18)	(6.88)

Il carbonio organico ha valori maggiori per Sspoly30. Tuttavia, la differenza degli altri trattamenti con le parcelle di controllo non è significativa per cui non è possibile imputare a nessun trattamento la proprietà di aumentare la capacità del suolo, tramite la produzione di sostanza organica da parte della pianta, di immagazzinare maggiori quantità di carbonio organico.

Le concentrazioni di fosforo sono salite lievemente con i trattamenti rispetto alle concentrazioni di fosforo nell'orizzonte Ap2 del terreno pre-trattamento.

Un'ultima analisi è stata fatta considerando la media dei due orizzonti, ottenendo, così, i valori medi di suolo fino ad una profondità circa di 25 cm (tabella 3.4).

Tabella 3.4: valori di pH, conducibilità elettrica, OC e Pav sull'orizzonte Ap post-trattamento

Trt	pH	Conducibilità elettrica	OC	P_{av}
	(H_2O)	(mS/cm)	g kg^{-1}	mg kg^{-1}
C	7.64	1.77	12.36	51.14
	(0.00)	(0.19)	(0.40)	(4.89)
Sp30	7.58	2.38	12.32	52.65
	(0.03)	(0.12)	(1.32)	(10.50)
Ss30	7.65	2.36	14.92	53.90
	(0.00)	(0.55)	(4.58)	(6.91)
Ss poly30	7.62	1.80	11.99	52.13
	(0.01)	(0.08)	(5.08)	(6.54)

Ovviamente, mediando i valori che non hanno avuto, nei singoli orizzonti, differenze significative fra i trattamenti, non sono stati registrati risultati rilevanti fra trattamenti.

In generale, l'aggiunta di zolfo al suolo (pari a 30 kg ha^{-1}), senza ulteriori addizioni di fertilizzanti, non ha modificato in maniera sostanziale le proprietà intrinseche degli orizzonti più superficiali del suolo. Qualche modifica potrebbe essere avvenuta subito dopo la distribuzione dei trattamenti, che però non è stata registrata perché non sono stati effettuati campionamenti. Va ricordato, infatti, che tra la distribuzione dei trattamenti e il campionamento

sono intercorsi 7 mesi, nei quali la resilienza del suolo può aver ricondotto questi parametri ai valori originari.

3.3Analisi su pianta

Per quanto riguarda l'effetto dei trattamenti sulla produzione, sono stati presi in considerazione i parametri principali, quali: il tasso di germinabilità, la produzione di biomassa, la resa in olio e il contenuto in olio nei semi. Il tasso di germinabilità è stato ottenuto in seguito alla conta in campo delle piante nate, nelle varie parcelle, rispetto a quelle seminate. I risultati sono riportati in (tabella 3.5).

Tabella 3.5 – Parametri relativi alla produzione della pianta a seconda dei trattamenti. I numeri fra parentesi sono le deviazioni standard (*n*=3).

Trt	Tasso di germinabilità	N° racemi	Peso semi	Biomassa peso fresco +capsula	Resa olio	
	%		q ha^{-1}	q ha^{-1}	q ha^{-1}	%
C	82	22	3.36	271.70	1.49	45
	(1)	(5)	(1.14)	(94.51)	(0.33)	(5)
Sp 30	69	16	2.15	198.19	1.05	49
	(10)	(3)	(0.90)	(47.89)	(0.45)	(2)
Ss 30	72	25	3.82	309.79	1.81	47
	(12)	(7)	(1.23)	(191.02)	(0.63)	(4)
Ss poly 30	74	19	2.71	142.97	1.27	47
	(7)	(12)	(1.95)	(63.50)	(0.94)	(2)

Il tasso di germinabilità più alto lo hanno avuto le parcelle di controllo, ossia senza trattamenti, seguito dalla trattata con Sspoly30, che ha dimostrato una buona percentuale di germinabilità e con una deviazione standard piuttosto bassa rispetto a tutte le altre parcelle che hanno subito trattamenti diversi. La

germinabilità potrebbe essere stata influenzata dalla semina a mano, che non ha garantito la stessa profondità di semina omogenea tra parcelle e all'interno della stessa parcella.

Successivamente, sono stati asportati i racemi maturi e una volta arrivati in laboratorio sono stati contati. Il numero massimo dei racemi è stato raggiunto dalle parcelle che hanno subito trattamenti con prodotto Ss30, anche se le parcelle che hanno subito trattamenti con Sspoly30 hanno avuto pochi racemi ma con una variabilità, piuttosto ampia.

I semi del ricino ottenuti da ogni parcella con i vari trattamenti sono stati pesati, ottenendo il peso medio al quintale ettaro dei semi di ogni parcella. La produzione maggiore si è avuta per le parcelle trattate con Ss30 e un po' più basso nelle parcelle Sspoly30 anche se la variabilità è notevole. Per questa ragione, statisticamente, i risultati sono da considerarsi comparabili.

La media della biomassa peso fresco più capsula, espressa sempre in quintali ad ettaro, è stata maggiore nelle parcelle che hanno subito trattamenti Ss30 ma con una enorme variabilità. Per quanto riguarda le parcelle che hanno subito trattamenti di Sspoly30, queste hanno avuto valori medi piuttosto bassi.

Le medie in quintali ad ettaro sulla resa di olio sono elevate per i trattamenti Ss30 che sono stati effettuati nelle parcelle e leggermente più bassi per i trattamenti di Sspoly30 che sono stati somministrati alle varie parcelle.

In definitiva, anche la produzione non viene influenzata dai trattamenti, anche se Ss30 sembrerebbe avvantaggiare leggermente la pianta in termini di produzione di seme (tabella 3.5).

4. CONCLUSIONI

Il presente lavoro sperimentale è stato focalizzato sull'effetto dell'applicazione di prodotti a base di zolfo sul suolo e sulla produzione di una pianta target (*Ricinus communis L.*). Tali prodotti, non ancora commercializzati, potrebbero essere utilizzati come potenziali fertilizzanti di zolfo in un concetto più ampio di economia circolare. Infatti, lo zolfo oggetto della presente tesi, ha una formulazione liquida, con caratteristiche ben diverse dalla più comune formulazione in polvere dello zolfo, ed è prodotto dal processo di desolforazione dei gas naturali, raffinazione che avviene all'interno degli impianti petrolchimici prima dell'immissione di tali gas nella rete di distribuzione. Il vantaggio di questo tipo di zolfo è che non viene, quindi, estratto dai giacimenti naturali, come evaporiti o depositi vulcanici, ma recuperato dall'acido solfidrico presente nei gas. Lo zolfo, infatti, riveste una certa importanza nei comuni fertilizzanti agronomici, e il suo approvvigionamento avviene, spesso, a scapito di risorse naturali. L'utilizzo di questa tipologia di zolfo come fertilizzante porterebbe ad un vantaggio ambientale sia di riduzione dell'estrazione dai giacimenti naturali sia di riduzione del rischio ambientale che ne deriva da un suo errato stoccaggio nei siti di accumulo dopo i processi di raffinazione. In particolare, sono stati testati due prodotti di zolfo liquido, uno tal quale (Ss) e uno con l'aggiunga di un

floculante (Ss poly) e il loro effetto su suolo è stato comparato con la comune formulazione in polvere (Sp) a 30 kg ha^{-1} di S e con un controllo (suolo non trattato). Tali trattamenti sono stati distribuiti su un suolo alcalino, adibito precedentemente a seminativo, in località Rocca Priora (AN). Successivamente alla distribuzione è stata effettuata la semina. Dopo 7 mesi, terminato quindi il ciclo colturale della pianta, sono stati prelevati i campioni per le analisi del suolo sugli orizzonti superficiali (Ap1 e Ap2) e sono state prelevate le piante per i dati di produzione. Dai dati di analisi è emerso che non ci sono significative differenze fra i parametri del suolo considerati. Si può concludere che i prodotti a base di zolfo, anche quelli commerciali, non hanno un impatto significativo a lungo termine sul suolo. Tale aspetto è da considerarsi positivo in quanto, se la distribuzione di una minima quantità di tali prodotti fosse stata sufficiente ad alterare in modo significativo le caratteristiche genetiche del suolo, si sarebbero dovuti prendere in considerazione effetti sull'ambiente difficilmente prevedibili. In questo modo è evidente che la resilienza del suolo è maggiore rispetto alla capacità di modificazione di questi formulati. È da supporre che qualche modifica, per lo meno a livello di abbassamento del pH, si sarebbe potuta registrare nei giorni successivi alla distribuzione. Questo aspetto positivo però, non si traduce neanche in una maggiore produzione per pianta.

In definitiva, i prodotti a base di zolfo possono essere comparati, come effetto, alle formulazioni più commerciali. Questa sperimentazione ha posto le basi per indagarne una migliore applicazione e una maggior efficacia a livello di produzione di questi prodotti, senza alterare in modo sostanziale le proprietà del suolo.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio i miei genitori che mi hanno supportato e sopportato fino alla conclusione del mio percorso di studi. Un ringraziamento va alla dottoressa Stefania Cocco e alla correlatrice Valeria Cardelli, che ho avuto modo di conoscere in un momento molto particolare e delicato della nostra storia di vita, purtroppo dovuto alla pandemia COVID-19.

BIBLIOGRAFIA

Agrillo C., Dotta M., Freppaz M., Martin M., Milano S., Peano C., Ponzio R., Sams C., Sottile F., Zanini E., 2015, Documento di posizione sul suolo, Slow Food, pp 1-20;

Allenby, B., 2006, The ontologies of industrial ecology? Progress in Industrial Ecology. Int. J. (PIE)3 (1/2), 28-40;

Apodaca L. E., 2020, Sulfur. Ed. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p., https://doi.org/10.3133/mcs2020;

Arsad A., Danlami J.M., Zaini M.A.A., 2015, Caracterization and process optimization of castor oil (Ricinus communis L.) extracted by the Soxhlet method using polar and non-polar solvents, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, pp 99-104;

Baldoni R., Giardini L., 1982, Ricino (Ricinus communis L.), Pàtron Editore, Coltivazioni erbacee, pp 453-456;

Barbetti R., Costantini E.A.C, Fantappiè M., Paolanti M., 2016, Caratteri generali del sito pedologico, Linee guida dei metodi di rilevamento e informatizzazione dei dati pedologici MIPAAF, pp 6-12;

Barbier, E., 2012. The green economy post Rioþ20. Sci. (80e) 338, 887e888;

Barajas Forero C.L., 2005, Biodiesel from castor oil: a promising fuel for cold weather, Renevable Energy and Power Quality Journal, vol.1, pp 1-4 https://doi.org/10.24084/repqj03.222;

Bologna G., 2009, Edizioni Ambiente, Manuale della sostenibilità, idee, concetti, nuove discipline capaci di futuro, pp 10-16, 17-23, 23-68;

Bossard C.C., Hoshovsky M.C., Randall J.M., 2000, Ricinus Communis University of California Press, Invasive Plants of California Wildlands, pp 1-7;

Bourguignon D., 2014, Turning waste into a resource-Moving towards a "circular economy", European Parliamentary Research Service, pp 1-8;

Brady N.C., Weil R.R, 2008, The nature and Properties of Soils, fourtheent edition, Pearson Education, pp 1-15;

Bruyninckx H., 2014, Well-being and the environment-Building a resource-efficient and circular economy in Europe, EEA Signals 2014, pp 12-14;

Char K., Glass R.S., Griebel J.J., Pyun J., 2016, Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense, Progress in Polymer Science, pp 90-125;

Charles A Shull, 1920, Sulphur as a fertilizer. Science, vol. 52, pp 376-378;

ClÔ A., 2017, La storia insegna, Il Mulino, Energia e clima, pp 35-84;

Colombo C., Miano T. (2015). Capitolo 1-2-3-4-6-9. In: "Metodi di analisi chimica del suolo", editore Ministero Politiche Agricole Alimentari e Forestali, D.M. 23013/1501/13, Bari, pp. 76-90, 98-101, 122-125, 140-165;

Costantini E.A.C., Curtaz F., Filippa G., Freppaz M., Stanchi S., Zanini E., 2007-2013, Guida pratica di pedologia, rilevamento di campagna, principi di conservazione e recupero dei suoli, Institut Agricole Régional, Rég. La Rochère 1/A, I- 1100 Aosta, pp 1-161;

D'Orsogna M.R., Chou T., 2010, Danni alla salute umana causati dall'idrogeno solforato, pp 1-43;

Deon R., Satanassi A., 1994, Conducibilità, Metodo ufficiale 8, Determinazione della conducibilità, Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali (Osservatorio nazionale pedologico e per la qualità del suolo), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo con commenti e interpretazioni, pp 67;

Ferrara L., Naviglio D., 2008, Le tecniche di estrazione solido-liquido tradizionali, Aracne editrice, Tecniche estrattive solido-liquido, pp 54-81;

Giarratana A., 1952, Scienza e lavoro, Il metano e le sue applicazioni, pp 1-78;

Giontella F., 1956, I vantaggi economici e sociali del metano per l'Umbria, Poligrafica F. Salvati, Il metano nell'Italia centrale (Libro Bianco), pp 13-15;

Goar B.G., 1986, Sulfur recovery technology, United States;

Goldeberg L., Zaccheo P., Reazione, Metodo ufficiale 7, Determinazione della reazione (pH) Ministero delle Risorse Agricole, Alimentari e Forestali (Osservatorio nazionale pedologico e per la qualità del suolo), Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo con commenti e interpretazioni, pp 62;

Inorganic Chemical Industry, 1995, General, Sulfur recovery, pp 1-2;

IPCO, 2019, Developing the solutions to meet a global sulphur challenge, World leader in sulphur processing and handling, v. 1.1, pp 6-7;

Jared J.G., Richard S.G., Kookheon C., Jeffrey P., 2016, Polymerizations with elemental sulfur: a novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense, Progress in Polymer Science, pp 90-125;

Jasinski S. M., Kramer D. A., Ober J. A., Searls J.P., 1999, Fertilizers-Sustaining Global Food Supplies. USGS Fact Sheet 155-99;

Jänicke, M., 2012. "Green growth": from a growing eco-industry to economic sustainability. Energy Policy 48, 13e21. http://dx.doi.org/10.1016/ j.enpol.2012.04.045;

Korb N, Jones C., Jacobsen J., 2002, Secondary Macronutrients: Cycling, Testing and Fertilizer Recommendations, Nutrient Management, pp 1-15;

Le Blanc, D., 2011. Special issue on green economy and sustainable development. Nat. Resour. Forum 35, 151e154. http://dx.doi.org/10.1111/j.1477- 8947.2011.01398.x;

Loiseau E., Saikku L., Antikainen R., Droste N., Hansjürgens B., Pitkänen K., Leskinen P., Kuikman P., Thomsen M., 2016, Green economy and related concepts: An overview, Journal of Cleaner Production, pp 361-371;

Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks, D.L. (Ed.), Methods of Soil Analysis - Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 961–1010;

Olsen S. R., Cole C.V., Watanabe F. S., Dean L. A. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA circular 939. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.;

Satta S.F., 2018, Convenzione internazionale per la prevenzione dell'inquinamento causato dalle navi (MARPOL), Isprambiente, pp 1-21;

Scherer H.W., 2000, Sulphur in crop production-invited paper, European Journal of Agronomy, pp 81-111;

Tisdale, S.L., R.B. Reneau, and J.S. Platou. 1986. Atlas of Sulfur Deficiencies. p. 295-322;

UNEP, 2011a. Towards a Green Economy: Pathways to Sustainable Development and Poverty Eradication. http://dx.doi.org/10.1063/1.3159605;

UNEP, 2016. Sustainable Consumption & Production Branch: Resource Efficient and Cleaner Production [WWW Document]. URL. http://www.unep.fr/scp/cp;

U.S. Environmental protection agency office of Air and Waste Management, Office of Air Quality planning and Standards, Research Triangle Park, North Carolina, 1976, Standards and environmental impact statement volume 1: proposed standards of performance for petroleum refinery sulfur recovery plants;

World Bank, 2012. Inclusive Green Growth: the Pathway to sustainable Development. The World Bank, Washington D.C., p.171;

Z. Zeng, I. Oluwoye, M. Altarawneh, B.Z. Dlugogorski, Flammability of sulfur powder - An extremely hazardous chemical, *Fire Safety Journal* (2020), doi: https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103088.

Sitografia

https://www.gruppoapi.com/pdf/2018_07_05_Zolfo_0.3.pdf;

https://www.eni.com/it-IT/attivita/valorizzare-zolfo.html ;

https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/21252030 Agenda for Sustainable Development web.pdf ;

https://www.rinnovabili.it/;

https://www.money.it/Cos-e-la-Green-economy-definizione-funzionamento;

Sulphur 2020 implementation – IMO issues additional guidance;

Metodi di campionamento per il monitoraggio della qualità dei suoli n… (slideshare.net);

chimica:strumenti:rotavapor [LAB2GO Wiki] (infn.it);

Cosmetic Ingredient Review Expert Panel. Final report on the safety assessment of Ricinus communis (Castor) seed oil. Int J Toxicol 2007;26:31–77.;

Weiss E. A. Castor. In Oilseed Crops, 2nd Edition, Blackwell Scientific Ltd, Oxford, 2005: 13-52;

Mutlu H, Meier ARM. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. Eur J Lipid Sci Technol 2010;112:10–30;

https://www.eia.gov/;

https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/Resolution%20MEPC.320(74).pdf;

https://dgsaie.mise.gov.it/pub/sen/relazioni/relazione_annuale_situazione_energetica_nazionale_dati_2019.pdf