

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901782352A1

Publication Date

20110511

Applicant

CENTRO DI RICERCA INTERD.SULLA RISONANZA MAGN.NUCL.PER L'AMBIENTE, I

Title

METODO PER SEQUESTARE IL CARBONIO ORGANICO IN UN SUOLO

Metodo per sequestrare il carbonio organico in un suolo

La presente invenzione concerne un metodo per sequestrare il carbonio organico in un suolo. In particolare, la presente invenzione concerne un metodo per sequestrare il carbonio organico in un suolo al fine di mitigare l'emissione di CO₂ prodotta naturalmente da questo.

L'insieme dei composti organici contenenti carbonio presenti in un suolo derivanti dai processi di decomposizione e degradazione biologica del materiale vegetale ed animale e dal catabolismo microbico è generalmente indicato con il termine "humus". L'humus è formato da biomolecole di sintesi cellulare, quali proteine, peptidi, carboidrati, acidi grassi, dai loro prodotti di degradazione, nonché dai prodotti di degradazione della lignina quali, acidi fenolici e benzencarbossilici. Queste molecole hanno singolarmente un peso molecolare generalmente inferiore a 1000 Da.

L'humus è presente in quantità e composizione diverse, nei suoli, nei sedimenti marini, nei depositi carboniferi e nelle acque terrestri e marine. La sua importanza nella biosfera per mantenere l'equilibrio ecologico del pianeta è pari a quella dei processi di fotosintesi e fissazione dell'azoto atmosferico. È infatti il costante processo di mineralizzazione dell'humus, ossia la trasformazione in CO₂ dei composti organici contenenti carbonio che costituiscono l'humus, che principalmente sostiene il ciclo biogeochimico del carbonio, reinserendo nell'atmosfera la CO₂ fissata dalle piante per fotosintesi.

Fenomeni come la deforestazione e lo sfruttamento

intensivo dei suoli in agricoltura industriale, tuttavia, hanno determinato nel corso del tempo l'intensificazione dei processi di mineralizzazione del carbonio organico presente nel suolo, contribuendo così
5 all'incremento della quantità di CO₂ nell'atmosfera, uno dei principali gas responsabili dell'effetto serra. Globalmente, il rilascio di carbonio sottoforma di CO₂ dai suoli della Terra (denominato anche "respirazione dei suoli") è stimato intorno a 8×10^{14} g C/anno
10 (Paustian et al., 1997).

La concentrazione di CO₂ nell'atmosfera aumenta ad una velocità di circa 2,8 Gt (gigatonnellate) di C/anno. La CO₂ antropogenica, principalmente dovuta alla combustione di carburante fossile, viene
15 rilasciata in atmosfera ad una velocità superiore, circa 6 Gt C/anno. La differenza tra la quantità di CO₂ immessa nell'atmosfera e l'aumento osservato della sua concentrazione è attribuibile ai meccanismi di retrofissazione negli ecosistemi terrestri (Schimel et
20 al., 1995). Infatti, a fronte di 120 Gt C/anno che sono globalmente fissati per via fotosintetica, la respirazione vegetale e la respirazione del suolo, ambedue equivalenti a 60 Gt C/anno, mantengono l'equilibrio globale della CO₂ nell'atmosfera.

25 Stante questa situazione, è dunque evidente che anche variazioni minime della velocità di decomposizione del carbonio organico del suolo possono influenzare significativamente la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera. Conseguentemente, agendo sui meccanismi
30 di fissazione e/o sequestro di carbonio organico nel suolo si può influenzare in modo determinante

l'equilibrio del ciclo biogeochimico globale del carbonio.

Nello stato della tecnica uno dei metodi per ridurre la presenza di CO₂ e altri gas serra
5 nell'atmosfera si basa sul sequestro del carbonio all'interno di biomasse.

A tal fine sono state messe a punto strategie di gestione delle foreste che mirano ad accrescere la quantità di carbonio che può essere sottratta dal
10 naturale ciclo biogeochimico ed essere fissata in modo permanente all'interno delle piante, in particolare quelle da legno. Queste biomasse, infatti, svolgono la funzione di serbatoi di accumulo del carbonio. È tuttavia noto che la fissazione netta di carbonio nelle
15 biomasse si arresta alla maturazione della specie arborea.

Inoltre, sono state messe in atto specifiche pratiche di coltivazione agricola che contemplano una aratura del suolo ridotta ad una profondità di 10 cm
20 (*minimum tillage*) o totalmente assente (*zero tillage*), al fine di ridurre o inibire la mineralizzazione microbica dell'humus. Benché la capacità di sequestro del carbonio di tali pratiche non sia del tutto scientificamente provata, il carbonio eventualmente
25 sequestrato nel suolo è liberato nuovamente appena il suolo venga nuovamente arato in maniera tradizionale (30-40 cm).

Il suolo rappresenta potenzialmente il maggiore serbatoio di carbonio organico esistente in natura. Si
30 stima, infatti, che contenga circa 1500 Gt di carbonio, quasi il doppio di quello presente in atmosfera e il triplo di quello sequestrato dalla vegetazione. A

fronte di tale potenzialità, sarebbe quindi auspicabile sequestrare in modo permanente il carbonio nel suolo o, almeno, allungare il tempo di permanenza del carbonio nel suolo durante il ciclo biogeochimico.

5 Scopo della presente invenzione è quello di superare gli inconvenienti evidenziati dallo stato della tecnica.

 È un primo oggetto della presente invenzione un metodo per sequestrare il carbonio organico in un
10 suolo, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi operative:

 a) porre a contatto un suolo comprendente humus con un catalizzatore comprendente un complesso di tipo metallo-porfirina e/o metallo-ftalocianina;

15 b) esporre detto suolo comprendente humus a contatto con detto catalizzatore a radiazioni elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda nell'intervallo dell'UV e/o del visibile.

 È un secondo oggetto della presente invenzione un
20 suolo contenente carbonio organico sequestrato ottenibile mediante il suddetto metodo.

 È un ulteriore oggetto della presente invenzione un catalizzatore metallo-porfirinico e/o metallo-ftalocianinico per uso nel suddetto metodo.

25 Il metodo oggetto della presente invenzione permette di sequestrare in modo permanente il carbonio organico presente in un suolo o, almeno, di trattenerlo per periodi di tempo più lunghi di quelli che si avrebbero secondo il normale equilibrio biogeochimico
30 del suolo. Il metodo della presente invenzione può essere applicato per mitigare le emissioni di CO₂ naturalmente prodotte da un suolo.

La richiedente ha sorprendentemente trovato che è possibile sequestrare il carbonio organico all'interno di un suolo attraverso la polimerizzazione delle sostanze organiche che costituiscono l'humus presente
5 nel suolo stesso. La polimerizzazione dell'humus è fatta avvenire *in situ* ponendo a contatto il suolo comprendente l'humus con catalizzatori costituiti da complessi metallo-porfirinici, in presenza di radiazioni elettromagnetiche aventi lunghezze d'onda
10 ricadenti nell'intervallo dell'ultravioletto (UV) e/o del visibile, preferibilmente in presenza di radiazioni aventi lunghezza d'onda compresa tra 300 e 800 nm.

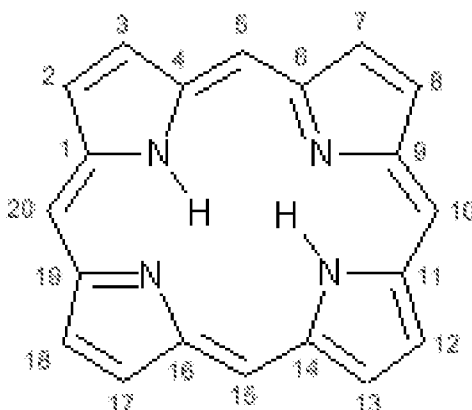
Ai fini della presente invenzione con il termine "humus" si intende l'insieme di sostanze organiche
15 presenti in un suolo derivanti da processi di decomposizione e degradazione biologica del materiale vegetale ed animale e dal catabolismo microbico. L'humus comprende biomolecole di sintesi cellulare, quali proteine, peptidi, carboidrati, acidi grassi e
20 loro prodotti di degradazione, i prodotti di degradazione della lignina, quali ad esempio acidi fenolici e benzencarbossilici, composti organici aventi anelli aromatici, anche condensati, variamente funzionalizzati.

25 Il metodo oggetto della presente invenzione può essere favorevolmente applicato su tutti i suoli di tipo naturale, ossia di tipo agricolo, sui quali è presente humus, sia coltivati sia non coltivati. Prima di applicare il metodo su un suolo agricolo, il suolo è
30 preferibilmente arato.

Le metallo-porfirine e le metallo-ftalocianine (di seguito anche denominati, rispettivamente, Me-porfirine

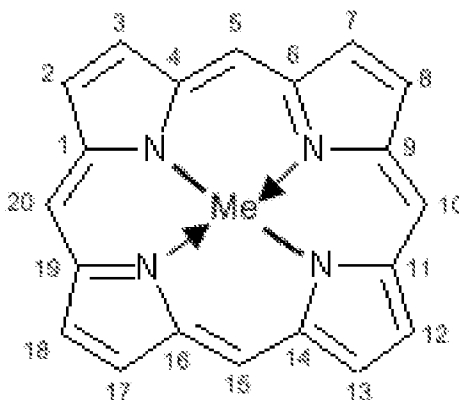
e Me-ftalocianine) utilizzati come catalizzatori sono composti noti nello stato della tecnica. Essi sono presenti in natura e/o sintetizzabili mediante procedimenti di sintesi ben noti all'esperto del ramo.

- 5 Con il termine porfirine si intende la classe di composti organici eterociclici comprendenti un anello porfinico di formula (I) (porfina)



(Ia).

- 10 L'anello porfinico di formula (I) può coordinare cationi metallici, che si dispongono all'interno del macrociclo e vengono coordinati da quattro atomi di azoto (complessi Me-porfirinici), formando i composti di formula generale (II)

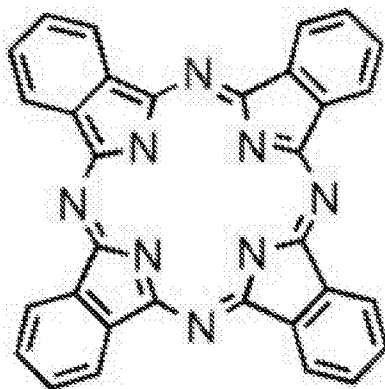


(IIa)

15

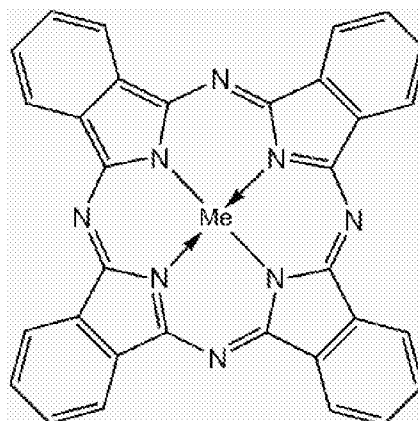
dove Me rappresenta un catione metallico.

Con il termine ftalocianine si intende la classe di composti organici eterociclici aventi la struttura di formula (Ib)



(Ib).

La struttura di formula (Ib) può coordinare cationi metallici, che si dispongono all'interno del macrociclo e vengono coordinati da quattro atomi di azoto, formando i complessi Me-ftalocianinici) di formula generale (IIb)



15

(IIb)

dove Me rappresenta un catione metallico.

I complessi Me-porfirinici e Me-ftalocianinici utilizzabili nel metodo oggetto della presente
5 invenzione sono quelli di formula generale (IIa) e (IIb) in cui Me è uno ione metallico selezionato fra quelli dei metalli appartenenti ai seguenti gruppi e serie della tavola periodica degli elementi: gruppo IIa, gruppo IIIa, gruppo IVa, gruppo Va, gruppo VIa,
10 gruppo VIIa, gruppo VIII, gruppo Ib, gruppo IIb, gruppo IIIb, serie dei lantanidi e serie degli attinidi della tavola periodica degli elementi. Preferibilmente, il catione metallico Me è scelto nel gruppo consistente di Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{3+} , V^{5+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ,
15 Cr^{3+} , Cr^{5+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} . Preferibilmente, Me è scelto fra Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

Quando il catione Me è un catione ferroso o ferrico la formula (IIa) corrisponde al gruppo eme, ossia il gruppo prostetico delle emoproteine
20 (citocromi, emoglobina, ecc.).

I composti di formula generale (II) sono noti anche come composti mimetici (o biomimetici) del gruppo eme, essendo in grado di mimare l'attività catalitica dei siti attivi di questi metallo-enzimi.

25 I suddetti composti di formula generale (IIa) e (IIb) possono comprendere anche gruppi sostituenti nelle posizioni di sostituzione periferiche dell'anello della porfina o ftalocianina. Ad esempio, i gruppi sostituenti possono essere gruppi funzionali idrofili
30 introdotti per modificare la solubilità dei suddetti complessi metallici.

Per favorirne la dissoluzione in acqua, i composti

Me-porfirinici e Me-ftalocianinici sono sostituiti, preferibilmente, con gruppi idrofili selezionati nel gruppo consistente di gruppi carbossilici, benzensolfonici, clorobenzensolfonici, gruppi ammoniometilbenzenici, gruppi peptidici e gruppi carboidratici.

I complessi Me-porfirinici di formula generale (IIa) e quelli Me-ftalocianinici di formula generale (IIb) anche preparati in forma di dimeri o trimeri. I dimeri e trimeri sono cataliticamente più attivi rispetto ai monomeri. I suddetti complessi, sia monomeri sia dimeri e trimeri, possono essere anche immobilizzati su substrati silicatici (silice, zeoliti, minerali argillosi) o organici (ad esempio, polietilenglicole (PEG)).

Preferibilmente, i complessi Me-porfirinici hanno una struttura chimica che impedisce la formazione di complessi tra il catione metallico e una molecola di O₂, ossia la formazione irreversibile di un complesso cosiddetto μ -oxo, per reazione con un secondo complesso Me-porfirinico e/o Me-ftalocianinico, inibendo la mobilità dell'ossigeno elettrofilo formato sul catalizzatore e responsabile della reazione ossidativa catalizzata.

La formazione irreversibile di complessi μ -oxo può essere impedita funzionalizzando opportunamente gli anelli pirrolici della struttura della Me-porfirina, come noto all'esperto del ramo ad esempio dalla pubblicazione R.A. Sheldon, 1994, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, Marcel Dekker, New York, pp. 1-27.

I composti Me-ftalocianinici possono essere

funzionalizzati con gruppi solfonici (ad esempio, tetrasolfonatoftalocianina) come descritto in Meunier e Sorokin, Acc. Chem. Res. 1997, 30, 470-476).

Composti particolarmente preferiti da utilizzarsi
5 come catalizzatori nel metodo oggetto della presente invenzione per via della loro attività catalitica sono i seguenti:

- meso-tetra-(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)-porfirinato di Fe(III)cloruro,
- 10 meso-tetra-(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)-porfirinato di manganese(II)cloruro,
- meso-tetra-N-metilpiridil-porfirinato di manganese(II) pentaacetato,
- tetra-(2,6,9,12-tetrasulfonatofenil)-ftalocianinato di
15 manganese(II)cloruro.

In accordo al metodo oggetto della presente invenzione, il catalizzatore può essere posto a contatto con l'humus contenuto nel suolo su cui si vuole realizzare il sequestro del carbonio, spargendolo
20 uniformemente sul suolo allo stato solido. Quando è utilizzato in forma solida, il catalizzatore è comunque idrosolubile.

Più preferibilmente, il catalizzatore è distribuito sul suolo in forma di soluzione acquosa
25 comprendente il catalizzatore disciolto. Lo spargimento sul suolo può essere realizzato mediante le tradizionali tecniche di spargimento (ad esempio delle sementi o di pesticidi solidi) e fertirrigazione usate in agricoltura.

30 Quando il catalizzatore è distribuito sul suolo sotto forma di soluzione acquosa, la quantità di acqua in cui esso viene diluito è scelta in funzione del

contenuto di argilla nel suolo. Nei suoli in cui la frazione argillosa è presente in maggiore quantità, a parità di quantità di catalizzatore impiegato, è necessario impiegare soluzioni del catalizzatore più diluite. Ciò è dovuto al fatto che per aversi una distribuzione omogenea del catalizzatore a contatto con l'humus, nei suoli argillosi è necessario impiegare una maggiore quantità di acqua per raggiungere un adeguato grado di bagnabilità del terreno.

10 La frazione argillosa di un terreno, è espressa in termini di peso percentuale rispetto al peso del terreno allo stato secco ed è misurabile per via densitometrica o con il metodo della pipetta, noti all'esperto del ramo.

15 La concentrazione più adeguata della soluzione di catalizzatore può essere facilmente determinata dall'esperto del ramo in funzione delle caratteristiche di tessitura del suolo da trattare.

20 Tenendo in considerazione che il contenuto di carbonio organico in un suolo agricolo è all'incirca 1-2% in peso, la quantità di catalizzatore distribuito sul suolo varia preferibilmente da 1,0 mol/ha a 10 mol/ha, più preferibilmente da 3,0 mol/ha a 8,0 mol/ha di suolo.

25 Quando il catalizzatore è distribuito sul suolo sotto forma di soluzione acquosa, è preferibile utilizzare una soluzione acquosa avente una concentrazione di catalizzatore variabile da 0,001 mol/l a 0,1 mol/l, preferibilmente da 0,005 mol/l a 30 0,02 mol/l.

Quando il catalizzatore è presente nella soluzione acquosa in concentrazione variabile da 0,005 mol/l a

0,02 mol/l, la soluzione acquosa contenente il catalizzatore è distribuita sul suolo da trattare in una quantità variabile da circa 400 l/ha a circa 600 l/ha. La distribuzione al suolo agricolo avviene per
5 fertirrigazione.

La distribuzione del catalizzatore sul suolo da trattare porta i complessi Me-porfirinici oppure Me-ftalocianinici a contatto con l'humus del suolo. Al termine della fase di distribuzione del catalizzatore,
10 il metodo oggetto della presente invenzione prevede una fase di esposizione del suolo trattato con il catalizzatore a radiazioni elettromagnetiche di lunghezza d'onda ricadenti nell'intervallo spettrale dell'UV e/o del visibile. Le radiazioni
15 elettromagnetiche forniscono l'energia necessaria per attivare la reazione di polimerizzazione foto-ossidativa (foto-polimerizzazione) catalitica dei composti che formano l'humus.

In una prima forma di realizzazione
20 dell'invenzione, il suolo trattato con il catalizzatore è lasciato esposto al sole e le radiazioni elettromagnetiche sono, quindi, quelle prodotte dalla radiazione solare.

La radiazione utile, tuttavia, può essere prodotta
25 anche per mezzo di apposite sorgenti artificiali (lampade UV-Visibile). L'impiego di sorgenti di radiazioni artificiali può essere contemplato, ad esempio, nel caso in cui si attui il metodo oggetto della presente invenzione su un terreno non
30 direttamente esposto alla radiazione solare, quale ad esempio un terreno in serra.

Il tempo di esposizione minimo per aversi

risultati significativi, sia in termini di foto-polimerizzazione dell'humus sia in termini di variazione della distribuzione degli aggregati del suolo trattato, è di 24 h, preferibilmente tra 24 h e
5 120 h. Questo tempo di esposizione si riferisce all'irraggiamento del suolo con radiazione solare naturale ed è comprensivo anche delle ore di buio.

Nel caso in cui si utilizzi una sorgente di radiazioni artificiale (lampada UV-vis),
10 l'irraggiamento del suolo a contatto con il catalizzatore può essere anche continuo, senza intervalli di buio. In tal caso, è possibile ottenere i medesimi risultati in termini di polimerizzazione dell'humus, in un tempo ridotto rispetto
15 all'irraggiamento con luce solare. Come facilmente intuibile dall'esperto del ramo, il tempo necessario sarà dipendente dall'intensità delle radiazioni UV-vis emesse della lampada utilizzata.

Il metodo oggetto della presente invenzione,
20 attraverso una reazione di foto-polimerizzazione catalitica *in situ*, permette di ottenere il sequestro del carbonio organico all'interno di un suolo comprendente humus.

Benché non si intenda in questa sede fare
25 riferimento ad alcuna particolare teoria, si ritiene che la reazione di foto-polimerizzazione dell'humus sia una reazione di polimerizzazione di tipo ossidativo che provoca l'associazione delle molecole fenoliche che costituiscono l'humus in molecole polimeriche di
30 maggiori dimensioni (fino a formare pentameri), la cui struttura è stabilizzata dalla formazione di legami covalenti, ad esempio legami di tipo C-C e C-O-C, tra

le molecole dei composti di partenza.

L'avvenuta polimerizzazione dell'humus mediante il metodo oggetto della presente invenzione è confermata dal diverso comportamento chimico del suolo trattato, rispetto al medesimo suolo prima dell'applicazione del metodo.

Come noto dalla letteratura del settore (ad esempio, Piccolo A., 2001, Soil Science, 166:810-833), le diverse molecole che compongono l'humus di un suolo non trattato con il metodo della presente invenzione sono presenti in natura in forma auto-associata stabilizzata da molteplici legami deboli e formano strutture supra-molecolari di apparente grande dimensione.

Queste strutture hanno una bassa stabilità, in quanto l'associazione tra le molecole che compongono l'humus è essenzialmente dovuta a legami chimici deboli (van der Waals, legami idrogeno, legami π - π , legami CH- π) o ad interazioni elettrostatiche con ponti di metallo.

Conseguentemente, la stabilità di tali strutture supra-molecolari è relativamente bassa. Infatti, la sola aggiunta alle soluzioni contenenti composti umici di acido acetico (o di altri acidi organici come per esempio quelli contenuti negli essudati radicali delle piante), tale da abbassare il pH della soluzione acquosa da circa 7 a circa 3,5, è sufficiente ad alterarne la stabilità conformazionale. Questo comportamento è generalmente considerato una conferma del fatto che le strutture associate delle molecole che costituiscono l'humus non sono tenute insieme da legami

di tipo covalente, ossia tali strutture, pur avendo analogo peso molecolare, non sono polimeri macromolecolari.

5 L'humus polimerizzato che si ottiene trattando un suolo con il metodo della presente invenzione mostra, invece, un comportamento differente rispetto all'humus naturale.

10 In particolare, la stabilità dell'humus dopo il trattamento in accordo al metodo oggetto della presente invenzione risulta decisamente aumentata. L'assenza di alterazione conformazionale per effetto dell'aggiunta di acido acetico (o altro acido organico) alle soluzioni di humus trattato conferma la formazione di una frazione polimerica nell'humus.

15 Informazioni dettagliate circa i metodi analitici che è possibile utilizzare per verificare lo stato di aggregazione dell'humus (strutture supra-molecolari o polimeri) si possono trovare nella letteratura scientifica (ad esempio, Piccolo A., 2002, *Advances in*
20 *Agronomy*, 75:57-134; Piccolo et al., 2002, *Environmental Science and Technology*, 36:76-84; Smejkalova, D. e Piccolo A., 2008, *Environmental Science and Technology*, 42, 699-706; Piccolo et al., 1999, *European Journal of Soil Science*, 50:1-8; Conte
25 et al., 1999, *Environmental Science and Technology*, 33: 1682-1690; Piccolo et al., 2001, *Soil Science* 166:174-185).

30 Nell'humus polimerizzato con il metodo oggetto della presente invenzione si osserva un aumento dei legami covalenti intermolecolari. Ciò comporta una maggiore stabilità delle strutture supramolecolari, le cui conformazioni sono rafforzate da legami covalenti,

in aggiunta ai molteplici legami deboli presenti prima della polimerizzazione. Una conseguenza della maggiore stabilità conformazionale dell'humus polimerizzato è un'azione cementante nei confronti delle sostanze
5 inorganiche presenti nel suolo, che dà origine ad aggregati di dimensioni superiori a quelli degli aggregati originariamente presenti nel suolo. In questo processo di aggregazione, il carbonio organico presente nel suolo viene sequestrato all'interno degli aggregati
10 di maggiori dimensioni, risultando meno esposto (protezione fisica) al naturale processo di mineralizzazione (decomposizione e degradazione biologica, catabolismo microbico). Inoltre, l'aumentata energia chimica delle molecole polimerizzate
15 dell'humus, dovuta alla formazione di legami covalenti, inibisce la sua degradabilità da parte microorganismi del suolo (protezione chimica), con conseguente minore respirazione di CO₂. La polimerizzazione dell'humus, pertanto, permette di aumentare il tempo di residenza
20 medio del carbonio organico sequestrato nel suolo.

La riduzione del processo di mineralizzazione del carbonio organico conseguente all'applicazione del metodo della presente invenzione permette, quindi, di sequestrare il carbonio nel suolo e di conseguenza
25 ridurre la quantità di CO₂ gassosa che può essere emessa in atmosfera da un suolo attraverso il processo di respirazione microbica.

Oltre all'effetto primario del sequestro del carbonio, il metodo oggetto della presente invenzione
30 presenta anche l'inatteso vantaggio di accrescere la stabilità strutturale del suolo trattato e la sua fertilità fisica.

L'aggregazione dell'humus, infatti, rende il suolo più facilmente penetrabile in profondità da parte dell'acqua meteorica, con conseguente riduzione della perdita di suolo fertile (una perdita generalmente
5 stimabile tra 10 e 60 ton/ettaro a seconda della pendenza dei suoli) dovuta all'erosione superficiale causata dal ruscellamento dell'acqua meteorica che non penetra nel suolo.

Nel caso di suoli agricoli, il trattamento del
10 suolo con il metodo della presente invenzione può essere ripetuto ciclicamente, sottoponendo il suolo agricolo ad aratura prima di ogni ciclo, secondo le usuali tecniche agronomiche del settore. La reiterazione delle fasi operative a) e b) del metodo
15 della presente invenzione, in alternanza all'aratura del suolo, permette di apportare i benefici derivanti dalla polimerizzazione dell'humus, in particolare il sequestro di carbonio, la diminuzione delle emissioni di CO₂ e l'incremento di stabilità e fertilità fisica
20 del suolo, anche nei suoi strati più profondi, ottenendo anche un progressivo incremento della resa produttiva delle colture eventualmente coltivate sul suolo trattato.

Il metodo oggetto della presente invenzione
25 rappresenta una via efficace e semplice per sequestrare il carbonio nel suolo e diminuire la quantità di un gas serra (CO₂) emesso nell'atmosfera.

Inoltre, in considerazione dei vantaggiosi effetti apportabili ad un suolo trattato con il metodo oggetto
30 della presente invenzione, il metodo oggetto della presente invenzione può essere anche applicato con la specifica finalità di aumentare la stabilità

strutturale di un suolo, limitando così potenziali perdite di suoli fertili a causa dell'erosione superficiale.

Il metodo è di semplice realizzazione e richiede
5 lo spargimento sul suolo da trattare del solo catalizzatore. Il metodo non richiede l'impiego di altre sostanze, quali ad esempio composti ossidanti come H_2O_2 o $KHSO_5$, utilizzati in altri processi di ossidazione catalitica noti nello stato della tecnica.

10 Al contrario, prove sperimentali in cui la polimerizzazione dell'humus è stata condotta in assenza di radiazione elettromagnetica ed in presenza di H_2O_2 hanno mostrato che la reazione di polimerizzazione ossidativa è accompagnata da un netto degrado della
15 struttura fisica del suolo trattato.

I complessi Me-porfirina e Me-ftalocianina usati come catalizzatori, presentano inoltre diversi vantaggi di impiego rispetto ad altre tipologie di catalizzatori, quali, ad esempio, i catalizzatori di
20 ossido-riduzione di tipo enzimatico (ad esempio, la perossidasi). Questi ultimi, infatti, qualora utilizzati nel metodo oggetto della presente invenzione, sarebbero facilmente denaturabili nel suolo con conseguente perdita di attività catalizzante.
25 Inoltre, il loro alto peso molecolare, insieme con la capacità di fornire siti di interazione debole, causerebbe una parziale dispersione dei composti che costituiscono l'humus, inibendo così la reazione di polimerizzazione. Infine, l'uso di catalizzatori di
30 ossido-riduzione di tipo enzimatico direttamente sul suolo sarebbe economicamente molto meno conveniente rispetto all'uso dei catalizzatori secondo la presente

invenzione, sia a causa del loro alto costo di produzione, sia per la loro elevata tendenza all'adsorbimento sulle particelle solide del suolo. Tale adsorbimento, altererebbe la particolare attività stereochimica dei catalizzatori di ossido-riduzione di tipo enzimatico e causerebbe la denaturazione del catalizzatore con conseguente riduzione dell'attività catalitica, in particolare quando impiegato allo stato solido.

10 I complessi Me-porfirina e Me-ftalocianina usati come catalizzatori nel metodo oggetto della presente invenzione, benché non esistenti in commercio, sono facilmente sintetizzabili a costi contenuti.

La quantità stimata di catalizzatore da somministrare al suolo da trattare è dello stesso ordine di grandezza dei principali agrofarmaci impiegati nelle normali pratiche agronomiche (pesticidi, biostimolatori, ormoni vegetali, ecc.).

15 Il metodo oggetto della presente invenzione influisce positivamente sulla resa produttiva delle colture agricole, in quanto i complessi Me-porfirina e Me-ftalocianina, oltre a non presentare effetti tossici sulle radici, hanno un effetto stimolante sull'apparato vegetale radicale.

25 I seguenti esempi di realizzazione sono forniti a mero scopo illustrativo della presente invenzione e non devono essere intesi in senso limitativo dell'ambito di protezione definito dalle accluse rivendicazioni.

ESEMPIO

30 Preparazione dei catalizzatori

Sono stati preparati due catalizzatori di fotopolimerizzazione, il primo di tipo Fe-porfirina ed

il secondo di tipo Mn-ftalocianina, entrambi funzionalizzati con gruppi benzensolfonici o clorobenzensolfonici.

I reagenti usati erano prodotti puri per analisi
5 forniti da Sigma-Aldrich, Milano.

I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV/Vis, previa dissoluzione dei composti in metanolo o acqua.

Preparazione del catalizzatore $\text{FeTDCPP}(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4\text{Cl}^-$
10 ([meso-tetra-(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfirinato di ferro(III) cloruro])

La suddetta Me-porfirina è stata sintetizzata a partire dalla porfirina H_2TDCPP [meso-tetra-2,6-diclorofenilporfirina].

15 La meso-tetra-2,6-diclorofenilporfirina è stata sintetizzata secondo un metodo riportato in letteratura (Traylor P. S. et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984, 279-280).

La meso-tetra-2,6-diclorofenilporfirina è stata
20 convertita in $\text{H}_2\text{TDCPP}(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4$ ([meso-tetra-(2,6-dicloro-sulfonatofenil)-porfirina]) nel seguente modo.

In un palloncino ad un collo da 25 cc si sciolgono
200 mg di H_2TDCPP in 8 ml di H_2SO_4 fumante e si lascia
in agitazione a 160°C per 12 ore sotto argon. Al
25 termine si versa, con molta cautela, tutto in una beuta
contenente H_2O e ghiaccio, sciacquando il pallone con
la minima quantità di H_2O necessaria. La soluzione,
raffreddata con ghiaccio, viene neutralizzata, con
molta cautela, con una soluzione satura di NaOH. Si
30 porta a secco cautamente tramite rotovapor a $60-70^\circ\text{C}$, a
20 mm Hg. Il residuo viene ripreso con CH_3OH e i sali
rimasti nel pallone vengono filtrati e lavati con

CH₃OH. Si porta tutto il filtrato a secco tramite rotovapor, si riprende con la minima quantità di CH₃OH necessaria e si mette a precipitare con etere etilico. Si filtra e il residuo si ridiscioglie con CH₃OH e si
5 fa passare su una colonna di resina scambiatrice cationica forte, precedentemente condizionata con una soluzione al 10% di HCl e poi lavata con H₂O fino a pH 6-7 ed eluita con H₂O; la frazione contenente il composto, viene evaporata sotto vuoto e
10 ricristallizzata da CH₃OH/acetone.

La resa della reazione è stata pari a 75%. Dall'analisi mediante spettroscopia UV/Vis del composto disciolto in metanolo è risultato caratterizzato dalle seguenti bande (nm): 417, 522, 602, 659.

15 Il composto H₂TDCPP(SO₃^{-H+})₄ è stato convertito in FeTDCPP(SO₃^{-H+})₄]Cl⁻ ([meso-tetra-(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)porfirinato di ferro(III) cloruro]) nel seguente modo.

In un pallone a due colli da 100 cc vengono
20 disciolti 200 mg della H₂TDCPP(SO₃^{-H+})₄ e 100 mg di FeSO₄ in 100 ml di H₂O. La soluzione viene degassata per 10 minuti con argon e quindi lasciata a ricadere sempre sotto argon per 12 ore. Il solvente viene evaporato sotto vuoto e il residuo, ripreso con acqua, viene
25 sottoposto a cromatografia a scambio ionico con le stesse modalità sopra descritte per la preparazione del composto H₂TDCPP(SO₃^{-H+})₄. La frazione contenente il prodotto FeTDCPP(SO₃^{-H+})₄]Cl⁻ viene evaporata e il residuo cristallizzato da CH₃OH/acetone.

30 La resa della reazione è stata pari a 80%. Dall'analisi mediante spettroscopia UV/Vis del composto disciolto in metanolo il composto è risultato

caratterizzato dalle seguenti bande: 422 nm, 521 nm.

Preparazione del catalizzatore $\text{MnTPHTA}(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4]\text{Cl}^-$
([tetra-(2,6,9,12-tetrasulfonatofenil)ftalocianinato
manganese(II) cloruro])

5 Il composto $\text{H}_2\text{TPHTA}[(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4]$ ([tetra-(2,6,9,12-tetrasulfonatofenil) ftalocianina]) è stato ottenuto nel seguente modo.

In un palloncino ad un collo da 25 cc si sciolgono 200 mg di ftalocianina base libera in 8 ml di H_2SO_4
10 fumante e si lascia in agitazione a 180°C per 12 ore sotto argon. Al termine si versa, con molta cautela, tutto in una beuta contenente H_2O e ghiaccio, sciacquando il pallone con la minima quantità di acqua necessaria. La soluzione, raffreddata con ghiaccio,
15 viene neutralizzata, con molta cautela, con una soluzione satura di NaOH .

Si porta a secco cautamente tramite rotovapor a $60-70^\circ\text{C}$, a 20 mmHg. Il residuo viene ripreso con CH_3OH e i sali rimasti nel pallone vengono filtrati e lavati con
20 CH_3OH . Si evapora sotto vuoto il solvente e il residuo viene ridisciolti con acqua. La soluzione viene passata su una colonna di resina scambiatrice cationica forte, precedentemente condizionata con una soluzione al 10% di HCl e poi lavata con H_2O fino a pH 6-7 ed eluita con
25 H_2O ; la frazione recuperata contenente il composto, viene evaporata sotto vuoto e ricristallizzata da CH_3OH /acetone. La resa della reazione è stata pari a 80%. Dall'analisi mediante spettroscopia UV/Vis del
30 composto disciolto in metanolo il composto è risultato caratterizzato dalle seguenti bande (nm): 345, 375, 570, 620, 690(sh).

Il composto $\text{MnTPHTA}(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4]\text{Cl}^-$ ([tetra-(2,6,9,12-

tetrasulfonatofenil)ftalo-cianinato manganese(II) cloruro]) è stato ottenuto nel modo seguente.

In un pallone a due colli da 100 cc vengono disciolti 200 mg di $H_2TPHTA(SO_3^-H^+)_4$ e 100 mg di $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, in 100 ml di dimetilformammide (DMF). La soluzione
5 viene degassata per 10 minuti con argon e quindi lasciata a ricadere sempre sotto argon per 12 ore. Il solvente viene evaporato sotto vuoto e il residuo, ripreso con acqua, viene sottoposto a cromatografia a
10 scambio ionico con le modalità sopra riportate per la preparazione di $H_2TPHTA(SO_3^-H^+)_4$. La frazione contenente il prodotto desiderato, viene evaporata e il residuo cristallizzato da $CH_3OH/acetone$.

La resa della reazione è stata pari a 65%.
15 Dall'analisi mediante spettroscopia UV/Vis in metanolo il composto è risultato caratterizzato dalle seguenti bande (nm): 557, 590 e 650.

Caratterizzazione dei suoli

L'efficacia del metodo secondo la presente
20 invenzione è stata valutata in laboratorio su tre campioni di suoli calcarei tipici dell'area Mediterranea, denominati suolo Porrara, suolo Colombaia e suolo Itri.

I tre suoli hanno diversa tessitura (argilla,
25 limo, e sabbia) e diverso contenuto di sostanza organica.

Le principali proprietà dei suddetti suoli sono riportate nella seguente Tabella 1.

Tabella 1. Proprietà dei suoli esaminati

Proprietà	Porrara	Colombaia	Itri
Sabbia grossolana (g·kg ⁻¹)	119±6	180±7	80±3
Sabbia fine (g·kg ⁻¹)	237±10	230±9	440±11
Limo (g·kg ⁻¹)	227±8	350±7	380±10
Argilla (g·kg ⁻¹)	417±12	240±5	100±4
Carbonio organico (g(C)·kg ⁻¹)	9,1±0,4	13,1±0,9	4,0±0,2
pH ¹	8,3±0,1	8,2±0,1	8,4±0,1
Minerali ^a	C+++ , F++ , I++ , K++ , M++ , Q +++ , S+++	C+++ , F+++ , I++ , K++ , M++	D+++ , F+ , LCK+

^a C = calcite, D = dolomite, F = feldspato, I = illite,
K = Caolinite, LCK = kaolinite a bassa cristallinità,
5 M = mica, Q = quarzite, S = smectite, +++ =
predominante, ++ = presente, + = tracce.

¹ Il valore di pH si riferisce ad una soluzione acquosa
del suolo ottenuta disperdendo 10 g in 25 ml di
acqua.

10

I suoli da esaminare sono stati setacciati su
setaccio con maglia a diametro di 4,75 mm.

Ciascun campione di suolo setacciato è stato posto
in un disco di Petri.

15

Per ciascun tipo di suolo è stato preparato un

campione di riferimento (suolo controllo) costituito da 60 g di suolo setacciato al quale è stata aggiunta una quantità di acqua corrispondente alla capacità di campo specifica del suolo: per i campioni dei suoli Porrhara, 5 Colombaia e Itri sono stati aggiunti, rispettivamente, 34 ml, 28 ml e 20 ml di acqua. La capacità di campo è intesa come la quantità d'acqua necessaria a bagnare completamente il suolo senza che ne venga sommerso.

I campioni di suolo da sottoporre alla 10 polimerizzazione dell'humus in accordo al metodo oggetto della presente invenzione sono stati ottenuti aggiungendo a 60 g di suolo setacciato una soluzione acquosa costituita da 3 mg del catalizzatore $\text{FeTDCPP}(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4]\text{Cl}^-$ disciolto nella stessa quantità 15 d'acqua aggiunta al corrispondente suolo controllo per ripristinarne la capacità di campo (sui diversi suoli si è utilizzata la medesima quantità di catalizzatore disciolta in quantità d'acqua diverse per tenere conto del differente tenore della frazione argillosa dei 20 suoli, garantendo un'adeguata bagnabilità dei suoli).

Sono state preparate, inoltre, due serie di campioni comparativi. La prima serie è stata preparata aggiungendo ai suoli controllo 3 ml di una soluzione 8,6 M di H_2O_2 . La seconda serie è stata preparata 25 aggiungendo ai suoli setacciati una soluzione acquosa costituita da 3 mg di $\text{FeTDCPP}(\text{SO}_3^-\text{H}^+)_4]\text{Cl}^-$ disciolto nella stessa quantità d'acqua aggiunta al corrispondente suolo controllo per ripristinarne la capacità di campo e 3 ml di una soluzione 8,6 M di 30 H_2O_2 .

La caratterizzazione dei campioni è stata effettuata attraverso la determinazione dei seguenti

parametri.

Stabilità in acqua degli aggregati di suolo.

Per valutare la stabilità in acqua dei campioni di suolo è stato utilizzato l'indice di diametro medio in
5 acqua (*mean weight diameter in water* (MWDw)) degli aggregati. A tal fine i campioni di suolo sono stati preparati mediante setacciamento in acqua per adattamento del metodo di Kemper and Rosenau (1986), come di seguito descritto.

10 Un campione di 30 g di suolo secco è stato deposto sul setaccio superiore di una serie di tre setacci sovrapposti (maglie da 1,0 mm, 0,50 mm e 0,25 mm) e parzialmente immersi in acqua. Il campione è stato umidificato immergendo lentamente i setacci in acqua
15 fino a coprirlo con 2 cm di acqua per 30 minuti. Dopo di ciò, i setacci sono stati sottoposti ad oscillazione manuale verticale (estensione di oscillazione verticale di 4 cm) per 30 volte nel corso di 1 minuto. Le frazioni di aggregati di suolo così
20 distribuite su ognuno dei setacci sovrapposti sono state essiccate in forno a 60°C, pesate, e conservate a temperatura ambiente.

L'indice MWDw è stato calcolato attraverso la seguente equazione:

25
$$\text{MWDw} = \sum_{i=1}^n X_i W_i$$

dove X_i è il diametro medio di ciascuna frazione di aggregati e W_i è il peso totale del suolo nella frazione *i-esima*.

Un più alto valore di MWDw è indicativo di un
30 suolo mediamente composto da aggregati di dimensioni maggiori.

Un più alto valore di MWDw implica anche una maggiore resistenza all'erosione ed una maggiore fertilità fisica del suolo (per via dell'accresciuto scambio gassoso ed acquoso delle radici delle piante).

5 Respirazione del suolo.

L'emissione di CO₂ da parte di ciascun suolo analizzato (respirazione del suolo) è stata valutata attraverso un metodo di assorbimento dinamico. La CO₂ emessa da un campione di suolo di 9 g, in un intervallo
10 di 27 giorni, è stata assorbita in 20 ml di soluzione di NaOH 0,01 M (soluzione di assorbimento). La quantità di CO₂ assorbita da questa soluzione è stata determinata mediante retro-titolazione con una
15 soluzione 0,01 M di HCl, previa aggiunta alla soluzione di assorbimento di 7 ml di BaCl₂ 0,5 M. I valori di CO₂ emessa dal suolo riportati di seguito sono stati sottratti del contributo dovuto alla CO₂ presente nell'aria ambiente.

Carbonio organico totale del suolo.

20 La quantità di carbonio organico presente in un suolo è stata determinata tenendo in considerazione il contenuto di carbonio inorganico totale.

La quantità di carbonio inorganico presente in un campione di suolo è stata calcolata per differenza tra
25 la quantità totale di carbonio (carbonio organico ed inorganico) e quella di carbonio totale organico in esso presenti.

Il carbonio totale è stato determinato sui campioni di suolo essiccati all'aria mediante
30 combustione secca (analizzatore elementare Fisons EA 1108).

La quantità di carbonio organico è stata

determinata con il metodo standard di Walkley-Black (*Soil Survey Standard Test Method, serie C6A/2, NSW Department of Natural Resources*).

Risultati

5 I valori dell'indice MWDw per i diversi campioni analizzati sono riportati in figura 1. Nella figura 1 i campioni dei diversi terreni sono individuati con le seguenti sigle:

A (5 d) = suolo controllo coperto con disco di
10 Petri e lasciato esposto alla luce solare per 5 giorni (campione di riferimento);

AP (5 d) = suolo setacciato cui è stato aggiunto il catalizzatore Fe-porfirinic, coperto con disco di Petri e lasciato esposto alla luce solare per 5 giorni
15 (campione trattato secondo il metodo dell'invenzione);

B (5 d) = suolo controllo trattato con 3 ml di 8,6 M H₂O₂, coperto con disco di Petri e lasciato esposto alla luce solare per 5 giorni (campione comparativo);

BP (5 d) = suolo setacciato aggiunto del
20 catalizzatore ferro-porfirinic e di 3 ml di una soluzione 8,6 M di H₂O₂, coperto con disco di Petri e lasciato esposto alla luce solare per 5 giorni (campione comparativo).

Il tempo di esposizione sopra espresso in giorni è
25 da intendersi comprendente anche le ore di buio. Un giorno di esposizione consiste quindi mediamente di 12 ore di esposizione effettiva alla luce solare.

I suddetti campioni sono stati successivamente sottoposti a 15 cicli di inumidimento ed essiccamento
30 (cicli w/d). Ciascun ciclo w/d consiste nell'aggiunta al campione di acqua distillata in quantità tale da ripristinare la capacità di campo specifica del suolo e

nel successivo essiccamento completo per evaporazione. Il raggiungimento dell'essiccamento completo può essere determinato pesando il campione di suolo prima dell'aggiunta dell'acqua e poi successivamente
5 all'aggiunta dell'acqua: il campione è completamente essiccato, quando il suo peso è nuovamente pari al peso prima dell'aggiunta di acqua. Mediamente, l'essiccamento completo si riscontrava una settimana dopo l'aggiunta dell'acqua. I campioni sottoposti ai
10 cicli w/d sono individuati in figura 1 dalla sigla "(15 w/d)".

Gli istogrammi della figura 1 mostrano un valore di MWDw pari a 1,15 mm per il suolo controllo Porrara, un valore di 0,74 mm per il suolo controllo Colombaia e
15 un valore di 0,32 mm per il suolo Itri.

In questi tre suoli, si è riscontrato un aumento della stabilità di aggregazione nei confronti della dispersione in acqua al crescere del contenuto in argilla del suolo e/o al diminuire del suo contenuto in
20 sabbia.

Ad un alto contenuto di argilla (42% (Porrara), 24% (Colombaia) 10% (Itri)) o un basso contenuto in sabbia (36% (Porrara), 41% (Colombaia), 52% (Itri)) corrispondono, quindi, i più elevati valore di MWDw per
25 i suoli controllo esaminati.

I campioni di suolo trattati con il metodo oggetto della presente invenzione, dopo 5 giorni di esposizione alla luce solare, sono caratterizzati da un più alto valore di MWDw rispetto al corrispondente suolo
30 controllo, ossia presentano un incremento della stabilità strutturale (MWDw). L'aumentata stabilità si mantiene anche dopo 15 cicli di w/d, mentre dopo 30

cicli di w/d (risultati non mostrati) non si riscontra più una differenza significativa di stabilità tra i campioni trattati con il metodo della presente invenzione ed i rispettivi suoli controllo.

5 L'aumento della stabilità in acqua degli aggregati ottenuta trattando i suoli con il metodo oggetto della presente invenzione produce quindi un aumento del grado di aggregazione del suolo. Tale rafforzamento dello stato di aggregazione può essere attribuito all'aumento
10 dei legami covalenti tra le molecole dei composti umici del suolo che si sono formati durante la reazione di polimerizzazione.

Dalla Figura 1 si evince anche che il metodo della presente invenzione aumenta la stabilità strutturale
15 (MWD_w) dei tre suoli (sia dopo 5 giorni di esposizione solare sia dopo i successivi 15 cicli w/d) in misura maggiore rispetto al medesimo metodo applicato in presenza di un composto ossidante (H₂O₂).

Le figure 2 e 3 mostrano la distribuzione
20 percentuale del carbonio organico (riferita ad 1 kg di suolo) nelle diverse frazioni di aggregati stabili in acqua dei campioni esposti alla luce solare per 5 giorni (figura 2) e dopo ulteriori 15 cicli w/d (figura 3). Nelle figure 2 e 3 le diverse frazioni di aggregati
25 sono individuati nel modo seguente:

- I = da 4,75 mm a 1,0 mm,
- II = da 1,0 mm a 0,5 mm,
- III = da 0,5 mm a 0,25 mm,
- IV = inferiore a 0,25 mm.

30 La figura 2 mostra che la polimerizzazione dell'humus con il metodo oggetto della presente invenzione provoca una diversa distribuzione

percentuale del carbonio organico nelle diverse frazioni di aggregati. In particolare, si osserva che all'aumentare della stabilità strutturale (incremento della percentuale di aggregati a dimensioni maggiori) corrisponde anche un aumento del carbonio organico presente in queste frazioni rispetto ai suoli controllo.

In figura 2, dopo solo 5 giorni di esposizione alla luce solare, il campione AP (5 d) evidenzia una diminuzione significativa della quantità di carbonio organico nella frazione di aggregati inferiore a 0,25 mm per tutti e tre i suoli, mentre un aumento significativo della quantità di carbonio organico negli aggregati di dimensioni nell'intervallo 4,75-1,0 mm si evidenzia solo nel più argilloso suolo Porrara.

L'accumulo del carbonio organico negli aggregati di più grandi dimensioni aumenta nei campioni sottoposti anche ai cicli di w/d, diventando significativo già dopo 15 cicli di w/d per il suolo limoso di Colombaia, e dopo 30 cicli di w/d per il suolo sabbioso e meno stabile di Itri. Questi risultati suggeriscono che la polimerizzazione catalitica dell'humus prosegue anche durante i cicli di w/d.

La figura 2 mostra, inoltre, che la presenza di H_2O_2 (campione B (5 d)) aumenta la mineralizzazione della sostanza organica presente nel suolo, provocando la disaggregazione degli aggregati di maggiori dimensioni con formazione di aggregati di dimensioni minori. La presenza di H_2O_2 , pertanto, causa una riduzione della stabilità del suolo. La reazione di polimerizzazione in presenza di H_2O_2 (campione BP (5 d)) mitiga questo effetto, tuttavia la distribuzione di

carbonio organico negli aggregati maggiori non raggiunge il livello ottenibile con l'applicazione del metodo oggetto della presente invenzione. Lo stesso comportamento è riscontrabile nei suoli dopo i 15 cicli
5 di inumidimento ed essiccamento (figura 3).

La figura 4 mostra i risultati della respirazione dei suoli (emissione di CO₂) dopo la sua esposizione alla luce solare per 5 giorni. I risultati confermano l'efficacia del metodo oggetto della presente
10 invenzione nel sequestro del carbonio organico nei suoli ed i vantaggi conseguibili in termini ambientali. In particolare, dalla figura 4 si evince anche che il metodo oggetto della presente invenzione è più efficace quando applicato in assenza di H₂O₂, risultando in
15 emissione di CO₂ significativamente inferiore a quella misurata in presenza di H₂O₂, dove invece si assiste ad una parziale distruzione dei composti organici presenti nel suolo provocata dall'agente ossidante. La parziale distruzione dei composti organici ad opera del reagente
20 ossidante è chiaramente visibile nel suolo controllo trattato con H₂O₂.

La reazione di foto-polimerizzazione fatta avvenire in presenza di H₂O₂ e del catalizzatore Fe-porfirinic attenua parzialmente la mineralizzazione
25 dei composti organici, favorendo la reazione di polimerizzazione dell'humus, tuttavia senza raggiungere l'efficienza di riduzione di emissioni di CO₂ dal suolo ottenuta con metodo oggetto della presente invenzione.

Risultati del tutto analoghi sono stati osservati
30 impiegando nelle medesime condizioni il catalizzatore MnTPHTA(SO₃⁻H⁺)₄]Cl⁻.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A

RIVENDICAZIONI

1) Metodo per sequestrare il carbonio organico in un suolo, caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi operative:

5 a) porre a contatto un suolo comprendente humus con un catalizzatore comprendente un complesso di tipo metallo-porfirina e/o metallo-ftalocianina;

b) esporre detto suolo comprendente humus a contatto con detto catalizzatore a radiazioni
10 elettromagnetiche aventi lunghezza d'onda nell'intervallo dell'UV e/o del visibile.

2) Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il metallo di detto complesso di tipo metallo-porfirina e/o metallo-ftalocianina è uno ione metallico selezionato fra
15 quelli dei metalli appartenenti ai seguenti gruppi e serie della tavola periodica degli elementi: gruppo IIa, gruppo IIIa, gruppo IVa, gruppo Va, gruppo VIa, gruppo VIIa, gruppo VIII, gruppo Ib, gruppo IIb,
20 gruppo IIIb, serie dei lantanidi e serie degli attinidi.

3) Metodo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto detto ione metallico è scelto nel gruppo consistente di Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ,
25 Mo^{3+} , V^{5+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , preferibilmente è scelto fra Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

4) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che detti
30 composti di tipo metallo-porfirina e metallo-ftalocianina comprendono nelle posizioni di sostituzione periferiche dell'anello della porfina o

della ftalocianina gruppi idrofili selezionati fra: gruppi carbossilici, benzensolfonici, clorobenzensolfonici, ammoniometilbenzenici, peptidici e gruppi carboidratici.

- 5 5) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che detti composti di tipo metallo-porfirina e metallo-ftalocianina sono selezionati nel gruppo consistente di:
- 10 meso-tetra-(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)-porfirinato di Fe(III)cloruro,
meso-tetra-(2,6-dicloro-3-sulfonato-fenil)-porfirinato di manganese(II)cloruro,
meso-tetra-N-metilpiridil-porfirinato di manganese(II)
15 pentaacetato,
tetra-(2,6,9,12-tetrasulfonatofenil)-ftalocianinato di manganese(II)cloruro.

- 20 6) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che detto catalizzatore è idrosolubile ed è posto, allo stato solido oppure in forma di soluzione acquosa, a contatto con detto suolo comprendente humus.

- 25 7) Metodo secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che detta soluzione acquosa comprende detto catalizzatore in concentrazione variabile da 0,001 mol/l a 0,1 mol/l, preferibilmente da 0,005 mol/l a 0,02 mol/l.

- 30 8) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che detto composto di tipo metallo-porfirina e metallo-ftalocianina è distribuito sul suolo in quantità variabile da 1,0 mol/ha a 10 mol/ha, preferibilmente da

3,0 mol/ha a 8,0 mol/Ha di suolo.

9) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che le radiazioni elettromagnetiche UV e visibile sono
5 prodotte dalla radiazione solare.

10) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che dette fasi operative a) e b) sono reiterate nel tempo, previa aratura del suolo.

10) 11) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto di essere impiegato per mitigare l'emissione di CO₂ prodotta naturalmente da un suolo.

15) 12) Metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto di essere impiegato per aumentare la stabilità strutturale di un suolo e limitare gli effetti di erosione della sua superficie.

20) 13) Suolo contenente carbonio organico sequestrato ottenibile mediante il metodo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni.

25) 14) Catalizzatore metallo-porfirinic e/o metallo-ftalocianinico come definito in una o più delle rivendicazioni da 1 a 5 per uso nel metodo secondo la rivendicazione 1.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1) A method for sequestering organic carbon in soil, characterized in that it comprises the following operative phases:

5 a) putting soil comprising humus in contact with a catalyst comprising a complex of the metal-porphyrine and/or metal-phthalocyanine type;

b) exposing said soil comprising humus in contact with said catalyst to electromagnetic radiations having a
10 wavelength within the range of UV and/or visible.

2) The method according to claim 1, characterized in that the metal of said complex of the metal-porphyrine and/or metal-phthalocyanine type is a metallic ion selected from those of metals belonging to the following
15 groups and series of the periodic table of elements: group IIa, group IIIa, group IVa, group Va, group VIa, group VIIa, group VIII, group Ib, group IIb, group IIIb, series of lanthanides and series of actinides.

3) The method according to claim 2, characterized in
20 that said metallic ion is selected from the group consisting of Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{3+} , V^{5+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , preferably from Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

4) The method according to one or more of the previous
25 claims, characterized in that said compounds of the metal-porphyrine and metal-phthalocyanine type comprise, in the peripheral substitution positions of the porphyrine or phthalocyanine ring, hydrophilic groups selected from: carboxylic, benzenesulfonic, chlorobenzenesulfonic, ammonium methylbenzene, peptide and carbohydrate groups.
30

5) The method according to one or more of the previous

claims, characterized in that said compounds of the metal-porphyrine and metal-phthalocyanine type are selected from the group consisting of:

- meso-tetra-(2,6-dichloro-3-sulfonatephenyl)-porphyrinate
5 of Fe(III) chloride,
meso-tetra-(2,6-dichloro-3-sulfonate-phenyl)-porphyrinate
of manganese(II) chloride,
meso-tetra-N-methylpyridyl-porphyrinate of manganese(II)
pentaacetate,
10 tetra-(2,6,9,12-tetrasulfonatephenyl)-phthalocyaninate of
manganese(II) chloride.

6) The method according to one or more of the previous claims, characterized in that said catalyst is hydrosoluble and is put in contact, in the solid state or in the
15 form of an aqueous solution, with said soil comprising humus.

7) The method according to the previous claim, characterized in that said aqueous solution comprises said catalyst in a concentration varying from 0.001 mol/l to
20 0.1 mol/l, preferably from 0.005 mol/l to 0.02 mol/l.

8) The method according to one or more of the previous claims, characterized in that said compound of the metal-porphyrine and metal-phthalocyanine type is distributed on the soil in a quantity varying from 1.0 mol/ha to 10
25 mol/ha, preferably from 3.0 mol/ha to 8.0 mol/ha of soil.

9) The method according to one or more of the previous claims, characterized in that the UV and visible electromagnetic radiations are produced by solar radiation.

10) The method according to one or more of the previous
30 claims, characterized in that said operative phases a) and b) are repeated with time, after ploughing the soil.

11) The method according to one or more of the previous claims, characterized in that it is used for mitigating the emission of CO₂ produced naturally by soil.

12) The method according to one or more of the previous
5 claims, characterized in that it is used for increasing the structural stability of soil and limiting the effects of erosion of its surface.

13) Soil containing sequestered organic carbon obtained by means of the method according to one or more of the
10 previous claims.

14) A metal-porphyrine and/or metal-phthalocyanine catalyst as defined in one or more of the claims from 1 to 5 for use in the method according to claim 1.

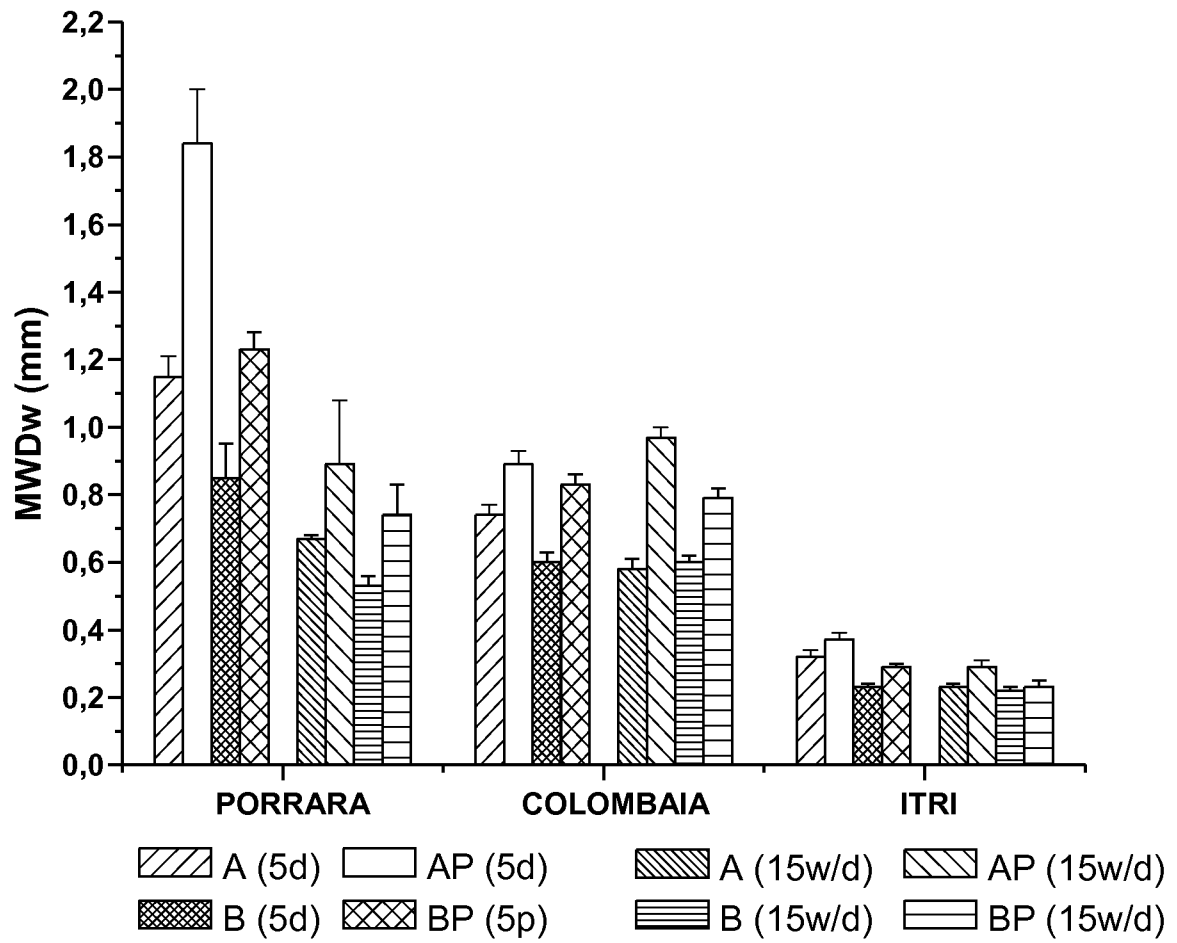


Fig. 1

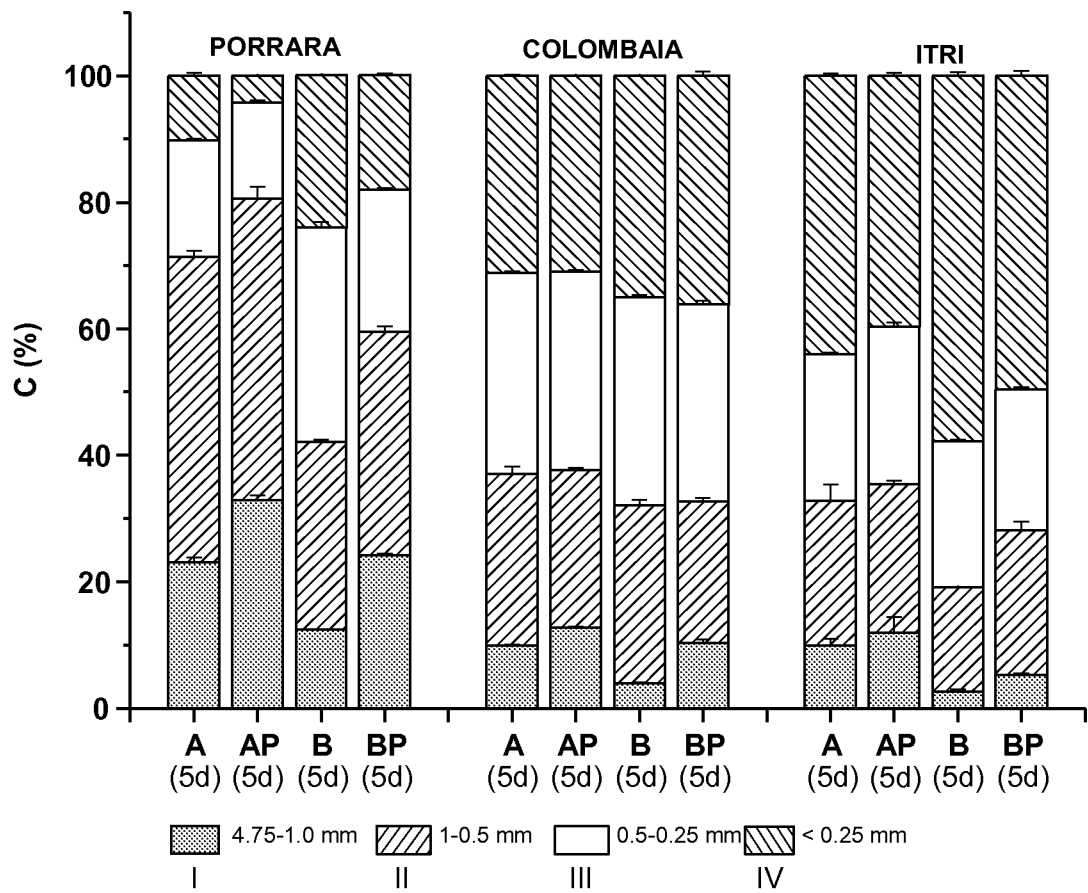


Fig. 2

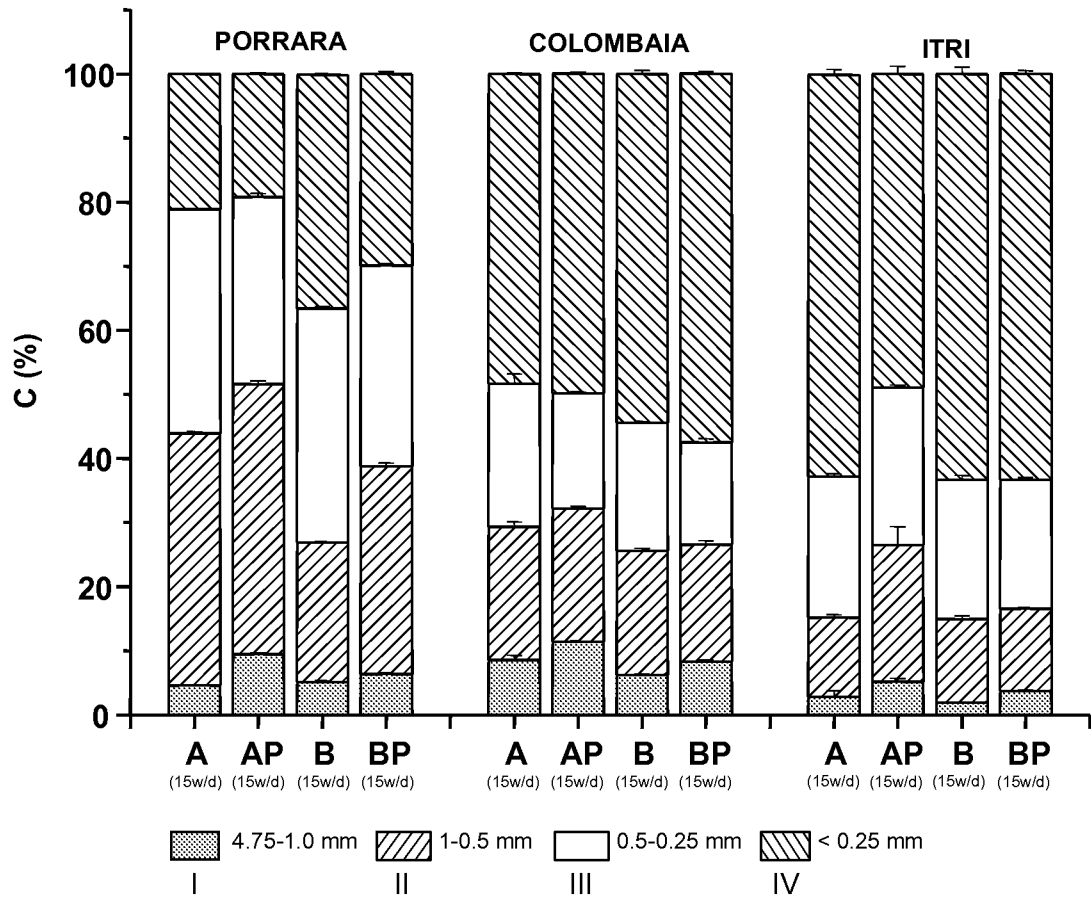


Fig. 3

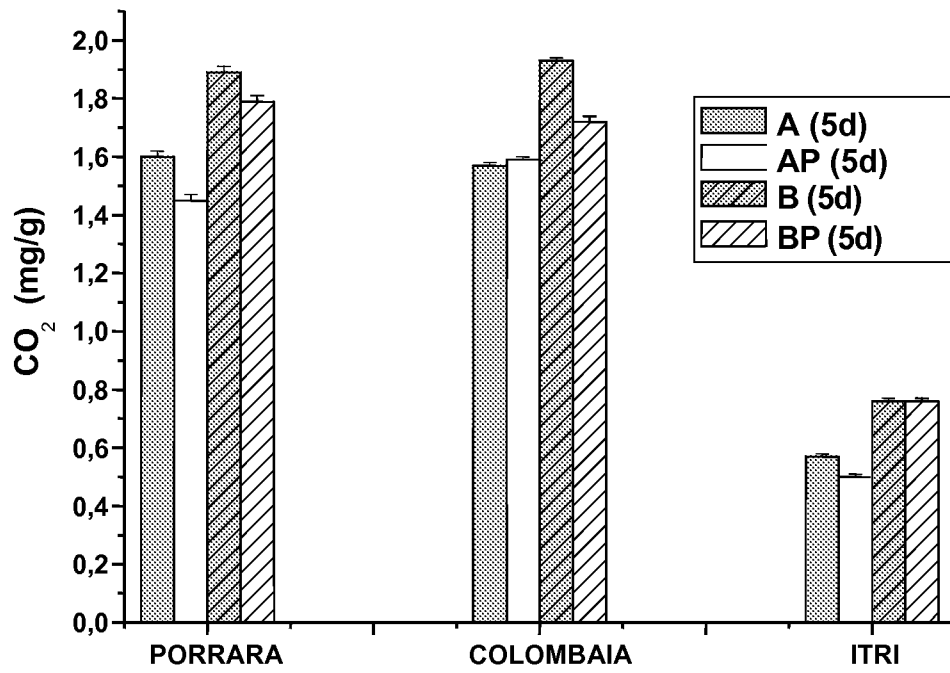


Fig. 4