

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio metodologico della capacità adsorbente
del biochar di contaminanti ambientali**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giovanni Accardi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Ivano Vassura

CORRELATORE

Dott.ssa Elisa Venturini

Riassunto

Il biochar è un sottoprodotto solido del processo di pirolisi e gassificazione di biomasse simile a un carbone attivo nell'aspetto e nelle proprietà chimiche. Poiché è dimostrata l'affinità del materiale nei confronti di metalli pesanti e fitofarmaci, si è pensato di poter inserire il biochar all'interno delle fasce ripariali presenti tra un campo coltivato e un corso d'acqua, ipotizzando che questo possa diminuire la diffusione di inquinanti nelle acque.

Il seguente lavoro di tesi riguarda lo studio delle caratteristiche chimico fisiche di una tipologia di biochar ottenuto da pellet, e la valutazione della capacità di adsorbimento di questo materiale nei confronti di una specie chimica inorganica (cadmio) e un erbicida organico (Bromacil), entrambi tossici per uomo e ambiente naturale.

Dopo una determinazione delle caratteristiche generali del materiale quali area superficiale ($29 \text{ m}^2/\text{g}$), pH della fase solubile (~ 9) e studio dei gruppi funzionali superficiali, è studiata la capacità adsorbente del biochar tramite realizzazione di isoterme di adsorbimento in fase acquosa.

L'adsorbimento è influenzato dal metodo scelto per condurre l'esperimento, dalla concentrazione di inquinante e dal rapporto liquido\adsorbente. I valori massimi stimabili di adsorbimento del biochar variano in funzione delle concentrazioni di inquinante. Per il cadmio questi valori vanno da $1 \text{ mg Cd} / \text{g biochar}$ lavorando a concentrazioni più realistiche di metallo (1 mg/L), per salire a circa 4 mg/g a concentrazioni elevate (50 mg/L). Per il Bromacil si va da 2 mg/g lavorando a basse concentrazioni di fitofarmaco (2 mg/L), fino a 6 mg/g a concentrazioni elevate (50 mg/L). In ultima analisi sono state eseguite prove preliminari di studio della mobilità di cadmio nel suolo; a questo proposito si evidenzia un'efficacia limitata del biochar a trattenere inquinanti.

Abstract

Biochar is the product of pyrolysis and gasification processes on biomass. Thanks to biochar's ability to retain heavy metals and pesticides in the waters, scientists are testing the insertion of biochar in the soil to avoid spread of pollutants to the environment.

The research project deals with the study of chemical-physical characteristics of biochar, and with biochar's adsorption properties. First of all this work shows the

analysis of surface area ($29 \text{ m}^2/\text{g}$), pH determination of soluble phase (~ 9) and study of surface functional groups. Additional to that it shows experiments concerning the determination of adsorptive capacity of biochar by aqueous phase isotherm technique, using two different species: cadmium and Bromacil. Isotherms show that adsorption changes using different methods, pollutant concentration and solid\liquid ratio. The valuation of maximum of biochar's adsorptive capacity varies according to pollutant concentration. For cadmium values range moves from $1 \text{ mg Cd / g biochar}$, with Cd concentration of 1 mg/L , to 4 mg/g with Cd concentration of 50 mg/L . For Bromacil values range moves from 2 mg/g to 6 mg/g with Bromacil concentration of 2 mg/L and 50 mg/L respectively. Final outcome is regarding mobility tests of cadmium in soil. They show that biochar is not effective in retaining cadmium in soil.

Sommario

1	SCOPO DEL LAVORO	3
2	INTRODUZIONE.....	5
2.1	Il biochar delle origini: carbone vegetale	5
2.2	Il biochar	5
2.2.1	Pirolisi	7
2.2.2	Gassificazione	10
2.2.3	Caratteristiche chimico fisiche del biochar	10
2.2.4	Principali applicazioni contemporanee del biochar nel suolo	12
3	PARTE SPERIMENTALE	15
3.1	Preparazione del Biochar	15
3.2	Numero di Iodio.....	17
3.3	Titolazione di Boehm	20
3.4	Cinetica di adsorbimento	23
3.4.1	Reagenti e strumentazione.....	23
3.4.2	Cinetica di adsorbimento del Cadmio	24
3.4.3	Cinetica di adsorbimento del Bromacil	24
3.5	Isoterme di adsorbimento	25
3.5.1	Reagenti e strumentazione.....	26
3.5.2	Isoterme di adsorbimento del cadmio	27
3.5.3	Isoterme di adsorbimento del Bromacil	28
3.6	Determinazione di contenuto di cadmio scambiabile nel suolo	28
3.6.1	Arricchimento del suolo con cadmio.....	28
3.6.2	Cessione di cadmio nel suolo	30
4	DISCUSSIONE E RISULTATI.....	33
4.1	Caratterizzazione chimico fisica di base del biochar.....	33
4.2	Area superficiale	34
4.3	Determinazione dei gruppi funzionali acidi	35
4.4	Contaminanti ambientali.....	36
4.4.1	Cadmio	36
4.4.2	Bromacil	37

4.5	Cinetica di adsorbimento.....	38
4.5.1	Cinetica di adsorbimento del cadmio.....	38
4.5.2	Cinetica di adsorbimento del Bromacil.....	39
4.6	Isoterme di adsorbimento	40
4.6.1	Funzioni di Freundlich e Langmuir	41
4.6.2	Adsorbimento ad alte concentrazioni.....	42
4.6.3	Adsorbimento a basse concentrazioni.....	49
4.6.4	Discussione dei risultati di adsorbimento	55
4.7	Cessione di cadmio nel suolo	56
5	CONCLUSIONI	60
6	BIBLIOGRAFIA	61
7	APPENDICE	66

1 SCOPO DEL LAVORO

Il Decreto ministeriale n. 27417 del 22 dicembre 2011 prevede l'introduzione di fasce tampone lungo i corsi d'acqua adiacenti aree agricole.

Al fine di proteggere le acque superficiali e sotterranee dall'inquinamento derivante dalle attività agricole, è prevista la presenza di una fascia tampone lungo i corpi idrici superficiali di torrenti, fiumi o canali. Nel caso di assenza della fascia tampone, l'agricoltore è tenuto alla sua costituzione.

Si intende per fascia tampone una fascia stabilmente inerbita spontanea o seminata, oppure arbustiva o arborea, spontanea o impiantata, di larghezza di 5 metri (Gazzetta ufficiale n. 303, 2011) e capace di generare un sistema ricettivo e tamponante nei confronti delle sostanze inquinanti provenienti dal campo coltivato, le quali sono irrimediabilmente veicolate da acque superficiali e sottosuperficiali verso i corsi d'acqua principali.

Il biochar è un sottoprodotto solido del processo di pirolisi e gassificazione di biomasse che si presenta simile a un carbone attivo nell'aspetto e nelle proprietà chimiche (Tan, et al., 2015). In agricoltura viene considerato un prezioso ammendante per i suoli (Renner, 2007), ma può essere utilizzato anche nella rimozione di metalli pesanti disciolti nelle acque, senza dimenticare che presenta affinità con composti organici quali erbicidi, pesticidi (Soni, Ramon, Erickson, Ferrell, & Silveira, 2015) e antibiotici (Teixido, Pignatello, Beltran, Granados, & Peccia, 2011).

A questo proposito è possibile ipotizzare di incrementare la capacità tamponante e depurativa delle fasce tampone inglobando biochar nel terreno corrispondente alle fasce stesse e alle aree agricole confinanti.

La valutazione della capacità adsorbente del biochar è effettuata con studi delle isoterme di adsorbimento.

In letteratura sono presenti diversi studi sulla capacità adsorbente del biochar nei confronti di inquinanti di origine sia organica sia inorganica; sono però ancora marginali studi "globali", cioè che tengano conto il più possibile delle effettive condizioni ambientali alle quali gli inquinanti e il biochar si troverebbero a interagire *in situ*.

Lo scopo del presente lavoro di tesi è di caratterizzare la capacità adsorbente di un biochar, attraverso un approccio critico, al fine di verificare differenze tra i dati di

adsorbimento potenziale e quello in condizioni reali prendendo come specie chimiche rappresentative il cadmio in qualità di metallo pesante e il Bromacil in qualità di fitofarmaco.

Lo studio è stato realizzato nell'ambito di un più ampio progetto di ricerca dal titolo *“Uso del Biochar come filtro biologico per la depurazione delle acque: l'ammendante che depura l'ambiente”*. PSR misura 16 Focus Area 4B Regione Emilia Romagna.

2 INTRODUZIONE

2.1 *Il biochar delle origini: carbone vegetale*

La scoperta delle proprietà agronomiche del biochar risale all'epoca pre-colombiana. Nell'Amazzonia brasiliana sono stati trovati numerosi siti dove il suolo presenta caratteristiche diverse da quelle dei terreni adiacenti, nonostante mineralogia e tessitura siano le stesse (Zech, Haumaier, & Hempfling, 1990). Al contrario dei suoli tipici della foresta amazzonica (Ferralsol e Acrisol) di colore rosso, poco fertili perché ricchi in caolinite e alluminio, e dal pH acido, i suoli denominati *Terra Preta do Indios* hanno colore nero, pH alcalino, ospitano microrganismi endemici e sono particolarmente fertili (O'Neill, et al., 2006). *Terra Preta* è caratterizzata da un alto contenuto in materiale carbonioso (oltre 70 volte più dei suoli circostanti e fino ad una profondità di 40-80 cm) prodotto dalla combustione incompleta di parti vegetali. Si ritiene che il materiale carbonioso derivi da resti di fuochi utilizzati per cucinare il cibo e che sia stato introdotto volontariamente nel terreno dalle popolazioni locali in migliaia di anni (Glaser, Zech, Wood, & I., 2004) (Falcão, Comerford, & Lehmann, 2003) (Erickson, 2003). Ancora oggi è riconosciuto il valore di queste terre; tuttora secondo gli agricoltori locali le terre nere amazzoniche sono molto più fertili dei terreni circostanti. Infatti oggi sappiamo che la capacità delle particelle carboniose di trattenere i nutrienti persiste anche dopo molti secoli dall'abbandono da parte degli indigeni e che consente coltivazioni senza uso di fertilizzanti (German, 2003).

2.2 *Il biochar*

Il termine biochar è un neologismo che racchiude in sé le parole bio (dal greco, *vita*) e char (dall'inglese, *carbone*). La definizione di biochar è proposta da IBI (International Biochar Initiative): materiale solido ottenuto dalla conversione termochimica di biomassa in un ambiente contenente scarsa quantità di ossigeno (Biochar-Initiative, biochar-international.org).

In Italia la produzione e l'utilizzo di biochar in qualità di ammendante per suoli agricoli è possibile ufficialmente dal 2015 (Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, serie generale n. 186, 12-8-2015). Più nello specifico la legislazione italiana introduce un

concetto importante riguardo al materiale, sancendo a tutti gli effetti che il biochar non è una specifica molecola di sintesi bensì il derivato di un processo; più in dettaglio, di un processo di carbonizzazione di prodotti e residui di origine vegetale provenienti dall'agricoltura e dalla silvicoltura, oltre che da sanse di oliva, vinacce, crusconi, noccioli e gusci di frutta, cascami non trattati della lavorazione del legno. Il processo di carbonizzazione è la perdita di idrogeno, ossigeno e azoto da parte della materia organica a seguito di applicazione di calore in assenza, o ridotta presenza, dell'agente ossidante, tipicamente l'ossigeno (ibidem).

Le caratteristiche del biochar dipendono dal materiale di origine e dal processo di produzione (Gundale & De Luca, 2006) (Gaskin, et al., 2007) (Harris, Gaskin, Bibens, Hilten, & Das, 2007) che può essere principalmente di due tipi: pirolisi o gassificazione.

Il materiale di origine del biochar è biomassa. La biomassa è costituita da tre componenti principali: emicellulosa, cellulosa e lignina (le cui strutture chimiche sono riportate in **Fig. 1.**) e da una ridotta componente minerale.

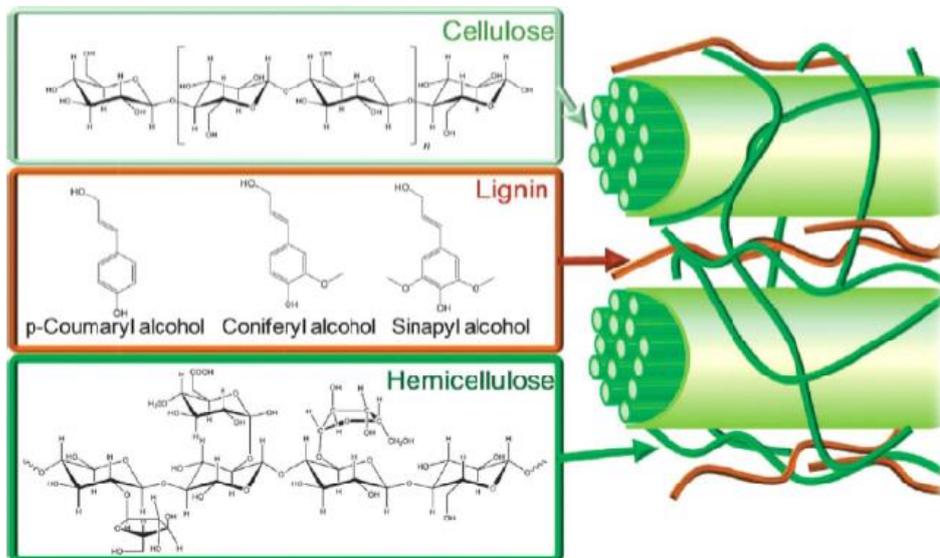


Fig. 1. Componenti strutturali di una biomassa lignocellulosica (Kambo & Dutta, 2015)

Esistono differenti tipi di emicellulose, formate da una catena principale alla quale, nella maggior parte dei casi, si aggiungono delle piccole catene laterali. Dal punto di vista della dimensione, le emicellulose sono formate da un ristretto quantitativo di zuccheri che le rende molto piccole se paragonate, ad esempio, alla cellulosa.

Globalmente l'emicellulosa è un polimero a struttura ramificata i cui componenti etero polisaccaridi principali sono: D-glucosio, D-mannosio, D-galattosio, D-xilosio, L-arabinosio e D-arabinosio. Data la sua struttura essa costituisce la componente amorfa della parete cellulare ed è quella maggiormente in grado di assorbire l'acqua.

La componente cristallina della biomassa è la cellulosa: un polimero lineare, composto da una serie di molecole di glucosio unite mediante legame $\beta(1-4)$ glicosidico (Sojstrom, 1993). Le unità di glucosio, così legate, formano catene lineari ed estese altamente ordinate, che danno origine a zone cristalline.

La terza componente della biomassa è la lignina, che è un polimero organico costituito da una serie di unità fenilpropaniche caratterizzate da un anello aromatico con differenti sostituenti (ibidem). All'interno della parete cellulare la lignina si lega alla cellulosa mediante legami covalenti o a idrogeno, e fornisce una maggiore resistenza alla pianta.

2.2.1 Pirolisi

Il carbone vegetale viene prodotto tradizionalmente nelle carbonaie: cumuli di legna coperti da terra per isolare il legname dall'aria e permetterne la trasformazione in condizioni di carenza di ossigeno. Sullo stesso principio si basano i processi industriali contemporanei di pirolisi: la decomposizione termochimica di materiali organici viene ottenuta mediante l'applicazione di calore in assenza di agenti ossidanti.

Reazioni radicaliche di cracking, a temperature di 400-800°, causano la scissione dei legami delle molecole di partenza con conseguente formazione di composti più leggeri. In questa fase come rappresentato in **Fig. 2.** si incrementa la frazione di carbonio aromatico raggruppato in masse amorphe ampiamente disordinate. Successivamente avviene infatti un riassetto che dà origine a un residuo carbonioso solido (char) organizzato in fogli di carbonio aromatico coniugato detti struttura turbostratica, un liquido nero viscoso (tar, costituito da catrame o bio-oil) e una miscela gassosa composta da CH₄, CO, CO₂, H₂, C₂H₄, C₂H₆ (syngas). Questi ultimi rappresentano in peso il 15-30% del prodotto iniziale, con un'incidenza percentuale crescente con la temperatura del processo.

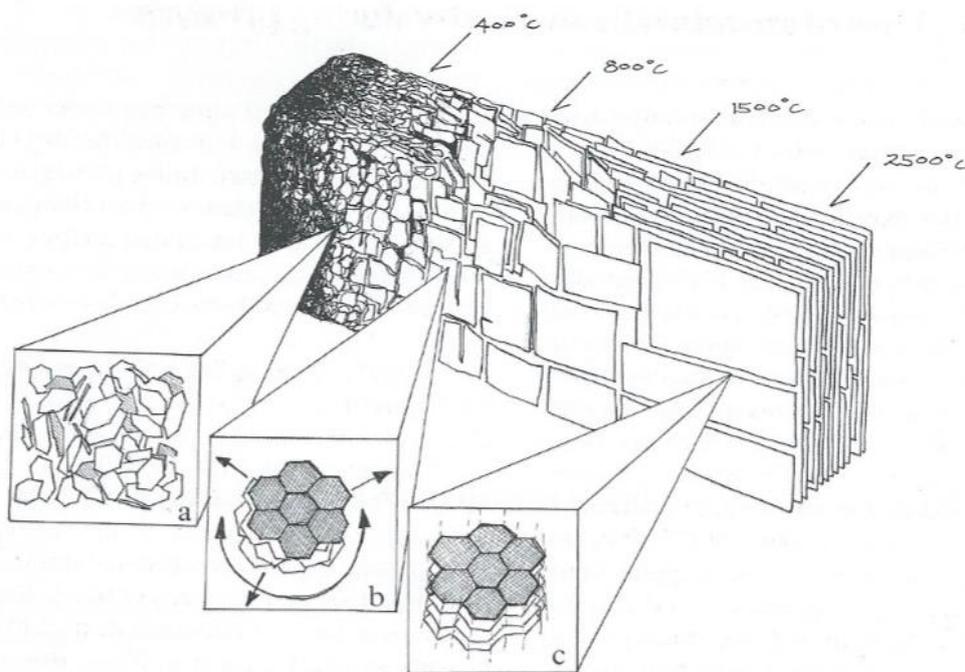


Fig. 2. Struttura ideale di un biochar ottenuto con trattamento termico ad alte temperature. (Downie, Crosky, & Munroe, 2009)

Lo scopo principale della pirolisi è quindi quello di produrre syngas e olio di pirolisi. Il processo è esotermico; come mostrato in **Fig. 3.** dopo l'apporto di calore iniziale è in grado di autosostenersi grazie al dirottamento di alcuni dei gas prodotti verso il bruciatore.

L'olio di pirolisi può essere usato o come fonte di chemicals o nella produzione di energia: esso ha un potere calorifico inferiore a quello dei combustibili derivanti da petrolio, pari a circa il 55% (Sohi, Lopez-Capel, Krull, & Bol, 2009).

Il syngas invece può essere usato come combustibile per generare energia elettrica attraverso l'uso di turbine a gas. Il syngas è utilizzato anche per ottenere flussi di CO, H₂ e CH₄ mediante opportuni trattamenti di purificazione (ibidem).

Dalle condizioni operative con le quali viene condotta la pirolisi, in particolare la temperatura e il tempo di esposizione del materiale al trattamento, e dal tipo di materiale trattato, dipendono le caratteristiche del prodotto finale e le sue quantità. (Mohan, Pittman, & Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, 2006).

La proporzione con cui sono presenti le tre componenti della biomassa, cioè emicellulosa, cellulosa e lignina, all'interno della pianta determina il quantitativo di

carbonio volatile e carbonio stabilizzato che si formerà durante il processo di pirolisi. Questo dipende dalle temperature di degradazione dei singoli componenti, infatti nell'intervallo tra 200°C e 260°C viene degradata l'emicellulosa, la cellulosa tra 240°C e 350°C e la lignina tra 280°C e 500°C (Sojstrom, 1993). Pertanto, la proporzione tra questi componenti, influenzerà il grado di reattività e quindi il grado con cui la struttura fisica verrà modificata durante i processi termici. Materie prime con un elevato contenuto di lignina tendono a favorire la produzione di biochar rispetto a biomasse con un elevato contenuto in cellulosa e emicellulosa, che invece favoriranno maggiormente la produzione di bio olio e syngas (Sohi, Lopez-Capel, Krull, & Bol, 2009).

Anche il rapporto tra C, H, O e N, presenti all'interno della biomassa, influirà sulla resa e sulla qualità dei prodotti della pirolisi: materie con basso contenuto di N e di minerali porteranno maggiormente alla formazione di bio olio piuttosto che biochar (ibidem).

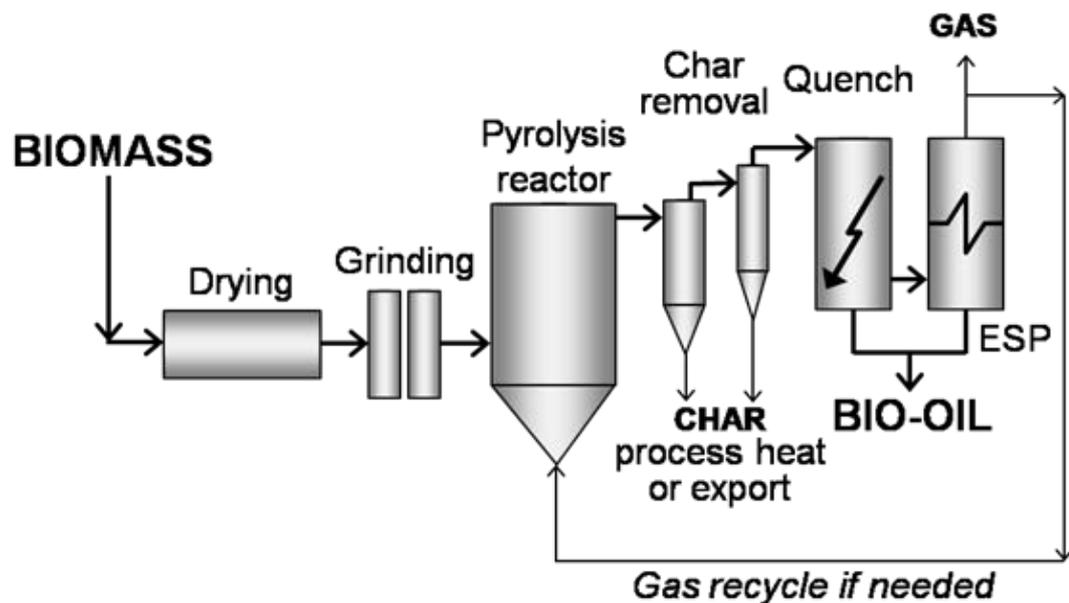


Fig. 3. Schema di reattore per pirolisi veloce (aston.ac.uk)

Tendenzialmente il processo di pirolisi viene suddiviso in più categorie a seconda delle condizioni alle quali opera.

2.2.1.1 Pirolisi lenta

La pirolisi lenta è una conversione termica della biomassa mediante il riscaldamento lento (0,01-2,0°C/sec), a temperature medio-basse (450 a 650°C) e in assenza di ossigeno, con il recupero simultaneo di syngas. La materia prima è una biomassa secca sotto forma di pellets o di trucioli di diverse dimensioni. In questa variante del processo, i tempi di raffreddamento dei prodotti ottenuti sono decisamente elevati (anche diverse ore). La resa è massimizzata sui prodotti solidi.

2.2.1.2 Pirolisi veloce

Si distingue dalla precedente prevalentemente per via della temperatura di esercizio molto elevata e raggiunta in tempi più brevi; il reattore opera a $T > 600^{\circ}\text{C}$ per dare principalmente un prodotto gassoso a spese dei liquidi e del char.

2.2.2 Gassificazione

Il processo di gassificazione è noto ed utilizzato da anni, in particolare per la produzione di carbone. Consiste nella conversione di un materiale solido o liquido in un gas combustibile (H_2 , CO e CH_4), tramite un'ossidazione parziale condotta sotto l'azione del calore (Basu, 2010). Il processo viene condotto in presenza di ossigeno parziale o adeguato apporto di agenti ossidanti (aria, aria arricchita con ossigeno o ossigeno puro), ad altissime temperature 800-1200°C (McKendry, 2002) con minor produzione di char rispetto al processo di pirolisi (Laird, et al., 2011).

A differenza della combustione il cui scopo è la produzione di calore ottenuta usando un eccesso di ossigeno per rompere i legami chimici della biomassa al fine di liberare la sua energia, l'obiettivo della gassificazione è la produzione di gas di valore che possono essere immagazzinati ed utilizzati successivamente in varie applicazioni.

2.2.3 Caratteristiche chimico fisiche del biochar

Come osservato precedentemente le caratteristiche del biochar cambiano a seconda del materiale di partenza e del processo termico subito; in **Tab. 1.** si evidenzia come la concentrazione di alcuni elementi sia inversamente proporzionale alla temperatura raggiunta durante il processo di formazione del materiale.

Tab. 1. Effetto della temperatura sulla composizione chimica e sul pH di un biochar (Downie, Crosky, & Munroe, 2009)

T (°C)	Tempo trattamento (min.)	C (mg/g)	H (mg/g)	N (mg/g)	pH
400	30	282	20,4	38,3	7,7
600	60	271	11,4	31,9	11,5
800	60	264	4,2	16,1	11,3
950	60	249	3,5	9,4	11,0

In letteratura si riporta che il contenuto di carbonio in peso varia dal 30,7 % all'89,1 %, l'azoto tra lo 0,19 % e il 2,54 %, l'ossigeno tra il 4,7 % e il 28 % e l'idrogeno tra lo 0,97 % e il 4,1 % (Lehmann, Arbestain, & Singh, Biochar, a guide to analytical method, 2017). Oltre agli elementi base, il biochar può contenere un certo numero di nutrienti variabili in base alla tipologia di biomassa iniziale, come ad esempio fosforo, magnesio, potassio e zolfo.

2.2.3.1 pH

Sebbene in letteratura si riportino esempi che consentono di inserire il pH del biochar all'interno di uno ampio spettro che va da 3,1 a 12 (Lehmann, Bio-energy in the black, 2007), il materiale tendenzialmente si considera basico. In particolare questa basicità dipende dalla presenza di anioni organici, carbonati, ossidi e idrossidi inorganici che arricchiscono la superficie del materiale a seguito della perdita dei gruppi funzionali acidi durante i processi termici iniziali di formazione (Yuan & Xu, 2011).

2.2.3.2 Porosità e area specifica superficiale

Porosità e area specifica superficiale contribuiscono a determinare le capacità adsorbenti del materiale che presenta un elevato rapporto superficie/volume. Tendenzialmente il biochar può possedere un'area specifica superficiale compresa tra i 10 m²/g e i 400 m²/g (Lehmann, Arbestain, & Singh, Biochar, a guide to analytical method, 2017), un volume di micro pori (pori aventi diametro interno inferiore ai 2 nm) circa tra i 0,2 cm³/g e i 0,5 cm³/g e un volume di macro pori (pori aventi larghezza maggiore di 50 nm) compreso tra 0,6 e 1,0 cm³/g (Laine, Simoni, & Calles, 1991).

Come precedentemente evidenziato il biochar è il risultato di un processo di pirolisi della materia organica, per questo motivo esso può essere originato da una vasta gamma di biomasse. La struttura originaria di partenza di molti tipi di biomasse rimane impressa anche sul biochar finale (Laine, Simoni, & Calles, 1991) (Wildrnan & Derbyshire, 1991) e ha un'influenza sulle proprietà fisiche e sulle caratteristiche strutturali. Durante i processi di pirolisi, vi è una perdita di massa (principalmente composti organici volatili) e un restringimento disomogeneo di volume: lo scheletro di carbonio e minerali formati conservano una porosità rudimentale e la struttura originale del materiale. La struttura cellulare di origine, che può essere identificata nel biochar prodotto da legno e carbone di tutti i tipi, contribuisce alla maggior parte della microporosità presente (Wildrnan & Derbyshire, 1991).

2.2.3.3 Capacità di scambio cationico (CSC)

Il biochar possiede un'elevata CSC, come dimostrato dalla presenza sulla sua superficie di un'elevata concentrazione di cariche negative derivanti da gruppi funzionali idrossilici, quali carbossili, lattoni e fenoli, e dall'adsorbimento di materia organica carica sulla sua superficie (Liang, et al., 2006). Come nel caso delle argille, questa elevata CSC può promuovere l'aggregazione delle particelle di suolo dove la materia organica, minerali e cationi metallici si legano reciprocamente tra loro e con il biochar. La capacità di scambio cationico aumenta all'aumentare del pH (Silber, Levkovitch, & Graber, 2010) poiché a condizioni basiche si favorisce la dissociazione dei protoni con conseguente formazione di cariche negative; di conseguenza all'aumento della basicità si favorisce la capacità adsorbente del materiale.

2.2.4 Principali applicazioni contemporanee del biochar nel suolo

Le tecniche che coinvolgono l'applicazione del biochar nel suolo sono un campo di studi ancora molto vasto e coinvolgono una conoscenza ancora in buona parte inesplorata. Ad esempio spesso si ritiene che la produttività agricola aumenti mediante utilizzo di biochar nei suoli, ma anche in questo settore le variabili sono numerose e *de facto* non è ancora del tutto chiaro a quali condizioni climatiche e in quali terreni ci si possa attendere un incremento soddisfacente delle rese agricole (Lehmann &

Rondonn, Bio-char soil management on highly weathered soil in the humid tropics, 2006).

Ad oggi la prospettiva di utilizzare il biochar nel suolo ricade nelle seguenti categorie: la redditività agricola, la gestione dell'inquinamento e il rischio di eutrofizzazione ambientale, il ripristino di terre degradate ed infine il sequestro di carbonio dall'atmosfera.

2.2.4.1 Redditività agricola

I principali fattori responsabili dell'aumento della produttività agricola sono strettamente correlati alle proprietà chimico fisiche del biochar e alla sua interazione con la matrice suolo. In particolare si riconosce l'importanza della riduzione dell'acidità del suolo operata dal materiale, incremento della capacità di scambio cationico dei suoli, capacità di trattenere l'acqua e miglioramento dell'habitat necessario alla proliferazione di microrganismi riconosciuti come benefici in agricoltura. Sebbene quindi esistano informazioni in merito all'aumento di produttività del suolo, meno lineari sono le correlazioni di queste proprietà con l'effettivo incremento di redditività del suolo stesso. Incrementare la redditività richiede infatti che i costi di sviluppo siano significativamente bassi (Blackwell, Riethmuller, & Collins, 2009).

2.2.4.2 Gestione dell'inquinamento e rischio di eutrofizzazione ambientale

Dal punto di vista ambientale è importante intercettare i nutrienti e i pesticidi lisciviati nel suolo per ridurre eutrofizzazione e rischio di inquinamento nei corpi idrici, così come è importante ridurre il fabbisogno di fertilizzanti che sarebbero richiesti per compensare tali perdite di nutrienti. Il biochar mostra buone evidenze per adsorbire nutrienti come ad esempio fosfati e nitrati (Lehmann, et al., 2003) (Lehmann, Bio-energy in the black, 2007) che possono causare eutrofizzazione, così come mostra capacità di adsorbimento di pesticidi prima che questi entrino a contatto con sorgenti d'acqua (Takagi & Yoshiga, 2003). E' bene considerare che se da un lato l'adsorbimento di composti inquinanti come i pesticidi è vantaggioso per ridurre i residui di questi nelle colture (Yu, G.G., & Kookana, Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil, 2009), dall'altro però può attenuare l'effetto

del principio attivo applicato e quindi indurre un aumento della dose d'applicazione (Yu, Ying, & Kookana, Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal, 2006) (Spokas, Koskinen, Baker, & Reicosky, 2009) (Kookana, 2010).

2.2.4.3 Ripristino di terre degradate mediante rimboschimento

Gli sforzi di ripristino di terre degradate contemplano il biochar come veicolo per quei microrganismi del suolo necessari al rimboschimento, oltre che come vettore per le già citate proprietà di miglioramento di ritenzione idrica e aumento della capacità di scambio cationico. Se il rimboschimento prevede il ripristino di terre spoglie, l'utilizzo del biochar offre la possibilità di sviluppare in anticipo (Blackwell, Riethmuller, & Collins, 2009) le funzioni del suolo altrimenti condizionate dai tempi di attesa connessi all'aumento naturale dell'humus derivato dalle piante (che in ogni caso fornirebbe al suolo la necessaria sorgente di sostanza organica).

2.2.4.4 Sequestro di carbonio dall'atmosfera

L'applicazione di biochar nel suolo colloca il carbonio proveniente dalla CO₂ atmosferica dentro il suolo stesso; questo consente di mantenere la matrice carboniosa in una forma sufficientemente stabile per un lungo periodo di tempo (è stimato un tempo di residenza medio di migliaia di anni) (Cheng, Lehemann, Thies, & Burton, 2008) (Lehemann, et al., 2008) (Liang, et al., 2008), e contemporaneamente di proteggerla da eventuali incendi che restituirebbero CO₂ all'atmosfera.

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1 Preparazione del Biochar

3.1.1.1 Reagenti e strumentazione

Setaccio Ceast luce netta 1 mm;

Setaccio Ceast luce netta 0,3 mm;

Mortaiο in ceramica e pestello;

Bilancia tecnica OHAUS Pioneer™;

Becher da 1000 ml;

Agitatore a pale VELP SCIENTIFICA ES overhead stirrer;

Imbutο Buchner e pompa da vuoto;

Filtri di carta da 0,45 μm Whatman;

Conduttimetro VWR EC300;

pHmetro inoLab pH 730 NTW;

Stufa VWR Venti-line;

Essiccatore;

Crogioli in ceramica;

Acqua ultra pura.

3.1.1.2 Procedura

Il biochar è un materiale dalla granulometria disomogenea, per questo motivo prima di poterlo utilizzare in scala di laboratorio risulta necessario omogeneizzarlo. È stato scelto un intervallo di dimensioni compreso tra 0,3 e 1 mm, in quanto questo range consente di ottenere una granulometria connessa a una buona area superficiale del materiale; la granulometria desiderata viene ottenuta mediante l'utilizzo di setacci a griglia come mostrato in **Fig. 4**.



Fig. 4. Macinazione e setacciamento biochar

La frazione di biochar con dimensione inferiore a 0,3 mm viene accantonata e conservata, mentre la frazione con dimensioni superiori a 1 mm viene pestata in mortaio in ceramica e successivamente setacciata per ottenere la dimensione desiderata.

Per essere utilizzato il biochar necessita di essere mondato dalle ceneri in eccesso in esso contenute. Per eliminare le ceneri si prevede una fase di lavaggio del biochar in acqua bidistillata, fase suddivisa in un numero di ripetizioni sufficienti a ottenere una conducibilità delle acque del lavaggio finale che sia circa il 10% di quella del lavaggio iniziale. Sperimentalmente è emerso che il numero di lavaggi necessari è pari a tre.

Il lavaggio viene eseguito rispettando un rapporto solido/liquido pari a 1/20; si pesano 30 g di biochar setacciato e si collocano in un becher da 1000 ml a cui vengono successivamente aggiunti 600 ml di acqua ultra pura. La soluzione viene agitata per 30 minuti tramite un agitatore a pale (**Fig. 5.**) alla velocità di 4 rpm.

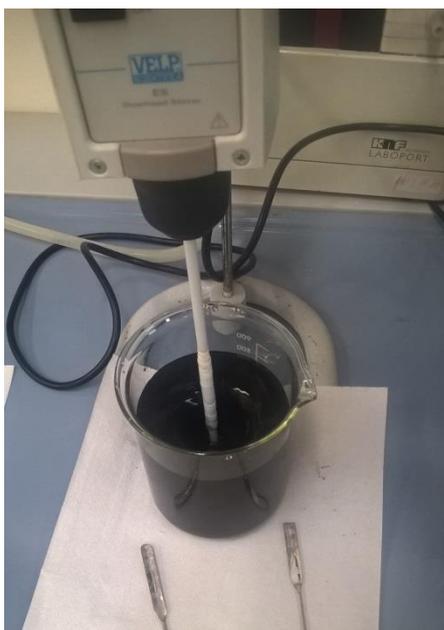


Fig. 5. Lavaggio del biochar

Al termine del lavaggio il solido viene filtrato tramite imbuto buchner conservando le acque di lavaggio per eseguire misure di conducibilità e eventualmente di pH. Al termine della terza operazione di lavaggio e filtraggio il solido viene raccolto e collocato all'interno di crogioli in ceramica per poi essere asciugato in stufa alla temperatura di 80°C per 48 ore. Dopodiché il biochar viene conservato in essiccatore fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

3.2 Numero di Iodio

Il numero di iodio è un indicatore approssimativo dell'area specifica superficiale del biochar poiché è un parametro relativo alla porosità del materiale connesso alla quantità di iodio assorbito. La procedura si basa su una metodica standardizzata ASTM per i carboni attivi (ASTMD4607-14) adattata al biochar, tenendo in considerazione che la capacità assorbente di un carbone che ha subito un'attivazione sarà ben maggiore rispetto a quella di un biochar. La metodica suggerisce inoltre la corrispondenza di 1 mg di iodio adsorbito con 1 m² di area superficiale.

3.2.1.1 Reagenti e strumentazione

Bilancia analitica OHAUS Pioneer™;

Piastra riscaldante;

Beute da 250 mL;

Buretta da 50 mL;

Becher da 50 mL;

Imbuto buchner e pompa da vuoto;

HCl 5% w/ w (preparato a partire da HCl concentrato al 37% w/w Romil);

Sodio tiosolfato $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,100 N (Carlo Erba);

KIO_3 0,0999 N standard primario Sigma Aldrich:

I_2 94% (Carlo Erba)

KI (Carlo Erba)

Indicatore a base di amido

3.2.1.2 Preparazione reagenti

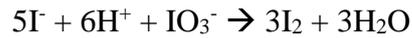
KIO_3 0,0999 N: si pone 1 g di KIO_3 standard all'interno di una stufa a 110°C per 2 ore e si lascia raffreddare all'interno di un essiccatore; si pesano 0,8912 g e si inseriscono in un matraccio da 250 mL portando a volume con acqua distillata ultra pura.

I_2 0,0947 N: si pesano 6,3506 g di I_2 al 94% e 9,5501 g di KI e si pongono all'interno di un becher in cui si aggiungono pochi mL di acqua ultra pura; con una bacchetta di vetro si mescola il tutto cercando di far disciogliere i cristalli; si continua ad aggiungere acqua e mescolare fino a raggiungere circa 50 mL; si trasferisce la soluzione all'interno di un matraccio da 500 mL e si porta a volume con acqua ultra pura; si copre il matraccio con un foglio d'alluminio per evitare interazione con la luce e si lascia riposare per circa 4 ore al fine di garantire la completa dissoluzione dei cristalli, la quale può essere favorita tramite bagno ad ultrasuoni.

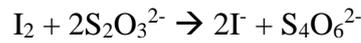
Indicatore a base di amido: si collocano 0,1 g di amido e qualche mL di acqua in un becher, e si mescola con una bacchetta di vetro fino al formarsi di una pasta; questa soluzione va aggiunta a 50 mL di acqua ultra pura in ebollizione e si continua a far bollire il tutto per cinque minuti.

3.2.1.3 Standardizzazione delle soluzioni

Per standardizzare il tiosolfato si prelevano 25mL di soluzione di iodato di potassio standard, si pongono in una beuta da 250 mL, ad essi si aggiungono 2.00 g di KI e si mescola fino a dissoluzione; si aggiungono poi 5 mL di soluzione di HCl al fine di far formare I_2 mediante la reazione:



Si titola lo iodio con il tiosolfato fino a una colorazione giallo chiaro, si aggiungono alcune gocce di indicatore a base di amido e si continua a titolare fino a trasparenza. La reazione che avviene è la seguente:



La normalità del tiosolfato è data dall'equazione (1).

$$N_{\text{tiosolfato}} = \frac{V_{\text{KIO}_3\text{prelevato}} \cdot N_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{tiosolfato}}} \quad (1)$$

Si effettuano tre ripetute e si calcola la media delle normalità ottenute.

Una volta standardizzato il tiosolfato, quest'ultimo viene utilizzato a sua volta per standardizzare la soluzione a base di I_2 : si prelevano 25 mL di soluzione di iodio, si titola con tiosolfato fino a una colorazione giallo chiaro, si aggiunge l'indicatore e si procede fino a trasparenza. La normalità dello iodio è data dall'equazione (2). Si effettuano tre ripetute e si calcola la media dei dati ottenuti.

$$N_{\text{I}_2} = \frac{V_{\text{tiosolfato}} \cdot N_{\text{tiosolfato}}}{V_{\text{I}_2\text{prelevato}}} \quad (2)$$

3.2.1.4 Procedura

Si scelgono tre dosaggi di biochar, in questo caso 1 g, 2,5 g e 5 g pesati con bilancia analitica e si trasferiscono all'interno di beute da 250 mL. Si inseriscono 10 mL di soluzione di HCl nei campioni da 1 g e 2,5 g e 20 mL in quello da 5 g. Si chiudono le beute e si mescola fino a che il biochar non si sia completamente inumidito di acido. Si rimuovono i tappi, si appoggiano le beute su piastra riscaldante e si porta ad ebollizione il liquido per circa 30 secondi al fine di far evaporare eventuali solfuri, si fanno poi raffreddare le beute a temperatura ambiente. Da questo punto in poi si procede lavorando su un campione per volta al fine di poter avere dei tempi standardizzati e uguali. Si prelevano 10 mL di soluzione di iodio e si inseriscono in una delle beute, si mescola vigorosamente per 30 secondi e si filtra immediatamente con imbuto buchner. Dal filtrato si prelevano 10 mL per effettuare la titolazione con

la soluzione di tiosolfato seguendo le modalità utilizzate in precedenza. Si procede con le stesse modalità per gli altri due campioni.

Il valore di mg I₂/g biochar (x/M) viene calcolato con l'equazione (3).

$$\frac{x}{m} = \frac{[(N_{I_2} * 12693,0) - \left(\frac{V_{I_2 \text{ aggiunto al char} + V_{HCl \text{ aggiunto}}}{V_{\text{filtrato titolato}}} \right) * (N_{S_2O_3^{2-}} * 126,93) * (V_{S_2O_3^{2-} \text{ titolante}})]}{g \text{ Biochar}} \quad (3)$$

Il valore di normalità di I₂ rimasto in soluzione all'equilibrio è dato dall'equazione (4).

$$N_{I_2 \text{ rimasto in soluzione}} = \frac{N_{S_2O_3^{2-}} * V_{S_2O_3^{2-} \text{ titolante}}}{V_{\text{titolato}}} \quad (4)$$

Le masse utilizzate di biochar ed il volume di iodio aggiunto ad esso vanno scelti al fine di avere una concentrazione di filtrato compreso tra 0.008 N e 0.040 N. Questo range di normalità è quello delineato dalla metodica in quanto per definizione il numero di iodio corrisponde ai mg I₂ / g biochar quando la normalità di I₂ in soluzione è 0,020 N.

Per determinare i dosaggi ideali è stato necessario effettuare alcune prove preliminari. Date le quantità di biochar a disposizione (con dosaggi prescelti di 1 g, 2,5 g e 5 g) è stato trovato come volume più opportuno quello di 10 mL di soluzione di iodio. Lavorando con volumi maggiori infatti, la normalità di iodio rimasto in soluzione eccedeva nettamente il range imposto dalla metodica. Il volume suggerito dalla metodica (100 mL) è infatti pensato per carboni che hanno subito un'attivazione e che potenzialmente superano le capacità adsorbenti del biochar di un ordine di grandezza.

3.3 *Titolazione di Boehm*

La titolazione di Boehm è una procedura sviluppata per caratterizzare i gruppi funzionali acidi presenti sulla superficie dei carboni attivi, in questo caso del biochar. Questo metodo si basa sulla distinzione dei gruppi funzionali in base alla loro forza acida facendoli reagire con tre basi diverse e potendo dunque delineare un certo range di valori di pKa. Il solido viene fatto equilibrare con tre basi reagenti, ognuna delle quali reagisce con i gruppi funzionali aventi una minor pKa rispetto a quella del loro acido coniugato. In particolare il bicarbonato di sodio titola gli acidi con pKa < 6,4

(gruppi carbossilici), il carbonato di sodio titola i gruppi con $pK_a < 10,3$ (gruppi carbossilici e lattonici) e l'idrossido di sodio titola gli acidi con $pK_a < 13,0$ (gruppi carbossilici, lattonici e fenolici). In seguito al raggiungimento dell'equilibrio, aliquote di soluzione vengono separate dal solido e retrotitolate con acido cloridrico. I gruppi funzionali acidi possono dunque essere determinati per differenza conoscendo le moli di base neutralizzate. È importante inoltre tener conto del fatto che la maggior parte dei biochar contengono al loro interno acidi e basi solubili, i quali interferiscono con la convenzionale interpretazione di questa titolazione, e cioè l'assunzione che le basi reagiscano esclusivamente con i gruppi funzionali insolubili legati alla superficie del solido. Per questo motivo è opportuno sottoporre il biochar a dei pretrattamenti al fine di limitare gli errori derivanti dalla presenza di queste specie in soluzione.

Il metodo scelto (Tsechansky & Graber, 2014) prevede un pretrattamento caratterizzato da lavaggi con idrossido di sodio per rimuovere acidi organici e inorganici solubili, e successivamente con acido cloridrico al fine di eliminare le basi e protonare i siti acidi superficiali del solido.

3.3.1.1 Reagenti e strumentazione

NaOH 0,0495 M (Normex);

HCl 0,0445 M (Romil);

AgNO₃ solido (Sigma Aldrich);

NaHCO₃ 0,0502 M (Sigma Aldrich);

Na₂CO₃ 0,0500 M (Sigma Aldrich);

Potassio Ftalato Acido (Sigma Aldrich);

Agitatore ad asta Heidoplh Reax 20;

Stufa VWR Venti-Line;

Beute da 100 mL;

Becher da 50 mL;

Pipette da 10 mL e 50 mL;

Imbuto Buchner e pompa da vuoto;

Filtri Whatman 0,45 µm;

Burette da 50 mL;

pH metro inoLab pH 730 NTW.

3.3.1.2 Pretrattamento

Si pesano nove campioni di biochar da circa 1 g, tre per ogni base reagente e vengono posti all'interno di beute da 100 mL dotate di tappo in vetro o a vite. Ad ogni campione vengono aggiunti circa 40 mL di NaOH 0,05 M, si mescola a temperatura ambiente per 24 h e si filtra con imbuto Buchner collegato ad una pompa da vuoto. L'agitazione è stata effettuata inizialmente con ancoretta magnetica e poi con un agitatore ad asta. La procedura si ripete finché le acque di lavaggio non assumono una colorazione giallo chiara. Il campione viene poi risciacquato con acqua deionizzata fino a che l'acqua non raggiunge la conducibilità di circa 30 mS/cm. Ad ogni campione vengono aggiunti circa 40 mL di HCl 0,05 M, si mescola a temperatura ambiente per 24 h e si filtra con imbuto Buchner collegato ad una pompa da vuoto e filtro di carta da 0,45 μm . Questo lavaggio viene ripetuto una seconda volta e successivamente i campioni vengono risciacquati con acqua deionizzata finché aggiungendo AgNO_3 non si verifica più la precipitazione di AgCl (solido bianco) o in alternativa si misura la conducibilità, la quale deve essere < 10 mS/cm. I campioni vengono infine messi in stufa a 50 ° C per 48 h. Ogni campione viene nuovamente pesato per tener conto della massa persa durante le operazioni di filtraggio e di ritrasferimento nelle beute.

3.3.1.3 Procedura

Le soluzioni basiche di carbonato e bicarbonato vengono preparate a partire dai solidi standard primari mentre la soluzione di idrossido viene standardizzata con potassio ftalato acido mediante titolazione potenziometrica. 50 mL delle tre basi reagenti (NaOH 0,0495 M; NaHCO_3 0,0502 M; Na_2CO_3 0,0500 M) vengono aggiunti a tre campioni di biochar. Le soluzioni vengono agitate per 24h a temperatura ambiente con agitatore ad asta e successivamente filtrate con imbuto buchner collegato ad una pompa da vuoto e filtro di carta da 0,45 μm . Di queste soluzioni filtrate si prelevano 10 mL e si inseriscono all'interno di un becher da 50mL. Nel caso delle soluzioni contenenti NaOH e NaHCO_3 si aggiungono 20 mL di HCl 0,0445 M, mentre in quelle contenenti Na_2CO_3 se ne aggiungono 30 mL; questo per assicurarsi la totale neutralizzazione della base. Queste soluzioni necessitano di essere trattate con azoto al fine di rimuovere la CO_2 disciolta che andrebbe ad alterare gli esiti dell'analisi. L'atmosfera di azoto viene inoltre mantenuta durante la retrotitolazione con NaOH 0,0495M. La titolazione avviene per via potenziometrica con il pHmetro per poter

determinare in maniera più accurata possibile il punto di equivalenza corrispondente a un valore di pH pari a 7.

Il numero di gruppi funzionali acidi superficiali in mmol/g viene calcolato sulla massa di campione pesata in seguito al pretrattamento tramite l'equazione (5).

$$n = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{B}}} * [\text{B}] * V_{\text{B}} - ([\text{HCl}] * V_{\text{HCl}} - [\text{NaOH}] * V_{\text{NaOH}}) \frac{V_{\text{B}}}{V_{\text{A}}} \quad (5)$$

Dove:

n = numero di gruppi funzionali acidi superficiali in mmol/g

$\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{B}}}$ = fattore stechiometrico (pari a 2 quando si considera Na_2CO_3 , negli altri due casi è 1)

$[\text{B}]$ = concentrazione iniziale della base aggiunta al char

V_{b} = volume di base aggiunta al char

$[\text{HCl}]$ = concentrazione di HCl aggiunto all'aliquota di soluzione filtrata

V_{HCl} = volume di HCl aggiunto all'aliquota filtrata

$[\text{NaOH}]$ = concentrazione NaOH usato da titolante

V_{NaOH} = volume NaOH titolante

V_{A} = volume di aliquota di soluzione filtrata

3.4 Cinetica di adsorbimento

3.4.1 Reagenti e strumentazione

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Analyticals Carlo Erba);

Bromacil (Dr. Ehrenstorfer GmbH 98,0%);

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ALFA AESAR);

Na_2HPO_4 (VWR CHEMICALS);

Acqua ultra pura;

Flaconi in HDPE;

Becher 250 mL;

Agitatore rotante Heidolph instrument Reax 20;

Filtri siringa GVS con membrana in nitrato di cellulosa e porosità 0,45 μm ;

Filtri siringa VWR con membrana in nitrato di cellulosa e porosità 0,45 μm ;

Agitatore a pale VELP SCIENTIFICA ES overhead stirrer;
HNO₃ 65% w/w (Merck);
HNO₃ 2% w/w (Merck);
Siringhe da 20 mL;
Cadmium std Solution Cd(NO₃)₂ 0,5 mol/L 1000 mg/L CERTIPUR;
Fiale di vetro;
Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer con nebulizzatore in fiamma;
HPLC Agilent Technologies 1200 series. Rivelatore a serie di diodi e lunghezza d'onda multipla G1315C/D G1365C/D

3.4.2 Cinetica di adsorbimento del Cadmio

Si pesano sei aliquote di biochar da 0,200 g ciascuna e si collocano all'interno di flaconi in HDPE da 1000 ml. All'interno di ogni flacone vengono aggiunti 500 ml di una soluzione 0,100 mg/L di Cd. I sei campioni vengono miscelati tramite agitatore rotante a 9 rpm. Ogni campione è stato mantenuto in agitazione per un diverso tempo: 15 min, 30 min, 1 h, 2 h 3,5 h, 5,5 h e 24 h. Al termine dei rispettivi periodi di agitazione i campioni vengono filtrati tramite trottoline GVS conservandone un'aliquota di 45 ml; i filtrati vengono successivamente acidificati con qualche goccia di acido nitrico concentrato in previsione dell'analisi in assorbimento atomico.

L'analisi in assorbimento atomico è condotta utilizzando una lampada a scarica senza elettrodo EDL che per analizzare il cadmio opera a $\lambda = 228,80$ nm. L'atomizzazione è stata ottenuta mediante fiamma. Una retta di calibrazione di esempio è stata costruita con i seguenti standard di cadmio ottenuti per diluizione dello standard 1000 mg/L: 0,01 mg/L, 0,02 mg/L, 0,04 mg /L, 0,1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,5 mg/L e 1 mg/L. La pendenza della retta ottenuta è 0,30409, $R^2 = 0,999988$.

Le analisi in assorbimento atomico prevedono che ogni campione venga analizzato tre volte; il dato finale è fornito dallo strumento come media \pm deviazione standard.

3.4.3 Cinetica di adsorbimento del Bromacil

In un matraccio da 200 ml si prepara una soluzione tamponata con NaH₂PO₄*H₂O e Na₂HPO₄ per ottenere una forza ionica finale pari a $1,75 \cdot 10^{-3}$ M (Al Mardini &

Legube, 2009) di Bromacil 50 mg/L. All'interno di un becher da 250 ml vengono collocati 2 g di biochar e la soluzione 50 mg/L di Bromacil. Mediante utilizzo di un agitatore a pale si attiva una agitazione moderata. I tempi di prelievo sono i seguenti: 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3,5 h, 5,5 h, 24 h e 30 h. Per ogni campionamento si prelevano e successivamente si filtrano su trottolina VWR circa 2 ml di soluzione in agitazione; il filtrato è collocato in fiale di vetro in attesa di essere analizzato in HPLC.

L'analisi in HPLC è condotta mediante uso della colonna Eclipse XBD-C18, avente fase stazionaria C-18 (dimetil-n-ottadecilsilano), impaccamento pari a 5 micron, lunghezza di 150 mm e diametro di 4,6 mm. Come eluente è utilizzata una miscela costituita da acqua 40 % v/v metanolo 60 % v/v e avente flusso di 1 ml/min. La lunghezza d'onda rivelata è pari a 280 nm.

In questo caso sono utilizzate due rette di calibrazione i cui standard sono ottenuti per diluizione di una soluzione di Bromacil 100 mg/L. Alcuni esempi di retta di calibrazione:

- La prima retta di calibrazione è costituita dai seguenti standard: 2,5 mg/L, 5,0 mg/L e 10,0 mg/L. Equazione retta: $y = 31,5123053x$ con $R^2 = 0,99880$.
- La seconda retta di calibrazione è costituita dai seguenti standard: 10,0 mg/L, 20,0 mg/L e 50,0 mg/L. Equazione retta: $y = 28,2389481x$ con $R^2 = 0,99968$.

3.5 Isoterme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento sono delle curve sperimentali determinate in condizioni di temperatura e pressione costanti; esse permettono di individuare la quantità di inquinante adsorbito in funzione della concentrazione di inquinante in fase acquosa all'equilibrio.

La costruzione delle isoterme di adsorbimento segue due possibilità, entrambe valutate nella realizzazione di questo lavoro di tesi.

Una prima tecnica contemplata fa riferimento al metodo standard (ASTMD386098) per la determinazione della capacità di adsorbimento di un carbone attivo tramite isoterma in fase acquosa. Questa procedura prevede che la concentrazione della specie adsorbibile (nel nostro caso cadmio o Bromacil) sia mantenuta costante, mentre sia variabile la quantità di solido (biochar) che nelle singole prove entra a contatto con il liquido.

La seconda tecnica contemplata è stata arbitrariamente chiamata “metodo interno” e può essere considerata una versione rivisitata della metodica standard precedente. In tale approccio si mantiene costante la quantità di solido coinvolto in ogni prova, si parla quindi di rapporto solido-liquido costante, mentre variano le concentrazioni di inquinante con cui il biochar entra a contatto.

In entrambe le tecniche si procede collocando il biochar e la soluzione di inquinante all'interno di flaconi in HDPE. I campioni vengono successivamente posti in agitatore rotante (**Fig. 6.**) e miscelati per il corrispondente periodo di tempo (2 ore nelle prove con il cadmio, 24 ore in quelle con il Bromacil) alla velocità di 9 rpm. Al termine dell'agitazione ogni campione è filtrato tramite trottoline GVS conservandone un'aliquota necessaria all'analisi in assorbimento atomico oppure in HPLC. Le analisi del cadmio e del Bromacil sono condotte sulla base di quelle indicate rispettivamente nei paragrafi **3.4.2** e **3.4.3**.



Fig. 6. Disposizione dei campioni posti in agitatore rotante

Le soluzioni di Bromacil preparate sono tamponate con $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Na_2HPO_4 per ottenere una forza ionica finale pari a $1,75 \cdot 10^{-3}$ M. (Al Mardini & Legube, 2009)

3.5.1 Reagenti e strumentazione

Beute da 250 mL;

Flaconi in HDPE da 250 e 1000 mL;

Agitatore rotante Heidolph instrument Reax 20;

Bilancia analitica OHAUS Pioneer™;
Pipette e micropipette;
Matracci di vario volume;
Filtri siringa GVS con membrana in nitrato di cellulosa e porosità 0,45 µm;
Siringhe da 20 mL;
Fiale di vetro;
Cadmium std Solution Cd(NO₃)₂ 0,5 mol/L 1000 mg/L CERTIPUR;
Cd(CH₃COO)₂*2H₂O (Analyticals Carlo Erba);
Bromacil (Dr. Ehrenstorfer GmbH 98,0%);
NaH₂PO₄*H₂O (ALFA AESAR);
Na₂HPO₄ (VWR CHEMICALS);
Acqua ultra pura;
HNO₃ 65% w/w (Merck);
HNO₃ 2% w/w (Merck);
Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer;
HPLC Agilent Technologies 1200 series. Rivelatore a serie di diodi e lunghezza d'onda multipla G1315C/D G1365C/D.

3.5.2 Isoterme di adsorbimento del cadmio

3.5.2.1 Alte concentrazioni secondo metodo ASTM

Vengono pesate otto differenti aliquote di biochar, rispettivamente 0,2 g, 0,3 g, 0,5 g, 0,75 g, 1 g, 2 g, 3 g e 5 g; queste vengono collocate in flaconi in HDPE da 1000 ml. Ad ogni campione vengono aggiunti 100 ml di soluzione 50 mg/L di Cd.

3.5.2.2 Basse concentrazioni secondo metodo ASTM

Si pesano dodici differenti aliquote di biochar collocate in flaconi in HDPE da 1000 ml: 10 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg, 100 mg, 250 mg, 500 mg, 750 mg, 1 g, 1,25 g, 1,50 g e 2 g. Ad ognuno dei flaconi vengono aggiunti 500 ml di soluzione di Cd 1 mg/L.

3.5.2.3 Alte concentrazioni secondo metodo interno

Si ottengono 9 campioni costituiti da 1 g di biochar posto in flaconi in HDPE da 500 ml a cui vengono aggiunti rispettivamente 100 ml delle seguenti soluzioni di Cd: 1,25

mg/L, 2 mg/L, 5 mg/L, 12,5 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 125 mg/L, 250 mg/L e 500 mg/L.

3.5.2.4 Basse concentrazioni secondo metodo interno

I campioni in totale sono undici costituiti da 75 mg di biochar posti in flaconi in HDPE da 1000 ml a cui vengono aggiunti rispettivamente 500 ml delle seguenti soluzioni di Cd: 0,2 µg/L, 0,5 µg/L, 1 µg/L, 5 µg/L, 20 µg/L, 50 µg/L, 80 µg/L, 150 µg/L, 250 µg/L, 500 µg/L e 1 mg/L (quest'ultimo non prevede nessuna diluizione).

3.5.3 Isoterme di adsorbimento del Bromacil

3.5.3.1 Alte concentrazioni secondo metodo ASTM

Si pesano nove differenti aliquote di biochar collocate in flaconi in HDPE da 250 ml: 0,050 g, 0,100 g, 0,150 g, 0,200 g, 0,500 g, 1 g, 1,5 g, 2 g e 3 g. Ad ogni campione vengono aggiunti 100 ml di soluzione 50 mg/L di Bromacil.

3.5.3.2 Basse concentrazioni secondo metodo ASTM

Si pesano otto differenti aliquote di biochar collocate in flaconi in HDPE da 1000 ml: 0,075 g, 0,100 g, 0,250 g, 0,500 g, 0,750 g, 1 g, 1,25 g e 1,5 g. Ad ogni campione vengono aggiunti 500 ml di soluzione 2 mg/L di Bromacil.

3.5.3.3 Alte concentrazioni secondo metodo interno

Vengono generati in totale nove campioni, costituiti da 50 mg di biochar posti in flaconi in HDPE da 250 ml a cui vengono rispettivamente aggiunti 100 ml delle seguenti soluzioni di Bromacil: 10 mg/L, 12,5 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L e 250 mg/L.

3.6 Determinazione di contenuto di cadmio scambiabile nel suolo

3.6.1 Arricchimento del suolo con cadmio

Non esiste una procedura standardizzata che consenta di inquinare un suolo, per questo motivo si è ipotizzato che la deposizione di cadmio dovesse avvenire in maniera graduale seguendo un determinato numero di cicli consecutivi capaci di richiamare le condizioni di progressivo inquinamento in un ambiente naturale.

3.6.1.1 Reagenti e strumentazione

Suolo grezzo;

Acqua ultra pura;

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Analyticals Carlo Erba);

Flaconi in HDPE da 50 mL;

Mortaiο e pestello in ceramica;

Micro pipetta;

Crogioli in ceramica;

Stufa VWR Venti-line;

Spatola in metallo;

Bilancia analitica OHAUS Pioneer™.

3.6.1.2 Procedura

Si prepara una soluzione di Cd 4 mg/L. Si assicura il raggiungimento dell'equilibrio tra umidità del suolo e umidità dell'ambiente di lavoro facendo asciugare il suolo in stufa a 40 ° C per 1 h e lasciandolo successivamente sotto cappa per 24 h all'interno di un flacone di HDPE non sigillato. Successivamente si pesano circa 30 g di suolo grezzo e si macinano finemente mediante utilizzo di un mortaio e di un pestello in ceramica. Le prove di bagnabilità del suolo macinato finemente hanno evidenziato che per bagnare efficacemente 1 g di suolo occorrono 0,2 ml di acqua. Si pesano quindi quattro differenti aliquote di suolo macinato finemente da 5 g ciascuna suddividendole in quattro differenti crogioli di ceramica. A due dei quattro crogioli si aggiungono 0,050 g di biochar non lavato (1 % in peso) (**Fig. 7.**).



Fig. 7. Suolo finemente macinato e arricchito in biochar (crogioli di sinistra). Suolo bagnato da soluzione di cadmio (crogiolo in basso a destra)

Ognuno dei quattro crogioli viene sottoposto a cinque cicli consecutivi di arricchimento di cadmio; ogni ciclo è costituito da cinque aggiunte da 0,2 ml ciascuna di soluzione Cd 4 mg/L mediante micro pipetta a cui segue mescolamento del suolo umido con spatola di metallo e asciugatura parziale in stufa a 40 ° C per circa 25 min. Al termine dei cinque cicli il suolo arricchito in Cd (2 mg Cd / kg s.s.) viene conservato in flaconi in HDPE.

3.6.2 Cessione di cadmio nel suolo

L'esperimento viene condotto a tre diverse condizioni sperimentali prendendo come riferimento il metodo modificato BCR sulle estrazioni sequenziali come indicato da Rauret (Rauret, et al., 2000): il primo caso verificato prevede che la fase estraente sia costituita da acido acetico (dato di biodisponibilità, $\text{pH}_{\text{eq}} = 4,9$); il secondo caso studiato è a pH non modificato e utilizza acqua ultra pura come fase estraente (dato di dilavamento, $\text{pH}_{\text{eq}} = 7,5 - 8,0$); infine il terzo test è condotto a condizioni intermedie tra le due precedenti e prevede che la fase estraente sia costituita da una miscela 42,5 % vol. di acido acetico ($\text{pH}_{\text{eq}} = 5,9$).

3.6.2.1 Reagenti e strumentazione

Suolo finemente macinato e arricchito in Cd (2 mg Cd/kg s.s.);

Acido acetico 28 % vol. (Analyticals Carlo Erba);

Acqua ultra pura;

Matracci di vario volume;

pHmetro inoLab pH 730 NTW;

Agitatore rotante Heidolph instrument Reax 20;

Bilancia analitica OHAUS PioneerTM;

Filtri per siringa VWR con membrana in nitrato di cellulosa e porosità 0,45 µm;

Provette in HDPE da 50 mL;

Centrifuga ALC4218 CENTRIFUGE STEREOGLASS Perugia;

HNO₃ 65% w/w (Merck);

HNO₃ 2% w/w (Merck);

Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer.

3.6.2.2 Procedura

Si pesano sei aliquote da 1 g ciascuna tre delle quali costituite da suolo arricchito di cadmio e le restanti tre costituite da suolo arricchito di cadmio contenente 1 % in peso di biochar. Le aliquote si collocano all'interno di sei differenti provette in HDPE insieme a 40 ml di soluzione estraente per campione. I campioni vengono posti in agitatore rotante (**Fig. 8.**) e miscelati per 16 h a 15 rpm. Al termine del periodo di agitazione si favorisce la decantazione della frazione liquida collocando in centrifuga i campioni a 3000 giri per 5 min. Successivamente si misura il pH delle frazioni liquide all'equilibrio e si filtrano i campioni mediante utilizzo di filtri per siringa. I filtrati liquidi vengono conservati all'interno di flaconi in HDPE e acidificati in attesa di analisi in assorbimento atomico. L'analisi viene condotta sulla base di quella descritta nel paragrafo **3.4.2.**

Composizione delle miscele estraenti:

- Dato di biodisponibilità: 40 ml di soluzione di acido acetico 0,11 mol/L;
- Dato di dilavamento: 40 ml di acqua ultra pura;

- Dato intermedio: 23 ml di acqua ultra pura e 17 ml di soluzione di acido acetico 0,11 mol/L.



Fig. 8. Disposizione dei campioni montati su agitatore rotante

4 DISCUSSIONE E RISULTATI

4.1 Caratterizzazione chimico fisica di base del biochar

Il biochar utilizzato in questo progetto di tesi deriva da un impianto sperimentale di gassificazione up-draft che processa pellet commerciale di legno ad una temperatura compresa tra i 700 e gli 800 °C.

Dalle analisi precedentemente condotte, questo biochar è stato classificato come biochar di qualità poiché conforme alla normativa nazionale per l'utilizzo di biochar in qualità di ammendante (Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n.75). I valori dall'analisi elementare e prossimale del materiale sono osservabili in **Tab. 2**.

Tab. 2. Dati ottenuti tramite TGA e analizzatore CHN relativi all'analisi elementare e prossimale del biochar utilizzato

Parametri determinati	Valore in %
Umidità	1,2 ± 0,1
Ceneri	4,7±0,3
Volatili	32 ± 7
Fixed Carbon	62 ± 6
Total Organic Carbon	79 ± 2
Total Carbon	80 ± 3
N	0,20 ± 0,05
H	1,8±0,1

Dalla tabella emerge che il biochar studiato presenta elevato contenuto di carbonio e basso contenuto di idrogeno, con un rapporto molare H/C pari a 0,3 capace di suggerire un buon grado di carbonizzazione della biomassa. Grazie alla elevata presenza di volatili si può immaginare tuttavia che il tenore di carbonizzazione della biomassa possa essere ulteriormente migliorato.

L'analisi del pH delle acque di lavaggio del biochar ha evidenziato che il materiale rilascia specie dal carattere basico (**Tab. 3**).

Tab. 3. Media delle misure di pH e del residuo fisso delle acque di lavaggio del biochar

Rapporto solido\liquido 1\20	Media pH (N° prove = 3)	Media residuo fisso (mg/g) (N° prove = 3)
Primo lavaggio	9,1 ± 0,1	7,8 ± 0,2
Secondo lavaggio	9,0 ± 0,1	2,3 ± 0,3
Terzo lavaggio	8,8 ± 0,2	0,7 ± 0,5

All'aumentare del numero di lavaggi il pH tende a neutralizzarsi, tendenza concorde alla progressiva perdita delle ceneri inorganiche come dimostrato anche dall'analisi del residuo fisso a 180° delle acque (**Tab. 3.**).

4.2 Area superficiale

Il numero di iodio è un indicatore relativo della superficie attiva di un carbone attivo, e può essere utilizzato come approssimazione dell'area superficiale del materiale adsorbente. La procedura standardizzata ASTM D4607-14 utilizzata, che è stata sviluppata per l'analisi di carboni attivi, è stata adattata al biochar. Il numero di iodio è la somma dei milligrammi di iodio adsorbito per ogni grammo di biochar, alla concentrazione residua di iodio pari a 0,02 N. A sua volta questo parametro è connesso all'area superficiale da una relazione secondo la quale 1 mg di I₂ corrisponde a 1 m² di area superficiale per grammo di biochar.

Stando ai dati sperimentali ottenuti, il biochar analizzato presenta un numero di iodio pari a 29 mg/g ricavato dall'interpolazione della retta riportata in **Fig. 9**.

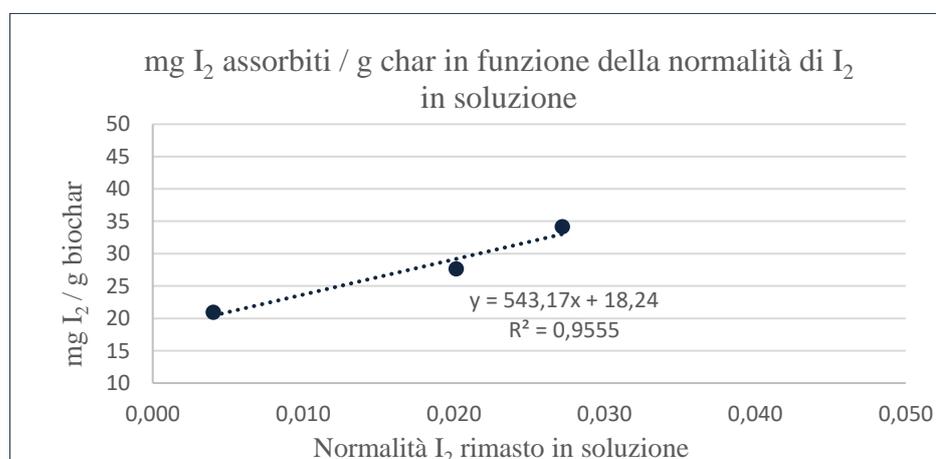


Fig. 9. Retta di adsorbimento di I₂ sul biochar

Questo valore indica una bassa area superficiale del biochar rispetto a quella dei carboni attivi i quali mostrano valori all'interno di un range compreso tra 500 e 1500 m²/g (Lenntech.it). È confrontabile con quella di altri biochar, ma nell'insieme il biochar in esame risulta avere bassa area superficiale; il materiale infatti può presentare valori di area superficiale variabili da 51 a 1360 m²/g (Laine, Simoni, & Calles, 1991).

4.3 Determinazione dei gruppi funzionali acidi

La caratterizzazione dei gruppi funzionali acidi può dare utili informazioni sulla natura del biochar e sulle interazioni superficiali che si possono instaurare. La titolazione di Boehm è un metodo sviluppato per lo studio dei carboni attivi ma utilizzato anche per la caratterizzazione di biochar. Questo metodo si basa sulla distinzione dei gruppi funzionali in base alla loro forza acida.

In **Tab. 4.** Sono riportati i risultati ottenuti. Si evidenzia che i campioni analizzati non mostrano risultati coerenti poiché questi avrebbero dovuto seguire un ordine decrescente:

Tab. 4. Dati relativi alla titolazione di Boehm

	Gruppi funzionali acidi (mmol/g)	Deviazione standard	RSD %
pKa < 13	0,46	0,06	14,0
pKa < 10,3	0,71	0,22	30,7
pKa < 6,4	0,43	0,23	54,1

i gruppi funzionali con pKa < 6,4 dovrebbero essere compresi all'interno di quelli a pKa < 10,3, che a loro volta dovrebbero esserlo all'interno di quelli con pKa < 13. Inoltre i valori di deviazione standard, in particolare quelli con pKa < a 10,3 e a 6,4, mostrano una dispersione dei dati molto elevata. Probabilmente ciò è dovuto ad un cambiamento delle caratteristiche chimiche del biochar durante la fase di pretrattamento, portando così a un'alterazione dei dati finali. Infatti la scelta iniziale di eseguire l'agitazione dei campioni attraverso agitatori magnetici dentro le beute ha comportato la frantumazione del biochar in una polvere molto fine che in fase di

lavaggio e filtrazione ha dato problemi per via della parziale dissoluzione del biochar stesso. Sebbene dopo la fase di lavaggio si sia deciso di utilizzare un agitatore ad asta per ridurre l'effetto meccanico sul biochar, i risultati analitici non sono stati soddisfacenti. I dati ottenuti in ogni caso sono del medesimo ordine di grandezza di quelli ottenuti da altri biochar da legno (Fidel, Laird, & Thompson, 2013), come illustrato in **Tab. 5**. Essendo la procedura dispendiosa in termini di tempo e molto macchinosa si è comunque deciso di non ripeterla.

Tab. 5. Gruppi funzionali acidi di alcuni biochar ottenuti da legni diversi

Biomassa di partenza del biochar	Gruppi funzionali 10.3<pKa<13 (mmol/g)	Gruppi funzionali 6.4<pKa<10.3 (mmol/g)	Gruppi funzionali 5.0<pKa<6.4 (mmol/g)
Quercia rossa	0,59 ± 0,08	0,25 ± 0,04	0,09 ± 0,01
Legno misto	0,50 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,21 ± 0,01

4.4 Contaminanti ambientali

Lo studio effettuato in questo lavoro di tesi si rivolge alle capacità adsorbenti del biochar nei confronti di contaminanti ambientali. A questo proposito si è scelto di focalizzare il campo di interesse su due tipologie di inquinanti: quella dei metalli pesanti e quella dei fitofarmaci. Nel sistema modello studiato si è scelto di utilizzare il cadmio in qualità di rappresentate dei metalli pesanti, mentre per quanto riguarda i fitofarmaci è stata presa come molecola di riferimento quella del Bromacil.

4.4.1 Cadmio

Le sorgenti antropogeniche di provenienza del cadmio costituiscono il canale di sversamento principale del metallo nell'ambiente e dipendono da diverse applicazioni industriali nelle quali esso trova uso (osha.gov); ciò si osserva ad esempio nella produzione di batterie nichel/cadmio, in quella di acciai placcati per applicazioni speciali fino all'industria dei materiali plastici dove il cadmio viene utilizzato in qualità di stabilizzante e pigmento. Pare che il crescente interesse verso la produzione di pannelli solari possa rappresentare una fonte di cadmio da tenere in considerazione

nel prossimo futuro, questo perché l'elemento è coinvolto nella costituzione delle celle solari (ibidem).

Tra i canali secondari di diffusione del cadmio nell'ambiente si osserva la combustione domestica di rifiuti, la combustione di combustibili fossili e l'utilizzo di fertilizzanti industriali a base di fosforo che facilmente presentano tracce di cadmio (ing.unitn).

Le proprietà tossicologiche del cadmio derivano dalla sua somiglianza chimica allo zinco, ma a differenza di quest'ultimo che è un micronutriente essenziale per piante, animali ed esseri umani, il cadmio non riveste alcun ruolo biologico nel corpo umano (ibidem). L'avvelenamento da cadmio è un processo estremamente impercettibile, che può andare avanti per tutta la vita; il metallo tende infatti a depositarsi in svariati organi bersaglio causando problemi renali, arteriosclerosi, enfisema polmonare (un pacchetto di sigarette deposita da 2 a 4 milligrammi di cadmio nei polmoni di un fumatore) e osteoporosi (ibidem).

4.4.2 Bromacil

Il Bromacil (**Fig. 10.**) è un solido cristallino inodore e incolore utilizzato come principio attivo di alcuni erbicidi commercialmente disponibili sotto forma di polveri bagnabili o di formulazioni liquide.



Fig. 10. Molecola di Bromacil (wikimedia.org)

Ha solubilità in acqua a 25 °C pari a 815 mg/L e $\log K_{ow} = 2,11$. Queste proprietà concorrono a rendere il Bromacil molto persistente nei suoli, con un periodo di half-life superiore ai 100 giorni (Kamrin, 1993). L'elevata permanenza negli ambienti naturali unita alla elevata tossicità sia nei confronti degli organismi acquatici (indicazioni di pericolo H: H400 [Regolamento (CE) n. 1272/2008]) sia nei confronti dell'uomo (indicazioni di pericolo H: H302, H315, H319, H335 che si traducono in

affezioni a carico di occhi, pelle, sistema respiratorio e tiroide) hanno sancito la progressiva messa al bando delle formulazioni commercialmente disponibili contenenti Bromacil. Infatti secondo la banca dati degli agenti fitosanitari del Ministero della Salute italiano le revoche dello stato amministrativo dei prodotti contenenti Bromacil sono iniziate già a partire dagli anni '80 (fitosanitari.salute.gov). A livello europeo (Reg. (EC) No 1107/2009) l'utilizzo della molecola risulta non approvato salvo che per condizioni di necessità; si contempla quindi un livello predefinito di residuo massimo della sostanza (default MRL) pari a 0,01 mg / kg alimento (Art 18 (1) (b) Reg. (EC) 396 / 2005).

4.5 Cinetica di adsorbimento

4.5.1 Cinetica di adsorbimento del cadmio

Lo studio della cinetica di adsorbimento del cadmio sul biochar mostra che il tempo necessario a raggiungere una stabilizzazione dell'adsorbimento di inquinante è di circa due ore; è nell'intorno di quel periodo di tempo che la curva di adsorbimento espressa come concentrazione di cadmio in soluzione in funzione del tempo (**Fig. 11.**) non presenta fluttuazioni significative, indicando così l'avvicinarsi a una situazione di equilibrio. Tale valore è coerente con studi precedentemente effettuati per l'adsorbimento di cadmio su biochar analoghi (Wang, et al., 2015).

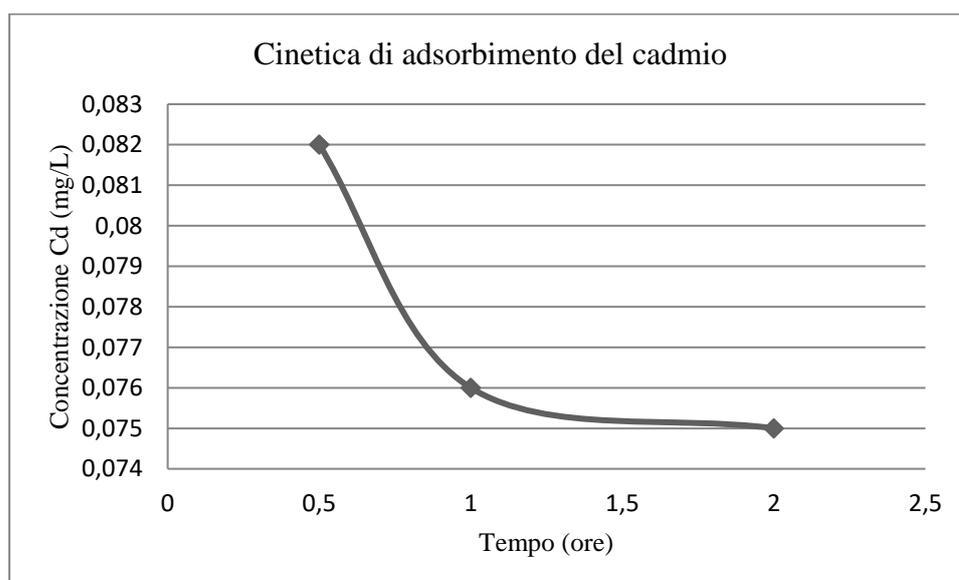


Fig. 11. Curva cinetica di adsorbimento del cadmio sul biochar

Nel modello sperimentale studiato questo dato consente di fissare a due ore il periodo di tempo necessario a realizzare le reazioni di equilibrio utilizzate per costruire le isoterme di adsorbimento del cadmio sul biochar, riducendo il più possibile gli errori tra un test e l'altro.

4.5.2 Cinetica di adsorbimento del Bromacil

Lo studio della cinetica di adsorbimento del Bromacil mostra che il tempo necessario a raggiungere una condizione di ridotto adsorbimento di fitofarmaco è pari a ventiquattro ore. La curva di adsorbimento espressa come concentrazione di Bromacil in soluzione in funzione del tempo è rappresentata in **Fig. 12.** e mostra che l'andamento di concentrazione di Bromacil residuo viene considerato stabilizzato, quindi prossimo all'equilibrio, nell'intorno delle 24 h.

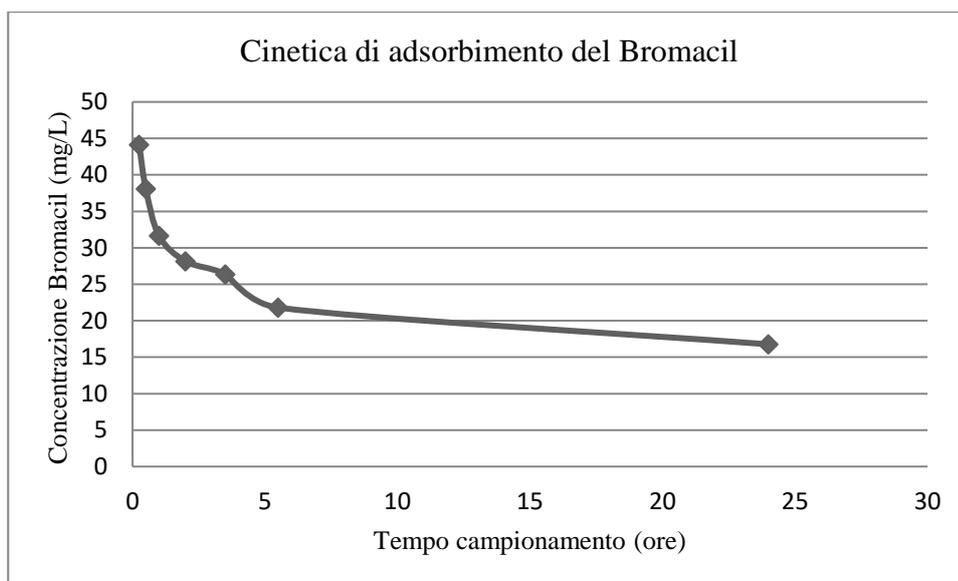


Fig. 12. Curva cinetica di adsorbimento del Bromacil sul biochar

In questo caso viene quindi fissato a ventiquattro ore il periodo di tempo necessario a realizzare con il minor numero di errori tra un test e l'altro le reazioni di equilibrio utilizzate per costruire le isoterme di adsorbimento del Bromacil sul biochar.

4.6 Isoterme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento sono curve che esprimono la capacità adsorbente del biochar nei confronti degli inquinanti presi in esame.

Tali curve possono essere determinate attraverso due approcci metodologici. Il primo approccio è suggerito dal metodo standard ASTM D3860 – 98 per la determinazione della capacità di adsorbimento di un carbone attivo tramite isoterma in fase acquosa. Questa procedura prevede che la concentrazione dell'inquinante sia mantenuta costante, mentre sia variabile il rapporto liquido\adsorbente poiché varia la quantità di biochar che nelle singole prove entra a contatto con il liquido.

Il secondo approccio viene arbitrariamente chiamato “metodo interno” e fa riferimento a quelle che sono le procedure sperimentali per la determinazione delle isoterme di adsorbimento normalmente applicate. In questo caso il rapporto liquido\adsorbente è costante ma sono variabili le concentrazioni di inquinante nei singoli campioni.

Le curve vengono rappresentate da grafici aventi in ascissa la concentrazione all'equilibrio di inquinante in soluzione (mg/L), mentre in ordinata compare un rapporto tra massa di inquinante e massa di biochar (mg/g).

Come suggerito dalla metodica ASTM D3860-98 adattata all'esigenza di lavorare con il biochar, i valori numerici sperimentalmente accettabili che concorrono a rappresentare l'isoterma sono quelli correlati ad un valore percentuale di adsorbimento di inquinante compreso tra 10 e 85 %.

L'adsorbimento di un inquinante viene espresso successivamente tramite le isoterme di adsorbimento ricavate dall'equazione linearizzata di Langmuir e da quella di Freundlich, due modelli matematici utili allo scopo di interpolare i dati sperimentali.

Il lavoro è stato sviluppato in tre fasi: inizialmente si è valutata la capacità di adsorbimento del biochar mediante realizzazione di isoterme ad alte concentrazioni di inquinante condotte seguendo entrambi i metodi, ASTM e interno. In una seconda fase si sono ripetute le isoterme di adsorbimento lavorando con i due metodi ma a basse concentrazioni di inquinante. Infine sono stati condotti test di cessione di cadmio per compiere una nuova valutazione della capacità del biochar di trattenere inquinanti a livello ambientale.

4.6.1 Funzioni di Freundlich e Langmuir

Le isoterme di adsorbimento sperimentali possono essere rappresentate da alcuni modelli matematici. Le isoterme di Freundlich e Langmuir sono quelle che normalmente meglio spiegano i dati sperimentali ottenuti negli studi di adsorbimento del biochar.

La funzione di Freundlich viene rappresentata dall'equazione (6):

$$\frac{x}{M} = K * C^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

dove x costituisce la quantità di inquinante adsorbito, M la massa di adsorbente utilizzato e C la concentrazione di inquinante in soluzione all'equilibrio. Infine appaiono n e K che rappresentano costanti ottenute sperimentalmente dipendenti sia dal tipo di inquinante sia dall'adsorbente.

La versione linearizzata della funzione di Freundlich è espressa dalla seguente equazione rappresentata da una retta non passante per l'origine degli assi (7):

$$\log\left(\frac{x}{M}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (7)$$

La funzione di Langmuir viene invece espressa dall'equazione (8):

$$\frac{x}{M} = K * b * \frac{C}{1 + KC} \quad (8)$$

nella quale x , M e C rappresentano i medesimi parametri apparsi nella funzione di Freundlich, mentre b è la massima quantità di sostanza che può essere trattenuta dall'adsorbente (espressa come milligrammi di inquinante su grammi di adsorbente) e K costituisce la costante di Langmuir: un parametro correlato all'energia del legame tra inquinante e adsorbente.

La versione linearizzata di questa funzione è espressa dalla seguente equazione (9):

$$\frac{C}{x/M} = \frac{C}{b} + \frac{1}{Kb} \quad (9)$$

essa si rivela particolarmente utile poiché ci consente di ricavare il parametro b relativo alla massima capacità adsorbente per cui il solido giunge a saturazione dato dall'inverso del coefficiente angolare dell'equazione. La Langmuir linearizzata a differenza dell'isoterma generica e della Freundlich si rappresenta su un grafico dove in ordinata appare la [concentrazione di inquinante in soluzione / (massa di inquinante / massa di biochar)] [mg/L / (mg/g)] in funzione della concentrazione di inquinante in soluzione all'equilibrio (mg/L).

Come illustrato precedentemente, anche la costruzione dell'isoterma linearizzata di Langmuir e quella di Freundlich prevede che si tengano in considerazione valori correlati a percentuali di adsorbimento accettabili secondo la metodica ASTM D3860-98.

4.6.2 Adsorbimento ad alte concentrazioni

4.6.2.1 Adsorbimento del cadmio

4.6.2.1.1 Metodo interno

In **Fig. 13.** è riportata l'isoterma di adsorbimento del cadmio ad alte concentrazioni condotta secondo il metodo interno; in curva sono rappresentati i valori accettabili e le relative barre di errore.

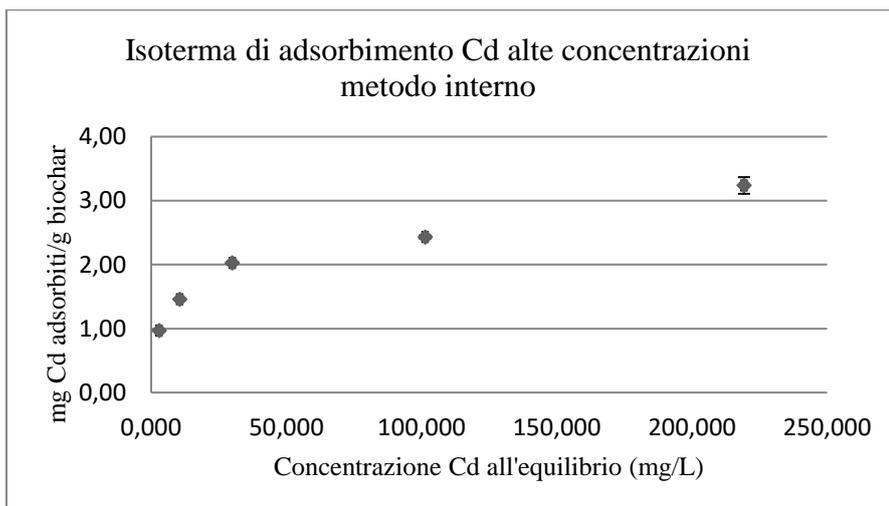


Fig. 13. Isoterma di adsorbimento del cadmio ad alte concentrazioni condotta con il metodo interno

In **Fig. 14.** e **Fig. 15.** sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich ottenute secondo il metodo interno.

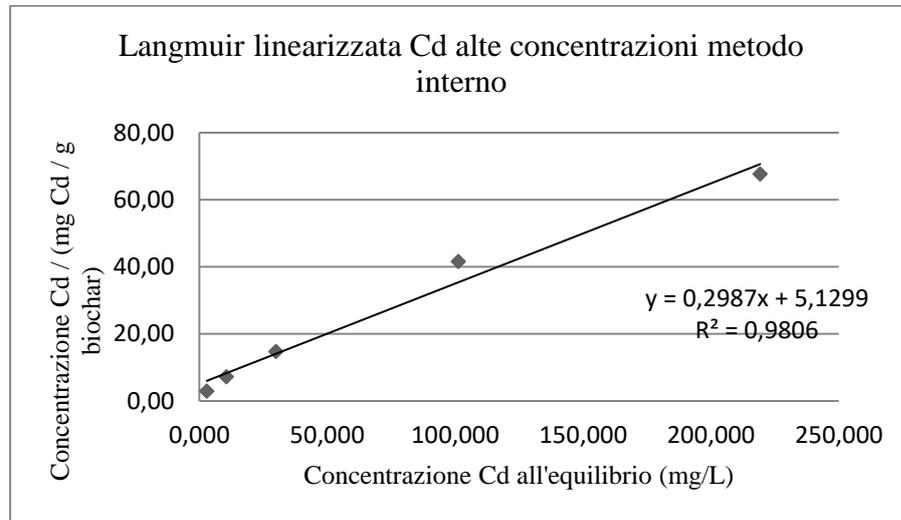


Fig. 14. Isoterma linearizzata di Langmuir per Cd alte concentrazioni condotta con il metodo interno

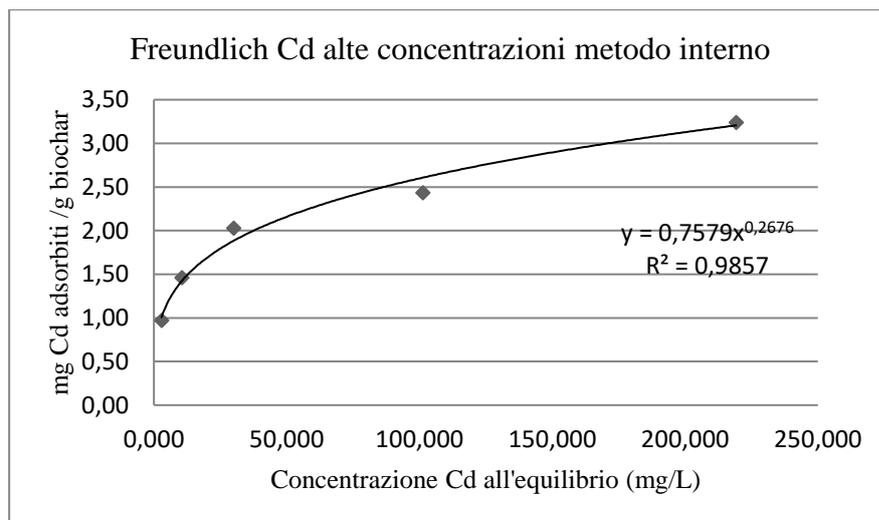


Fig. 15. Isoterma di Freundlich per Cd alte concentrazioni condotta con il metodo interno

Dai rispettivi valori di R^2 si deduce che le curve sperimentali possono essere ben rappresentate dalle isoterme di Langmuir ($R^2 = 0,9806$) e di Freundlich ($R^2 = 0,9857$). Le funzioni interpolano con un R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale pari a $b = 3,6$ mg Cd / g biochar.

4.6.2.1.2 Metodo ASTM

In **Fig. 16.** è riportata l'isoterma di adsorbimento ad alte concentrazioni condotta secondo il metodo ASTM; in curva sono rappresentati i valori accettabili e le relative barre di errore.

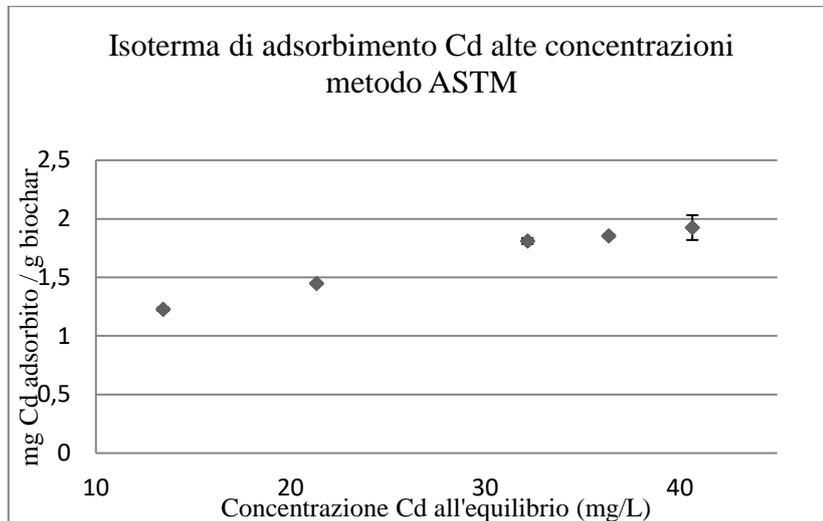


Fig. 16. Isoterma di adsorbimento del cadmio ad alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

In **Fig. 17.** e **Fig. 18.** sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich ottenute secondo il metodo ASTM.

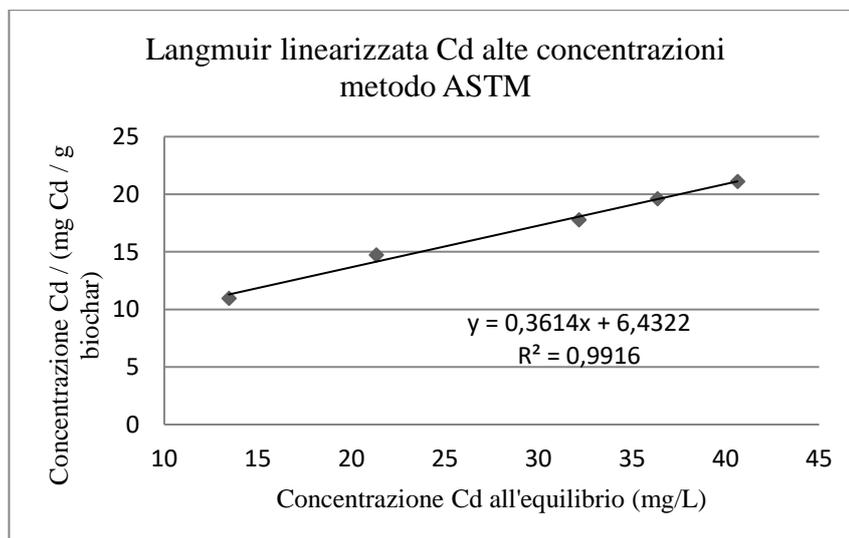


Fig. 17. Isoterma linearizzata di Langmuir per Cd alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

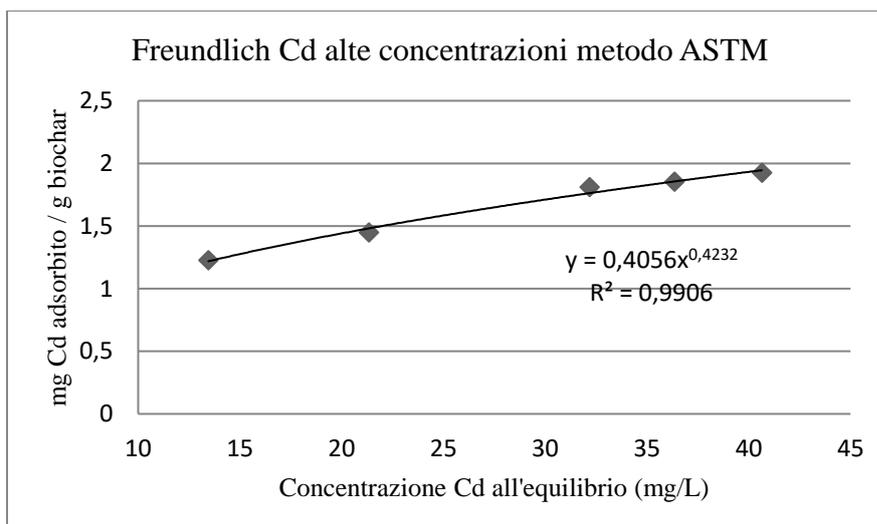


Fig. 18. Isoterma di Freundlich per Cd alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Dai rispettivi valori di R^2 si deduce che le curve sperimentali possono essere ben rappresentate dalle isoterme di Langmuir ($R^2 = 0,9916$) e di Freundlich ($R^2 = 0,9906$). Le funzioni interpolano con un R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale $b = 2,77$ mg Cd / g biochar.

4.6.2.2 Adsorbimento del Bromacil

4.6.2.2.1 Metodo interno

In **Fig. 19.** è riportata l'isoterma di adsorbimento del Bromacil ad alte concentrazioni condotta secondo il metodo interno; in curva sono rappresentati i valori accettabili e le relative barre di errore.

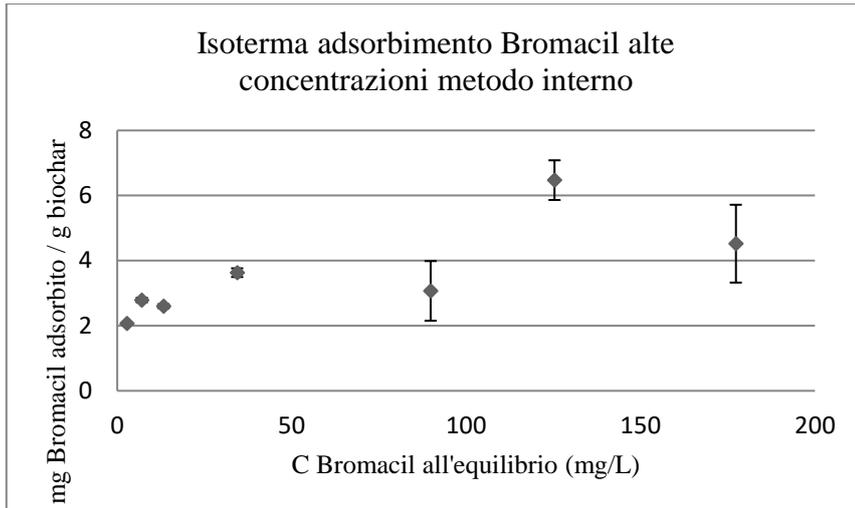


Fig. 19. Isotherma di adsorbimento del Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo interno

In **Fig. 20.** e **Fig. 21.** sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento ad alte concentrazioni di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich ottenute seguendo il metodo interno.

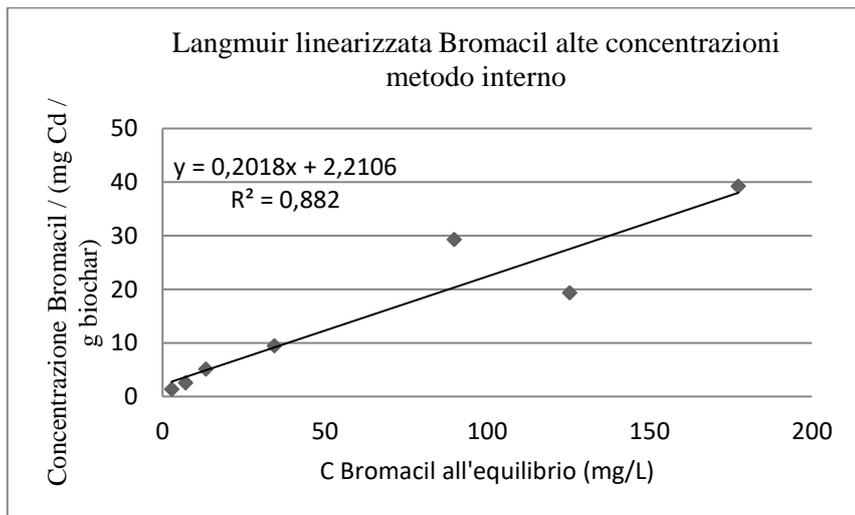


Fig. 20. Isotherma linearizzata di Langmuir per Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo interno

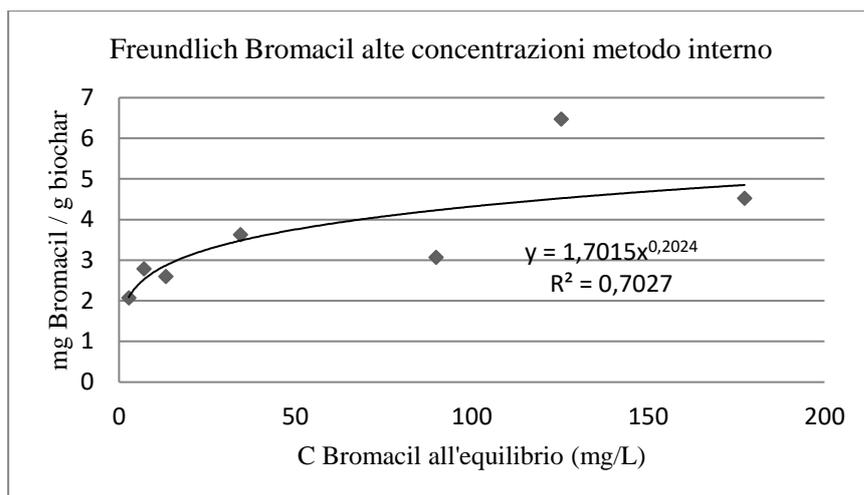


Fig. 21. Isotherma di Freundlich per Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo interno

Dai rispettivi valori di R^2 si deduce che rispetto a quanto ottenuto con il cadmio c'è minore rappresentatività delle curve Langmuir ($R^2 = 0,882$) e Freundlich ($R^2 = 0,7027$), dovuto a elevata variabilità dell'adsorbimento. La funzione di Langmuir interpola con un R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001), quella di Freundlich presenta R^2 significativo al 99,9 % (p lever compreso tra 0,01 e 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale $b = 4,96$ mg Bromacil / g biochar. Quest'ultimo dato è molto interessante poiché coerente con la capacità di saturazione del materiale riferito al cadmio.

4.6.2.2.2 Metodo ASTM

In **Fig. 22.** è riportata l'isoterma di adsorbimento del Bromacil ad alte concentrazioni condotta secondo il metodo ASTM.

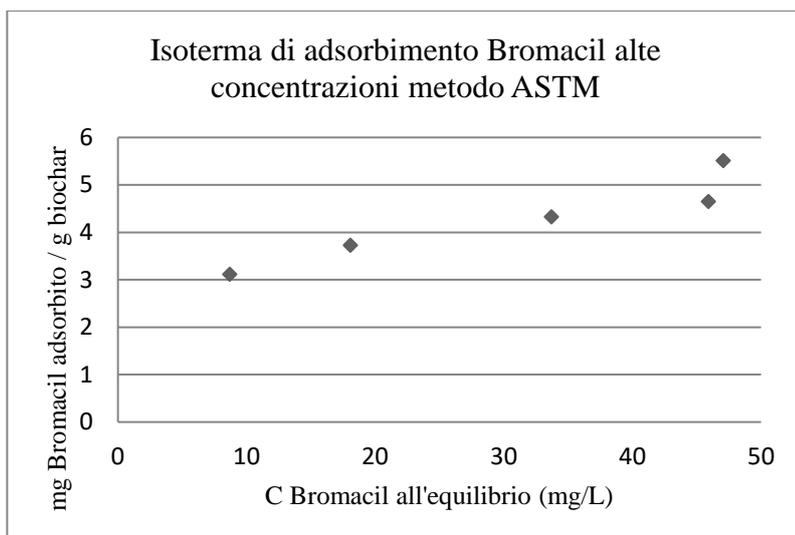


Fig. 22. Isotherma di adsorbimento del Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

In **Fig. 23.** e **Fig. 24.** sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento ad alte concentrazioni di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich ottenute seguendo il metodo ASTM.

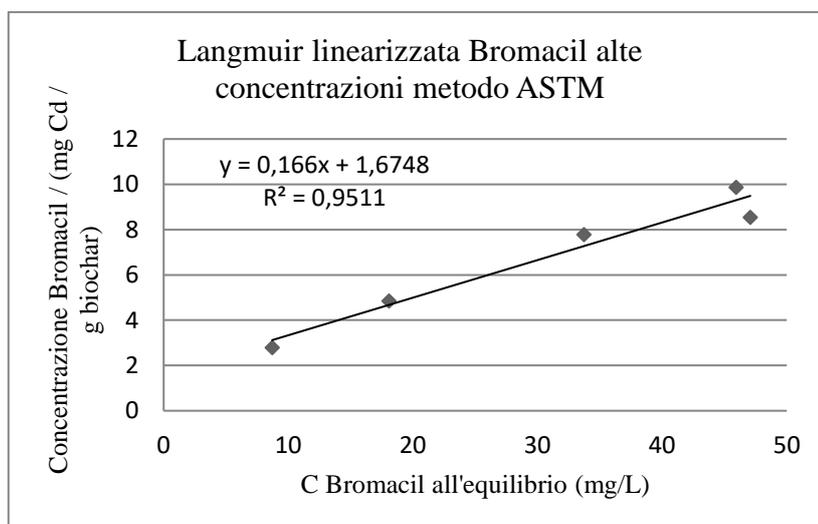


Fig. 23. Isotherma linearizzata di Langmuir per Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

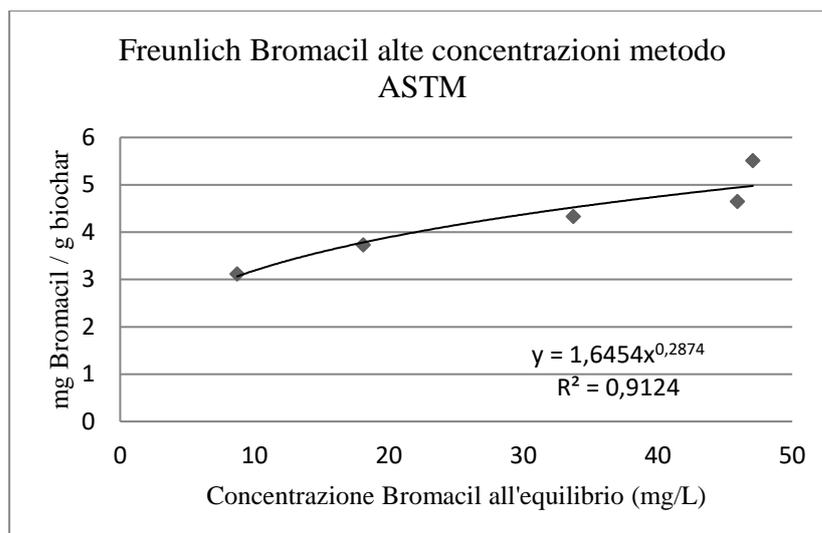


Fig. 24. Isotherma di Freundlich per Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Dai rispettivi valori di R^2 si deduce che le curve sperimentali possono essere ben rappresentate dalle isoterme di Langmuir ($R^2 = 0,9511$) e di Freundlich ($R^2 = 0,9124$). Le funzioni interpolano con un R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale $b = 6,02$ mg Bromacil / g biochar. Ancora una volta quest'ultimo dato è coerente con la capacità di saturazione del materiale riferito al cadmio ottenuta con metodo ASTM in alte concentrazioni.

4.6.3 Adsorbimento a basse concentrazioni

4.6.3.1 Adsorbimento del cadmio

4.6.3.1.1 Metodo interno

In **Fig. 25.** è riportata l'isoterma di adsorbimento del cadmio a basse concentrazioni condotta con il metodo interno. In curva sono rappresentati i valori accettabili e le relative barre di errore.

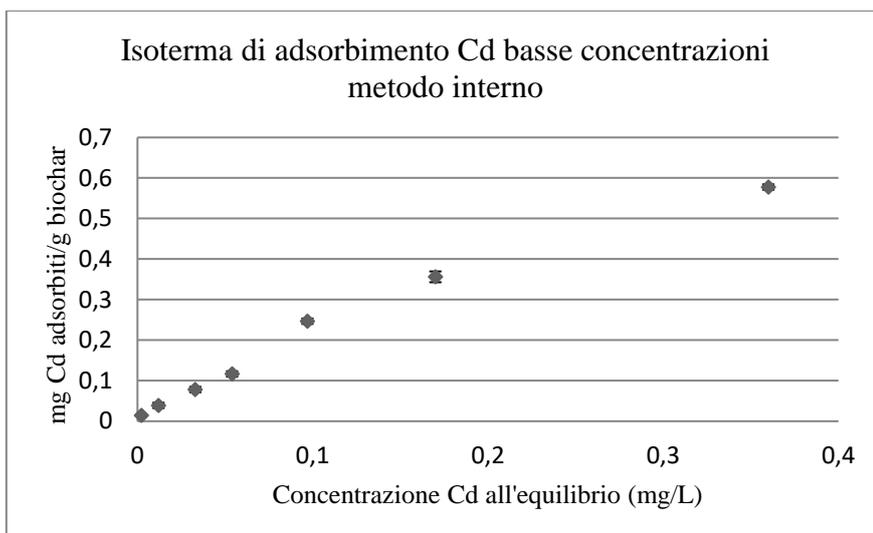


Fig. 25. Isoterma di adsorbimento del cadmio a basse concentrazioni condotta con il metodo interno

In **Fig. 26.** e **Fig. 27.** sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich ottenute con il metodo interno.

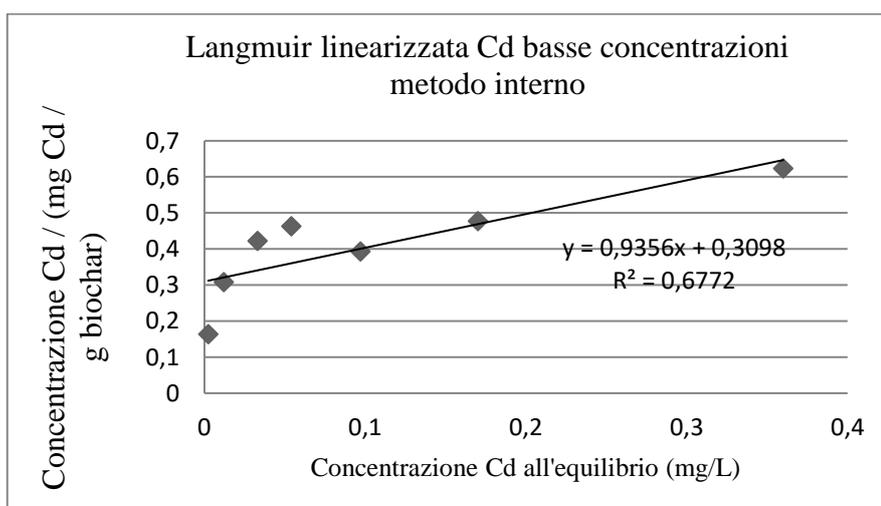


Fig. 26. Isoterma linearizzata di Langmuir per Cd basse concentrazioni condotta con il metodo interno

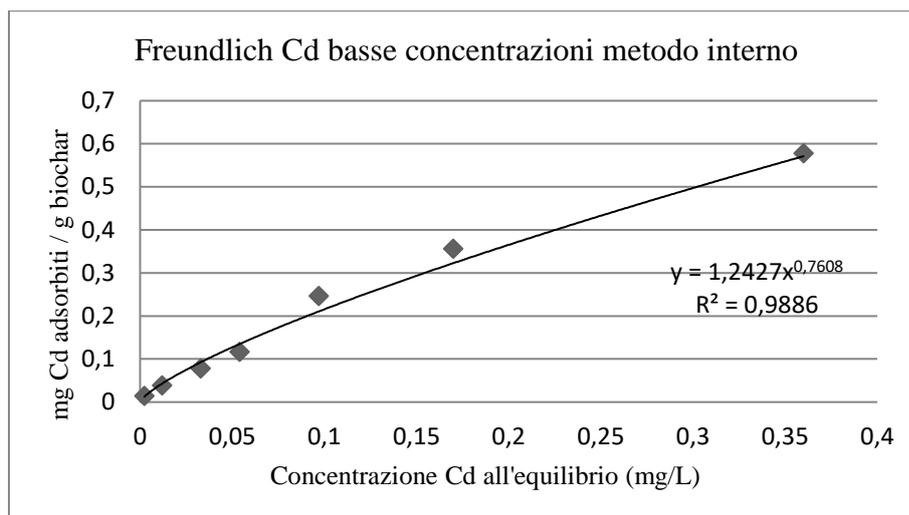


Fig. 27. Isotherma di Freundlich per Cd basse concentrazioni condotta con il metodo interno

Dal rispettivo valore di R^2 la curva è poco rappresentata dall'isoterma di Langmuir ($R^2 = 0,6772$); probabilmente questo fenomeno è dovuto alle condizioni molto diluite a cui si lavora. La Freundlich invece si interpola meglio con i dati ($R^2 = 0,9886$). La funzione di Langmuir interpola con un R^2 significativo al 99,9 % (p lever compreso tra 0,001 e 0,01), quella di Freundlich presenta R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale $b = 1,07$ mg Cd / g biochar.

4.6.3.1.2 Metodo ASTM

In **Fig. 28.** è riportata l'isoterma di adsorbimento del cadmio a basse concentrazioni ottenuta mediante il metodo ASTM. In curva sono riportati i valori accettabili e le relative barre di errore.

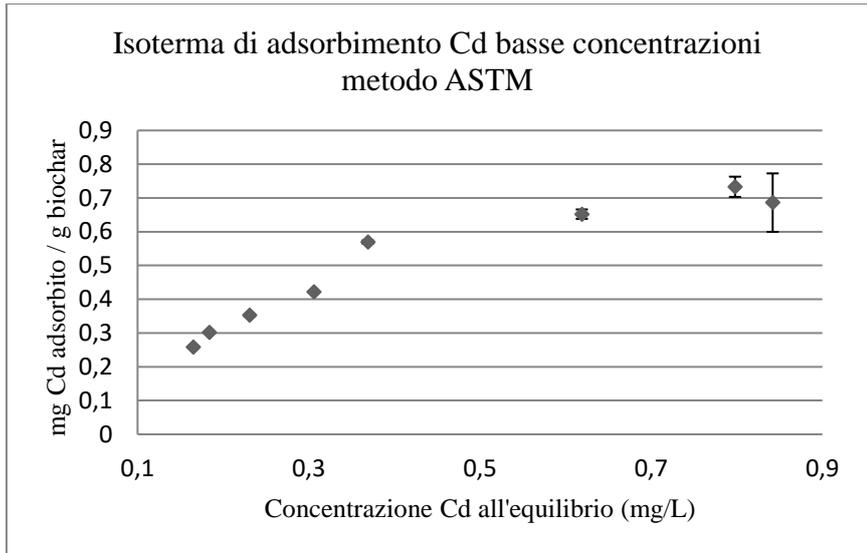


Fig. 28. Isoterma di adsorbimento del cadmio basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

In **Fig. 29.** e **Fig. 30.** sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich.

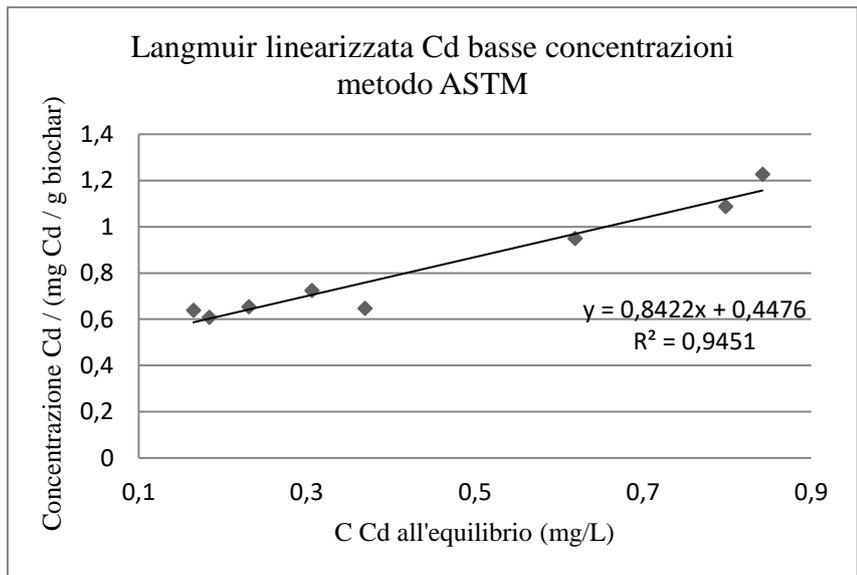


Fig. 29. Isoterma linearizzata di Langmuir per Cd basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

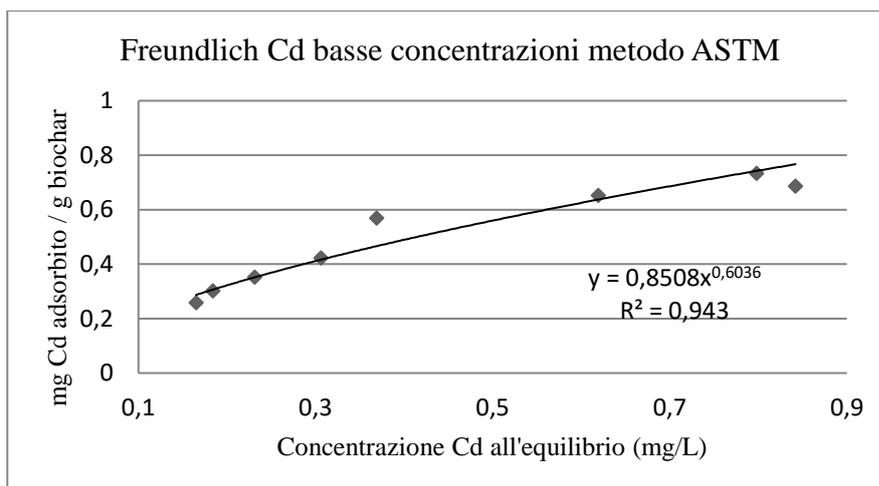


Fig. 30. Isoterma di Freundlich per Cd basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Dai rispettivi valori di R^2 le curve possono essere ben rappresentate dalle isoterme di Langmuir ($R^2 = 0,9451$) e di Freundlich ($R^2 = 0,943$). Le funzioni interpolano con un R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale $b = 1,19$ mg Cd / g biochar.

4.6.3.2 Adsorbimento del Bromacil

4.6.3.2.1 Metodo ASTM

In **Fig. 31.** è riportata l'isoterma di adsorbimento del Bromacil a basse concentrazioni condotta secondo il metodo ASTM. In curva sono rappresentati i valori accettabili.

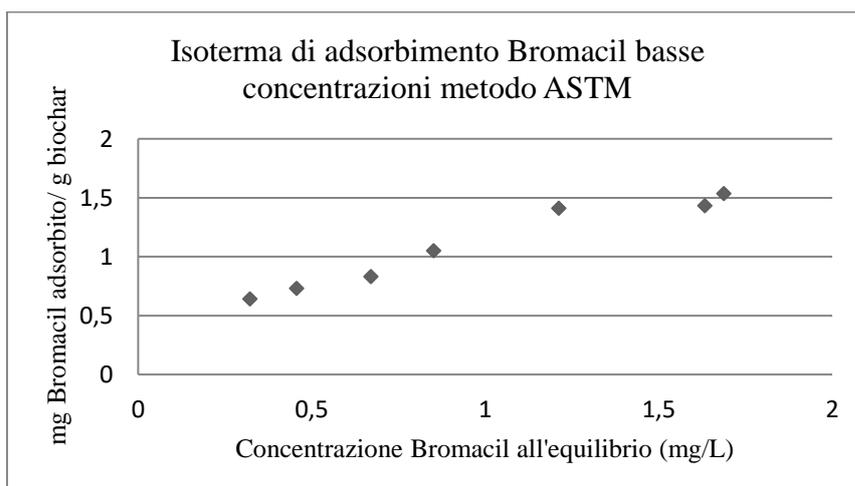


Fig. 31. Isoterma di adsorbimento del Bromacil basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

In Fig. 32. e Fig. 33. sono riportate rispettivamente l'isoterma di adsorbimento di Langmuir linearizzata e quella di Freundlich.

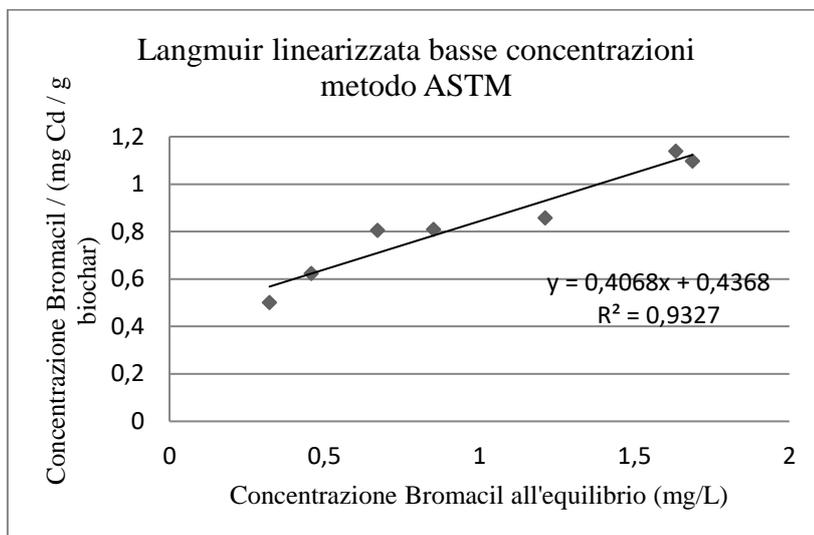


Fig. 32. Isoterma linearizzata di Langmuir per Bromacil basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

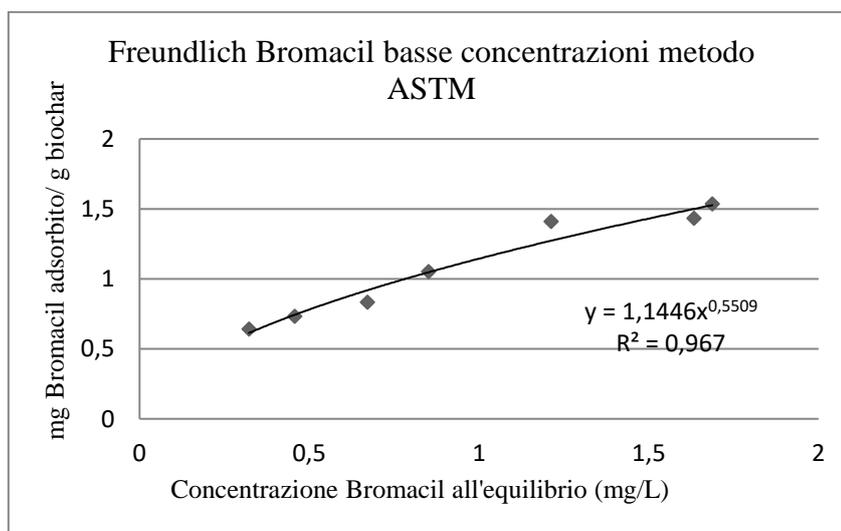


Fig. 33. Isoterma di Freundlich per Bromacil basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Dai rispettivi valori di R^2 le curve sono ben rappresentate dalle isoterme di Langmuir ($R^2 = 0,9327$) e di Freundlich ($R^2 = 0,967$). Le funzioni interpolano con un R^2 significativo al 99,999 % (p lever 0,001). Dalla Langmuir si ricava la massima capacità adsorbente del materiale $b = 2,07$ mg Bromacil / g biochar. Il dato è coerente con la capacità di saturazione del materiale riferito al cadmio ottenuta con metodo ASTM in alte concentrazioni.

4.6.4 Discussione dei risultati di adsorbimento

I dati che emergono dalle isoterme di adsorbimento condotte ad alta concentrazione dimostrano che vi sono differenze tra adsorbimento condotto seguendo metodo interno e adsorbimento condotto mediante metodo ASTM. Questo significa che l'approccio metodologico incide sul risultato finale espresso dalle curve: concentrazione di inquinante, rapporto liquido\adsorbente e rapporto dell'inquinante rispetto al rapporto liquido\adsorbente sono i fattori che modificano l'adsorbimento.

Quando si opera abbassando le concentrazioni di inquinante viene conseguentemente abbassata la quantità di biochar al fine di rientrare nei parametri di adsorbimento prescritti dalla metodica. A queste condizioni di elevato rapporto liquido\adsorbente si osserva che non c'è la stessa capacità adsorbente. Questa infatti diminuisce probabilmente a causa di una maggior dispersione dell'inquinante, tuttavia sono proprio le condizioni diluite ad avvicinarsi maggiormente a quelle reali.

Inoltre sia cambiando metodo sia abbassando notevolmente il rapporto liquido\adsorbente cambia b , il valore massimo misurabile di adsorbimento di inquinante, che tende a diminuire all'aumentare della diluizione del sistema.

Come appare dal confronto (**Tab. 6.**) tra i parametri b estrapolati con entrambi i metodi e differenziati tra alte e basse concentrazioni, il biochar raggiunge saturazione con circa le stesse moli di cadmio e di Bromacil.

Tab. 6. Riepilogo dei dati relativi al parametro b ottenuti negli esperimenti illustrati

Cd alte concentrazioni metodo interno	$b = 0,03238$ mmol/g
Cd alte concentrazioni metodo ASTM	$b = 0,02464$ mmol/g
Cd basse concentrazioni metodo interno	$b = 0,00952$ mmol/g
Cd basse concentrazioni metodo ASTM	$b = 0,01059$ mmol/g
Bromacil alte concentrazioni metodo interno	$b = 0,01900$ mmol/g
Bromacil alte concentrazioni metodo ASTM	$b = 0,02305$ mmol/g
Bromacil basse concentrazioni metodo ASTM	$b = 0,00793$ mmol/g

Un confronto con valori di b relativi all'adsorbimento di Bromacil di altri biochar ottenuti a partire da una diversa tipologia di biomassa è difficile poiché non esistono in letteratura studi specifici sull'interazione tra biochar e Bromacil. F. Al Mardini e B.

Legube hanno compiuto esperimenti di adsorbimento di Bromacil (Al Mardini & Legube, 2009) utilizzando polvere di carbone attivato i quali come previsto restituiscono un valore di b molto più alto ($b = 151,5$ mg/g) di quelli ricavati dagli esperimenti illustrati in questo lavoro di tesi. Questo dipende dal fatto che il carbone attivo è un materiale intrinsecamente progettato e prodotto per scopi di adsorbimento di specie chimiche, mentre il biochar non nasce con questa finalità.

Per quanto riguarda valori di b riferiti all'adsorbimento di cadmio il biochar studiato mostra una capacità adsorbente medio bassa se confrontata con quella di biochar ottenuti da biomasse diverse elencate in **Tab. 7**.

Tab. 7. Capacità adsorbente di cadmio(II) di diversi biochar

Biochar	Capacità adsorbente di Cd ²⁺ in mg/g	Fonte
Pine bark char	0,34	(Mohan, et al., 2007)
Oak bark char	5,4	(Mohan, et al., 2007)
Wheat bran	13,77	(Nouri & Hamdaoui, 2007)
Sewage sludge	15	(Tan, Ai, Ji, Li, & Feng, 2014)
Straw biochar	25	(Remenarova, et al., 2012)
Corn straw	26,32	(Liu, et al., 2012)
Rice bran biochar	16	(Xu & Chen, 2015)
Tea waste biochar	16,87	(Wan, et al., 2014)
Buffalo weed biochar	11,63	(Yakkala, Yu, Roh, Yang, & Chang, 2013)
Rice straw Biochar	34,13	(Han, et al., 2013)

4.7 Cessione di cadmio nel suolo

Le isoterme di adsorbimento del cadmio precedentemente illustrate suggeriscono la capacità di sequestro da parte del biochar di una certa frazione del metallo presente in soluzione, ma, se da un lato rappresentano esperimenti condotti in condizioni ideali,

dall'altro evidenziano che l'approccio metodologico con cui vengono condotte influisce profondamente sul risultato finale di adsorbimento e nel complesso non soddisfano l'esigenza di comprendere l'effetto del biochar in ambiente.

A questo proposito si è voluta studiare la capacità adsorbente del biochar mediante un nuovo approccio, cioè attraverso la realizzazione di test rappresentanti non adsorbimento, ma mobilità di inquinanti. Nello specifico ci si domanda se un suolo inquinato di cadmio e arricchito di una quantità realistica di biochar (1 % in peso) possa essere effettivamente più efficace nel trattenere l'inquinante rispetto ad una frazione del medesimo suolo senza biochar.

Per verificare la mobilità del cadmio nel suolo sono eseguiti test di cessione di inquinante per mezzo di estrazioni sequenziali del suolo e del suolo arricchito in biochar. Le estrazioni sono condotte a tre diverse condizioni sperimentali capaci di rappresentare rispettivamente un dato di biodisponibilità, un dato di dilavamento e un dato intermedio tra i due.

Il dato di biodisponibilità è ottenuto eseguendo l'estrazione di cadmio a pH 4,9. Questo dato rappresenta le condizioni alle quali il metallo è più mobile e biodisponibile (Li, et al., 2010). Il dato di dilavamento è ottenuto eseguendo l'estrazione di cadmio a pH non alterato (pH = 7,7) e rappresenta il normale dilavamento dei suoli con acqua. A queste condizioni ci si aspetta che il cadmio sia meno solubile e quindi meno mobile rispetto a prima (Fig. 34.)

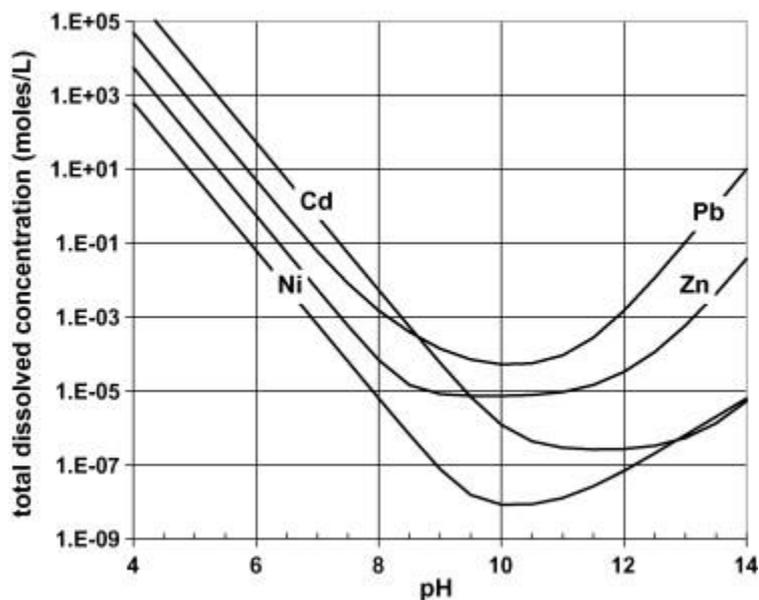


Fig. 34. Profilo di solubilità di alcuni metalli (chimicamo.org)

Infine a condizioni intermedie l'estrazione è eseguita a pH = 5,9.

La scelta di arricchire il suolo di una concentrazione intorno a 2 mg Cd / Kg suolo è dipesa dalla volontà di ottenere, a seguito dell'estrazione sequenziale, una concentrazione finale di cadmio in soluzione non inferiore al limite di quantificazione strumentale di 10 µg / L; questo significa ipotizzare situazioni ambientali con una quantità di metallo realistica e compresa entro i limiti di legge. In Italia la concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo per il cadmio è pari a 2 mg/kg di sostanza secca nei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale, mentre è pari a 15 mg/kg di sostanza secca nei siti ad uso commerciale e industriale (Tab 1 allegato 5 del D. Lgs 152/05). Per quanto riguarda la concentrazione soglia di contaminazione nelle acque sotterranee il valore limite corrisponde a 5 µg/L (Tab 2 allegato 5 del D. Lgs 152/05). Il valore limite massimo di concentrazione di cadmio ammissibile all'interno di fanghi destinati all'utilizzazione in agricoltura è pari a 20 mg/kg di sostanza secca. (allegato 1 B D. Lgs. 99/92).

I risultati delle analisi delle concentrazioni di cadmio eseguite sulle miscele di estrazione sono osservabili in **Tab. 8**.

Tab. 8. Concentrazioni di cadmio nelle miscele estraenti equilibrate con il suolo arricchito in biochar e con il suolo tal quale

	Dato di biodisponibilità pH = 4,9	Dato intermedio pH = 5,9	Dato di dilavamento pH = 7,7
Suolo arricchito 1% biochar + Cd 1,7 mg/g	0,037 ± 0,001 mg/L	0,016 ± 0,001 mg/L	Inferiore al limite di quantificazione
Suolo + Cd 1,7 mg/g	0,039 ± 0,002 mg/L	0,016 ± 0,002 mg/L	Inferiore al limite di quantificazione

Dai risultati ottenuti si evince che la quantità di biochar utilizzata per arricchire i suoli non influisce in modo apprezzabile sulla mobilità del cadmio. Infatti il dato di dilavamento non restituisce valori accettabili poiché inferiori al limite di rivelabilità

dello strumento ($10 \mu\text{g/L}$), mentre il dato intermedio sembra non suggerire che la presenza del biochar nel suolo concorra a migliorare la capacità del suolo a trattenere cadmio. Soltanto quando ci troviamo a $\text{pH} = 4,9$ si osserva una lieve tendenza del suolo arricchito in biochar a trattenere cadmio.

5 CONCLUSIONI

Le prove di adsorbimento condotte mediante la realizzazione di isoterme di adsorbimento presentano differenze a seconda che venga utilizzato il metodo interno oppure il metodo ASTM. Questo ha permesso di comprendere che la valutazione della capacità adsorbente di inquinante sul biochar è influenzata dal metodo scelto per condurre l'esperimento e dal rapporto liquido\adsorbente.

A condizioni diverse da quelle dei test preliminari si sono condotte nuove prove a basse concentrazioni, avvicinandosi a quelle che rappresentano maggiormente le concentrazioni reali di inquinanti presenti in ambiente. Emerge che le curve sono soggette a maggiori errori: i dati di queste curve sono influenzati dalle condizioni al contorno. A basse concentrazioni infatti aumenta la dispersione dell'inquinante rendendo più sfavorevole il rapporto dell'inquinante rispetto al rapporto liquido\adsorbente. Questo è dimostrato anche dalla diminuzione del valore stimato di massimo adsorbimento rispetto a quello estrapolato dai test condotti ad alte concentrazioni. Per il Bromacil osserviamo ad esempio che tale valore passa da 6,02 mg Bromacil / g biochar quando si esegue un test ASTM ad alte concentrazioni, a 2,07 mg Bromacil / g biochar quando si lavora a bassa concentrazione di inquinante. Per il cadmio questo intervallo è compreso tra 2,77 e 1,19 mg Cd / g biochar.

Infine lo studio preliminare dell'influenza del biochar sulla mobilità dei contaminanti nel suolo, ha dimostrato che l'uso del biochar di questo studio nei terreni non sembra avere un'elevata efficacia nel trattenere inquinanti.

6 BIBLIOGRAFIA

Tratto da wikimedia.org: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromacil_skeletal.svg

Tratto da chimicamo.org: <http://www.chimicamo.org/chimica-analitica/solubilita-degli-idrossidi-anfoteri-in-funzione-del-ph.html>

Tratto da aston.ac.uk:

<http://www.aston.ac.uk/eas/research/groups/ebri/research/pyrolysis/fast-pyrolysis/>

(2011, Dicembre 22). *Gazzetta ufficiale n. 303*. Repubblica Italiana.

Al Mardini, F., & Legube, B. (2009). Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 1. Equilibrium parameters. *Journal of Hazardous Materials*, vol 170 , 744-753.

ASTMD386098. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique.

ASTMD4607-14. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.

Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Elsevier.

Biochar-Initiative. Tratto da <http://www.biochar-international.org/definitions>

Blackwell, P., Riethmuller, G., & Collins, M. (2009). Biochar Applications to Soil, in Ed. by . In J. Lehmann, & S. Joseph, *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. (p. 208). London • Sterling, VA: Earthscan.

Cheng, C. H., Lehemann, J., Thies, J. E., & Burton, (2008). Stability of black carbon in soils across a climate gradient. *Journal of Geophysical Research*, vol 113.

Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n.75. *Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88*.

Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2009). *Physical Properties of Biochar*, in "Biochar for Environmental Management Science and Technology" Ed. by J. Lehmann and S. Joseph. London: Earthscan.

Erickson, C. (2003). Historical ecology and future explorations. *Lehmann J., Kern D. C., Glaser B., Woods W. I. (eds.), "Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management"*, 255-270. Netherlands: Kluwer academic Publishers.

Falcão, N. P., Comerford, N., & Lehmann, J. (2003). Determining nutrient bioavailability of Amazonian Dark Earth soils – methodological challenges. *Lehmann J., Kern D. C., Glaser B., Woods W. I. (eds.), "Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management"*, 255-270. Netherlands: Kluwer Academic Publisher.

- Fidel, R. B., Laird, D. A., & Thompson, M. L. (2013). Evaluation of modified Boehm Titration Methods for use with biochars. , . *Journals of Environmental Quality*, vol 42, 1771-1778.
- fitosanitari.salute.gov.
http://www.fitosanitari.salute.gov.it/fitosanitariwsWeb_new/FitosanitariServlet.
- Gaskin, J., Speir, A., Morris, L., Ogden, L., Harris, K., Lee, D., & Das, K. (2007). Gaskin J.W., Speir A., Morris L.M., OgdePotential for pyrolysis char to affect soil moisture and nutrient status of a loamy sand soil. *Georgia Water Resources Conference, held March 27-29 at University of Georgia*.
- Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, serie generale n. 186, 12-8-2015.
- German, L. A. (2003). Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth. *Geoderma 111*, p. 307-331.
- Glaser, B., Zech, W., Wood, & I, W. (2004). History, current knowledge and future perspectives of geocological research concerning the origin of amazonian anthropogenic dark earths (terra preta). *Amazonian dark earths: explorations in space and time*. Germany: Springer - Verlag.
- Gundale, M. J., & De Luca, T. H. (2006). Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *Forest Ecology and Management*, 231, 86-93.
- Han, X., Liang, C. F., Li, T. Q., Wang, K., Huang, H. G., & Yang, X. E. (2013). Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar. *J Zhejiang Univ Sci*, 14(7), 640-649.
- Harris, K., Gaskin, J., Bibens, B., Hilten, R., & Das, K. (2007). HarrEffect of Feedstock and Production Method on Pyrolysis Char Properties for Use as an Agricultural Soil Amendment. *ASA-CSSA-SSSA 2007 International Annual Meeting, November 4-8*. New Orleans, Louisiana.
- ing.unitn. http://www.ing.unitn.it/~colombo/metalli_pesanti/cadmio.html.
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *renewable and sustainable energy reviews*, n. 45, 269-378.
- Kamrin, M. A. (1993). *Pesticide profiles. Toxicity, Environmental Impact, And Fate*. Taylor & Francis Inc.
- Kookana, R. (2010). The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research* 48, 627-637.

- Laine, J., Simoni, S., & Calles, R. (1991). Preparation of activated carbon from coconut shell in a small scale concurrent flow rotary kiln. *Chemical Engineering Communications*, vol 99, 15-23.
- Laird, D. A., Rogovska, N. P., Garcia-Perez, M., Collins, H. P., Streubel, J. D., & Smith, M. (2011). Pyrolysis and biochar – opportunities for distributed production and soil quality enhancement. In: Braun R (Eds) Sustainable alternative fuel feedstock opportunities, challenge and roadmaps for six US regions. *Sustainable Feedstock for Advanced Biofuels Workshop*.
- Lehmann, J. S., Barson, M., Falloon, P., Coleman, K., Woodbury, P., & Krull, E. (2008). Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon. *Nature Geoscience*, vol 1, 832-835.
- Lehmann, J., da Silva Jr, J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., & Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferrasol of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, vol 249, 343-357.
- Lehmann, J. (2007). Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the environment*, 5, 381-387.
- Lehmann, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char soil management on highly weathered soil in the humid tropics. In N. Uphoff, *Biological Approaches to Sustainable Soil System* (p. 517-530). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Lehmann, J., Arbestain, M., & Singh, B. (2017). *Biochar, a guide to analytical method*. CRC Press.
- Lenntech. Tratto da <https://www.lenntech.it/biblioteca/adsorbimento/adsorbimento.htm>.
- Li, J., Lu, Y., Shim, H., Deng, X., Jia, Z., & Li, J. (2010). Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants. *Journal of Environmental Monitoring*, 466-471.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Sohi, S., Thies, J. E., Skjemstad, J. O., . . . Wirrick, S. (2008). Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Sohi, S., Thies, J. E., Skjemstad, J. O., Luiza Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 72,, 6078-6096.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neil, B., . . . Neves, E. G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society American Journal* 70, 1719–1730.
- Liu, Y., Qin, H., Li, L., Pan, G., Zhang, X., Zheng, J., . . . Yu, X. (2012). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock. *Ecol Environ Sci*, 21(1), 146–152.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (Part 3): Gasification technologies. *Bioresource Technol*, 83, 55-61.

- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, *20*, 848-889.
- Mohan, D., Putman, C. U., Bricka, M. J., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., . . . Gong, H. (2007). (2007). Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil produ. *J Colloid Interface Sci*, vol *310*, 57-73.
- Nouri, L., & Hamdaoui, O. (2007). Ultra-sonication-assisted sorption of cadmium from aqueous phase by wheat bran. *J Phys Chem*, vol *111*, 8456-8436.
- O'Neill, B., Grossman, J., Tsai, S. M., Gomes, J. E., Garcia, C. E., Solomon, D., . . . Thies, J. (2006, July 9-14). Isolating Unique Bacteria from Terra Preta Systems: Using Culturing and Molecular Techniques as Tools for Characterizing Microbial Life in Amazonian Dark Earths. *Abstract 18480, poster 133-16*. Philadelphia: World Congress of Soil Science.
- osha.gov. <https://www.osha.gov/SLTC/cadmium/index.html>.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F. S., Lachica, M., Ure, A. M., Davidson, C. M., Gomez, A., . . . Quevauviller, P. (2000). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended sil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and.. *J. Environ. Monit.*, vol *2*, 223-228.
- Remenarova, L., Pipiska, M., Hornik, M., Rozloznik, M., Augustin, J., & Soja, G. (2012). *Cadmium and zinc sorption rom single and binary solutions by straw biochar in The Role of Functional Groups*. ICT PraguePress.
- Renner, R. (2007, September 1). Rethinking biochar. *Environmental science & technology*, pp. 5932-5933, September 1, 2007, p. 5932-5933.
- Silber, A., Levkovitch, I., & Graber, R. (2010). pH-dependent mineral release and surface properties of corn straw biochar: agronomic implications. *Environmental Science and Technology* *44*, 9318-9323.
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). *Biochar, climate change and soil: A review to guide future research*. CSIRO Land and Water Science Report series.
- Sojstrom, E. (1993). *Wood Chemistry: fundamentals and applications*. San Diego, CA: Academic Press, second edition.
- Soni, N., Ramon, G. L., Erickson, J. E., Ferrell, J. A., & Silveira, M. L. (2015). Biochar Decreases Atrazine and Pendimethalin Preemergence Herbicidal Activity. *Weed Technology*, 359-366.
- Spokas, K., Koskinen, W., Baker, J., & Reicosky, D. (2009). Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere*, vol *77*, 574-581.

- Takagi, K., & Yoshiga, Y. (2003). In situ bio-remediation of herbicides simazine-polluted soils in a golf course using degrading bacteria-enriched charcoal. *in Proceedings of the International Workshop on Material Circulation through Agro Ecosystems in East Asia and assessment of its Environmental Impact*, (p. 58-60). Tsukuba, Japan.
- Tan, X., Y. Liu, G. Z., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere n 125*, 70-85.
- Tan, Z., Ai, P., Ji, X., Li, Y., & Feng, W. (2014). Investigation on co-pyrolysis of sewage sludge with coal. *Environ Prot Eng*, vol 40, 117–126.
- Teixido, M., Pignatello, J. J., Beltran, J. L., Granados, M., & Peccia, J. (2011). Speciation of the Ionizable Antibiotic Sulfamethazine on Black Carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, p. 45, 10020-10027.
- Tsechansky, L., & Graber, E. R. (2014). Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. *Carbon*, vol 66, 730-733.
- Wan, S. L., Ma, Z. Z., Xue, Y., Ma, M. H., Xu, S. Y., Qian, L. P., & Zhang, Q. R. (2014). Sorption of lead (II), cadmium (II), and copper (II) ions from aqueous solutions using tea waste. *Ind Eng Chem*, 53(9), 3629– 3635.
- Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., & Yang, K. (2015). Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood. *Bioresource Technology*, vol 197, 356-362.
- Wildrnan, J., & Derbyshire, E. (1991). Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. *Fuel*, vol. 70, 655-661.
- Xu, Y., & Chen, B. (2015). Organic carbon and inorganic silicon speciation in rice-bran-derived biochars affect its capacity to adsorb cadmium in solution. *J Soils Sediments*, vol 15, 60-70.
- Yakkala, K., Yu, M. R., Roh, H., Yang, J. K., & Chang, Y. Y. (2013). Buffalo weed biochar for cadmium (II) and lead (II) adsorption in single and mixed system. *Desalin Water Treat*, 51(40–42), 7732–7745.
- Yu, X., G.G., Y., & Kookana, R. (2009). Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, vol 76, 665-671.
- Yu, X., Ying, G., & Kookana, R. (2006). Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 8545–8550.
- Yuan, J., & e Xu, H. R. (2011). The forms of alalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, n. 102, 3488-3497.
- Zech, W., Haumaier, L., & Hempfling, R. (1990). Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. *McCarthy P, Clapp CE, Malcolm RL, Bloom PR (eds) "Humic substances in soil and crop sciences: selected readings"*. American Society of Agronomy and Soil Science, Madison, Wis., pp 187-202.

7 APPENDICE

Nelle seguenti tabelle vengono riportati i valori delle concentrazioni iniziali delle soluzioni di inquinante e quelli finali ottenuti dopo il raggiungimento dell'equilibrio tra soluzione di inquinante e biochar; entrambi sono correlati sia con i rispettivi valori di percentuale adsorbita (nell'intervallo di percentuale previsto dalla metodica) sia con i milligrammi di inquinante adsorbiti per grammo di biochar.

Tab. 9. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del cadmio ad alte concentrazioni condotta con il metodo interno

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Cd (mg/L)	Concentrazione finale Cd (mg/L)	% Cd adsorbito	mg Cd adsorbito / g biochar
1,00	12,6	2,89 ± 0,03	77,1 ± 0,4	0,968 ± 0,005
1,00	25,2	10,5 ± 0,1	58,0 ± 1,0	1,46 ± 0,03
1,00	50,3	30,0 ± 0,1	40,4 ± 0,5	2,03 ± 0,03
1,00	125,9	101,3 ± 0,4	19,5 ± 0,7	2,43 ± 0,09
1,00	251,7	219,2 ± 0,5	12,9 ± 0,4	3,2 ± 0,1

Tab. 10. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del cadmio a basse concentrazioni condotta con il metodo interno

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Cd (µg/L)	Concentrazione finale Cd (µg/L)	% Cd adsorbito	mg Cd adsorbito / g biochar
0,075	4,47	2,34 ± n. d.	47,7 ± n. d.	0,014 ± 0,2
0,075	17,9	12,0 ± 1,0	32,9 ± 5,6	0,039 ± 0,007
0,075	44,7	33,0 ± 1,0	26,2 ± 2,2	0,078 ± 0,007
0,075	71,5	54,0 ± 1,0	24,5 ± 1,4	0,117 ± 0,007
0,075	134	97,0 ± 1,0	27,7 ± 0,7	0,247 ± 0,007
0,075	224	170 ± 2,0	23,9 ± 0,9	0,356 ± 0,01
0,075	447	360 ± 1,0	19,5 ± 0,2	0,578 ± 0,007

Tab. 11. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del cadmio ad alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Cd (mg/L)	Concentrazione finale Cd (mg/L)	% Cd adsorbito	mg Cd adsorbito / g biochar
3,00	50,3	13,5 ± 0,44	73,2 ± 0,9	1,23 ± 0,01
2,00	50,3	21,3 ± 0,15	57,6 ± 0,3	1,45 ± 0,008
1,00	50,3	32,2 ± 0,25	36,0 ± 0,5	1,81 ± 0,02
0,75	50,3	36,4 ± 0,10	27,7 ± 0,2	1,85 ± 0,01
0,50	50,3	40,6 ± 0,53	19,2 ± 1,1	1,92 ± 0,1

Tab. 12. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del cadmio basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Cd (mg/L)	Concentrazione finale Cd (mg/L)	% Cd adsorbito	mg Cd adsorbito / g biochar
1,50	0,940	0,165 ± 0,001	82,4 ± 0,1	0,258 ± 0,0003
1,25	0,940	0,184 ± 0,002	80,4 ± 0,2	0,302 ± 0,0008
1,00	0,937	0,231 ± 0,004	75,3 ± 0,4	0,353 ± 0,003
0,75	0,940	0,306 ± 0,004	67,4 ± 0,4	0,422 ± 0,002
0,51	0,945	0,369 ± 0,005	61,0 ± 0,5	0,569 ± 0,005
0,25	0,945	0,619 ± 0,007	34,5 ± 0,7	0,652 ± 0,01
0,10	0,945	0,798 ± 0,006	15,6 ± 0,6	0,733 ± 0,03
0,075	0,945	0,842 ± 0,013	10,9 ± 1,4	0,686 ± 0,09

Tab. 13. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del Bromacil condotta con il metodo interno

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Bromacil (mg/L)	Concentrazione finale Bromacil (mg/L)	% Bromacil adsorbito	mg Bromacil adsorbito / g biochar
0,5	13,1	2,76 ± 0,004	79,0 ± 0,03	2,1 ± 0,007
0,5	21,0	7,04 ± 0,4	66,5 ± 1,6	2,8 ± 0,07
0,5	26,3	13,3 ± 0,3	49,5 ± 1,2	2,6 ± 0,06
0,5	52,6	34,4 ± 0,7	34,6 ± 1,3	3,6 ± 0,1

0,5	105,2	89,8 ± 4,6	14,6 ± 4,4	3,1 ± 0,9
0,5	157,8	125,4 ± 3,1	20,5 ± 1,9	6,5 ± 0,6
0,5	200,0	177,3 ± 6,0	11,3 ± 3,0	4,5 ± 1,2

Tab. 14. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del Bromacil alte concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Bromacil (mg/L)	Concentrazione finale Bromacil (mg/L)	% Bromacil adsorbito	mg Bromacil adsorbito / g biochar
1,5	55,5	8,70 ± n. d.	84,3 ± n. d.	3,12 ± n. d.
1,0	55,5	18,1 ± n. d.	67,4 ± n. d.	3,73 ± n. d.
0,50	55,5	33,7 ± n. d.	39,2 ± n. d.	4,33 ± n. d.
0,21	55,5	45,9 ± n. d.	17,2 ± n. d.	4,65 ± n. d.
0,15	55,5	47,1 ± n. d.	15,1 ± n. d.	5,51 ± n. d.
0,10	55,5	48,1 ± n. d.	13,3 ± n. d.	7,33 ± n. d.

Tab. 15. Dati accettabili relativi all'isoterma di adsorbimento del Bromacil basse concentrazioni condotta con il metodo ASTM

Massa biochar (g)	Concentrazione iniziale Bromacil (mg/L)	Concentrazione finale Bromacil (mg/L)	% Bromacil adsorbito	mg Bromacil adsorbito / g biochar
1,25	1,92	0,32 ± n. d.	83,2 ± n. d.	0,64 ± n. d.
1,0	1,92	0,46 ± n. d.	76,2 ± n. d.	0,73 ± n. d.
0,75	1,92	0,67 ± n. d.	65,1 ± n. d.	0,83 ± n. d.
0,51	1,92	0,85 ± n. d.	55,7 ± n. d.	1,05 ± n. d.
0,25	1,92	1,21 ± n. d.	36,9 ± n. d.	1,41 ± n. d.
0,10	1,92	1,63 ± 0,017	14,9 ± 0,9	1,43 ± 0,085
0,076	1,92	1,68 ± 0,13	12,1 ± 6,7	1,54 ± 0,85