

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 DELL'EFFICACIA DEL
BIOCHAR NELLA RIDUZIONE DELLA MOBILITÀ
DEGLI INQUINANTI NEL SUOLO**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Tescaro

RELATORE

Chiar.mo Prof. Ivano Vassura

CORRELATORE

Dott.ssa Elisa Venturini

Anno Accademico 2017-2018

ABSTRACT

Il Biochar è un prodotto solido del processo di pirolisi e gassificazione di biomasse, simile a un carbone attivo nell'aspetto e nelle proprietà chimiche. Vista la sua affinità nei confronti di metalli pesanti e fitofarmaci, è stato inserito nei suoli all'interno delle fasce ripariali presenti tra un campo coltivato e un corso d'acqua (fasce tampone), ipotizzando che possa diminuire la diffusione di inquinanti nelle acque.

In questo elaborato di tesi è stata studiata l'efficacia del Biochar, una volta inserito nel terreno come ammendante, nel trattenere il Cd ed il Bromacil, realizzando una procedura che permettesse di simulare gli effetti reali della sua capacità assorbente. Dallo studio è emerso che esiste un effetto sinergico tra Biochar e terreno nella capacità adsorbente.

The Biochar is produced by biomass pyrolysis or gasification. It is similar to activate carbon in aspect and in chemical properties. Thanks to its affinity to heavy metals and pesticides, it can be used in buffer strips in order to decrease the release of pollutants in water.

The main topic of this thesis is Biochar's efficacy to retain Cd and Bromacil as a soil improver, therefore a method of simulation of the real effects of its absorption capacity was created.

Sommario

ABSTRACT	2
1 SCOPO DEL LAVORO.....	5
2 INTRODUZIONE	7
2.2 BIOCHAR.....	7
2.3 BIOMASSA	8
2.3.1 TIPOLOGIA DI BIOMASSA UTILIZZATA NELLA PIROLISI.....	10
2.4 PROCESSI TERMICI.....	10
2.4.1 PROCESSO DI PIROLISI	10
2.4.2 GASSIFICAZIONE	12
2.5 CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICHE DEL BIOCHAR.....	13
2.5.1 LA COMPLESSITÀ DELLA MATRICE CARBONIOSA	13
2.5.2 FASI MINERALI.....	15
2.5.3 PROPRIETÀ DEI BIOCHAR IN FUNZIONE DELLE CONDIZIONI DI PROCESSO E ALIMENTAZIONE.....	15
2.6 STABILITÀ DEL BIOCHAR NEI SUOLI	17
2.6.1 DEGRADAZIONE BIOTICA DEL BIOCHAR.....	18
2.6.2 DEGRADAZIONE OSSIDATIVA ABIOTICA DEL BIOCHAR.....	18
2.6.3 DEGRADAZIONE NON OSSIDATIVA DEL BIOCHAR	19
2.6.4 PERDITA DI CARBONIO DEL BIOCHAR PER DILAVAMENTO (LEACHING).....	19
2.6.5 PERDITA DI CARBONIO DEL BIOCHAR A CAUSA DI EROSIONE/TRASLOCAZIONE.....	20
2.6.6 INTERAZIONI TRA BIOCHAR E FUNGHI	20
2.7 ASSORBIMENTO DI METALLI PESANTI.....	21
2.8 ASSORBIMENTO DI CONTAMINANTI ORGANICI	25
2.9 CERTIFICAZIONE EUROPEA DEL BIOCHAR	26
3 PARTE SPERIMENTALE	29
3.1 TEST PER LO STUDIO DELLA BIODISPONIBILITÀ DEL CADMIO IN MATRICI DI SUOLO CON E SENZA BIOCHAR	33
3.1.1 CONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI DI SUOLO CON CADMIO	33
3.1.2 CESSIONE E MOBILITÀ DEL CADMIO NEI SUOLI.....	33
3.2 TEST PER LO STUDIO DELLA BIODISPONIBILITÀ DEL BROMACIL IN MATRICI DI SUOLO CON E SENZA BIOCHAR	36
3.2.1 CONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI DI SUOLO CON BROMACIL	36
3.2.2 CESSIONE E MOBILITÀ DEL BROMACIL NEI SUOLI.....	36

3.2.3 TEST ASSORBIMENTO DEL BROMACIL DA PARTE DEL SOLO BIOCHAR NATIVO.....	37
3.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA).....	38
3.3.1 TRATTAMENTO DEL CAMPIONE CONTENENTE BIOCHAR NATIVO PER SIMULARE I CICLI SECCO UMIDO	38
3.3.2 DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE ORGANICA DEL BIOCHAR NEL SUOLO.	38
3.3.3 DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE ORGANICA DEL BIOCHAR IN SEGUITO ALL'ESTRAZIONE DAL SUOLO.....	39
4 DISCUSSIONE E RISULTATI.....	42
4.1 RISULTATI TEST DI CESSIONE Cd.....	43
4.2 RISULTATI TEST DI CESSIONE BROMACIL	46
4.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA	50
5 CONCLUSIONI.....	55
6 BIBLIOGRAFIA.....	56

1 SCOPO DEL LAVORO

Il presente lavoro si colloca nell'ambito di un progetto di ricerca più ampio, intitolato: "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.

Lo scopo è quello di proteggere le acque superficiali e sotterranee dall'inquinamento derivante dalle attività agricole, prevedendo la presenza di una fascia tampone lungo i corpi idrici superficiali di torrenti, fiumi o canali, adiacenti alle aree agricole [1]. Per fascia tampone si intende una fascia stabilmente inerbita spontanea o seminata, oppure arbustiva o arborea, spontanea o impiantata, di larghezza di 5 metri [2], capace di generare un sistema ricettivo e tamponante nei confronti delle sostanze inquinanti, provenienti dal campo coltivato, irrimediabilmente veicolate da acque superficiali e sottosuperficiali verso i corsi d'acqua principali.

Il Biochar è un composto organico eterogeneo formato prevalentemente da una matrice carboniosa (il suo contenuto di carbonio può arrivare fino al 90%) [3]. Si ottiene dal processo termico di pirolisi o gasificazione della biomassa in condizioni controllate: intervallo di temperatura tra 350 °C e 1000 °C e assenza, o ridotta presenza, dell'agente ossidante, tipicamente l'ossigeno [4]. Sebbene le sue caratteristiche morfologiche, strutturali e chimiche siano simili a quelle del carbone attivo, si distingue per la sua destinazione prettamente agronomica ed ambientale [4, 5]. L'aggiunta di Biochar al suolo, infatti, induce cambiamenti di tipo chimico, fisico e biologico, che includono l'incremento di microrganismi, di carbonio organico, della capacità di ritenzione idrica e di nutrienti [6, 7, 8, 9, 10], oltre al fatto che riesce a trattenere inquinanti come i metalli pesanti (Cd, Zn, ecc.), composti organici polari (erbicidi a base di piridazinone o Atrazina, nitrobenzeni, farmaci, ecc.) e apolari (IPA, pesticidi a base di organofosfati e organoclorurati, diossine, furani, ecc.) [11]. A tal proposito, si è cercato di aumentare la capacità tamponante e depurativa delle fasce tampone, ammendando sia i loro terreni sia i terreni agricoli confinanti con Biochar.

Dagli studi precedentemente effettuati sulle isoterme di adsorbimento del medesimo Biochar nei confronti di due specie contaminanti target, ovvero il Cd, in qualità di metallo tossico, ed il Bromacil, in qualità di fitofarmaco, è stato riscontrato che la capacità assorbente Biochar espresso in mmol/g nei loro confronti è simile, ma dipende dalle condizioni al contorno in cui venivano realizzati i test.

Partendo da questi risultati, lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di realizzare una procedura che permettesse di simulare gli effetti reali della capacità assorbente del Biochar, introdotto nel terreno come ammendante, nel trattenere il Cd ed il Bromacil; affinché fosse possibile studiarne l'efficacia in condizioni reali.

2 INTRODUZIONE

2.2 BIOCHAR

Il Biochar è una sostanza eterogenea ricca di carbonio aromatico e minerali, prodotta dal processo di pirolisi o gasificazione della biomassa in condizioni controllate: intervallo di temperatura tra 350 °C e 1000 °C e assenza, o ridotta presenza, dell'agente ossidante, tipicamente l'ossigeno [4]. Le sue caratteristiche sono molto influenzate dalla tipologia della biomassa e dal tipo di trattamento termico subito: infatti, pirolisi condotte ad alte temperature consentono di ottenere un char con una maggiore area superficiale e frazione carbonizzata, permettendogli, se usato come ammendante nei terreni, di avere una differente capacità di assorbimento degli inquinanti e fertilizzante rispetto a quello ottenuto a basse temperature [12].

La legislazione italiana specifica che la biomassa carbonizzata nella produzione di Biochar deve derivare da prodotti di origine vegetale dell'agricoltura e dalla silvicoltura, oltre che da sanse di oliva, vinacce, crusconi, noccioli e gusci di frutta, cascami non trattati della lavorazione del legno, in quanto sottoprodotti delle attività connesse [13]. Inoltre, ha dato la possibilità ufficiale di produrre Biochar e di utilizzarlo in qualità di ammendante [13].

Sin dall'antichità si conoscono applicazioni del carbone e del Biochar come ammendante dei terreni agricoli [4]. Ad esempio, nell'Amazzonia Brasiliana sono stati trovati numerosi siti dove il suolo presenta caratteristiche differenti dai terreni adiacenti, nonostante la mineralogia e la tessitura siano le stesse [14]: infatti, esso presenta un pH alcalino, un colore nero ed è particolarmente fertile, al contrario degli altri vicini che sono di colore rosso ed hanno un pH acido. Questo terreno chiamato Terra Preta è ricco di materiale carbonioso, derivato dalla combustione incompleta di parti vegetali di resti di fuochi utilizzati per cucinare il cibo, introdotto volontariamente dalla popolazione locale per centinaia di anni (Fig 2.1) [15,16].

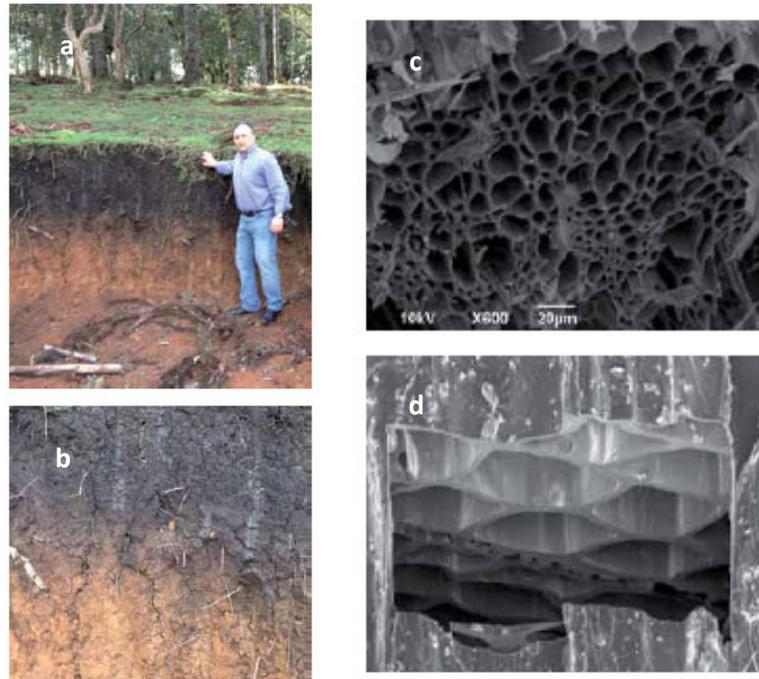


Figura 2.1 Profilo del suolo “Terra Preta” (Brasile), in cui si vede nei primi 50 cm di profondità una zona di colorazione scura dovuta alla presenza di carbone pirogenico (a, b), e scansione con microscopio elettronico (SEM) della struttura del Biochar ottenuto (c) da miscanto e (d) da pino [3].

2.3 BIOMASSA

Con il termine biomassa si indica generalmente un insieme di organismi animali o vegetali presenti in una certa quantità in un dato ambiente come quello acquatico o terrestre; per ottenere il Biochar si utilizza la biomassa vegetale, o anche chiamata lignocellulosica, che si ottiene dall’essiccamento del materiale vegetale, fonte economica e abbondante di energia rinnovabile [17].

La biomassa lignocellulosica è tipicamente composta da tre composti principali: cellulosa, emicellulosa e lignina [17].

Cellulosa

La cellulosa (Fig 2.2) è uno dei più abbondanti polimeri organici, presente nella parete cellulare delle cellule vegetali. Questo polimero è caratterizzato dalla ripetizione dell’unità monomerica d-glucosio, anello a 6 atomi di carbonio. I vari anelli sono uniti grazie al legame beta-1,4 glicosidico tra l’ossigeno e i loro carboni C-1 e C-4. Inoltre, i gruppi idrossilici possono formare interazioni deboli, legami H-H intra- o intermolecolari, che permettono alla

cellulosa di avere una struttura cristallina e quindi di avere una migliore resistenza meccanica e una maggiore stabilità chimica. Inoltre, è idrofilica [18].

Emicellulosa

L'emicellulosa (Fig 2.2) circonda le fibre di cellulosa e fa da collegamento tra queste ultime e la lignina. È un gruppo eterogeneo di vari polisaccaridi intrecciati tra loro. I differenti monomeri che la compongono sono: glucosio, galattosio, mannosio, xilosio, arabinosio e acido glucuronico. L'emicellulosa, al contrario della cellulosa, ha una struttura amorfa, che fa sì che non sia resistente all'idrolisi, perciò può essere facilmente idrolizzata da soluzioni diluite di acidi e basi o da enzimi [17].

Lignina

La lignina (Fig 2.2) è un composto aromatico, tridimensionale, formato da un assortimento casuale di polimerici fenolici uniti da legami tra i gruppi idrossilici e metossilici. I monomeri costituenti principali sono: guaiacile, siringile e p-idrossifenile [19,20].

La lignina costituisce principalmente lo strato esterno della fibra, aumentando la rigidità di quest'ultima, la sua quantità percentuale varia al variare della tipologia di biomassa: infatti, nei legni dolci è compresa tra il 22-33 %, mentre in quelli duri varia tra il 16-25 % e, in generale, nella biomassa lignocellulosica la sua quantità percentuale è di circa il 40 %. Fisicamente le microfibrille di cellulosa sono rivestite con emicellulosa e gli spazi vuoti tra esse sono riempiti con la lignina [21]: perciò la lignina gioca un ruolo di collante tra l'emicellulosa e la cellulosa.

La struttura specifica della lignina varia con il variare della tipologia di legno e biomassa, infatti è diversa tra legni dolci e legni duri.

I legni dolci contengono una lignina composta principalmente da guaiacile, polimero ad alta frazione di unità di alcol coniferilico, 4-(3-idrossi-1-propenil)-2-metossifenolo. Quelli duri invece contengono una lignina composta da guaiacile e siringile, copolimero caratterizzato da unità di alcol coniferilico e sinapilico, (4-idrossi-3,5-dimetossicinnamlico) [22, 23].

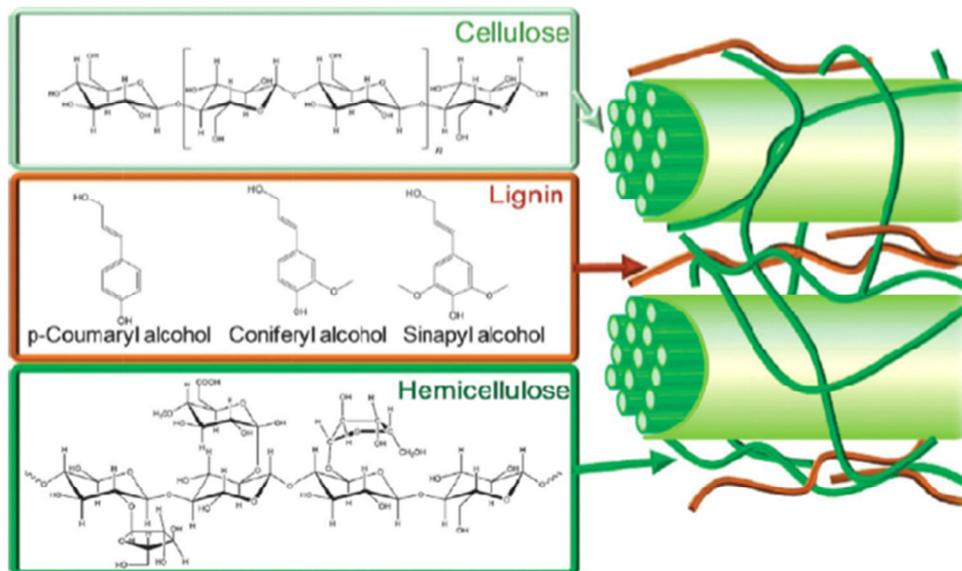


Fig. 2.2 Componenti strutturali di una biomassa lignocellulosica. [24]

2.3.1 TIPOLOGIA DI BIOMASSA UTILIZZATA NELLA PIROLISI

La disponibilità di biomassa lignocellulosica in quantità industriali è una necessità per qualsiasi tipologia di bio-raffineria ed è principalmente caratterizzata da raccolti agricoli, residui, materiali silvestri e alghe. Tuttavia, non tutte le biomasse sono adatte per il processo di pirolisi e quindi bisogna attuare un'accurata selezione: ad esempio Ganesh [25] ha sviluppato alcuni criteri per la valutazione dell'adattabilità della biomassa ad essere convertita per ottenere bio-oil e Biochar. Il suo metodo consiste nel calcolare gli indici di valutazione (*Reating Indices*, RI) delle differenti biomasse usando la resa, il potere calorifero (*Higher Heating Value*, HHV) e le analisi chimiche quali: analisi prossimale, analisi elementare, analisi della tipologia di fibra lignocellulosica, analisi della quantità di metalli inorganici presenti, analisi termica e analisi cinetica.

f2.4 PROCESSI TERMICI

2.4.1 PROCESSO DI PIROLISI

Il principale metodo di produzione del Biochar è la pirolisi, ovvero il trattamento termico di biomassa in condizioni di assenza di ossigeno. Questo processo è endotermico e genera gas come CO, H₂ e un vapore organico, il quale, dopo essersi condensato, prende il nome di bio-oil, mentre il residuo solido ricco di carbonio è il char. La natura del prodotto dipende dai parametri operativi con cui si conduce la pirolisi, quali temperatura massima raggiunta,

pressione, velocità di riscaldamento, catalizzatore, tempo di residenza, ecc. [26], in particolare la produzione di char è favorita a basse temperature [27].

Pirolisi veloce

È una tecnologia avanzata che permette di incrementare la produzione di bio-oil, prevenendo il cracking ulteriore dei composti incondensabili. Il primo parametro per una pirolisi veloce consiste nell' avere un'alta velocità di riscaldamento, che può essere raggiunta utilizzando biomassa macinata finemente. Quest'ultima viene riscaldata ad alte temperature (450-600 °C) per piccoli intervalli di tempo di residenza (meno di 2 secondi) [28]. Questa tecnologia non si basa solamente sulla cinetica, ma anche sulla velocità di riscaldamento e di trasferimento di massa, perciò ottimizzando i parametri di processo è possibile ottenere prodotti migliori [28].

Pirolisi intermedia

La pirolisi intermedia è caratterizzata da un range di temperature tra i 300 e i 500 °C e le reazioni chimiche che avvengono sono più controllate, il che permette di ottenere una quantità maggiore di char [26].

Pirolisi lenta

La pirolisi lenta è un processo discontinuo condotto a basse temperature, lente velocità di riscaldamento e lunghi tempi di residenza. Una tipologia di pirolisi lenta, caratterizzata dall'assenza di prodotti di condensazione, è la carbonizzazione ed è la più vecchia tecnica di trattamento della biomassa per la produzione di carbone. I vapori non condensabili che vengono generati sono usati all'interno del processo per aumentare le temperature ed effettuare il riscaldamento. Il char prodotto ha un'umidità tipicamente del 15-20 % [29, 30].

Un' altra tipologia di pirolisi lenta è la torrefazione, condotta in un intervallo tra i 225-300°C, che punta ad incrementare le capacità di carburante del carbone [31]; durante questo processo l'acqua e i volatili vengono rimossi facendo sì che il prodotto finale sia un solido asciutto e annerito chiamato biomassa torrefatta o bio-carbone. Questo composto è idrofobico e resiste per molto tempo senza assorbire acqua, inoltre ha il vantaggio che è necessaria poca energia per la sua rottura, frantumazione e polverizzazione.

Idropirolisi

Pirolisi condotta in un ambiente riduttivo di idrogeno, in modo tale che la formazione di radicali liberi sia ostacolata, così che si riduca la quantità di idrocarburi insaturi e aumenti la

qualità del bio-oil. Il probabile meccanismo di reazione è un cracking termico casuale delle molecole di biomassa, che fa sì che aumenti la variabilità del prodotto formato. In presenza di idrogeno, la rottura dei legami molecolari avviene in base alla forza di legame e alla stabilità del composto formato, il che induce una bassa selettività di un determinato prodotto [32, 33]. Questo processo ha una resa molto elevata di bio-oil, per lo più formato da composti fenolici, ma una selettività molto bassa [34].

Pirolisi idrotermale

La pirolisi idrotermale, anche chiamata liquefazione idrotermale, inizialmente era usata per convertire il carbone liquido in combustibile, invece ora si usa anche per trattare la biomassa. Questa tecnica si basa sul processo di depolimerizzazione della biomassa utilizzando acqua calda ad alte pressioni, si formano, infatti, frammenti instabili, che tendono a ripolimerizzare formando il bio-oil [35]

2.4.2 GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo termico durante il quale la biomassa viene sottoposta a temperature molto elevate ($T > 1000$ °C) in carenza di ossigeno, talvolta anche ad elevate pressioni (15-50 bar). In queste condizioni, il materiale carbonioso viene convertito in gas, principalmente composto da monossido di carbonio (CO) ed idrogeno (H₂). Questo gas può essere utilizzato per la generazione di energia tramite turbine a gas o vapore (o entrambi), per la sintesi di prodotti chimici, o per essere ulteriormente raffinato e utilizzato come combustibile liquido. Come si può vedere in tabella 2.1, con questo processo si ottiene molto poco char, circa un 10%, e molto syngas [36].

Tabella 2.1 Caratteristiche e rese dei prodotti di diversi processi bio-energetici [36].

Processo	Temperatura raggiunta	Tempo di residenza	Bio-oil %	Biochar %	Syngas %
Pirolisi veloce	Moderata (450-600 °C)	Pochi secondi	75	12	13
Pirolisi Intermedia	Moderata (300-500 °C)	Secondi	50	25	25
Pirolisi lenta	Moderata (300-500 °C)	Variabile (da secondi a giorni)	30	35	35
Gassificazione	Elevata (> 800 °C)	Pochi secondi	5	10	85

2.5 CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICHE DEL BIOCHAR

Come già detto precedentemente, il Biochar è una miscela complessa di carbonio organico e fasi minerali, perciò i metalli e i non metalli possono coesistere all' interno della matrice carboniosa [37]. In seguito, verranno trattati vari aspetti riguardanti: la complessità della matrice carboniosa, fasi minerali, proprietà dei Biochar in funzione delle condizioni di processo e alimentazione.

2.5.1 LA COMPLESSITÀ DELLA MATRICE CARBONIOSA

La struttura interna della maggior parte dei Biochar prodotti sotto i 550 °C consiste in un reticolo di atomi di carbonio irregolare e amorfo con regioni di alta e bassa condensazione; la complessa trasformazione delle strutture organiche avviene durante l'incremento di temperatura tra i 200 e i 700 °C, come si può vedere in figura 2.3. Grazie alla tecnica di diffrazione a raggi X e all'analisi spettroscopica si è scoperta l'esistenza di 4 differenti categorie di Biochar con miscele uniche di fasi chimiche e stati fisici:

1. **Char di transizione:** il carattere cristallino dei materiali precursori è preservato.
2. **Char amorfi:** composti da una miscela casuale di molecole, derivate dai materiali precursori, modificate dalla temperatura e di composti policondensati aromatici.

3. **Char compositi:** consistono in strati di grafene scarsamente ordinati contenenti zone amorse.
4. **Char turbostratici:** sono prevalentemente composti da cristalli grafiteici disordinati, i fogli di grafene sono uniti in modo casuale o ripiegati insieme e i piani sono ciascuno deviato lateralmente rispetto all'altro.

La superficie dei vari Biochar è caratterizzata da diversi gruppi funzionali: per esempio, quelli a bassa temperatura hanno una concentrazione decisamente maggiore di gruppi funzionali ossigenati rispetto agli altri, in particolare i Biochar prodotti sotto i 450°C contengono una quantità relativamente alta di acqua e composti organici solubili e volatili. La maggior parte di questi composti, hanno un basso peso molecolare e un pH neutro [38]. Inoltre, nei Biochar sono presenti composti organici a maggior peso molecolare che sono una miscela di fenoli, guaiacoli e catecoli, in quanto derivati dalla lignina e in maniera minoritaria alcheni, alcoli, aldeidi, acidi, chetoni, trioli, dioli, fenoli e levoglucosano [39, 40].

Al contrario, i Biochar a più alta temperatura hanno una minore concentrazione di molecole organiche volatili e si arricchiscono sempre più di strati ordinati di grafene, composto formato dalla condensazione di molecole organiche aromatiche, che gli conferiscono una struttura più regolare, come riportato in figura 2.3 [39].

Il Biochar prodotto ad una temperatura minore di 500 °C è semiconduttore, mentre la maggior parte di quelli prodotti ad una T superiore ai 600 °C sono conduttori [41,42].

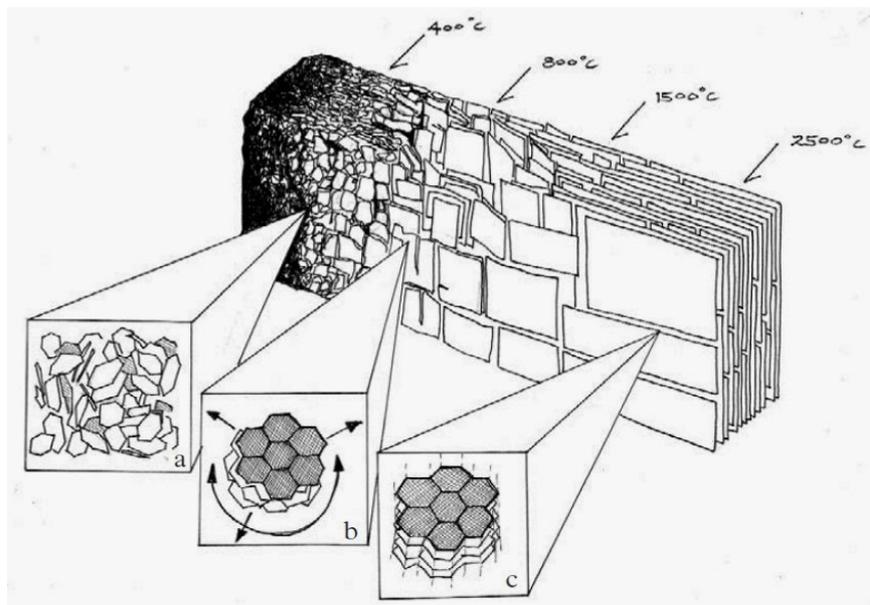


Fig. 2.3 Schema della struttura complessa del Biochar. [43]

2.5.2 FASI MINERALI

Il materiale minerale, amorfo e cristallino, può esistere come micro e nano fasi (ossidi, solfati/solfiti, carbonati, cloruri e fosfati) all'interno della matrice organica, le fasi possono essere conduttrici, semiconduttrici o isolanti; quelle contenenti Fe e Fe/Mn possono essere sia magnetiche che paramagnetiche.

I legami fra le fasi minerali e le fasi organiche hanno una struttura complessa: è presente una grande quantità di dislocazioni tra la fase carboniosa amorfa e la fase carboniosa contenente il calcio, come osservato dallo studio di Joseph S. et al. [40]. Tra queste fasi sono presenti dei nano pori e ci può essere un'alta concentrazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno all'interfaccia [44].

2.5.3 PROPRIETÀ DEI BIOCHAR IN FUNZIONE DELLE CONDIZIONI DI PROCESSO E ALIMENTAZIONE

I Biochar prodotti da differenti tipologie di alimentazione e in differenti condizioni di processo hanno diverse proprietà.

1. **Caratteristiche dei Biochar a bassa temperatura ($T < 400$ °C):**

- a. Alta concentrazione di gruppi funzionali ossigenati, che include acidi carbossilici, chetoni, aldeidi, idrossile, chinoni, lattone, anidridi, perossidi ciclici, pirano, furano, pirone, furanone, [45].
- b. Elevato contenuto di radicali che portano al chemiadsorbimento dell'ossigeno [37].
- c. Alta concentrazione di acqua e composti organici solubili, che molto probabilmente migliora la germinazione e la crescita batterica [46, 47]. I composti che sono stati identificati includono alcani, alcoli, aldeidi, acidi, chetoni, trioli, dioli, fenoli e levoglucosan [48].
- d. I Biochar derivati dal legno hanno un pH minore di 7.5. [49, 50].
- e. Alto assorbimento di ammoniaca (specialmente il Biochar derivato dal bambù) grazie alla sua superficie carica negativamente [51].
- f. Ritenzione idrica relativamente bassa (180 mg/gm) [52].
- g. Piccola perdita di minerali a causa della volatilizzazione [53].
- h. La conduttività elettrica è variabile e dipende dal tipo di alimentazione [54].
- i. Differente adsorbimento di metalli pesanti, in base al tipo di Biochar e al suolo [55].
- j. I Biochars in alcuni suoli assorbono il metano, diminuendone le emissioni [56].

2. Caratteristiche dei Biochar generati a temperature medio basse (400-500 °C):

- a. I Biochars generati da residui agricoli ed erba hanno alta capacità di scambio cationico e alta ritenzione idrica, molto probabilmente dovuto all'argilla contenuta nella materia prima [52].
- b. Buona concentrazione di composti organici e gruppi funzionali sia acidi che basici sulla superficie dei Biochar derivati dal legno a temperature inferiori di 450°C [48].
- c. Biochar, derivati dal legno, ottenuti con trattamenti termici a basse temperature (440 °C) hanno una minore capacità di scambio cationico rispetto a quelli ottenuti a temperature maggiori (550 °C). Inoltre, il Biochar ottenuto dagli sfalci agricoli o dall'erba ha una migliore capacità di scambio di cationi rispetto a quello derivato dal legno [48].
- d. Fasi e composizioni del Biochar cambiano al variare della temperatura di trattamento della biomassa, il che comporta una variazione nell'adsorbimento e nel deadsorbimento di nutrienti, erbicidi e pesticidi [57].
- e. Adsorbimento di metalli pesanti da parte di Biochar prodotti a queste temperature risulta minore rispetto a quello ottenuto a più basse temperature; inoltre, dipende anche dal tipo di suolo in cui esso viene posto (il Biochar) [48].

3. Caratteristiche dei Biochar ottenuti ad alte temperature (>500 °C)

- a. Alto adsorbimento di molecole organiche dense [58].
- b. Alto adsorbimento di metalli pesanti [48].
- c. Pori con area superficiale e volume elevati (diametri con dimensioni minori di 100 nm) e quelli con solamente alto volume (diametri con dimensioni superiori ai 100 nm) [48].
- d. Alta stabilità e basso valore del rapporto H/ Corg [56].
- e. pH basico con valori superiori a 8.5 per tutti i tipi di Biochar [49].
- f. Bassa quantità di volatili, ma relativamente alta di benzene, toluene, etilbenzene, xilene e in alcuni casi di idrocarburi policiclici aromatici (PAH) [39].
- g. Contenuto maggiore di minerali all'interno del Biochar, poiché a 550°C viene favorito l'assorbimento dell'azoto e a 600 °C quello della piridina nella matrice carboniosa degli strati di grafene che lo compongono [59].

2.6 STABILITÀ DEL BIOCHAR NEI SUOLI

Il Biochar nei terreni può essere usato come ammendante grazie ai suoi effetti nutrienti, di bilancio idrico, ecologico e fertilizzante associato ad altre proprietà. Inoltre, il Biochar è un sequestratore di carbonio, poiché è composto da una parte refrattaria di materiale organico, come spiegato precedentemente (figura 2.4). Ciò è dovuto al fatto che la biomassa carboniosa nella forma pirogenica è meno suscettibile alla mineralizzazione biologica (conversione della materia organica a CO₂) rispetto a quella nella forma non pirogenica [60].

Le analisi molecolari hanno rilevato che con il trattamento termico la biomassa vegetale subisce delle trasformazioni chimiche che portano progressivamente alla formazione di strutture molecolari più refrattarie. A partire da circa 250°C, cellulosa, pectina e lignina, presenti nella biomassa secca, vengono alterate, principalmente attraverso il processo di deidrogenazione, a fenoli, furani, aromatici e alcune strutture alchiliche con molti sostituenti contenenti O, H e S (materiale organico labile) [61, 62, 63, 64]. Con l'aumentare della temperatura, in particolare a partire dai 400-500°C, si ha una progressiva depolimerizzazione, oltre alla perdita di gruppi funzionali, aromatizzazione, deidrogenazione e rimozione dei sostituenti; tutte queste reazioni formano fogli di anelli aromatici fusi. Una volta condensate queste strutture sono molto resistenti alla degradazione biotica e abiotica (materiale organico recalcitrante [65]).

La resistenza del materiale organico alla degradazione dipende oltre che dalla temperatura di pirolisi da una grande varietà di fattori: struttura dei micro e nano pori, solubilità, affinità superficiale per alcuni componenti dei suoli o estrinseci, pH, concentrazione di ossidanti, livello di umidità e composizione del suolo [60].

I possibili meccanismi di perdita di Biochar nel suolo sono: degradazione/mineralizzazione (abiotica o biotica), erosione, dilavamento/solubilizzazione, volatilizzazione e consumo causato da possibili fuochi/incendi [60].

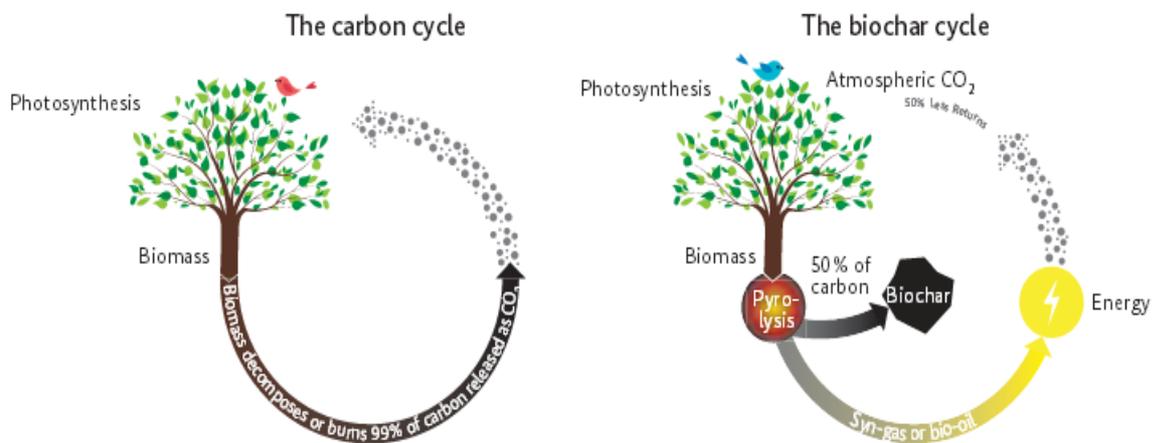


Figura 2.4 Ciclo del carbonio vs ciclo del Biochar [66].

2.6.1 DEGRADAZIONE BIOTICA DEL BIOCHAR

L'ossidazione a CO₂ della frazione carboniosa del Biochar è dovuta sia ai processi biotici sia abiotici. La porzione di carbonio mineralizzato dai microrganismi è principalmente quella dei composti organici prodotti a basse temperature di pirolisi, quali acidi organici e fenoli, mentre le popolazioni microbiche aumentano proporzionalmente all'aumentare della quantità di carbone aggiunta al suolo [67, 68, 69].

2.6.2 DEGRADAZIONE OSSIDATIVA ABIOTICA DEL BIOCHAR

L'ossidazione della materia organica per via abiotica richiede molto tempo ed è strettamente correlata alla tipologia di Biochar [70].

Alcuni studi riportano che dopo 4 mesi di incubazione del Biochar nel suolo si ha un incremento della quantità di ossigeno in esso contenuta, in particolare aumentano i gruppi fenolici e carbossilici [71, 72].

L'attribuzione, però, della degradazione del Biochar ai soli processi abiotici è molto difficile; infatti alcuni studi riportano che la perdita di carbonio dovuta a processi abiotici sia molto piccola, altri invece sostengono che questi processi giochino un ruolo fondamentale nella decomposizione della materia organica pirolizzata [71, 73, 74, 75, 76, 77, 78]. Molto probabilmente entrambi i processi sono importanti e, in certa misura, interdipendenti: alcuni studi suggeriscono che inizialmente le strutture ariliche siano ossidate per via di processi abiotici (reazione di chemio-adsorbimento di ossigeno assistite dall'alta densità di legami π) o

idrolizzate a strutture simili a quella del catecolo. In quest'ultimo caso, gli anelli O-arilici possono essere scissi in gruppi funzionali contenenti il carbonio del Biochar, che sono più labili e più solubili in acqua, quindi più accessibili ai microbi per l'uso come substrati respiratori [60].

2.6.3 DEGRADAZIONE NON OSSIDATIVA DEL BIOCHAR

La dissoluzione di carbonio inorganico minerale o di fasi amorfe, deassorbimento di CO₂ e la volatilizzazione di composti organici, sono potenziali processi di perdita di carbonio contenuto nel Biochar, ma devono essere ulteriormente studiati [69]. È stato notato che all'interno del Biochar, generato da pirolisi condotte tra 300-500 °C, è presente la calcite e altre fasi di carbonato [49, 79, 80], invece quello ottenuto a temperature più alte non la contiene, poiché la sua decomposizione inizia a circa 600 °C e finisce a 850°C [81].

Sono state eseguite molte analisi qualitative dei composti volatili in grado di essere deassorbiti dal Biochar (tra questi ci sono anche gli alcoli), oltre a CO₂ e altri alcani a catena corta, che hanno permesso di identificare oltre 140 composti e di determinare che la maggior parte di essi sono ottenuti da Biochar prodotti a bassa temperatura [60]. È stato stimato che la quantità di carbonio persa a causa della volatilizzazione può arrivare a circa il 7 % in massa del Biochar [82].

2.6.4 PERDITA DI CARBONIO DEL BIOCHAR PER DILAVAMENTO (LEACHING)

I composti organici insieme all'azoto e al fosforo presenti nelle acque di lisciviazione del Biochar nei suoli sono nutrienti disponibili per le piante [60]. La quantificazione della materia organica lisciviata è importante, perché permette di capire l'effetto del Biochar sul ciclo del carbonio nel suolo e la sua stabilità [60].

Attraverso dei *leaching test*, effettuati in laboratorio, è stato possibile determinare la perdita di carbonio da varie tipologie di Biochar, per esempio quello derivato da una miscela di legna dura pirolizzata a 450°C per 48 ore, rilascia solamente il 0.04% del carbonio totale, dopo ripetuti risciacqui con acqua distillata [83], invece da un altro tipo di Biochar, invecchiato nel suolo per 100 anni, è stato possibile estrarre lo 0.2% del carbonio totale [84]. Sebbene queste perdite siano piccole, si può notare che la quantità di carbonio varia considerevolmente con il tipo di Biochar e aumenta all'aumentare del periodo di lisciviazione. Ciò viene anche

confermato da un altro studio di *leaching test* effettuato su varie tipologie di Biochar, che consta di nove round di lisciviazione [75]:

- La quantità di carbonio persa varia dallo 0,1 all'1,3%.
- Biochar, creati a basse temperature, avendo una maggiore quantità di volatili (VM), hanno perso la quantità massima di carbonio tramite lisciviazione.
- La variabilità della quantità di carbonio estratta dal Biochar varia al variare del tipo biomassa madre utilizzata seguendo la tendenza: legno di pino \approx legno di quercia <erba.
- I tassi di lisciviazione, effettuati in batch e in colonna, del carbonio erano simili, dopo aver normalizzato il sistema per contenuto di Biochar e volume di estraente (acqua).

2.6.5 PERDITA DI CARBONIO DEL BIOCHAR A CAUSA DI EROSIONE/TRASLOCAZIONE

Una parte del trasferimento di carbonio dal Biochar a suolo può essere dovuta all'erosione, movimento orizzontale della materia, o alla traslocazione verso il basso, movimento verticale; le misure dirette sulla quantità di black carbon eroso o traslocato sono poche, ma possiamo ricavare delle informazioni da osservazioni indirette. Infatti, molto probabilmente sia l'erosione che la traslocazione sono le maggiori responsabili della perdita di carbonio aromatico del Biochar [60]. Il fenomeno dell'erosione può essere collegato all'osservazione del black carbon (materia organica con struttura grafenica, ottenuta da combustioni incomplete di composti organici) in zone paludose, fluviali o marine [85, 86] e alcuni studi sono persino riusciti a trovare una corrispondenza temporale tra i periodi di siccità e i depositi costieri arricchiti di Black Carbon [87, 88, 89]. Da analisi sui sistemi agricoli si è visto che è significativo il movimento verso il basso di Biochar, in forma di particelle discrete, colloidale o disciolta [89]. Fenomeni di questo genere dipendono da diversi fattori quali: clima, tipo di suolo, topografia del territorio e da come è stato applicato il Biochar [60].

2.6.6 INTERAZIONI TRA BIOCHAR E FUNGHI

I gruppi funzionali del Biochar migliorano la qualità del suolo, perché forniscono siti di scambio cationico per i nutrienti [91, 92]; inoltre la sua struttura porosa gli consente di avere una buona ritenzione idrica con conseguente allargamento della superficie, che fa sì che vengano adsorbite al suo interno le molecole organiche disciolte, favorendo la crescita di

microrganismi. Pertanto, usando il Biochar come ammendante si ha un miglioramento della crescita e dell'attività microbica nei suoli [93, 94, 95, 96].

I funghi del suolo sono organismi eucarioti eterotrofi e possono essere classificati in termini ecologici come: patogeni, simbiotici e saprofiti (si nutrono di materia organica in decomposizione). Questi colonizzano il Biochar grazie alla sua struttura fisica (i pori trattengono l'acqua) e alla presenza superficiale di nutrienti come il fosforo, il potassio e il calcio, oltre al fatto che fornisce a loro un rifugio sicuro dai predatori (figura 2.5). Il pH dell'ambiente per la colonizzazione fungina è molto importante e quello ottimale è neutro, però rispetto ai batteri hanno una tolleranza migliore agli ambienti acidi [97].

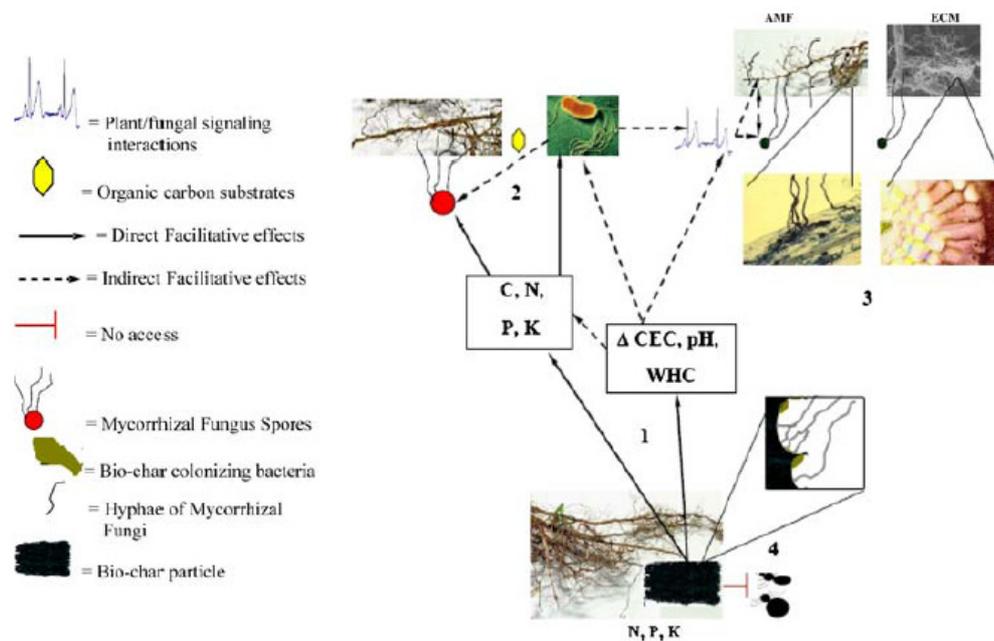


Fig 2.5 Rappresentazione schematica del Biochar e degli effetti diretti ed indiretti dei funghi. I numeri in figura rappresentano: (1) gli effetti delle proprietà chimico-fisiche del suolo, (2) effetti dei microbi nel suolo, (3) interazione piante-funghi, (4) luoghi di riparo dei funghi dai predatori. [98]

2.7 ASSORBIMENTO DI METALLI PESANTI

Tra le varie proprietà del Biochar di notevole interesse è la sua capacità adsorbente associata a diversi meccanismi di interazione (fig. 2.6 e dalla figura 2.7).

I meccanismi di immobilizzazione dei metalli nel Biochar sono [99]:

1. Incremento del pH del terreno.
2. Scambio Ionico.
3. Adsorbimento fisico.

Incremento del pH del suolo

L'aggiunta di Biochar al suolo provoca un'alcalinizzazione del terreno, che aumenta all'aumentare della temperatura di pirolisi e in base alla maggior quantità di minerali presenti nella biomassa utilizzata [79, 100]. Questo aumento provoca un miglioramento della capacità di scambio cationico della superficie del Biochar, che induce una diminuzione della mobilità degli ioni metallici. Inoltre, il pH favorisce la precipitazione di metalli sotto forma di metalli insolubili (idrossidi, fosfati, carbonati) [99].

Scambio Ionico

L'esposizione del Biochar all'aria provoca la sua ossidazione superficiale, che consiste nella formazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno: carbossili, idrossili, fenoli e carbonili; questi fanno sì che aumenti la carica negativa sul Biochar con conseguente miglioramento della capacità di scambio cationica [55, 101, 102].

La presenza di gruppi funzionali sulla superficie del Biochar è strettamente legata alla temperatura di pirolisi alla quale esso viene realizzato, infatti maggiore è questa temperatura, minore è la quantità di gruppi ossigenati, il che provoca una diminuzione della capacità di scambio cationico della materia organica pirolizzata e quindi una diminuzione della sua capacità di immobilizzazione dei metalli [7, 65, 102, 103, 104, 105]. Inoltre, i gruppi funzionali ossigenati non migliorano solo la capacità di scambio cationico, ma possono ridurre gli ioni metallici, per esempio quelli del biochar ottenuto dalle noci di cocco, pirolizzate ad una temperatura di circa 250 °C, riducono il Cr (VI) a Cr (III) dopo l'assorbimento [105].

Adsorbimento Fisico

L'immobilizzazione dei metalli nel Biochar non è solamente dovuta allo scambio ionico, infatti i metalli assorbiti sono maggiori dei cationi scambiati [98, 100]. Questo maggior assorbimento è dovuto ad un processo fisico endotermico, che è caratterizzato dalle interazioni tra le cariche positive dei cationi metallici e i π -elettroni dei gruppi carbonilici (C=O) o, nella maggior parte dei casi, della nuvola elettronica condivisa della struttura

aromatica del Biochar [99, 103, 106, 107], con energia di legame compresa in un range tra 1 e 30 Kcal mol⁻¹ [103].

Aumentando la temperatura di pirolisi si ottengono Biochar sempre meno ricchi di gruppi funzionali [103, 109], però aumenta la parte aromatica, quindi diminuiscono le interazioni forti dovute al chemio-assorbimento (scambio ionico) e aumentano le interazioni deboli elettrostatiche tra cationi dei metalli ed elettroni π degli anelli benzenici.

Perciò quando bisogna scegliere il biochar da utilizzare per immobilizzare i metalli si devono considerare questi aspetti, poiché quello ottenuto a basse temperature di pirolisi avrà più gruppi funzionali e quindi formerà legami più forti coi metalli, ma avrà anche un tempo di efficacia più corto, essendo maggiormente soggetto a degradazione. Al contrario, il Biochar ottenuto a più alte temperature avrà una quantità maggiore di composti aromatici e quindi formerà legami più deboli coi metalli, ma, essendo difficilmente degradabile, avrà un tempo di efficacia maggiore [99].

Inoltre, molto importanti per il Biochar sono la presenza di ceneri minerali, che contengono molti nutrienti utili per l'aumento della fertilità del terreno e facilitano l'immobilizzazione dei metalli, oltre alle sue caratteristiche chimico-fisiche, che gli permettono di migliorare le proprietà del suolo.

Presenza di ceneri minerali.

La biomassa utilizzata per la produzione del Biochar contiene, come indicato precedentemente, anche una componente di ossidi o minerali. In generale il contenuto di minerali può variare da percentuali inferiori a 1 per biomasse legnose fino a 25 per biomasse derivate da sfalci o letame, in alcuni casi questo contenuto arriva fino all'85%, per esempio in Biochar derivati da ossa trattate ad alte temperature di pirolisi [110]. Le ceneri di minerali contenute nella materia pirolizzata sono ricche di sali minerali (a base di elementi quali Na, K, Ca, Mg, P, S, Si e C), che aumentano all'aumentare delle temperature di pirolisi e contengono gruppi funzionali che facilitano l'immobilizzazione dei metalli [111].

Miglioramento delle proprietà del suolo

L'aggiunta di Biochar al suolo induce cambiamenti di tipo chimico, fisico e biologico, che includono l'incremento di microrganismi, di carbonio organico, della capacità di ritenzione idrica e di nutrienti [6, 7, 8, 9, 10]. Questi effetti positivi fanno sì che il suolo:

- possa trattenere più acqua,

- sia meno soggetto a erosione,
- sia meno soggetto al dilavamento,
- sia più fertile.

Inoltre, il Biochar permette che i metalli pesanti vengano immobilizzati e quindi non entrino in contatto con le acque superficiali e sotterranee che si trovano in zone limitrofe.

Concludendo, il Biochar, non solo diminuisce la biodisponibilità di contaminanti organici e inorganici, ma aumenta anche la fertilità e la resistenza del suolo, facendo sì che sia un ottimo composto da usare nelle bonifiche ambientali.

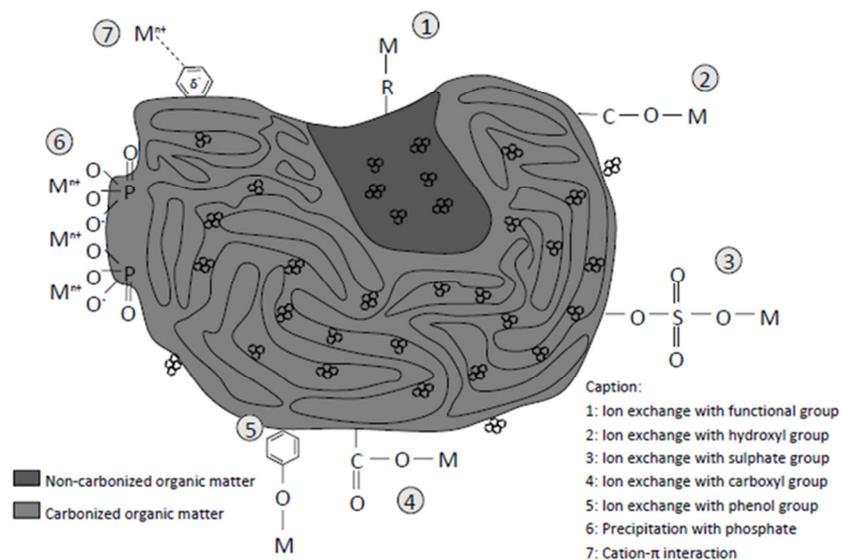


Figura 2.6 Meccanismo di assorbimento da parte del Biochar di contaminanti organici (IPA) e inorganici (M=Metalli). I contaminanti organici si legano sia sulla superficie non carbonizzata del Biochar sia vengono adsorbiti sulle superfici interne, composte da materia organica carbonizzata. Invece, i contaminanti inorganici si legano attraverso legami chimici ai gruppi funzionali sul Biochar o attraverso interazioni π elettrostatiche ai gruppi aromatici delle superfici interne del Biochar. [99]

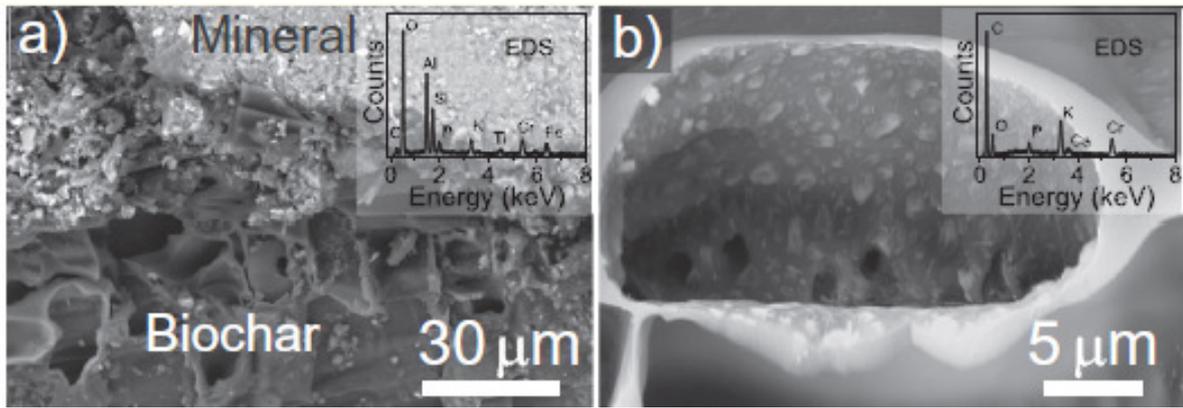


Figura 2.7 Immagini al SEM SE della zona interfacciale tra la matrice carboniosa e le fasi minerali intrappolate in essa: (a) immagine a SE dello strato organo- minerale superficiale e gli strati di matrice carboniosa sottostanti; (b)immagine dei pori interni riempiti di materia organica e minerale. Spettro EDS di queste aree è mostrato nelle immagini in alto a destra. [112]

2.8 ASSORBIMENTO DI CONTAMINANTI ORGANICI.

L'assorbimento dei contaminanti organici da parte del Biochar all'interno del suolo fa sì che la loro biodisponibilità si riduca di molto; questo avviene attraverso i processi di assorbimento (fenomeno che riguarda l'intera massa in oggetto) lineare non competitivo [113, 114, 115], di assorbimento non lineare competitivo [116] e di adsorbimento (fenomeno che riguarda l'assorbimento del composto sulla superficie). I processi di assorbimento sono favoriti in Biochar non totalmente carbonizzati, cioè composti per la maggior parte da materia organica non carbonizzata, ottenuti a basse temperature di pirolisi [117]. All'aumentare della temperatura di pirolisi cresce la quantità di materia organica carbonizzata, facendo sì che il processo di assorbimento sia dominato dall'adsorbimento dei contaminanti organici nella superficie interna del Biochar [8] fino a quando non si arriva a saturazione e quindi prevale il meccanismo di assorbimento lineare non competitivo [118].

I contaminanti organici non polari (ad esempio IPA, organofosfati, pesticidi a base di composti organoclorurati, diossine e furani), vengono adsorbiti nelle regioni superficiali interne del Biochar (Fig. 2.6) [119, 120]. Uno dei possibili meccanismi ipotizzati si basa sulle interazioni π - π , tra gli elettroni π della materia organica carbonizzata del Biochar e gli anelli aromatici di questi contaminanti organici idrofobici [118, 121].

L'assorbimento dei contaminanti organici polari (ad esempio nitrobenzeni, erbicidi a base di uracili, prodotti farmaceutici) avviene sulla superficie esterna del Biochar e viene favorita dalla presenza di gruppi funzionali polari [11].

2.9 CERTIFICAZIONE EUROPEA DEL BIOCHAR

Per utilizzare il Biochar come ammendante spesso vengono richieste delle certificazioni: tra le tante, quella europea ha lo scopo di garantire la conformità ambientale e i valori soglia degli inquinanti, dichiarando tutte le proprietà rilevanti per l'uso in agricoltura [4]. Le caratteristiche richieste sono riportate nella tabella 2.2.

Tabella 2.2 Caratteristiche del Biochar con certificazione europea (EBC). [4]

Qualità Biochar	Base	Alta
Contenuto di Carbonio	> 50 % in peso	> 50 % in peso
Frazione molare H/Corg[#]	< 0.7	< 0.7
Quantità percentuale dei nutrienti (N, P, K, Mg, Ca)	1% < q. nutrienti < 45%	1% < q. nutrienti < 45%
Contenuto massimo di Pb (g/t di DM*)	150	120
Contenuto massimo di Cd (g/t di DM*)	1.50	1.00
Contenuto massimo di Cu (g/t di DM*)	100	100
Contenuto massimo di Ni (g/t di DM*)	50.0	30.0
Contenuto massimo di Hg (g/t di DM*)	1.00	1.00
Contenuto massimo di Zn (g/t di DM*)	400	400
Contenuto massimo di Cr (g/t di DM*)	90.0	80.0
Contenuto massimo di As (g/t di DM*)	13.0	13.0
Grandezza prediferibile dell'area superficiale (m²/g di DM*)	150	150

Contenuto massimo di IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici, sono 16 considerati inquinanti prioritari dall'US-EPA) mg/kg di DM*	12.0	4.00
Contenuto massimo di PCB (policolorobifenili) mg/kg di DM*	0.200	0.200
Contenuto massimo di Diossine ng/Kg di DM*	20.0	20.0
Contenuto massimo di Furani ng/Kg di DM*	20.0	20.0

Corg = carbonio totale contenuto nel Biochar meno il carbonio inorganico [4].

*DM = la biomassa essiccata (*Dry Mass*).

Oltre alle informazioni riportate in tabella 2.2, i Biochar certificati devono riportare sulla bolla di consegna: il valore di pH (se è maggiore di 10 bisogna fornire al fruitore anche le informazioni specifiche su come usare il Biochar), la densità del bulk, il contenuto di acqua, il contenuto di cenere, la quantità di composti aromatici volatili [4].

Eccetto alcuni metalli pesanti che sono volatili o semi volatili alla temperatura di pirolisi (ad esempio il Hg), la somma totale dei metalli pesanti contenuti nella biomassa di partenza rimangono anche nel prodotto finale; inoltre, durante il processo, il Biochar che si forma si può arricchire di metalli rilasciati dal reattore: ad esempio, nel caso in cui quest'ultimo sia costituito da acciaio di cromo-nichel, rilascia il nichel, soprattutto nella prima settimana di utilizzo. I valori limite utilizzati per i metalli pesanti presenti nel Biochar di qualità base sono quelli della legge tedesca: Germany's Federal Soil Protection Act (Bundes-Bodenschutzverordnung or BBodSchV), mentre per il Biochar di prima qualità si usa la legge svizzera: Switzerland's Chemical Risk Reduction Act (Schweizerische Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung or ChemRRV), appendice 2.6 in recycling fertilisers [4].

Infine, bisogna sottolineare che la frazione molare H/Corg è un indicatore del grado di carbonizzazione, che rappresenta la stabilità del Biochar, ed è il più importante strumento di caratterizzazione di quest'ultimo. La fluttuazione di questo valore dipende dalla tipologia di

biomassa e dal processo usato, i composti con frazioni maggiori a 0.7 sono indicati come chars non pirolitici o pirolisi deficienti [4].

3 PARTE SPERIMENTALE

Campioni di suolo

Sono state utilizzate due tipologie di terreno provenienti da altrettante aziende agricole, Tadini e Ganazzoli, che hanno partecipato al progetto di ricerca intitolato: “*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.

Da studi precedenti risulta che il terreno Tadini presenta un basso contenuto di carbonati, al contrario del terreno Ganazzoli. Le quantità di carbonio organico totale e di carbonio totale contenute nei due terreni sono riportate in tabella 3.1.

Tabella 3.2 Percentuale del TC e del TOC presenti nei suoli Ganazzoli e Tadini

	TC %	TOC %
	Valore medio \pm sd	
Ganazzoli	3.03 \pm 0.07	1.6 \pm 0.2
Tadini	0.85 \pm 0.01	0.75-0.85

Per la sperimentazione sono stati utilizzati, per ogni tipologia di terreno, campioni contenenti:

- Terreno tal quale.
- Terreno arricchito in Biochar invecchiato (45 t/ha), che è rimasto incubato nello stesso per più di sei mesi.
- Terreno arricchito in Biochar nativo (lavato, 0.3-1.0 mm), ovvero inserito in fase di sperimentazione e aggiunto al terreno in quantità circa uguale a quella del Biochar invecchiato (45 t/ha).

Biochar

Il Biochar utilizzato è stato ottenuto dal processo di gassificazione tramite reattore up-draft che tratta pellet commerciali di legno a una temperatura compresa fra i 700 e gli 800 °C ed è un biochar di qualità, poiché conforme alla normativa nazionale per l’utilizzo di biochar in qualità di ammendante [8]. I valori dall’analisi elementare e prossimale del materiale sono osservabili in tabella 3.2, queste sono state effettuate in uno studio precedente.

Tab. 3.2 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

Come si può notare dai valori in tabella 3.1 la frazione organica di questo Biochar, essendo stato prodotto ad alte temperature, è prevalentemente composta da carbonio fisso (carbon black). Il valore del rapporto $H/C_{org} = 0.03$ indica che il Biochar analizzato ha un'alta stabilità [51] e una bassa quantità di volatili [34].

Cadmio

Il cadmio è un metallo pesante bivalente dall'aspetto argenteo con riflessi azzurrognoli; è malleabile, duttile e tenero al punto che può essere tagliato con un normale coltello (figura 3.1). Sotto molti aspetti assomiglia allo zinco, rispetto al quale però tende a formare composti più complessi [122].



Figura 3.1 Metallo di Cadmio. [123]

Il Cd non riveste nessun ruolo biologico nel corpo umano, poiché sia esso che i suoi composti sono tossici perfino a basse concentrazioni e tendono ad accumularsi negli organismi e negli

ecosistemi. Insieme all'As, il Hg e il Pb, esso si trova in composti chimici presenti in natura e perciò l'esposizione dell'uomo a questi contaminanti, benchè dannosa, non può essere evitata. La fonte principale di esposizione al Cd per la popolazione in genere, ad eccezione dei fumatori, è rappresentata dagli alimenti; pertanto, nel 2009 il gruppo CONTAM dell'EFSA ha effettuato una valutazione del rischio da Cd, stabilendo una dose settimanale tollerabile (TWI) pari a 2.5 µg/kg di peso corporeo [124]. Inoltre, grazie alla valutazione svolta dall'EFSA nella propria relazione scientifica «Cadmium dietary exposure in the European population» [125], è stato possibile ottenere informazioni approfondite per fasce di età sui prodotti alimentari specifici che contribuiscono a questa esposizione. Per gli adulti, le fonti maggiori di rischio sono rappresentate soprattutto da radici amilacee e tuberi, cereali e alimenti a base di questi, ortaggi e derivati. Per i bambini e gli adolescenti le fonti principali di esposizione sono radici amilacee e tuberi, cereali e alimenti a base di cereali e zuccheri e dolci, mentre per i lattanti e i neonati l'apporto proviene in prevalenza da radici amilacee e tuberi, cereali e alimenti a base di questi, ortaggi e derivati, latte e prodotti caseari e alimenti per lattanti e bambini piccoli [125]. In seguito a queste relazioni l'Unione Europea con il regolamento del 12 maggio 2014 n. 488/2014 [126] limita ancor di più i tenori massimi di Cd presenti negli alimenti, in particolare nel cioccolato e negli alimenti per lattanti, in modo tale da ridurre sempre più l'esposizione a livello di popolazione generale. Di conseguenza, affinché ciò accada, è necessario ridurre in misura ancora maggiore il contenuto di Cd presente nei terreni: a questo proposito, il Biochar usato come ammendante può contribuire a diminuirne la biodisponibilità.

Bromacil

Il Bromacil (Fig. 3.2) 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 [127].

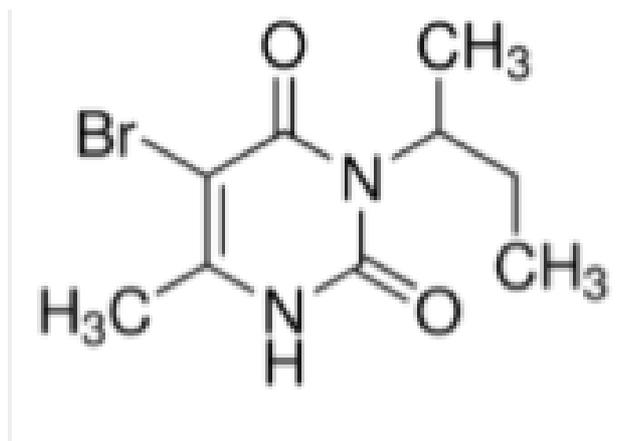


Figura 3.2 Molecola di Bromacil. [128]

Inoltre, è molto persistente nei terreni con un periodo di half-life che supera i 100 giorni, ciò è dovuto alla sua polarità che gli permette di interagire con le molecole di acqua, infatti la sua solubilità a 25 °C è pari a 815 mg/L e $\log K_{ow}=2.11$ [129].

Il Bromacil, a causa della sua elevata persistenza negli ambienti naturali, unita alla tossicità nei confronti di organismi acquatici [130] e dell'uomo [131], in Italia è stato progressivamente messo al bando insieme alle sue formulazioni già a partire dagli anni '80, mentre a livello europeo risulta non approvato se non per necessità [132]. Il livello di residuo massimo negli alimenti è pari a 0.01 mg/Kg di alimento [133].

Anche se la molecola è stata messa al bando, non è comunque stata totalmente eliminata dall'ambiente e dal mercato: le leggi prevedono infatti che vi siano tempi di smaltimento delle scorte di sostanza durante i quali gli agricoltori possono continuare ad usarla. [134].

Purtroppo, il problema degli erbicidi è ancora uno dei più preoccupanti a livello ambientale ed alimentare, come si può leggere dalla relazione finale dell'obiettivo strategico 2011 del ministero della Salute Italiano [135]. Per questo motivo, lo studio della capacità e dell'efficienza dell'assorbimento del Bromacil da parte del Biochar, diviene rappresentativo per altri fitofarmaci simili e ancora diffusi, come l'Atrazina, che è costituita da anelli aromatici sostituiti da atomi di azoto e alogenuri.

3.1 TEST PER LO STUDIO DELLA BIODISPONIBILITÀ DEL CADMIO IN MATRICI DI SUOLO CON E SENZA BIOCHAR

3.1.1 CONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI DI SUOLO CON CADMIO

Procedura

Sono stati pesati 60 g di suolo, su una bilancia analitica OHAUS Pioneer™, e asciugati in stufa a 40 °C per un'ora, dopodiché sono stati lasciati sotto cappa per una notte intera all'interno di flaconi di HDPE non sigillati, in modo tale da assicurare il raggiungimento dell'equilibrio tra l'umidità del terreno e l'umidità dell'ambiente di lavoro.

Il giorno seguente, dopo aver messo 5 aliquote di circa 10 g ciascuna, sia di terreno tal quale sia di suolo arricchito di Biochar in crogioli di ceramica, le stesse sono state sottoposte a 5 cicli di arricchimento in Cd. Ogni ciclo è composto da 5 aggiunte di 0.4 mL di una soluzione acquosa di Cd a 4 mg/L (figura 3.3), poiché dalle prove di bagnabilità del suolo si è visto che per bagnarne efficacemente 1 g occorrono 0.2 mL di acqua. In seguito ad ognuna di queste aggiunte è stato mescolato il terreno con una spatola in metallo e al termine di ogni ciclo sono stati posti i crogioli in stufa (VWR Venti-line) per un'ora. Al termine di questa procedura è stato ottenuto un suolo arricchito di 4 mg Cd / kg di suolo.



Figura 3.3 Campioni dopo un ciclo di inquinamento prima di esser messi in stufa.

3.1.2 CESSIONE E MOBILITÀ DEL CADMIO NEI SUOLI

Per determinare quanto Cd viene rilasciato dai terreni e, quindi, la sua biodisponibilità nell'ambiente, è stata effettuata un'estrazione con acqua bidistillata del suolo. Per riprodurre

condizioni vicine a quelle reali, in cui il terreno si satura di acqua, ma non presenta rapporti liquido solido elevati, si è cercato di utilizzare il minimo volume utile di acqua.

Dopo aver considerato vari equilibri solido liquido, si è ritenuto di operare con rapporto 1:2.

Procedura di estrazione con acqua bidistillata

A 5 g di terreno sono stati aggiunti 10 ml di acqua bidistillata all'interno di una provetta in PP da 50 mL.

In seguito, questa è stata posta per 16 ore in agitatore rotante (Heidolph instrument Reax 20) a 15 rpm e centrifugata per 30 minuti a 3000 giri (ALC4218 CENTRIFUGE STEREOGLASS Perugia) (Fig. 3.4).

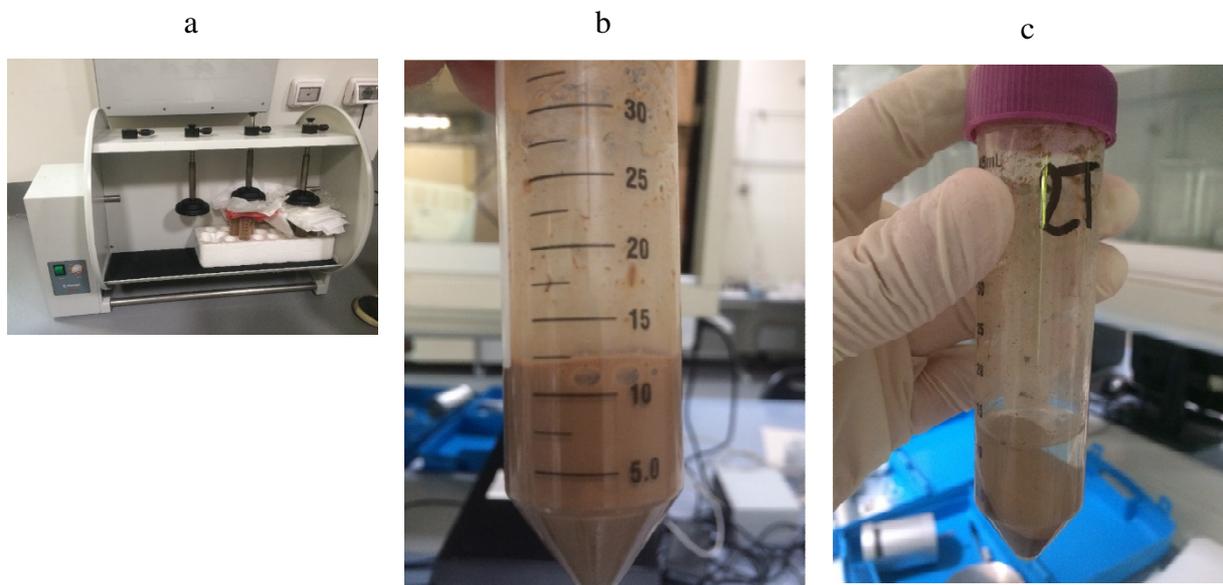


Figura 3.4 (a) campioni in agitatore rotante; (b) campione dopo essere stato miscelato per una notte in agitatore rotante; (c) campione centrifugato.

La soluzione surnatante è stata prelevata utilizzando delle siringhe, filtrata con filtro per siringa (VWR, acetato di cellulosa 0,45 μm) e suddivisa in 2 aliquote: 2 mL di soluzione sono stati posti in un vial da 5 mL per l'analisi del carbonio totale (TOC), mentre il restante volume è stato acidificato con 2 gocce di HNO_3 e posto in una provetta da 15 mL per l'analisi in assorbimento atomico.

Analisi

L'analisi in assorbimento atomico (Perkin Elmer AAnalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer) è stata condotta utilizzando una lampada a catodo cavo, operante a $\lambda = 228.80$ nm, mentre l'atomizzazione è stata ottenuta mediante fornello in grafite. Un esempio di retta di calibrazione utilizzata per questa analisi è quella riportata in Figura 3.5.

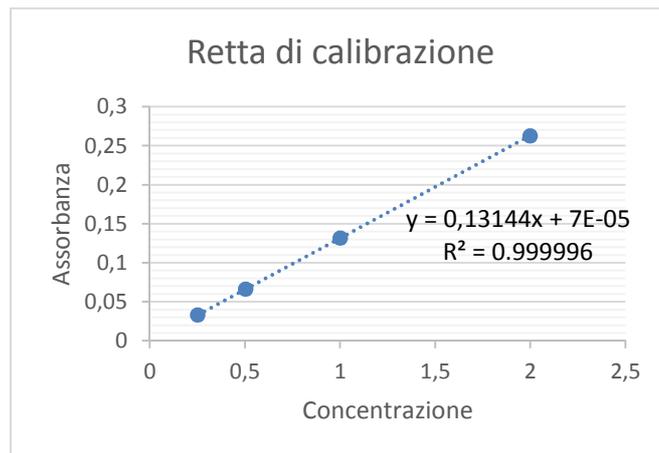


Figura 3.5 retta di calibrazione usata per l'analisi del Cd in AAS in GF.

L'analisi del contenuto totale di carbonio organico è stata effettuata utilizzando lo strumento TOC-L ANALYZER Shimadzu. Sono stati diluiti i 2 mL di soluzione posta nel vial in vetro in un matraccio da 20 mL con H₂O bidistillata ed è stato trascurato il contributo dato dal carbonio inorganico, essendo quest'ultimo molto basso.

Un esempio di retta di calibrazione è riportato in figura 3.6.

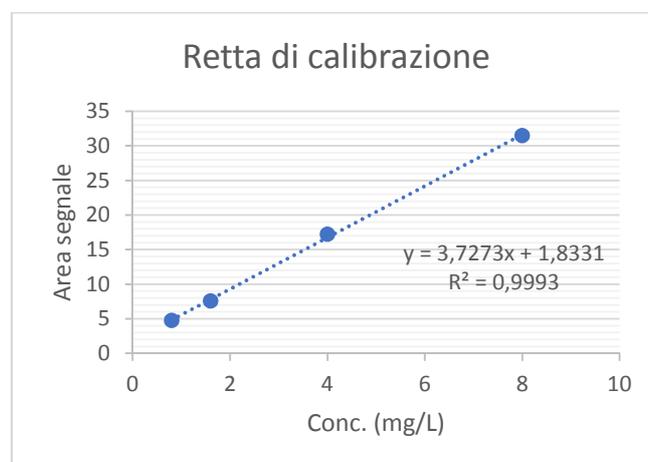


Figura 3.6 retta di calibrazione usata per l'analisi del carbonio organico totale.

3.2 TEST PER LO STUDIO DELLA BIODISPONIBILITÀ DEL BROMACIL IN MATRICI DI SUOLO CON E SENZA BIOCHAR

3.2.1 CONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI DI SUOLO CON BROMACIL

Procedura

La procedura è la stessa usata per l'arricchimento in Cd spiegata nel paragrafo 3.1.1.

Per l'arricchimento è stata utilizzata una soluzione di Bromacil a 10 mg/L.

3.2.2 CESSIONE E MOBILITÀ DEL BROMACIL NEI SUOLI

Per determinare la biodisponibilità nell'ambiente del Bromacil, è stata effettuata un'estrazione con acqua bidistillata, esattamente come è avvenuto per il Cd. Come detto precedentemente, ci si è voluti avvicinare allo stato reale di estrazione degli inquinanti organici polari dal terreno in condizioni di saturazione, dovuto all'acqua interstiziale nel suolo.

Procedura

La procedura è la stessa seguita per l'estrazione del Cd, descritta nel paragrafo 3.1.2, con le varianti che la soluzione surnatante, dopo essere stata filtrata, è stata posta in un vial da 5 mL e analizzata in HPLC.

Analisi

L'analisi in HPLC (Agilent Technologies 1200 series. Rivelatore a serie di diodi e lunghezza d'onda multipla G1315C/D G1365C/D) è stata 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 stata utilizzata una miscela costituita da acqua 40 % v/v metanolo 60 % v/v e avente flusso di 1 ml/min. La lunghezza d'onda usata dal rilevatore DAD è pari a 280 nm.

Per questa analisi sono state utilizzate due rette di calibrazione. Un esempio di retta di calibrazione è riportato in Fig. 3.7.

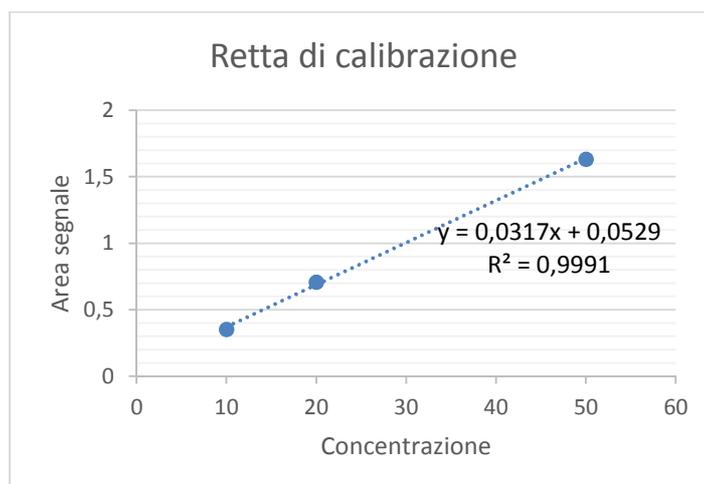


Figura 3.7 Retta di calibrazione usata per la determinazione del Bromacil in HPLC

Il contenuto di carbonio totale è stato misurato nella medesima maniera descritta nel paragrafo 3.1.2.

3.2.3 TEST ASSORBIMENTO DEL BROMACIL DA PARTE DEL SOLO BIOCHAR NATIVO

Procedimento

0.0625 g di Biochar nativo, insieme a 10 mL di soluzione di Bromacil a 5 mg/L, vengono posti in una provetta in PP da 50 mL. Questa è posta in agitatore rotante a 15 rpm e centrifugata per 30 minuti a 3000 giri. Infine, la soluzione surnatante è stata prelevata con una siringa e posta in vial da 5 mL, per effettuare le analisi in HPLC.

Analisi

L'analisi è stata effettuata nello stesso modo descritto nel paragrafo 3.2.2

3.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

L'analisi termogravimetrica è stata utilizzata per valutare le differenze della frazione organica tra il Biochar invecchiato nel terreno e il Biochar nativo aggiunto al terreno. Inoltre, sono stati analizzati il Biochar nativo e quello invecchiato estratti dai rispettivi terreni, per meglio comprendere le differenze tra i due.

3.3.1 TRATTAMENTO DEL CAMPIONE CONTENENTE BIOCHAR NATIVO PER SIMULARE I CICLI SECCO UMIDO

Il suolo contenente Biochar nativo è stato bagnato con acqua bidistillata seguendo i medesimi cicli usati per la contaminazione, descritti nel paragrafo 3.1.1, in modo tale da favorire la diffusione di cationi metallici, minerali ed altre componenti del suolo all'interno dei pori del Biochar.

3.3.2 DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE ORGANICA DEL BIOCHAR NEL SUOLO.

Procedura:

Da 5 g di suolo contenente Biochar è stata prelevata una quantità tra i 10 e i 15 μg , la quale, in seguito all'omogeneizzazione, è stata posta in un crogiolo termoresistente necessario per effettuare l'analisi termogravimetrica (Fig. 3.8).

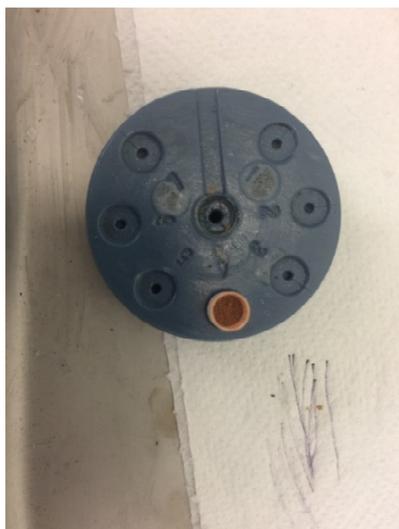


Figura 3.8 Crogiolo termoresistente contenente il campione di terreno

Analisi

Lo strumento utilizzato per effettuare la TGA è la TGA / SDTA851e METTLER TOLEDO.

La programmata utilizzata per l'analisi termogravimetrica è composta dai seguenti passaggi:

- **I step:** variazione di temperatura: 35.0 -105.0 °C, velocità di riscaldamento: 10.00 K/min, flusso di N₂: 90.0 mL/min.
- **II step:** isoterma a 105.0 °C, per 6 minuti, flusso di N₂: 90.0 mL/min.
- **III step:** variazione di temperatura: 105.0-850.0 °C, 10.0 K/min, flusso di aria: 90.0 mL/min.

3.3.3 DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE ORGANICA DEL BIOCHAR IN SEGUITO ALL'ESTRAZIONE DAL SUOLO.

Procedura

Sono stati pesati 20 g di suolo contenente Biochar su una bilancia analitica e posti su un setaccio da 0.5 mm, il quale a sua volta era posto su un becher da 2 L. Il terreno è stato quindi lavato con acqua bidistillata, fino a che non è rimasto quasi solamente il Biochar nel setaccio. Questo è stato poi posto in stufa a 105 °C, in modo da ridurre il più possibile l'umidità (Fig 3.9).



Figura 3.9: (a) Biochar dopo esser stato lavato prima dell'asciugatura; (b) Biochar dopo asciugatura in stufa

In seguito, il Biochar è stato separato da altro materiale residuo (sassi, radici, frammenti di legno presenti nel terreno) utilizzando delle pinzette e conservato in vials da 5 mL per l'analisi termogravimetrica.

Il Biochar è stato omogeneizzato prima dell'analisi in TGA e sono stati prelevati tra i 10 e i 15 μg e messi in un crogiolo termoresistente.

Oltre all'analisi termogravimetrica, in questo caso, è stata effettuata anche l'analisi prossimale del campione di Biochar.

Analisi

La programmata utilizzata, per l'analisi termogravimetrica, è uguale a quella indicata nel paragrafo 3.3.2, mentre per l'analisi prossimale è stata usata la seguente:

- **I step:** variazione temperatura: 35.0 -105 °C, velocità di riscaldamento 10.0 K/min, flusso di N₂: 90.0 mL/min.
- **II step:** isoterma a 105°C per 6 minuti, flusso di N₂: 90.0 mL/min.
- **III step:** variazione temperatura: 105- 950 °C, velocità di riscaldamento: 40.0 K/min, flusso di N₂: 90.0 mL/min.
- **IV step:** isoterma a 950 °C per 7 minuti, flusso di N₂: 90.0 mL/min.
- **V step:** variazione temperatura: 950- 600 °C, velocità di raffreddamento 40 K/min, flusso N₂: 90.0 mL/min.
- **VI step:** variazione temperatura: 600- 950 °C, velocità di riscaldamento 15 K/min, flusso di aria: 90.0 mL/min.
- **VII step:** isoterma a 950 °C per 7 minuti, flusso di aria: 90.0 mL.

4 DISCUSSIONE E RISULTATI

Al fine di studiare la capacità del Biochar nel trattenere i contaminati ambientali, quali metalli pesanti e pesticidi, non volendosi limitare allo studio delle sole isoterme di adsorbimento, si è messo a punto una procedura che permettesse di simulare gli effetti reali del Biochar, una volta immesso nel suolo come ammendante, sulla capacità assorbente del terreno

Come indicato più in dettaglio nella parte sperimentale, sono stati realizzati dei test di rilascio dopo contaminazione dei campioni con 2 inquinanti modello: il Cd e il Bromacil.

Sia i test di rilascio che il metodo di contaminazione dei campioni, in assenza di metodi di riferimento e di una letteratura concordante su tali procedure, hanno richiesto una fase di studio e messa a punto. Inizialmente si è riscontrato il problema di contaminare i campioni di suolo in modo omogeneo e cercando di riprodurre le condizioni che avvengono in un ambiente reale (cicli secco umido). In seguito ad alcune sperimentazioni, al fine di garantire una buona e più realistica interazione contaminante-suolo, si è messo a punto una procedura come indicato nel paragrafo 3.1.1.

La scelta di arricchire il suolo di una concentrazione intorno a 4 mg Cd / kg di terreno è dipesa dalla volontà di ottenere soluzioni di lisciviato sufficientemente concentrate da poter essere analizzate (LdQ strumentale 0.028 µg/L). D'altronde, però, si è cercato di utilizzare quantità di metallo non troppo elevate rispetto a condizioni che possono essere riscontrate in ambienti reali e comunque intorno ai limiti normativi. 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 [136]. Il valore limite massimo di concentrazione di cadmio ammissibile all'interno di fanghi destinati all'utilizzazione in agricoltura è invece pari a 20 mg/kg di sostanza secca [137].

La scelta, invece, di arricchire il suolo di una concentrazione di 10 mg di Bromacil / kg di terreno dipende dalla decisione di mantenere la molarità del Bromacil nel terreno circa uguale a quella del Cd. Ciò è dovuto al fatto che dallo studio delle isoterme di adsorbimento del Biochar si è riscontrato che esso ha valori simili di massima capacità adsorbente molare nei confronti dei due inquinanti.

Per quanto riguarda i test di rilascio, si è cercato, a differenza dei normali leaching test, di evitare rapporti liquido/solido troppo elevati, che fossero molto lontani dalle condizioni che si vengono a creare in suoli naturali. Dovendo conciliare da un lato che il volume estratto fosse

tale da permettere l'analisi (minimo 5 ml) e dall'altro che non fosse una quantità troppo distante dalla saturazione del terreno, è stato effettuato uno studio preliminare della conducibilità del liquido estraente in funzione al rapporto liquido solido. Questo parametro collegato alla forza ionica della soluzione è molto importante, soprattutto per gli equilibri di scambio ionico che si possono instaurare [138].

Le conducibilità dei liquidi estraenti dei terreni sono riportate nella tabella 4.1.

Tabella 4.1 Forza Ionica della soluzione acquosa surnatante dei campioni a diverso rapporto terreno – acqua per i suoli Ganazzoli e Tadini.

Terreno	Rapporto Terreno/acqua (g/mL)	Conducibilità effettiva (µs)
SUOLO GANAZZOLI	1 / 0.72 Saturazione	1490
	1 / 1	1160
	1 / 2	1300
	1 / 4	438
	1 / 10	203
SUOLO TADINI	1 / 0.64 saturazione.	1340
	1 / 1	962
	1 / 2	355
	1 / 4	172
	1 / 10	119

Come si evince dai risultati, il terreno Ganazzoli mantiene una forza ionica simile a quella del suolo saturo (caso reale dell'acqua interstiziale dei terreni) fino ad un rapporto terreno - acqua di 1 g / 2 mL, mentre il terreno Tadini fino ad un rapporto terreno - acqua di 1g / 1 mL. Tuttavia, si è scelto di usare un volume di soluzione estraente tale che il rapporto terreno – acqua fosse di 1 g / 2 mL per entrambi i suoli, poiché, essendo molto piccola la quantità massima di solvente che bisognerebbe aggiungere al terreno Tadini, se si utilizzasse un rapporto 1/1, il volume della soluzione surnatante sarebbe troppo poco per essere analizzato.

4.1 RISULTATI TEST DI CESSIONE Cd

I test di cessione, descritti nel paragrafo 3.1.2 sono stati effettuati utilizzando, per ciascuna tipologia di suolo, 10 campioni contenenti terreno tal quale e 10 contenenti terreno ammendato con Biochar 6 mesi prima della sperimentazione (invecchiato).

I risultati sono riportati in tabella 4.2.

Tabella 4.2 Concentrazione percentuale di Cd presente nella soluzione surnatante rispetto alla massima concentrazione estraibile.

Tipologia	Cd estratto rispetto alla massima concentrazione estraibile		
	MEDIA (%)	10 percentile (%)	90 percentile (%)
SUOLO TADINI	1.5 ± 0.4	1.2	2.0
SUOLO TADINI + BIOCHAR INVECCHIATO	0.8 ± 0.8	0.3	1.7
SUOLO GANAZZOLI	0.4 ± 0.4	0.1	1.0
SUOLO GANAZZOLI + BIOCHAR INVECCHIATO	0.14 ± 0.03	0.12	0.18

Come si può notare dalla tabella 4.2, per entrambe le tipologie di suolo, la capacità assorbente del terreno nei confronti del Cd migliora con la presenza del Biochar, anche se già quella che ha il suolo tal quale è molto elevata, circa il 99%; infatti questo metallo pesante, quando viene introdotto nel suolo, può essere complessato sia da composti organici (sostanze umiche, quali acidi umici, fulvici, sostanza organica solubile in acqua ed umina) che da quelli inorganici (carbonati, argille, fosfati, solfati, ossidi ed idrossidi) [139].

Il miglioramento della capacità assorbente del terreno dovuta all'aggiunta di Biochar si riscontra anche in letteratura: infatti, come già detto nell'introduzione al paragrafo 2.7, il Biochar rimasto in incubazione nel suolo per mesi si ossida superficialmente con conseguente formazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno (carbossili, idrossili, fenoli e carbonili), che fanno sì che aumenti la sua carica negativa con conseguente miglioramento della capacità di scambio cationica [55, 101, 102]. Inoltre, l'assorbimento di metalli pesanti come il Cd è favorito sia dalle interazioni tra le cariche positive dei cationi metallici e la nuvola elettronica della struttura aromatica del Biochar [103, 106, 107, 140], sia dalla presenza di ceneri minerali che contengono gruppi funzionali che facilitano la loro immobilizzazione [112].

Le medie dei risultati riportati in tabella 4.2 hanno un'elevata deviazione standard, dovuta anche ai bassi valori di concentrazione, però le differenze riscontrate tra i suoli e i suoli ammendati sono validate statisticamente dal test t a due code con un livello di fiducia del 95%.

Vista l'elevata variabilità dei dati, si è voluto determinare se fosse correlata al carbonio organico presente in soluzione, infatti quest'ultimo insieme al Cd potrebbe formare dei complessi metallorganici solubili, favorendone il rilascio e quindi la sua maggior concentrazione in alcuni campioni rispetto ad altri.

Dopo avere analizzato il carbonio organico totale (TOC) presente nelle soluzioni surnatanti dei test di cessione, si è confrontato con le concentrazioni di Cd (Figure 4.1 e 4.2) in modo tale da valutare possibili correlazioni.

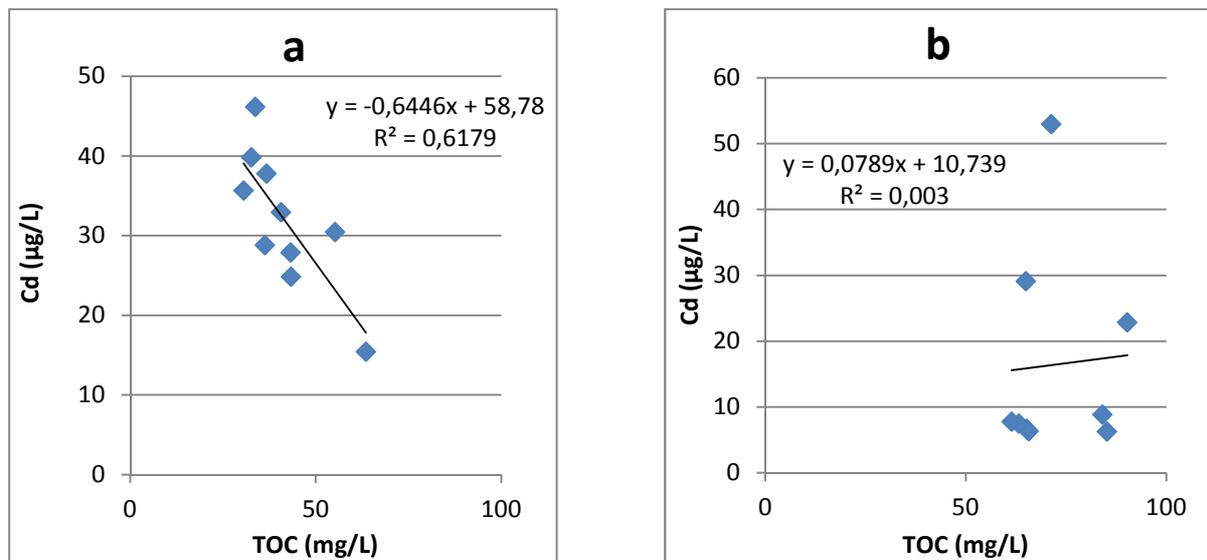


Figura 4.1 (a) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella di Cd nella soluzione surnatante dei campioni contenenti solo suolo Tadini; (b) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella di Cd nella soluzione surnatante dei campioni contenenti suolo Tadini con Biochar invecchiato.

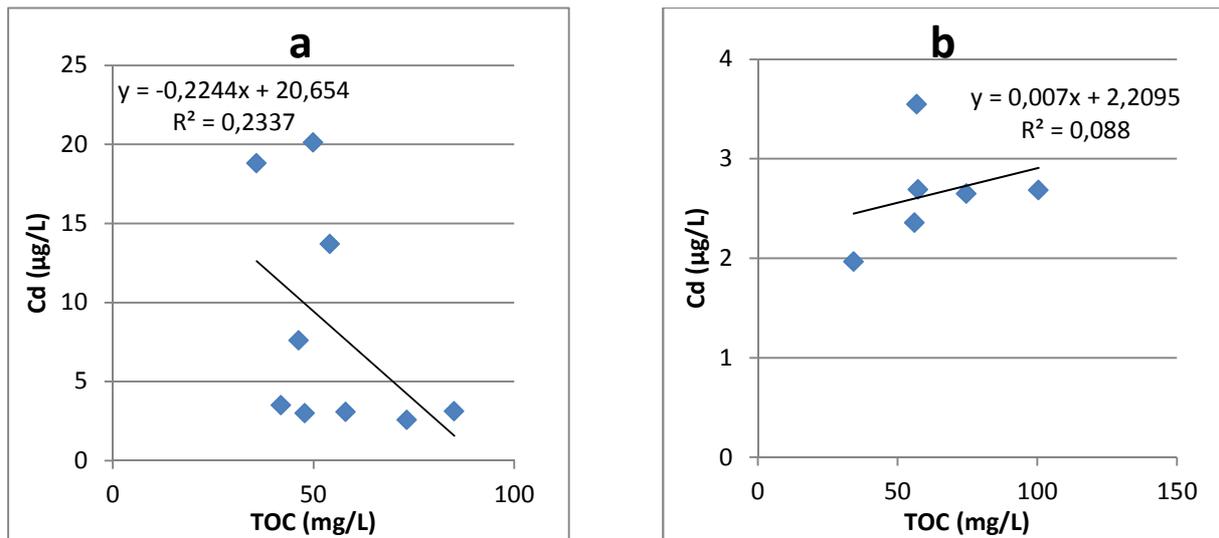


Figura 4.2 (a) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella di Cd nella soluzione surnatante dei campioni contenenti solo suolo Ganazzoli; (b) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella di Cd nella soluzione surnatante dei campioni contenenti suolo Ganazzoli con Biochar invecchiato.

Come si può notare dai grafici nelle figure 4.1 e 4.2, per entrambe le tipologie di terreno, non c'è una correlazione tra il contenuto del cadmio e quello di carbonio organico in soluzione, pertanto possiamo affermare che quest'ultimo, non influenzando l'equilibrio di rilascio del cadmio, non è la causa della forte variabilità dei dati che va ricercata piuttosto nella forte eterogeneità della matrice.

4.2 RISULTATI TEST DI CESSIONE BROMACIL

Per verificare la mobilità del Bromacil nel suolo sono stati eseguiti test di cessione di inquinante, descritti nel paragrafo 3.2.2, utilizzando inizialmente 10 campioni contenenti terreno tal quale e 10 con terreno ammendato con Biochar invecchiato, come avvenuto con il Cd.

Dai risultati ottenuti (tabella 4.3) si evince che il terreno Tadini senza Biochar, se viene in contatto con l'acqua, rilascia in soluzione il 70 % del Bromacil contenuto in esso, mentre il terreno Ganazzoli il 50 %, questa differenza tra i due è dovuta alla scarsa presenza di carbonati contenuti nel primo rispetto a quelli presenti nel secondo: infatti questi composti (polari), interagendo con il Bromacil (composto organico polare), aumentano la capacità del suolo di trattenere questo inquinante. Comunque, entrambe le tipologie di terreno hanno una scarsa capacità di assorbimento di Bromacil, poiché si arriva ad un massimo del 50 %. Tuttavia, se si aggiunge il Biochar, questa aumenta notevolmente, come si può riscontrare dai

dati in tabella 4.3: infatti il terreno Tadini contenente Biochar invecchiato arriva ad avere una capacità assorbente nei confronti del Bromacil di circa il 98%, mentre il Ganazzoli di circa il 99.7%. Pertanto, vista l'elevata capacità assorbente del suolo contenente Biochar invecchiato rispetto a quella del solo suolo, si è voluto approfondire da cosa dipendesse questo miglioramento. Per prima cosa si è verificato se l'alta capacità assorbente del Biochar dipendesse dall'invecchiamento oppure avvenisse anche in terreni nei quali il Biochar è stato appena aggiunto (Biochar nativo). A tal proposito, i test di cessione sono stati realizzati utilizzando 10 campioni con terreno contenente Biochar nativo e seguendo la medesima procedura utilizzata per quelli precedenti (paragrafo 3.2.2). Dalle analisi effettuate su questi ultimi (Tabella 4.3) si è riscontrato che il terreno contenente Biochar nativo ha una maggior capacità assorbente rispetto al terreno tal quale, ma inferiore rispetto al suolo ammendato con Biochar invecchiato. Ciò può essere dovuto sia all'aumento di gruppi carbossilici e fenolici che si verifica nel Biochar, rimasto almeno per quattro mesi in incubazione nel terreno [71, 72], sia alla formazione di micro-agglomerati di composti organo-minerali (prevalenti nelle superfici dei pori e sulla superficie esterna del Biochar) che aumentano la sua idrofilicità, favorendo l'assorbimento dei contaminanti organici polari, come il Bromacil [11, 141].

In seguito, si è voluto capire se ci fosse una differenza tra l'assorbimento del terreno ammendato con Biochar nativo e quello del Biochar stesso, perciò sono stati effettuati dei test di assorbimento utilizzando 3 campioni, contenenti una quantità di Biochar circa uguale a quella contenuta nei campioni di terreno ammendato utilizzati e una soluzione di Bromacil con concentrazione uguale a quella che ci sarebbe nella soluzione surnatante dei test di rilascio se tutto il Bromacil assorbito dal terreno (durante l'arricchimento) fosse stato estratto. Dai risultati delle analisi (Tabella 4.3) si è evinto che il terreno arricchito in Biochar nativo trattiene meno questo inquinante polare rispetto al solo Biochar; questo molto probabilmente è dovuto al fatto che alcune sostanze contenute nel terreno interagiscono con i gruppi funzionali polari del Biochar, diminuendo la loro disponibilità nei confronti del Bromacil.

Tabella 4.3 Concentrazione percentuale di Bromacil presente nella soluzione surnatante dei vari campioni di estrazione.

Tipologia	Bromacil estratto rispetto alla massima concentrazione estraibile		
	MEDIA (%)	10 Percentile (%)	90 Percentile (%)
SUOLO TADINI	70 ±10	54	81
SUOLO TADINI + BIOCHAR NATIVO	20±4	16	25
SUOLO TADINI + BIOCHAR INVECCHIATO	1.6±0.2	1.4	1.9
SUOLO GANAZZOLI	50±6	39	50
SUOLO GANAZZOLI + BIOCHAR NATIVO	20±4	17	26
SUOLO GANAZZOLI + BIOCHAR INVECCHIATO	0.3±0.4	0.1	0.3
BIOCHAR NATIVO	13±2	11	14

I risultati ottenuti (tabella 4.3) hanno una deviazione standard percentuale nettamente più contenuta rispetto a quanto riscontrato con il Cd tranne che per le concentrazioni più basse. Anche in questo caso le differenze tra le medie sono validate statisticamente dal test t a due code con un livello di fiducia del 95%.

Come per il Cd, anche per il Bromacil, si è deciso di analizzare il contenuto di carbonio organico totale per capire se ci fosse una correlazione tra esso e il Bromacil,

Il contenuto di carbonio organico totale presente nelle soluzioni surnatanti dei test di cessione è stato confrontato con la concentrazione di Bromacil presente nelle stesse.

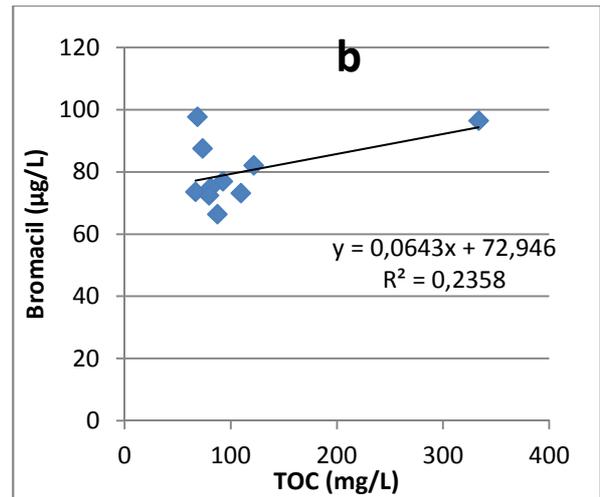
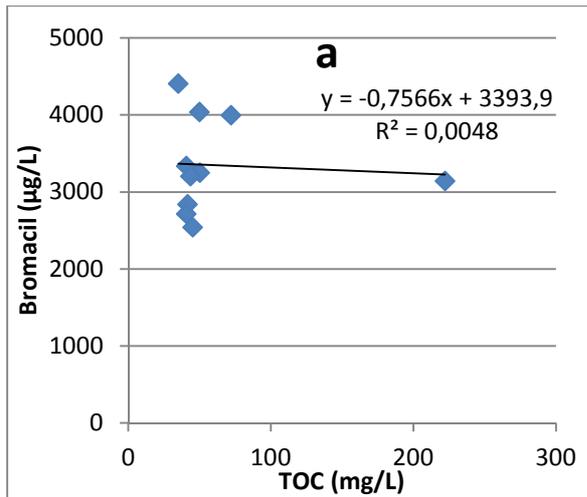


Figura 4.3 (a) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella di Bromacil nella soluzione surnatante dei campioni contenenti solo suolo Tadini; (b) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella di Bromacil nella soluzione surnatante dei campioni contenenti suolo Tadini con Biochar invecchiato.

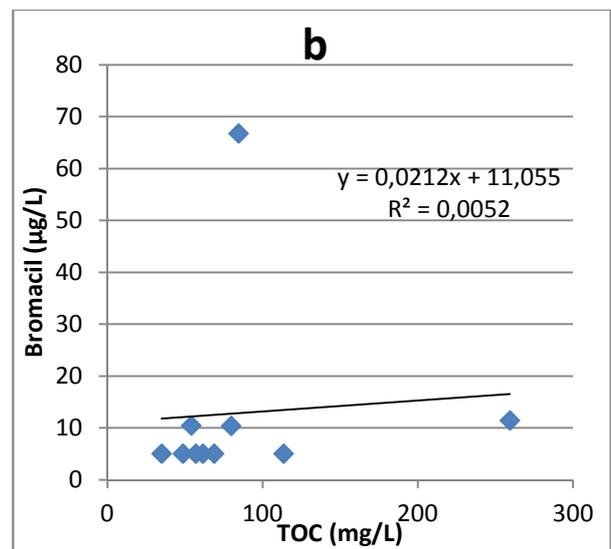
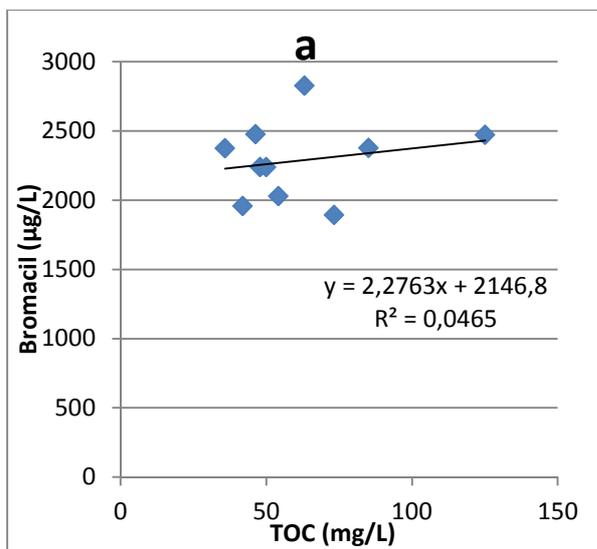


Figura 4.4 (a) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella del Bromacil nella soluzione surnatante dei campioni contenenti solo suolo Ganazzoli; (b) Confronto tra la concentrazione del TOC e quella del Bromacil nella soluzione surnatante dei campioni contenenti suolo Ganazzoli con Biochar invecchiato.

Come si può notare dai grafici riportati nelle figure 4.3 e 4.4, non c'è alcuna correlazione tra il contenuto del Bromacil e del carbonio organico in soluzione; quindi come per il Cd, anche per il Bromacil possiamo affermare che il TOC non influenza il suo equilibrio di rilascio.

4.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

Dai test di cessione del Bromacil è stato riscontrato un aumento notevole della capacità assorbente del terreno ammendato con Biochar sei mesi prima della sperimentazione (Biochar invecchiato) rispetto al terreno contenente Biochar nativo. Questa variazione, come detto precedentemente, potrebbe essere dovuto ad un aumento dei gruppi funzionali contenenti ossigeno [71, 72] e/o alla formazione di micro-agglomerati di composti organo-minerali [11, 141]. Si è deciso perciò di effettuare delle analisi termogravimetriche, per caratterizzare la frazione organica del Biochar, determinando, in particolare, il contenuto di carbonio labile che è tipicamente caratterizzato da gruppi funzionali contenenti ossigeno [60, 99]) e di carbonio recalcitrante (carbon black, composto formato dalla condensazione di molecole organiche aromatiche e caratterizzato da strati ordinati di grafene [65, 99]).

Inizialmente, per determinare le eventuali differenze tra la frazione organica del Biochar invecchiato e quella del Biochar nativo, si è deciso di analizzare, per ogni tipologia di suolo, sia il terreno con Biochar invecchiato, sia il terreno con Biochar nativo. I campioni per l'analisi e i termogrammi sono stati ottenuti seguendo la procedura indicata nel paragrafo 3.3.2.

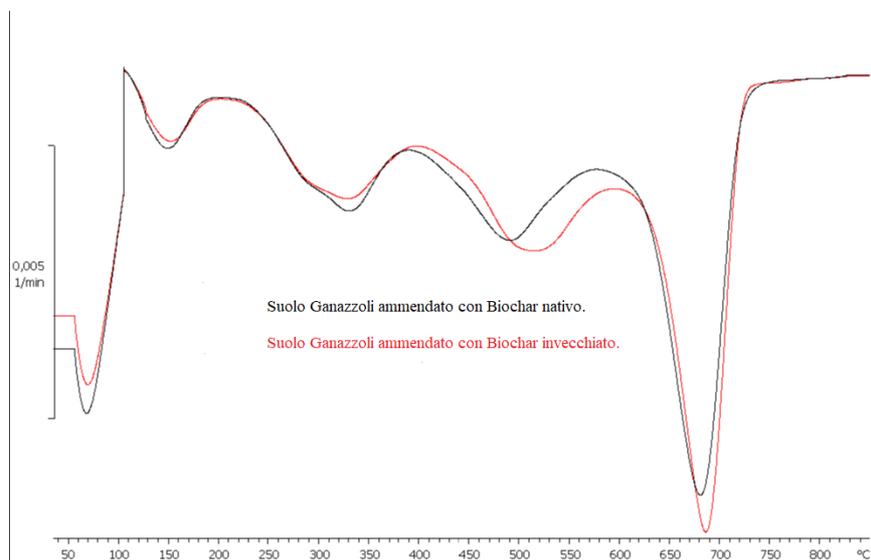


Figura 4.5 Derivata del termogramma del terreno Ganazzoli con biochar invecchiato (colore rosso) vs termogramma del terreno Ganazzoli con biochar nativo (colore nero).

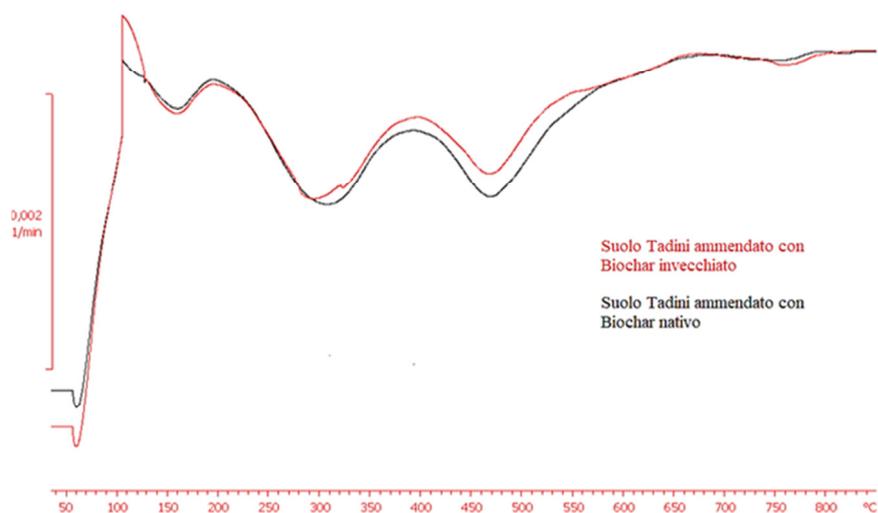


Figura 4.6 Derivata del termogramma del terreno Tadini con Biochar invecchiato (colore rosso) vs derivata del termogramma del terreno Tadini con Biochar nativo (colore nero).

Dalle derivate dei termogrammi di entrambe le tipologie di terreno contenenti Biochar (figure 4.5 e 4.6), si riscontrano:

- per le temperature comprese fra 300-350 °C, i picchi relativi al carbonio labile [142, 143];
- per le temperature comprese fra 450-550 °C, i picchi relativi al carbonio recalcitrante [142, 143].

Inoltre, dalle derivate dei termogrammi (DTG) relativi al terreno Ganazzoli (Fig. 4.5) (suolo ricco di carbonati), tra i 600 e gli 800°C si distinguono i picchi dei carbonati [143, 144].

Sempre dal confronto di queste DTG si vede che il picco relativo al carbonio recalcitrante del terreno contenente Biochar invecchiato è a temperature maggiori, infatti è spostato di circa 30 °C rispetto allo stesso picco del terreno contenente Biochar nativo. Invece, per il suolo Tadini (terreno povero di carbonati) non si sono riscontrate grandi differenze tra i picchi del Biochar invecchiato e quelli del Biochar nativo; pertanto, un'ipotesi è che la causa potesse essere legata alla diffusione di minerali all'interno dei pori del Biochar e quindi all'effetto matrice del terreno. Per approfondire ulteriormente questi aspetti, si è deciso di effettuare l'analisi termogravimetrica del Biochar invecchiato estratto dal terreno, come descritto nella procedura indicata nel paragrafo 3.3.3, e di quello nativo tal quale, cioè che non è mai stato introdotto nel terreno.

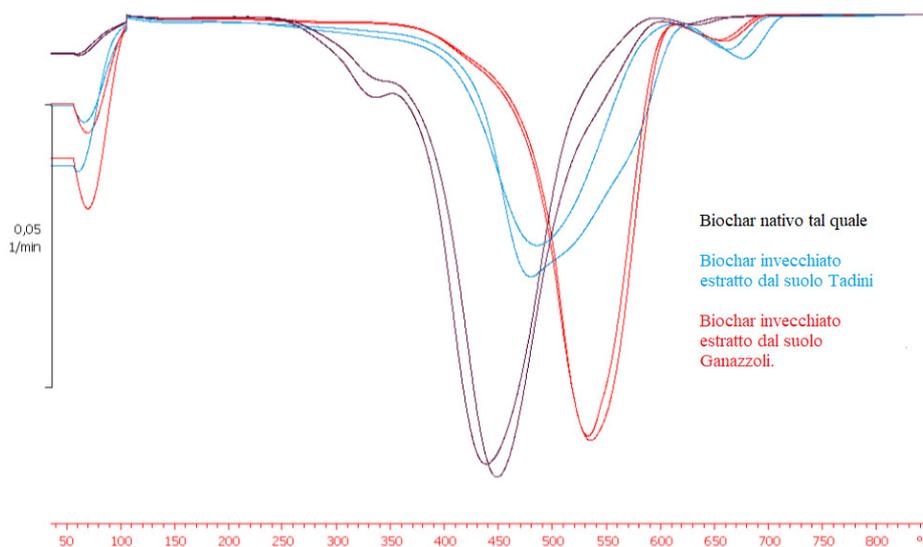


Figura 4.7 Derivate dei termogrammi del biochar nativo tal quale (colore nero), del biochar invecchiato estratto dal terreno Tadini (colore azzurro) e del biochar invecchiato estratto dal terreno Ganazzoli (colore rosso).

Dalle derivate dei termogrammi riportate in figura 4.7, innanzitutto, si nota che sono stati isolati i picchi del carbonio recalcitrante (picco compreso tra 400-550 °C), di cui è composto principalmente il Biochar. Quello nativo contiene anche una piccola quantità di carbonio labile (picco a circa 350 °C). Sia per la tipologia Tadini che per quella Ganazzoli, il picco della frazione recalcitrante del Biochar invecchiato si riscontra a temperature più alte rispetto a quello relativo al Biochar nativo. La maggior resistenza termica all'ossidazione del Biochar invecchiato potrebbe essere dovuta dall'arricchimento dello stesso di composti termoresistenti (minerali, composti organo metallici): infatti i complessi organo metallici che si formano attraverso l'interazione fra le superfici carboniose interne ed esterne del Biochar e i minerali del suolo sono più resistenti all'ossidazione di quanto lo siano le superfici del Biochar tal quale. Inoltre, la formazione di questi complessi diminuisce la diffusività dell'ossigeno verso l'interno del Biochar, facendo sì che la frazione organica recalcitrante venga combusta a temperature maggiori [141, 145].

Per approfondire ulteriormente questi aspetti, si è deciso di effettuare l'analisi prossimale, tecnica che permette di determinare il contenuto di materiale volatile (VM) (carbonio labile e altri composti volatili), di carbonio fisso (FC) (carbon coke), di umidità e delle ceneri. A differenza delle analisi precedentemente svolte, si lavora attraverso 2 cicli di riscaldamento, il primo in ambiente inerte per degradare i composti volatili, mentre il secondo in atmosfera ossidante per degradare il carbonio fisso.

Tabella 4.4 Risultati dell'analisi prossimale del Biochar nativo, del Biochar invecchiato estratto dal suolo Ganazzoli e del Biochar invecchiato estratto dal suolo Tadini.

CAMPIONE	VM (%)	FC (%)	CENERI (%)	VM/FC
BIOCHAR NATIVO	20,6	76,8	2,5	0.268
BIOCHAR INVECCHIATO NEL SUOLO TADINI	18,8	55,8	25,4	0.337
BIOCHAR INVECCHIATO NEL SUOLO GANAZZOLI	17,0	64,7	18,3	0.263

Dall'analisi prossimale si riscontra che il contenuto delle ceneri è aumentato rispetto a quello del Biochar nativo, il cui contenuto dipende esclusivamente dai composti inorganici presenti nelle materie prime utilizzate per produrlo. Ciò conferma quanto detto precedentemente riguardo alla diffusione di minerali e formazione di composti organo metallici all'interno dei pori del Biochar quando viene usato come ammendante.

Un'ultima sperimentazione è stata condotta al fine di verificare l'influenza del suolo sullo spostamento dei picchi ,osservato nelle derivate dei termogrammi relativi al Biochar invecchiato estratto dai terreni Tadini e Ganazzoli, perciò è stata effettuata l'analisi termogravimetrica (programmata descritta nel paragrafo 3.3.2) utilizzando campioni contenenti il Biochar nativo estratto dal terreno, dopo aver subito 5 cicli umido secco, come indicato nel paragrafo 3.3.1. Questa procedura è stata effettuata per facilitare la diffusione dei minerali e sostanza umica all'interno dei suoi pori. Le derivate dei termogrammi ottenuti sono state confrontate con quelle dei Biochar invecchiati estratti da entrambe le tipologie di terreno (Figure 4.8 e 4.9).

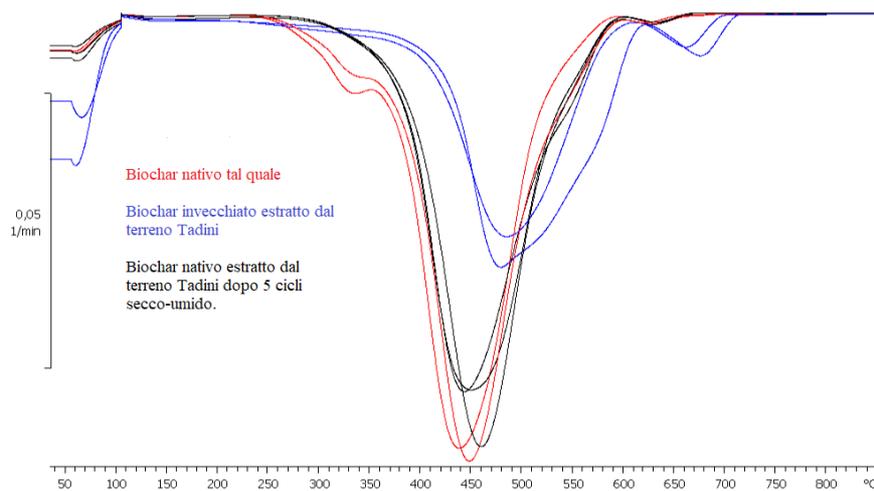


Figura 4.8 Derivate dei termogrammi del biochar nativo tal quale (colore rosso), del biochar invecchiato estratto dal terreno Tadini (colore blu) e del biochar nativo estratto dal terreno Tadini dopo cicli secco umido (colore nero).

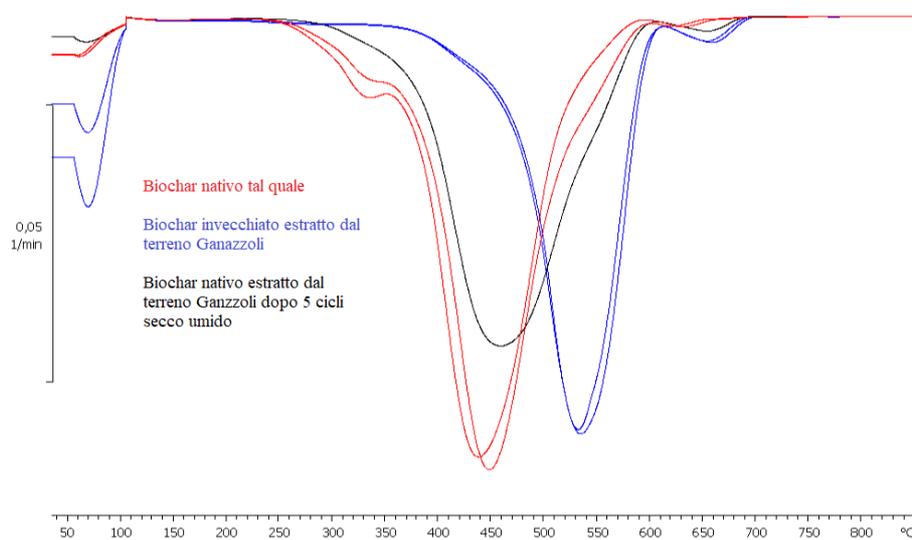


Figura 4.9 Derivate dei termogrammi del biochar nativo tal quale (colore rosso), del biochar invecchiato estratto dal terreno Ganazzoli (colore azzurro) e del biochar nativo estratto dal terreno Ganazzoli dopo cicli secco umido (colore nero).

Come si può osservare dalle DTG riportate in figura 4.8 e 4.9, si nota che non c'è una differenza tale da essere ritenuta rilevante tra il picco relativo al Biochar nativo tal quale e quello del Biochar estratto dal terreno, dopo aver subito i 5 cicli secco-umido.

L'analisi in TGA ci ha indicato delle differenze tra i biochar nei diversi campioni, ma non è stato possibile ricavarne informazioni specifiche delle cause che portano al diverso comportamento di resistenza termica.

5 CONCLUSIONI

Al fine di studiare la capacità del Biochar nel trattenere i contaminati ambientali, è stata realizzata una procedura che permettesse di simulare i suoi effetti in condizioni reali, una volta utilizzato come ammendante.

Il test di cessione messo a punto in questo studio ha permesso di determinare l'efficacia della capacità assorbente del Biochar immesso nel suolo come ammendante. I principali risultati ottenuti sono i seguenti:

- il Biochar studiato migliora la capacità dei suoli in esame di assorbire metalli pesanti come il Cd, anche se i suoli stessi hanno già una capacità assorbente elevata: infatti essi assorbono circa il 99% del Cd, ma l'aggiunta di biochar aumenta tale valore di quasi un punto percentuale.
- Il terreno contenente Biochar invecchiato ha una capacità assorbente nei confronti di contaminanti organici polari come il Bromacil molto più elevata rispetto al terreno tal quale. Infatti, i suoli Ganazzoli e Tadini trattengono rispettivamente circa il 50% e il 30 % di Bromacil, mentre gli stessi suoli contenenti Biochar invecchiato assorbono fino al 99% di Bromacil. Inoltre, è stato riscontrato che l'aumento della capacità assorbente del terreno contenente Biochar nei confronti del Bromacil è notevolmente maggiore solo se quest'ultimo è rimasto in incubazione nel suolo per molti mesi, rispetto a quando viene aggiunto solo in fase di sperimentazione (Biochar nativo). Infine, da test effettuati su campioni contenenti solo Biochar, si è evinto che la capacità assorbente del terreno contenente Biochar nativo è di poco inferiore rispetto a quella che avrebbe il Biochar tal quale.

Pertanto, dai risultati ottenuti in seguito ai test di cessione, si può affermare che il Biochar risulta essere un ottimo ammendante per i terreni componenti la fascia tampone, , poiché riduce la biodisponibilità dei metalli pesanti, ma soprattutto di erbicidi e fitofarmaci, come il Bromacil.

L'interazione del Biochar con i suoli è un elemento fondamentale per l'aumento della sua capacità assorbente e l'analisi termogravimetrica del Biochar ha evidenziato delle differenze che meritano maggiori approfondimenti.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto ministeriale n. 27417 del 22 dicembre 2011.
- [2] Gazzetta ufficiale n. 303. Repubblica Italiana. 22 Dicembre 2011.
- [3] Sorrenti G., Ventura M., Tonon G., Toselli M. 2013. Biochar, strategia per la gestione sostenibile degli ecosistemi frutticoli? *Economia Tecnica. Frutticoltura*. n.11, pp 79-85.
- [4] EBC (2012) “European Biochar Certificate- Guidelines for a Sustainable Production of Biochar”. pp 11-14. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.european-biochar.org/en/download>. Version 6.4 of 2th June 2018.
- [5] 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.
- [6] Chan K., Van Zwieten L., Meszaros I., Downie A. and Joseph. S., 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Aust. J. Soil Res.*, vol 45, pp 629–634.
- [7] Major J., Steiner C., Downie A. and Lehmann J., 2009. Biochar effects on nutrient leaching. pp. 273–284. In: J. Lehmann, S. Joseph (eds.). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan.
- [8] Atkinson C., Fitzgerald J and Hips N., 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*, vol 337, pp 1–18.
- [9] Sohi S., Krull E., Lopez-Capel E. and R. Bol., 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, pp 47–82.
- [10] Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C., and Crowley D., 2011. Biochar effects on soil biota—A review. *Soil Biol. Biochem*, vol 43, pp 1812–1836.
- [11] Sun K., Keiluweit M., Kleber M., Pan Z., and Xing B., 2011. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp 9897–9903.
- [12] Tang J., Zhu W., Kookana R., Katayama A. 2013. Characteristics of Biochar and its Application in Remediation of Contaminated Soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 116 n. 6, pp 653-659.
- [13] Modifica degli allegati 2, 6 e 7 del decreto legislativo 29 aprile 2010, n. 75. *Gazzetta ufficiale della Repubblica Italiana*, serie generale n 186. 12 Agosto 2015.
- [14] Zech W., Haumaier L, Hempfling R. 1990. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: McCarthy P., Clapp C. E., Malcolm RL, Bloom P. R. (eds) “Humic

substances in soil and crop sciences: selected readings”. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wis., pp 187-202.

[15] O’Neill B., Grossman J., Tsai S. M., Gomes J. E., Solomon D., Liang B., Lehmann J., Thies J. 2006. Isolating Unique Bacteria from terra Petra Systems: Using Culturing and Molecular Techniques as Tools for Characterizing Microbial Life in Amazonian Dark Earths. In “World Congress of Soil Science”, 9-14 July 2006, Philadelphia. Abstract 18480, poster 133-160.

[16] Glaser B., Zech W., wood W.I. 2004. History, current knowledge and future perspectives of geocological research concerning the origin of amazonian anthropogenic darks earths (terra petra). In: “Amazonian dark earths: explorations in space and time”, Glaser B. & Woods W. I. (eds.), Springer-Verlag. Germany.

[17] Dhyan V., Bhaskar T. 2017. A Comprehensive Review on the Pyrolysis of Lignocellulosic biomass. Renewable Energy, vol. 129 (2018), pp 695-716.

[18] Harmsen P. F. H., Huijgen W., Bermudez L., Bakker R..2010. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Wageningen UR Food & Biobased Research.

[19] Li Y. 2014. Studies on Cellulose Hydrolysis and Hemicellulose Monosaccharide Degradation in Concentrated Hydrochloric Acid. Master of Applied Science, University of Ottawa, Ottawa, Canada.

[20] Carrier M., Loppinet-serani A., Aymonier C., 2011. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. Biomass Bioenergy, vol. 35 pp 298-307.

[21] Lee H.V., Hamid S. B. A., Zain S. K. 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. Hindawi Publishing Corporation, Scientific World Journal.

[22] Pandey K. K. 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci, vol. 71, 1969-1975.

[23] Mohan D., Pittman C. U. Steele, P. H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy & Fuels, vol. 20, pp 848-889.

[24] H. S. Kambo e A. Dutta, «A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications,» renewable and sustainable energy reviews, n. 45, pp. 269-378, 2015.

[25] Ganesh A., Raveendran K. 2001. Biomass selection criteria for pyrolytic conversion processes, Prog. Thermochem. Biomass Convers. pp 1025-1033.

- [26] Varma A. K., Mondal P. 2017. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: effects of process parameters on product yields and characterization of products, *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp 704-717.
- [27] Bridgwater A. V. 2011. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*. pp 1-27.
- [28] Bridgwater A.V., Hofbauer H., Van Loo S. 2009. *Thermal Biomass Conversion*, CPL Press.
- [29] Vitolo S., Bresci B., Seggiani M., Gallo M. G. 2001. Catalytic upgrading of pyrolytic coils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel*, vol. 80, pp 17-26.
- [30] Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 4, pp 1-73.
- [31] Prins M.J., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G. 2006. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 77, pp 28-34.
- [32] Krishna B.B., Biswas B., Ohri P., Kumar J., Singh R., Bhaskar T. 2016. Pyrolysis of Cedrus deodara saw mill shavings in hydrogen and nitrogen atmosphere for the production of bio-oil, *Renew. Energy*, vol. 98, pp 238-244.
- [33] Singh R., Krishna B.B., Mishra G., Kumar J., Bhaskar T., 2016. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass, *Renew. Energy*, vol. 98, pp 226-237.
- [34] Balagurumurthy B., Srivastava V., Vinit, Kumar J., Biswas B., Singh R., Gupta P., Kumar K.L.N.S., Singh R., Bhaskar T., 2015. Value addition to rice straw through pyrolysis in hydrogen and nitrogen environments, *Bioresour. Technol*, vol. 188, pp 273-279.
- [35] Xiu S., Shahbazi A., Shirley V., Cheng D. 2018. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. *Renewable Energy*, vol.129, pp. 695-716.
- [36] Basu P., 2010. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*.
- [37] Amonette J.E e Joseph S., 2009, Physical properties of biochar. pp. 33-53. In: J. Lehmann and Joseph S. [eds.]. *Biochar for environmental management: Science and Tecnology*. Earthscan, London.
- [38] Lin, Y., Munroe P., Joseph S., Henderson R., and Ziolkowski A., 2012. Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*, vol 87, pp 151–157.

- [39] Calvelo Pereira K.J., M. Camps-Arbestain, Pardo Lorenzo R., Aitkenhead W., Hedley M., Macías F., Hindmarsh J., and Maciá-Agulló J.A., 2011. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. *Organic Geochemistry*, vol. 42, pp 1331–1342.
- [40] Chia C.H., Solaiman Z.M., Joseph S., Graber E.R., Lin Y., Hook J., Munroe P., Blackwell P., Singh B.P., and Donne S., 2012. The role of minerals and symbiotic biology in enhanced biochar performance at low application rates. *Soil Research*. Submitted.
- [41] Ishihara S., 1996. Recent trend of advanced carbon materials from wood charcoals. *Mokuzai Gakkai Shi* 42: 717–723; Antal M.J. Jr. and M. Grønli. 2003. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp 1619–1640.
- [42] Joseph S., Camps-Arbestian M., Donne S., Munroe P., Chia C.H., Lin Y., and Ziolkowski A., 2010. Does biochar lower the energy required for plants to take up nutrients by changing the redox potential in the rhizosphere?
- [43] <https://ecoprospettive.com/biochar-opportunita-agricoltura-pugliese>.
- [44] Chia C.H., Gong W., Joseph S., Marjo C.E., Munroe P., and Rich A.M., 2012. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX.
- [45] Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., and Kleber M., 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp 1247–1253.
- [46] Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., and Kleber M., 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp 1247–1253.
- [47] Graber, E.R., Meller-Harel Y., Kolton M., Cytryn E., Silber A., Rav David D., Tsechansky L., Borenshtein M., and Elad Y., 2010. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and Soil*, vol 337, pp 481–496.
- [48] Joseph S., Van Zwieten L., Chia C., Kimber S., Munroe P., Lin Y., Marjo C., Hook J., torsten T., Nielsen S., Donne S. e Taylor P. 2013. Designing specific Biochars to Address Soil Constrains: A Developing Industry. p.p 166-202. In: *Biochar e Soil Biota*. CRC Press.
- [49] Singh, B., Singh B.P., and Cowie A.L., 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Aust. J. Soil Res.*, vol. 48, pp 516–525.

- [50] Rajkovich, S., Enders A., Hanley K., Hyland C., Zimmerman A.R., and Lehmann J., 2011. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biol. Fertil. Soils*, vol. 48, pp 271–284.
- [51] Mingjie G.J., 2004. *Manual for Bamboo Charcoal Production and Utilization*. Nanjing, China: Bamboo Engineering Research Center, Nanjing Forestry University.
- [52] Krull E., 2010. Biochar from Bioenergy more than just a waste-product, Australian Bioenergy Conference.
- [53] Enders A., Hanley K., Whitman T., Joseph S., and Lehmann J., 2012. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, vol. 114, pp 644–653.
- [54] Shinogi Y., 2004. Nutrient leaching from carbon products of sludge, ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper number 044063, Ottawa, Ontario, Canada.
- [55] Uchimiya M., Wartelle L.H., Klasson K.T., Chanel A., Fortier and Isabel M.L., 2011. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, pp 2501–2510.
- [56] Feng Y., Xu Y., Yu Y., Xie Z., and Lin X., 2012. Mechanisms of biochar decreasing methane emission from Chinese paddy soils. *Soil Biology & Biochemistry*, vol 46, pp 80–88.
- [57] Kookana R.S., Sarmah A.K., van Zwieten L., Krull E., and Singh B., 2011. Biochar application to soil: Agronomic and environmental benefits and unintended consequences. *Adv Agron.*, vol. 112, pp 103–143.
- [58] McLaughlin H., Anderson P.S., Shields F.E., and Reed T.B., 2009. All biochars are not created equal, and how to tell them apart. *Proceedings, North American Biochar Conference*, Boulder, Colorado
- [59] Schnitzer M.I., Monreal C.M., Jandl G., and Leinweber P., 2007. The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis II. Analysis of chicken manure, biooils, and char by curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Cp Py-GC/MS). *Environ. Sci. Health B.*, vol. 42, pp 79–95.
- [60] Zimmeman A. R. and Gao B. 2013. The stability of Biochar in the Environment. p.p 1-40. In: *Biochar e Soil Biota*. CRC Press.
- [61] Baldock J.A. and Smernik R.J., 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally, altered *Pinus resinosa* (Red Pine) wood. *Org. Geochem.*, vol 33, pp 1093–1109.
- [62] Knicker H., 2007. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry*, vol. 85, pp 91–118.

- [63] Knicker H., Hilscher A., Gonzalez-Vila F.J., and Almendros G., 2008. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fire. *Org. Geochem.*, vol. 39, pp 935–939.
- [64] Keiluweit M., Nico P.S., Johnson M.G., and Kleber M., 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp 1247–1253.
- [65] Kercher A.K. and Nagle D.C., 2003. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*, vol 41, pp 15–27.
- [66] Immagine tratta dal sito: www.charbriq.com/blog/biochar-uses-and-advantages.
- [67] Steiner C., Das K.C., Garcia M., Forster B., and Zech W., 2008. Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol. *Pedobiologia*, vol. 51, pp 359–366.
- [68] Kolb S.E., Fermanich K.J., and Dornbush M.E., 2009. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol 73, pp 1173–1181.
- [69] Steinbeiss S., Gleixner G. and Antonietti M., 2009. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biol. Biochem.*, vol. 41, pp 1301–1310.
- [70] Spokas K.A. and Reicosky D.C., 2009. Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Plant Soil*, vol. 3, pp 179–193.
- [71] Cheng C.H., Lehmann J., Thies J.E., Burton S.D., and Engelhard M.H., 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Org. Geochem.*, vol. 37, pp 1477–1488.
- [72] Cheng C.H., Lehmann J., and Engelhard M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochim. Cosmochem. Acta*, vol. 72, pp 1598–1610.
- [73] Shneour E.A. 1966. Oxidation of graphitic carbon in certain soils. *Science*, vol. 151, p. 991.
- [74] Santos F., Torn M.S. and Bird J.A. 2012. Biological degradation of pyrogenic organic matter in temperate forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, vol. 51, pp. 115–124.
- [75] Zimmerman A., 2010. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp 1295–1301.
- [76] Knicker H. 2011. Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments. *Quaternary International*, vol. 243, pp. 251–263.

- [77] Bruun S., Jensen E.S. and Jensen L.S. 2008. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration. *Org. Geochem*, vo. 39, pp. 839–845.
- [78] Nguyen, B.T., J. Lehmann, W.C. Hockaday, S. Joseph, and C.A. Masiello. 2010. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 3324–3331.
- [79] Cao X.D. and Harris W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, vol. 101, pp 5222–5228.
- [80] Yuan, J.H., Xu R.K. and Zhang H., 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, vol. 102, pp 3488–3497.
- [81] Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E., Luque A., Rodriguez-Navarro A.B. and Ortega-Huertas M., 2009. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*, vol. 94, pp 578–593.
- [82] Spokas K.A., Koskinen W.C., J.M. Baker and Reicosky D.C., 2009. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere*, vol. 77, pp 574–581.
- [83] Jones D.L., Murphy D.V., Khalid M., Ahmad W., Edwards-Jones G. and DeLuca T.H., 2011. Short-term biochar-induced increase in soil CO₂ release is both biotically and abiotically mediated. *Soil Biol. Biochem.*, vol. 43, pp 1723–1731.
- [84] Hockaday W.C., Grannas A.M., Kim S., and Hatcher P.G., 2007. The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 71, pp 3432–3445.
- [85] Masiello C.A., 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Mar. Chem.*, vol. 92, pp 201–213.
- [86] Guggenberger G., Rodionov A., Shibistova O., Grabe M., Kasansky O.A., Fuchs H., Mikheyeva N., Zrazhevskaya G. and Flessa H., 2008. Storage and mobility of black carbon in permafrost soils of the forest tundra ecotone in Northern Siberia. *Global Change Biology*, vol. 14, pp 1367–1381.
- [87] Bird M.I. and Cali J.A., 1998. A million-year record of fire in sub-Saharan Africa. *Nature*, vol. 394, pp 767–769.
- [88] Pederson, D.C., Peteet D.M., Kurdyla D., and Guilderson T., 2005. Medieval Warming, Little Ice Age, and European impact on the environment during the last millennium in the lower Hudson Valley, New York, USA. *Quat. Res.*, vol. 63, pp 238–249.

- [89] Mitra S., Zimmerman A.R., Hunsinger G.B., Willard D. and Dunn J.C., 2009. A Holocene record of climate-driven shifts in coastal carbon sequestration. *Geophys. Res. Lett.* 36.
- [90] Dai X., Boutton T.W., Glaser B., Ansley R.J. and Zech W., 2005. Black carbon in a temperate mixed-grass savanna. *Soil Biol. Biochem.*, vol. 37, pp 1879–1881.
- [91] Glaser B., Lehmann J., and Zech W., 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biol. Fert. Soils*, vol 35, pp 219–230.
- [92] Glaser B. and Birk J.J., 2012. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 82, pp 39–51.
- [93] Yin B., Crowley D., Sparovek G., De Melo W.J. and Borneman J., 2000. Bacterial functional redundancy along a soil reclamation gradient. *Appl. Env. Microbiol.*, vol. 66, pp 4361–4365.
- [94] Kim J.S., Sparovek S., Longo R.M., De Melo W.J. and Crowley D. 2007. Bacterial diversity of terra preta and pristine forest soil from the Western Amazon. *Soil Biol. Biochem.*, vol. 39, pp 648–690.
- [95] O’Neill, Grossman B. J., Tsai M.T., Gomes J.E., Lehmann J., Peterson J., Neves E. and Thies J.E., 2009. Bacterial community composition in Brazilian Anthrosols and adjacent soils characterized using culturing and molecular identification. *Microb. Ecol.*, vol. 58, pp 23–35.
- [96] Grossman J.M., O’Neill B.E., Tsai S.M., Liang B., Neves E., Lehmann J. and Thies J.E., 2010. Amazonian anthrosols support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineralogy. *Microb. Ecol.*, vol. 60, pp 192–205.
- [97] Wiedner K. and Glaser B., 2013. Biochar-Fungi Interactions in soils. pp 70-77. In: *Biochar e Soil Biota*. CRC Press.
- [98] Warnock D.D., Lehmann J., Kuyper T. W., Rillig M. C. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant Soil* 300:9–20.
- [99] Gomez-Eyles J.L, Beesley L., Moreno-Jimenez E., Ghosh U. and Sizmur T. 2013. The Potential of Biochar Amenments to Remediate Contaminated Soils., pp 100-124. In: *Biochar e Soil Biota*. CRC Press.
- [100] Ehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C. and Crowley D., 2011. Biochar effects on soil biota. review: *Soil Biol. Biochem.*, vol 43, pp 1812–1836.

- [101] Liang B., Lehmann J., Solomon D., Kinyangi J., Grossman J., O'Neill B., Skjemstad J.O., Thies J., Luizao F.J., Petersen J. and Neves E.G., 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 70, pp 1719–1730.
- [102] Lee J.W., Kidder M., Evans B.R., Paik S., Buchanan A.C. III, Garten C.T. and Brown R.C., 2010. Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp 7970–7974.
- [103] Harvey O.R., Herbert B.E., Rhue R.D. and Kuo L.-J., 2011. Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, pp 5550–5556.
- [104] Uchimiya M., Chang S. and Klasson K.T., 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, pp 432–441.
- [105] Shen Y.-S., Wang S.-L., Tzou Y.-M., Yan Y.-Y. and Kuan W.-H., 2012. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars—The effect of surface functionality. *Bioresour. Technol.*, vol. 104, pp 165–172.
- [106] Uchimiya, M., I.M. Lima, K. Thomas Klasson, S. Chang, L.H. Wartelle, and J.E. Rodgers. 2010. Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. *J. Agric. Food Chem.* vol 58, pp 5538–5544.
- [107] Swiatkowski A., Pakula M, Biniak S. and Walczyk M., 2004. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon*, vol. 42, pp 3057–3069.
- [108] Zarić, Snežana D., 2003. Metal Ligand Aromatic Cation- π Interactions. *European Journal of Inorganic Chemistry*. pag 2197–2209.
- [109] McBeath, A.V., Smernik R.J., Schneider M.P.W., Schmidt M.W.I. and Plant E.L., 2011. Determination of the aromaticity and the degree of aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR. *Org. Geochem.*, vol. 42, pp 1194–1202.
- [110] Amonette J. and Joseph S., 2009. Characteristics of biochar: microchemical properties. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* 33.
- [111] Gaskin J., Steiner C., Harris K., Das K. and Bibens B., 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, vol 51, pp 2061–2069.
- [112] Archanjo B.S, Mendoza M.E., Albu M., Mitchell D.R.G, Hagemann N., Mayrhofer C., Thi Lan Anh Mai, Zhe Weng, Kappler A., Behrens S., Munroe P., Achete C.A., Donne S., Araujo J.R, Van Zwieten L., Horvat J., Enders A., Joseph S., 2017. Nanoscale analyses of the

surface structure and composition of biochars extracted from field trials or after co-composting using advanced analytical electron microscopy. *Goderna*, vol 294, pp 70-79.

[113] Accardi-Dey A. and Gschwend P.M., 2001. Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, vol 36, pp 21–29.

[114] Chun Y., Sheng G., Chiou C.T., and Xing B., 2004. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environ. Sci. Technol.*, vol 38, pp 4649–4655.

[115] Zhou Z.L., Shi D.J., Qiu Y.P. and Sheng G.D., 2009. Sorptive domains of pine chars as probed by benzene and nitrobenzene. *Environ. Pollut.*, vol 158, pp 201–206.

[116] Cornelissen G. and Gustafsson O., 2005. Importance of unburned coal carbon, black carbon, and amorphous organic carbon to phenanthrene sorption in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, vol 39, pp 764–769.

[117] Chen B.L., Zhou D.D., and Zhu L.Z., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, pp 5137–5143.

[118] Chen B. and Huang W., 2011. Effects of compositional heterogeneity and nanoporosity of raw and treated biomass-generated soot on adsorption and absorption of organic contaminants. *Environ. Pollut.*, vol. 159, pp 550–556.

[119] Ghosh U., Gillette J.S., Luthy R.G. and Zare R.N., 2000. Microscale Location, Characterization, and Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Harbor Sediment Particles. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, pp 1729–1736.

[120] Bucheli T.D. and Gustafsson O., 2000. Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, pp 5144–5151.

[121] Zhu D., Kwon S. and Pignatello J.J., 2005. Adsorption of Single-Ring Organic Compounds to Wood Charcoals Prepared under Different Thermochemical Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp 3990–3998.

[122] Borgese F., 1993. Gli elementi della tavola periodica. Rinvenimento, proprietà, usi. *Prontuario chimico, fisico, geologico*, Roma, CISU.

[123] <https://it.wikipedia.org/wiki/Cadmio>.

[124] Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food (Parere del gruppo scientifico sui contaminanti nella catena alimentare a seguito di una richiesta della Commissione europea sul cadmio negli alimenti). *EFSA Journal* (2009) 980, 1-139.

- [125] Autorità europea per la sicurezza alimentare; Cadmium dietary exposure in the European population (L'esposizione alimentare al cadmio nella popolazione europea). EFSA Journal 2012; 10(1):2551. [37 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2551. Disponibile online all'indirizzo: www.efsa.europa.eu/efsajournal.
- [126] Regolamento (UE) n. 488/2014 della commissione del 12 maggio 2014 che modifica il regolamento (CE) n. 1881/2006 per quanto concerne i tenori massimi di cadmio nei prodotti alimentari.
- [127] The National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH.
- [128] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/45350?lang=it®ion=IT>.
- [129] Michael A. Kamrin, Pesticide profiles. Toxicity, Environmental Impact, And Fate, Taylor & Francis Inc, 03/1997.
- [130] Indicazioni di pericolo H: H400; Regolamento CE n. 1272/2008.
- [131] Indicazioni di pericolo H: H302, H315, H3019, H335; regolamento CE n. 1272/2008.
- [132] Reg.(EC) No 1107/2009; http://www.fitosanitari.salute.gov.it/fitosanitariwsWeb_new/FitosanitariServlet.
- [133] Art 18 (1) (b) Reg. (EC) 396/2005).
- [134] <https://agronotizie.imagelinenetwork.com/difesa-e-diserbo/2009/05/12/prodotti-fitosanitari-revocati-saggio-ritorno-al-passato-negli-ultimi-provvedimenti/7534>.
- [135] Ministero della Salute, Dipartimento della Sanità Pubblica Veterinaria, della Sicurezza Alimentare e degli Organi Collegiali per la Tutela della salute. Direzione Generale degli Organi Collegiali per la Tutela della salute Ufficio II: Rischio Chimico-Fisico e Biologico. Obiettivo strategico 2011, Potenziamento della valutazione della presenza dei principali contaminanti ambientali che possono incidere nella catena alimentare. Relazione finale ed allegato tecnico 30 Dicembre 2011.
- [136] Tab 1 allegato 5 del D. Lgs 152/05.
- [137] Allegato 1 B D. Lgs. 99/92
- [138] Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M., 2006. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry, 2007, vol. 22, pp 249-275.
- [139] Petruzzelli G., 2008. Meccanismi di biodisponibilità nel suolo. Istituto Superiore di Sanità.
- [140] Cao X.D., Ma L.N., Gao B. and Harris W., 2009. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. Environ. Sci. Technol., vol. 43, pp 3285–3291.

- [141] Kumar A., Joseph S., Tsechansky L., Privat K., Schreiter I. J., Schüth, Graber E. R. 2018. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties. *Science of the Total Environment*, vol 626, pp 953-961.
- [142] Kasozi G.N., Nkedi-Kizza P., and Harris, W.G. 2009. Varied Carbon Content of Organic Matter in Histosols, Spodosols, and Carbonatic Soils. *Soil Science Society of America Journal*, vol. 73(4), pp 1313-1318. doi: 10.2136/sssaj2008.0070.
- [143] Pallasser, R., Minasny, B., and McBratney, A.B. 2013. Soil carbon determination by thermogravimetrics. *Peerj* 1. doi: 10.7717/peerj.6.
- [144] Bisutti, I., Hilke, I., Schumacher, J., and Raessler, M. 2007. A novel single-run dual temperature combustion (SRDTC) method for the determination of organic, in-organic and total carbon in soil samples. *Talanta*, vol. 71(2), pp 521-528. doi: 10.1016/j.talanta.2006.04.022.
- [145] Fan Yang L. Z. (2018). The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability.