

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 degli effetti del biochar sulla
mobilità dell’azoto nei suoli**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Montali

RELATORE

Chiar.mo Prof. Ivano Vassura

CORRELATORE

Dott.ssa Paolina Pascalicchio

Anno Accademico 2019-2020

Sommario

1) BIOCHAR	1
1.1) Struttura	2
1.2) Sintesi	3
1.3) Applicazioni	6
2) INTERAZIONE DEL BIOCHAR CON L’AZOTO NEI SUOLI	12
2.1) Ciclo dell’azoto	12
2.2) Criticità dell’azoto nei suoli	14
2.3) Il biochar nella mitigazione degli effetti inquinanti dell’azoto nei terreni	15
2.4) Influenza del biochar nel ciclo dell’azoto	17
2.5) Metodi sperimentali per la stima delle capacità adsorbenti del biochar	19
2.5.1) Studio delle capacità adsorbenti del biochar	20
2.5.2) Criticità nei metodi di analisi delle capacità adsorbenti del biochar	21
3) ADSORBIMENTO	23
3.1) Isoterme	23
3.1.1) Isoterma di Henry	27
3.1.2) Isoterma di Freudlinch	28
3.1.3) Isoterma di Langmuir	29
3.1.4) Isoterma di Redlich-Peterson	30
3.1.5) Isoterma di Toth	31
3.1.6) Isoterma BET	32
3.1.7) Isoterma di Dubinin-Radushkevich	33
3.1.8) Isoterma di Temkin	34
3.2) Cinetica dell’adsorbimento	35
3.3) Scelta dell’isoterma di adsorbimento	38
4) SCOPO DEL LAVORO	43
5) PARTE SPERIMENTALE	44

5.1) Procedimento	44
5.2) Discussione dati sperimentali	47
5.2.1) Acque di lavaggio.....	47
5.2.2) Risultati test di adsorbimento anioni	48
5.2.3) Risultati adsorbimento cationi	53
5.3) Discussione risultati e confronto con dati di letteratura.....	55
6) CONCLUSIONI.....	57
7) BIBLIOGRAFIA.....	58

RIASSUNTO

Il seguente lavoro analizza l'influenza che il biochar ha nel ciclo dell'azoto nei suoli, in particolare in riferimento alla possibilità di diminuire il fenomeno di lisciviazione dei nitrati dato il continuo aumento in agricoltura dell'uso di fertilizzanti azotati. La scelta di questo tipo di ammendante è dovuta alle sue ampie potenzialità d'impiego e si pone in un percorso di economia circolare con la valorizzazione delle biomasse di scarto. Il lavoro si divide in un'approfondita ricerca bibliografica con elaborazione critica delle informazioni e una parte sperimentale. Si sono analizzate le interazioni che il biochar ha sui vari processi che compongono il ciclo dell'azoto. Sono stati riportati e discussi i principali metodi di determinazione delle capacità adsorbenti del biochar oltre ad un'analisi e una descrizione dei più comuni modelli di isoterme di adsorbimento. Si è testata la capacità adsorbente, tramite test di screening in batch, di sette tipi di biochar che presentavano origine e sintesi differenti. I biochar hanno presentato adsorbimenti molto modesti nei confronti dei nitrati evidenziando solo una diminuzione della quantità di nitrati rilasciati dal biochar stesso. Per quanto concerne l'ammonio, invece, i biochar hanno presentato percentuali di adsorbimento tra il 60-70% con un massimo del 80%.

ABSTRACT

The following work analyse the influence that biochar has in soil nitrogen cycle, in particular for the possibility of reducing the nitrate leaching effect considering the continuous increase of nitrogen fertiliser in agriculture. The choice about this amendment is due to the wide application potentiality and it follows the concept of green economy with valorisation of waste biomass. The work is divided in a detailed bibliographic research, with critical elaboration of the information given, and an experimental part. Biochar's interactions were analysed to comprehend the effect on the different part of the nitrogen cycle. It has been reported and discussed the main method trough which biochar's adsorption capacity is determined; moreover, it has been reported an analysis and a discussion about the most common types and models of adsorption isotherms. The adsorption capacity of seven different types of biochar has been tested with screening batch test: those kinds of biochar had totally different origin and synthesis. The biochar had proven poor adsorption capacity for nitrate, showing only a decrease on biochar nitrate release. On the contrary, for ammonium, the biochar presented high percentage of adsorption with value from 60-70% with peak of 80%.

1) BIOCHAR

Il biochar è un materiale solido ottenuto dalla carbonizzazione delle biomasse in un'atmosfera povera di ossigeno. In termini tecnici, il biochar è prodotto dalla decomposizione termica del materiale organico (biomasse come legno, letame o scarti) in condizioni povere di ossigeno e a temperature relativamente basse ($<700^{\circ}\text{C}$)¹. Il biochar è un materiale ricco di carbonio prodotto da scarti organici gassificati o pirolizzati². Il biochar è fonte di un elevato numero di studi per le sue caratteristiche e trova innumerevoli applicazioni (figura 1)³.

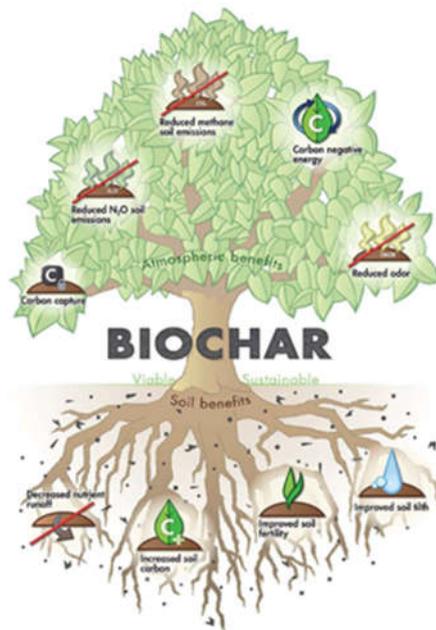


Figura 1: rappresentazione schematica delle possibili funzioni del biochar¹

Tra le applicazioni possibili di notevole interesse vi è l'utilizzo nel settore dell'agricoltura sia come ammendante che come bloccante di specie inquinanti. Oltre a collocarsi perfettamente in un percorso di economia circolare con la valorizzazione di biomasse di scarto, risulta anche un ottimo sequestratore di carbonio, motivo per cui può contribuire alla riduzione delle emissioni di gas serra⁴.

Il biochar viene diviso in varie categorie in base al tipo di biomassa dal quale deriva. I biochar possono essere ulteriormente suddivisi in tre classi in funzione del loro contenuto di carbonio organico:

- Classe 1: i biochar con contenuto di C organico superiore al 60%;
- Classe 2: i biochar che contengono una frazione compresa tra il 30% e il 60%;
- Classe 3: i biochar con contenuto tra il 10% e il 30%.

Per materiali che presentano contenuto di C organico inferiori al 10% o che hanno rapporti H/C maggiori di 0,7 non sono classificabili come biochar⁵.

Tra i pregi del biochar che lo rendono un ottimo ammendante per i terreni l'alta area superficiale e la struttura molto stabile che non tende a decadere nel tempo⁶. Queste caratteristiche permettono al biochar di ridurre la mobilità di metalli pesanti e inquinanti organici, rendendo più facile il confinamento ed evitando la diffusione di questi prodotti nel terreno o in bacini di acqua. Tuttavia, le caratteristiche del biochar non sono sempre uguali perché le proprietà fisiche e chimiche sono molto influenzate dalla natura della materia organica da cui derivano e dalle condizioni di preparazione, in particolare dalla temperatura e dal tempo di carbonizzazione⁷. Sulla base dell'origine e delle diverse condizioni di produzione si riscontrano differenti strutture dalle forme e porosità varie, non necessariamente regolari, assunte dal biochar (In figura 2 è possibile osservare tre strutture derivanti da tre diversi biochar, condotte con analisi SAM). Tendenzialmente le biomasse trattate ad alta temperatura presentano una bassa resa di biochar⁸ di conseguenza si avrà una maggiore area superficiale e un contenuto maggiore di carbonio, dovuto alla volatilizzazione delle specie organiche⁹.

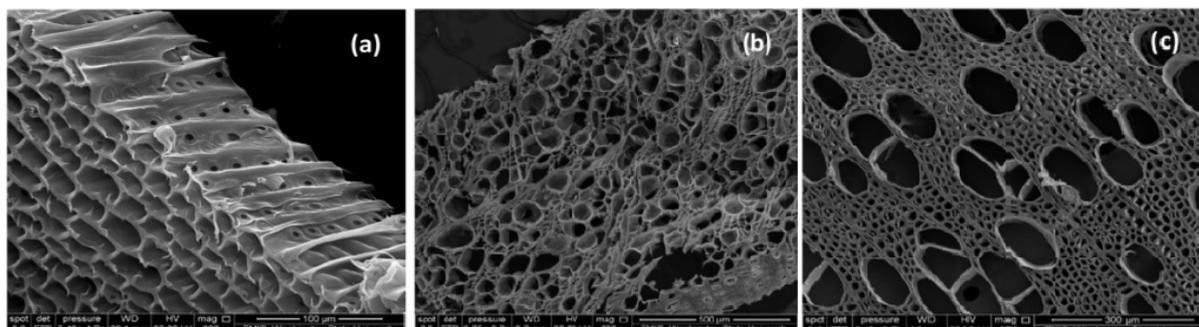


Figura 2: Immagine SEM di tre biochar provenienti da tre fonti differenti a: pino b: abete c: pioppo¹⁰

1.1) Struttura

La struttura del biochar, come accennato, è molto complessa e varia, dal tipo di biomassa che viene impiegata e dalle condizioni di sintesi stesse: consiste in un reticolo di atomi di carbonio che presenta notevoli irregolarità e regioni a densità molto variabile. L'instaurarsi di queste strutture irregolari deriva dal riscaldamento a cui viene sottoposto il materiale durante la sintesi, il quale provoca la formazione di pori e reticoli a causa dell'allontanamento di gruppi funzionali presenti nella biomassa. La dimensione dei pori è molto variabile e passa da micropori, di dimensioni inferiori ai 2 nm, a mesopori, dalle dimensioni tra i 2 e i 50 nm, e infine a macropori, di dimensioni superiori ai 50 nm. La funzionalizzazione superficiale del biochar risulta anche

questa strettamente dipendente dal tipo di biomassa utilizzata e dalla temperatura di sintesi (figura 3).

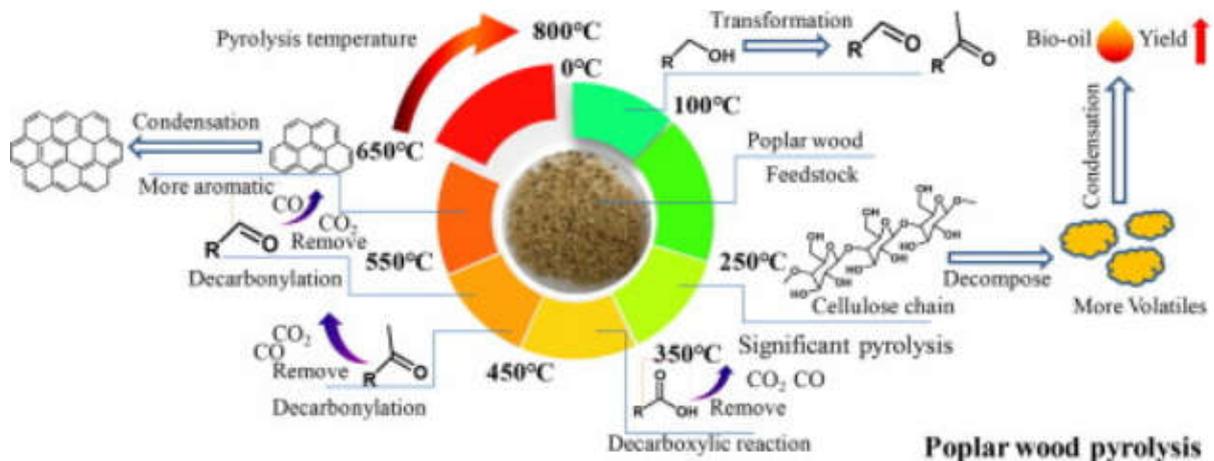


Figura 3: struttura biochar da legno di popolo in funzione della temperatura di sintesi¹¹.

L'incremento della temperatura di pirólisi, da una parte, diminuisce il numero dei gruppi funzionali ossigenati e favorisce reazioni di disidratazione e deidrogenazione, dall'altra, porta alla formazione di doppi legami favorendo la formazione di strutture aromatiche¹¹. Dalla temperatura di 100°C iniziano a formarsi, al posto dei gruppi idrossilici, dei gruppi aldeidici e chetonici, i quali diventano quasi l'unica forma di ossigeno tra i 300-500°C. È dimostrato, infatti, che nella macrostruttura del biochar i gruppi carbossilici risultano essere meno stabili dei gruppi carbonilici e che i gruppi aldeidici risultano essere più stabili di quelli chetonici. Le temperature di decomposizione della matrice cellulosica si collocano tra i 300 e 350°C, mentre quelle per la formazione delle strutture aromatiche tra i 550 e i 650°C¹¹.

Come detto in precedenza la struttura è strettamente correlata alle condizioni di sintesi, infatti, per temperature elevate si ha un incremento dell'area superficiale a causa dei fenomeni di disidratazione e di volatilizzazione dei gruppi funzionali. Sempre a causa dell'alta temperatura si ha la tendenza alla formazione di strutture aromatiche che quindi incrementano l'idrofobicità e la sequestrazione del carbonio essendo queste strutture molto più stabili. Viceversa, basse temperature di sintesi non eliminano molti dei gruppi funzionali presenti sulla biomassa, rendendo il biochar fortemente funzionalizzato; questo permette al biochar di avere valori di scambio cationico più elevati.

1.2) Sintesi

Il biochar può essere sintetizzato da svariate materie prime che vanno da materiale lignocellulosico a residui organici a biomasse erbacee o scarti dell'agroindustria. Le biomasse

vengono trattate a differenti temperature e tempi di residenza: si passa da processi con temperature di 1000°C per pochi secondi ad altri a 250°C per 20 ore¹². Anche il tipo di gas varia: nelle camere di pirolisi si possono utilizzare gas inerti o aria o ossigeno in condizioni non stechiometriche. Tutte queste variabili riscontrate possono portare a ottenere prodotti finali differenti che comportano sia dei vantaggi che degli svantaggi. Il vantaggio più importante è sicuramente la possibilità di avere un biochar ideale per ogni applicazione: di conseguenza per determinare quale biochar sia il migliore risulterà necessario testarne un numero considerevole, poiché è impossibile stabilire a priori quale sia la condizione di sintesi e il materiale di partenza ideale per una determinata applicazione. Tra le tecniche utilizzate si può distinguere tra:

- Pirolisi lenta: si hanno temperature moderate tra i 350-500 °C, con tempi di permanenza di qualche ora e con una rampa di riscaldamento lenta in atmosfera inerte¹³. Questa tecnica produce un biochar con un basso rapporto di carbonio su idrogeno che rimane però molto funzionalizzato superficialmente, motivo per cui presenta un'elevata capacità di scambio cationico e un pH basso (tra 5 e 7)¹⁴.
- Pirolisi veloce: si hanno temperature tra i 500-650°C in atmosfera inerte, con tempi di residenza nell'ordine dei secondi, il materiale viene sottoposto ad un veloce aumento di temperatura. Questo metodo produce una bassa resa di biochar che presenta però un elevatissimo rapporto di carbonio su idrogeno (con un'elevata presenza di forme aromatiche), un'alta area superficiale, un incremento del pH rispetto alla pirolisi lenta e una diminuzione della capacità di scambio cationico¹³.
- Gassificazione: avviene a temperature elevate superiori a 800°C, e utilizza un'atmosfera di aria o ossigeno in condizioni non stechiometriche. Questo processo produce un biochar con particelle di volume molto piccolo e alta porosità. Le rese di prodotto carbonioso sono molto basse dal momento che il componente principale in uscita da questo processo è il syn-gas, cioè una miscela di idrogeno e monossido di carbonio¹⁵.
- Carbonizzazione idrotermale: è un processo alternativo al quale si può sottoporre la biomassa. Le temperature sono intorno ai 200-300 °C in recipienti chiusi sotto una pressione autogena di 2-10 MPa in presenza di acqua liquida. Questo processo produce idrochar che presenta un basso rapporto di carbonio su idrogeno con un basso volume dei pori¹⁶.

In tabella 1 si ha un riassunto delle varie condizioni di sintesi sopra citate.

Tabella 1: tabella riassuntiva condizioni di sintesi biochar

Processo	Temperatura (°C)	Tempo di residenza	Contenuto di carbonio (% in peso)	Resa %		
				Biochar	Bio-oil	Syngas
Pirolisi lenta	350-500	Min-ore	95	20-35	5-20	2-5
Pirolisi veloce	500-650	0,5-20 s	74	10-25	60-75	10-30
Gassificazione	800-900	10-20 s	60	10	5	85
Carbonizzazione idrotermale	200-300	1-16 h	39	50-80	5-20	2-5

In tabella 2 è possibile osservare degli esempi di conversione di biomasse in biochar.

Tabella 2: esempi di varie materie prime e condizioni per la produzione di biochar¹²

Fonte	Condizioni di preparazione	Contenuto di carbonio
Bambù	Pirolisi, 500 °C	83.6%
Pannocchie	Pirolisi, 500, 700 °C, 2 h	–
Stralci di noccioline	Pirolisi, 400 °C, 3 h	–
Pino	Pirolisi, 1000 °C, 15min	92.9%
Pigne	Pirolisi, 500 °C, 2.5 h	54%
Panico verga	Pirolisi, 425 °C, 1min	67.75%
Crusca di grano	Pirolisi, 500 °C, 20min	50.5%
Grano	Pirolisi, 1200 °C, 40min	56.1%
Paglia	Gassificazione 700–750 °C	48.4%
Trucioli di pino	Pirolisi, 650 °C	86.82%
Trucioli di acacia	Pirolisi, 400–600 °C, 0.5 h	–
Canna indica	Pirolisi, 300–600 °C, 2 h	44.38–52.61%
Bagassa	Pirolisi, 350, 450 and 550 °C, -	45.31–63.3%
Stralci di riso	Pirolisi, 250–450 °C, 2, 4, 8 h	57.2–72%
Legno di abete	Pirolisi, 623–823 °C, 0.5 h	49.58–83.15%
Stralci di riso	Pirolisi, 100–700 °C	23.52–50.84%
Stralci di sesamo	Pirolisi, 700 °C, 4 h	72.6%

Alghe	Pirolisi, 700 °C, 1 h	26.7%
Legno di quercia	Pirolisi, 650 °C, 15 h	67.3%
Residui di alga	Pirolisi, 450 °C, 2 h	59.88%
Olio di palma	Pirolisi, 700 °C, 1–4 h	82.6–89.41%
Stralci di canna da zucchero	Pirolisi, 700 °C, 1 h	73%
Alghe marine	Pirolisi, 200–800 °C, 2 h	30.58–40.51%

1.3) Applicazioni

Tra le varie applicazioni del biochar quelle principali sono:

- Adsorbente di inquinanti: il biochar presenta ottime capacità adsorbenti in funzione della sua alta area superficiale e risulta quindi un ottimo materiale per adsorbire inquinanti nei terreni. Presenta varie modalità adsorbenti come la complessazione superficiale, i ponti idrogeno, l'attrazione elettrostatica, le reazioni acido base e le interazioni π - π ¹². Mostra ottime capacità di rimozione sia per componenti organici (tabella 3) sia per ioni metallici (tabella 4)

Tabella 3: valori di adsorbimento di alcuni biochar per inquinanti organici nei suoli¹²

Inquinanti organici	Concentrazione iniziale (mg/kg)	Fonte	Temperatura di pirrolisi (°C)	% di biochar su terreno	Efficienza di rimozione
Dibutyl phthalate	100	Bambù	650	1%	87.5%
Phenanthrene	150	Conifere	600	0.5%	100
Pentachlorophenol	150	Pioppo	600	0.5%	100
Diethyl phthalate	50	Bambù	820	0.5%	~90%
Acetamiprid	250	Eucalipto	450	0.5%	52.3%
Atrazine	50	Letame bovino	450	5%	>66%

Tabella 4: valori di rimozione per alcuni ioni metallici nei suoli¹²

Ioni	Concentrazione iniziale (mg/kg)	Fonte	Temperatura di pirrolisi (°C)	Dose applicata	Efficienza di rimozione
Cd ²⁺	1.4	Legno di eucalipto	500	2%	80%
Pb ²⁺	1259	Pino	500	5%	90%
Cu ²⁺	964	Pino	420	1%	99%
Zn ²⁺	2027	Stralci di canna da zucchero	700	5%	54%

Gli inquinanti organici, diretta conseguenza dello sviluppo industriale, sono un serio rischio per l'ecosistema e per la salute umana¹⁷. Gli inquinanti di questa natura sono però complessi e si dividono in varie classi che presentano dinamiche, strutture e impatti ambientali totalmente differenti.

L'applicazione del biochar provoca un maggiore adsorbimento dei pesticidi e ne diminuisce la dissipazione. Le proprietà del biochar che minimizzano il rischio di esposizione tra uomo e pesticida sono: l'elevata area superficiale, la nano porosità e la capacità di legarsi alle specie organiche. Riducendo considerevolmente la mobilità degli inquinanti diminuisce la possibilità che questi vengano adsorbiti dalle piante o dilavati in falde acquifere. I processi di adsorbimento come già detto sono per lo più aspecifici come interazioni van der Waals. Differenti specie inquinanti presentano proprietà differenti e conseguentemente anche la tipologia di adsorbimento varia. Per specie idrofobiche l'adsorbimento è governato dalla frazione carbonizzata, dalle proprietà di bulk e dalla porosità. Mentre, per l'adsorbimento di specie aromatiche il meccanismo dipende dalla dimensione dei pori e dall'interazione elettronica¹⁸. La capacità di legarsi anche in maniera molto forte con queste molecole da parte del biochar provoca una differente degradazione e questo porta ad un possibile effetto negativo che ha l'utilizzo del biochar come bloccante delle specie organiche che è dovuto proprio alla minore degradazione delle specie inquinanti. Il fenomeno è particolarmente marcato per gli erbicidi che a causa del sequestro da parte del biochar non risultano disponibili all'attacco di microorganismi in grado di degradarle¹⁹. L'incremento di stabilità ad

opera del biochar non comporta solo dei problemi, infatti, presenta effetti molto positivi nei terreni inquinati da oli combustibili volatili. L'adsorbimento avviene preferenzialmente sulla frazione di questi oli maggiormente lipofila che ha maggiore tendenza ad adsorbirsi e rende più disponibile alla degradazione quella frazione solitamente non degradata²⁰. Il biochar inibisce anche il trasporto quindi riduce il leaching di queste specie e ne diminuisce la bio-disponibilità riducendo il rischio di inquinamento nelle acque²¹.

- Ammendante: un impiego importante del biochar è quello di contrastare la bassa fertilità dei terreni che affligge numerose regioni nel mondo²². Spesso, la causa principale di questa problematica nei terreni di regioni aride o semi aride è la capacità limitata di questi di trattenere l'acqua o i nutrienti²³. Per le regioni tropicali, invece, si presenta il problema opposto: l'alta quantità di piogge provoca la lisciviazione dei nutrienti dal terreno non permettendone l'assorbimento da parte delle coltivazioni²⁴. L'attività umana risulta responsabile di un ulteriore deterioramento del suolo, dal momento che ne può alterare le caratteristiche di fertilità, provocando una resa ridotta a causa di processi di salinizzazione e desertificazione²⁵. L'utilizzo del biochar come ammendante si deve alla sua capacità di neutralizzare l'acidità del suolo, poiché aumenta la capacità di scambio cationico del terreno così da renderlo più fertile²⁶. Il trattamento con biochar di un terreno poco fertile serve proprio per modificarne le specificità, con gli effetti di aumentare la quantità di acqua trattenuta, diminuire la densità apparente, incrementare la porosità del terreno, prevenirne la compattazione e aumentarne il pH²⁷: tutte queste modificazioni favoriscono un maggiore sviluppo di specie vegetali²⁸. L'area superficiale del biochar si attesta su valori tra i 100 e gli 800 m²/g, valori molto elevati, grazie alla sua porosità. Il pH del biochar varia tra 5,9 e 12,3 (con una media di 8,9), il che fa del biochar uno strumento molto utile per contrastare l'acidificazione del suolo, problema crescente a livello mondiale, sia per la sua intrinseca basicità sia per l'effetto tampone che è in grado di creare²⁹. In tabella 5 si possono osservare gli effetti che il biochar ha sui terreni.

Tabella 5: effetti di differenti tipi di biochar su diversi tipi di terreni³⁰

Biochar	Tipo di suolo	Effetto sul suolo
Vari tipi di materie prime	Vari tipi di suoli	Incrementa il pH del suolo, la CSC, la disponibilità di K, Ca e Mg, N e P disponibile, diminuisce la saturazione dell'Al in suoli acidi.
Legno carbonizzato	Anthrosol e Ferralsol	Incrementa nei suoli il contenuto di C, il valore di pH e la disponibilità di P, riduce il leaching di fertilizzanti a base di N, Ca e Mg e diminuisce il contenuto di Al.
Legno di eucalipto, tutoli di mais	Terreni argillosi Oxisol; terreni limosi	Incrementa il valore di N totale derivato dall'atmosfera del 78 %; aumenta il valore totale di recupero dell'azoto nel suolo.
Suoli dopo carbonizzazione	Haplic Acrisols	Incrementa la porosità totale dal 46 a 51 % e la conducibilità idraulica dei suoli saturati del 88% e riduce la densità di bulk del 9%.
Gusci di noci, gusci di pecan e pollina	Terreni limacciosi	Biochar prodotto ad alta temperatura incrementa il pH del suolo, mentre quello prodotto da pollina incrementa la disponibilità di P e Na.
Legno e gusci di noce, pollina	Terreni sabbiosi	Incrementa la disponibilità di P dal 163 a 208% ma riduce l'abbondanza nei suoli di AMF dal 43 al 77%.
Biochar derivanti da legno e letame	Differenti tipi di suoli	Incrementa la conducibilità idraulica del suolo saturato e l'accessibilità all'acqua da parte delle piante, aumenta la concentrazione totale di N il valore di CSC e diminuisce il leaching dell'ammonio.
Letame, tutoli di grano, legno, scarti alimentari	Alfisol	Diminuisce la concentrazione e l'uptake di N per biochar con valori elevati di temperatura di pirolisi ma incrementa il contenuto di K e Na.

Varie materie prime	Vari tipi di suoli	Incrementa la produzione dei campi, migliora la crescita batterica, la disponibilità di K per le piante, il pH del suolo, il valore totale di C, N K e P rispetto a terreni non trattati.
Gusci di noccioline	Ultisols	Incrementa K, Ca e Mg sulla superficie del suolo (0–15 cm).
Acacia whole tree green waste	Planosol	Incrementa la porosità nel terreno, sia la porosità diretta sia la creazione di pori e aumenta la stabilità degli aggregati.
Paglia	Fimi-Orthic Anthrosols	Incrementa il pH del suolo, il carbonio organico e il valore di azoto totale. Riduce le emissioni di N ₂ O.

Come si può chiaramente vedere gli effetti non sono sempre i medesimi ma variano in funzione dei tipi di suoli e dei tipi di biochar. Ci sono caratteristiche costanti: come la capacità di incrementare il pH del suolo che è tipica di quasi ogni biochar, la capacità di trattenere i nutrienti cationici modificando radicalmente la CSC, l'aumento della capacità di trattenere l'acqua o la concentrazione totale dell'azoto. Per quanto riguarda la proliferazione batterica non si hanno dati uniformi si riscontrano infatti eventi di aumento della popolazione di batteri ma il fenomeno non è comune, anzi risulta piuttosto raro. Si presentano quindi caratteristiche molto particolari per biochar molto specifici e questa tabella è solo un esempio delle vastissime possibili interazioni tra terreni e biochar.

- Catalizzatore: è utilizzato in particolare nella produzione del bio-diesel, poiché la sua stabilità ne permette il riutilizzo senza rigenerazione per vari cicli e inoltre si dimostra particolarmente attivo nell'esterificazione di acidi grassi dopo solfonazione³¹. Trova anche spazio come attivatore in particolare per i processi di ossidazione avanzata basati sui radicali solfato da utilizzare nel trattamento delle acque di scarico. Il biochar è utilizzato per attivare il persolfato il quale verrebbe solitamente trattato con raggi ultravioletti, ioni metallici, ossidi di metallici o sottoponendolo a un riscaldamento severo. I problemi legati ai metalli sono legati all'inquinamento che producono per gli

ioni e alla bassa efficienza nell'attivare i persolfati per gli ossidi. Viene quindi introdotto il biochar come carrier di queste specie avendo un basso costo e non provocando fenomeni di inquinamento secondario. L'effettiva capacità di queste specie è ancora in studio e quindi non si possono dare giudizi definitivi ma per adesso i dati risultano molto promettenti¹².

- Sequestratore di carbonio: il biochar è stato ed è tuttora molto studiato nel campo della riduzione e del controllo delle emissioni di carbonio. La decomposizione del biochar nei suoli risulta 10-100 volte più lenta rispetto alla decomposizione delle biomasse non trattate³². Il biochar grazie alla sua struttura porosa è anche in grado di stabilizzare e migliorare l'immagazzinamento del carbonio presente nel terreno³³. Anche in questo caso si ha una discordanza di risultati in quanto si ha l'influenza delle materie prime, delle condizioni di sintesi e del terreno stesso nel quale viene applicato¹².

2) INTERAZIONE DEL BIOCHAR CON L'AZOTO NEI SUOLI

2.1) Ciclo dell'azoto

Per comprendere meglio l'impatto delle varie fonti azotate nel suolo si riporta a seguito il ciclo dell'azoto (figura 4).

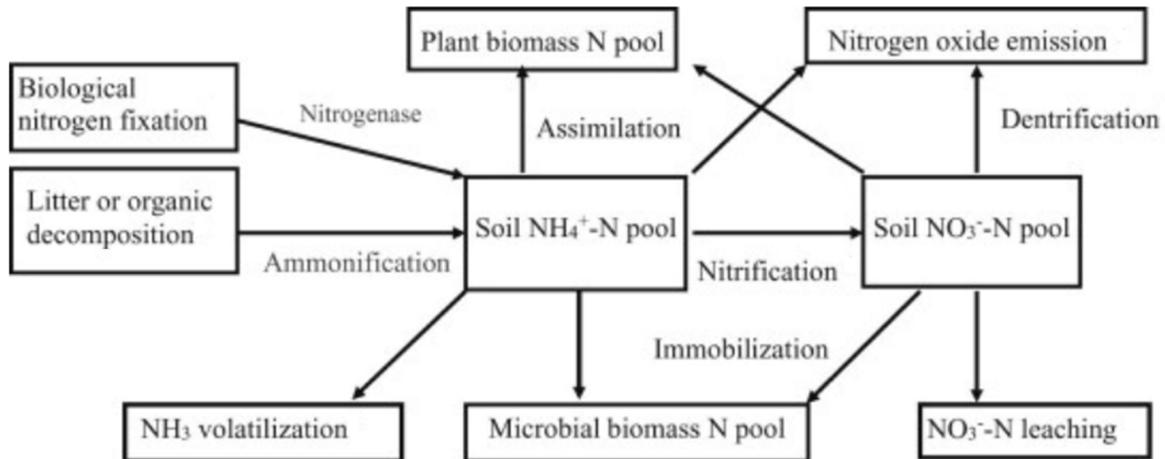


Figura 4: rappresentazione schematica del ciclo dell'azoto nei suoli³⁴

L'azoto è essenziale per la crescita delle piante e fornisce un importante contributo nella catena alimentare dell'uomo. Influenza tutti gli ecosistemi terrestri dal momento che nel suo ciclo attraversa tutti i sistemi (aria, acqua e suolo). Questo ciclo è composto da varie reazioni chimiche e biologiche. Vari fattori influenzano le diverse reazioni, come le condizioni redox, la temperatura e la concentrazione delle specie azotate. La porzione di ciclo sulla quale ci focalizzeremo è quella nei terreni.

Il ciclo dell'azoto nel terreno è un complesso ciclo biochimico in equilibrio tra varie reazioni (figura 5):

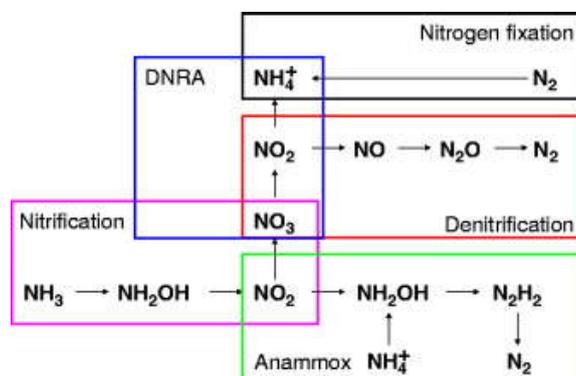


Figura 5: ciclo dell'azoto con reazioni nel terreno³⁵

- Nitrificazione: la reazione di nitrificazione trasforma specie azotate come ammoniaca, ioni ammonio e azoto in forma organica in nitriti e nitrati, la forma adsorbita dalle piante come nutrimento³⁶. I batteri ammono-ossidatori fanno parte del gruppo microbiologico che riveste un ruolo critico in questo processo: questi sono, infatti, caratterizzati da un determinato marker genetico che catalizza la prima reazione di nitrificazione³⁷. I fattori che maggiormente influenzano la mineralizzazione del suolo sono l'umidità, la tessitura, la temperatura e la quantità di carbonio organico presente in esso³⁸. Generalmente la nitrificazione presenta un incremento esponenziale in funzione della temperatura e ha un incremento anche all'aumento del tasso di umidità³⁹. Risulta inoltre favorita in terreni che presentano un'elevata quantità di carbonio organico⁴⁰. La nitrificazione, invece, risulta sfavorita in terreni che presentano una tessitura fine perché le specie azotate organiche risultano adsorbite dal terreno e quindi meno disponibili⁴¹.
- Denitrificazione: la reazione di denitrificazione è definita come un processo respiratorio microbiologico, durante il quale gli ossidi di azoto sono utilizzati come elettroni accettori quando l'ossigeno non è disponibile o risulta molto limitato³⁵. Consiste nella riduzione sequenziale di nitrati e nitriti in N₂ passando per NO e N₂O³⁸.
- Anammox (anaerobic ammonium oxidation): è un processo metabolico che prevede l'ossidazione dell'ammoniaca in condizioni anossiche (cioè in zone d'acqua prive di ossigeno), condotto da particolari batteri che ossidano direttamente NH₄⁺, in presenza di NO₂⁻, in N₂ senza emissione di N₂O⁴².
- Fissazione: la fissazione dell'azoto è un processo fondamentale per il ciclo dell'azoto, dal momento che risulta essere il processo che permette il passaggio delle specie volatili azotate (N₂) nei sistemi acquatici o terrestri. Consiste nella trasformazione dell'azoto molecolare in ammonio ad opera di organismi procarioti che contengono l'enzima nitrogenase⁴³. Le condizioni che favoriscono questo processo non sono ancora molto chiare e si trovano risultati discordanti sull'influenza della temperatura e dell'umidità⁴⁴.

Questi processi possono verificarsi simultaneamente oppure concatenarsi fra loro. La successione più frequente delle reazioni vede il susseguirsi di fissazione, nitrificazione e denitrificazione.

2.2) Criticità dell'azoto nei suoli

La quantità dei fertilizzanti azotati utilizzati in campo agro-alimentare a livello Europeo, viene monitorata da diversi anni (figura 6).

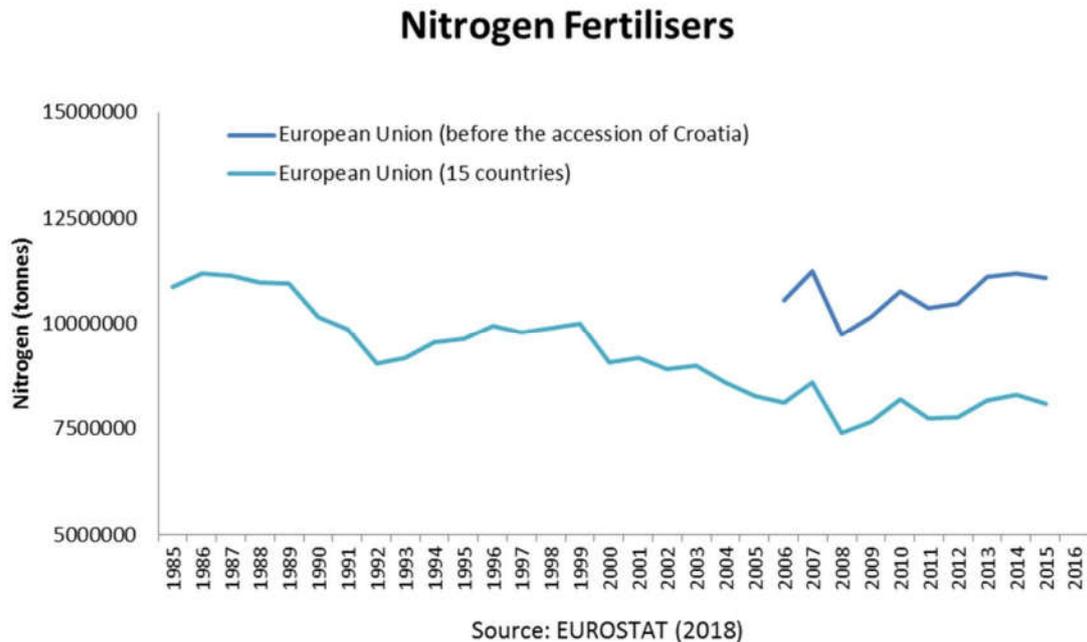


Figura 6: andamento annuale dell'uso di fertilizzanti azotati in Europa

Concimi di sintesi, digestati, liquami, letame ecc. sono impiegati per incrementare la quantità di azoto nel terreno oltre che di C organico. I valori consigliati per l'utilizzo di fertilizzanti azotati si attestano a 55 kg/ettaro prima della coltivazione e 65 kg/ettaro prima dell'inverno⁴⁵, ma i reali quantitativi utilizzati in agricoltura per la fertilizzazione si attestano intorno ai 250 kg di azoto per ettaro, che aumentano considerevolmente la normale concentrazione di azoto nel terreno, che in media risulta pari a circa 1 mg/g⁴⁶. L'incremento delle quantità di NH_4^+ e N-organico nel terreno aumentano, di conseguenza, la concentrazione dei nitrati ovvero la reale specie adsorbita dalla pianta, dando un impulso alla nitrificazione all'interno del ciclo dell'azoto. L'aumento delle specie azotate nei terreni adibiti ad uso agricolo rende più probabile la lisciviazione e il trasporto di queste specie nelle falde⁴⁷. Infatti, il fenomeno di lisciviazione (leaching) risulta essere il principale responsabile della perdita di specie azotate²⁷. Tutte le specie azotate subiscono questo fenomeno ma non tutte presentano la stessa pericolosità e

mobilità: le due specie che sono maggiormente controllate sono nitriti e nitrati. La concentrazione dei nitrati nelle acque potabili è limitata a 50 mg/L e i nitriti a 0,50 mg/L dalla legge italiana, in ottemperanza al D.lgs 31/01 in vigore dal dicembre 2003. Uno dei problemi che si pongono con l'utilizzo dei fertilizzanti azotati è il conseguente aumento di specie nitrato e nitrito nelle acque sotterranee, acque che vengono spesso utilizzate per il consumo umano e per l'irrigazione. Questo comporta un incremento alle concentrazioni di nitrati nei terreni, che provocano anche un elevato sviluppo fogliare peggiorando la qualità e diminuendo la quantità delle coltivazioni. Per terreni che si trovano nei pressi di bacini acquatici come fiumi, laghi o mari l'aumento delle quantità di componenti azotati, e il successivo dilavamento, provocano un'intensa eutrofizzazione che comporta una modificazione nell'ecosistema acquatico. Infine, il trattamento superficiale dei terreni con concimi azotati porta ad un'intensa liberazione di NH_3 e soprattutto N_2O che è un importante inquinante atmosferico. L'abuso di concimi a base azotata ha quindi ripercussioni su tutti gli ecosistemi modificandone profondamente il naturale ciclo. Anche l'Italia presenta importanti valori di inquinamento e diversi studi sono stati fatti in varie regioni d'Italia. Particolarmente interessante risulta lo studio effettuato nella pianura padana, una delle zone più inquinate d'Italia e d'Europa. In questo si evidenzia la diffusione, la contaminazione e l'accumulo nelle falde acquifere sotterranee di fertilizzanti azotati sintetici. I valori risultano fortemente dipendenti dal tipo di coltura e dal tipo di terreno nelle diverse aree. Coltivazioni a seminativi, mais e grano, sembrano contribuire maggiormente al fenomeno di inquinamento. La fonte di inquinamento da nitrati non è solamente l'utilizzo dei fertilizzanti ma deriva anche dagli scarichi urbani e agricoli come le fognature; si è infatti evidenziato che alti valori di inquinamento non si registrano solo in zone rurali ma anche in prossimità di zone urbane⁴⁸.

2.3) Il biochar nella mitigazione degli effetti inquinanti dell'azoto nei terreni.

Il Biochar, essendo un buon scambiatore cationico, è un ammendante che nel terreno riduce la mobilità di cationi, e quindi anche dello ione ammonio. Meno comune, ma studiato, l'uso del biochar per specie anioniche dell'azoto come nitriti e nitrati. I nitrati risultano le specie azotate più difficili da adsorbire a causa della loro elevata mobilità, grazie alla loro carica negativa. Il biochar presenta valori di adsorbimento mediamente molto bassi rispetto a quelli mostrati per altri tipi di inquinanti (come ad esempio metalli). Sono, però, presenti in letteratura esempi di biochar in grado di adsorbire nitrati nell'articolo di Yao et al. (2012)⁴⁹, nel quale vengono studiati una grande varietà di biochar, si riscontrano valori di rimozione per biochar prodotti ad alte temperature (600°C) da bambù e da gusci di noce. Il biochar da bambù risulta uno dei più

efficaci, è uno tra i più studiati nella rimozione dei nitrati e si dimostra in grado di adsorbire questa specie in un range molto elevato di pH.

Lo studio sull'andamento dell'adsorbimento dei nitrati su biochar in funzione del tempo rivela che sia veloce nelle prime 6-8 ore, dopo le quali presenta un rallentamento e infine raggiunge un plateau. Questo caratteristico andamento è dovuto a tre fasi successive: la prima fase è il processo fisico basato sul trasferimento di massa, dovuto al gradiente di concentrazione tra il solido e il liquido. La seconda comincia con la fine dell'adsorbimento fisico e corrisponde all'equilibrio ionico tra la fase solida e liquida. L'ultima fase, nonché la più lenta, è data dal chemiadsorbimento ed arriva fino alla saturazione dei siti. L'adsorbimento è direttamente proporzionale alla temperatura⁵⁰.

Il pH influenza molto le capacità adsorbenti del biochar, infatti, nella finestra tra pH di 4 e 8 si sono registrati i valori di adsorbimento migliori per la specie ammonio; questa evidenza è attribuibile al fatto che a pH superiore ad 8 è possibile che NH_4^+ si converta in NH_3 che risulta difficilmente adsorbito. Per pH inferiori a 4 invece si ha un'alta protonazione dei gruppi funzionali C=O e COO^- sulla superficie del biochar, questo provoca una repulsione elettrostatica che diminuisce la capacità adsorbente⁵¹. Al contrario la finestra ideale per l'adsorbimento dei nitrati è proprio quella tra 2 e 4 perché l'alta protonazione dei gruppi funzionali impedisce la repulsione elettrostatica e rendendo dunque più semplice per il biochar adsorbire i nitrati.

Se gli studi del solo biochar come adsorbente sembrano convergere verso un'azione di scambio cationico, quindi a prediligere il trattenimento solo dell'ammonio, studi condotti su terreni trattati con biochar portano a risultati differenti. In bibliografia sono presenti numerosi articoli che trattano il fenomeno di leaching dei nitrati e l'interazione con il biochar come l'analisi di Borchard (2019)⁵². In questo lavoro vengono analizzati un numero considerevoli di articoli con argomento la lisciviazione dei nitrati in terreni trattati con biochar e si evidenzia come questo abbia nel complesso un effetto modesto, ma presente, nel diminuire il fenomeno di leaching. I risultati risultano però molto differenti in funzione del tipo di suolo: per esempio l'applicazione di biochar a terreni ad alto contenuto sabbioso diminuisce notevolmente la lisciviazione dei nitrati perché viene modificata la capacità di trattenere l'acqua e non per un adsorbimento diretto del biochar. In terreni acidi risulta che l'aggiunta del biochar stimoli la decomposizione del carbonio organico presente nel terreno e che quindi aumenti il fenomeno di nitrificazione aumentando conseguentemente il fenomeno di lisciviazione⁵². Altri articoli si concentrano su

interazioni più specifiche come nell'articolo di Ghorbani (2019)²⁷ dove viene evidenziato come il biochar applicato a terreni limacciosi diminuisca il fenomeno di leaching dei nitrati²⁷.

2.4) Influenza del biochar nel ciclo dell'azoto

Per quanto riguarda il ciclo dell'azoto nel suo insieme e i flussi di azoto tra suolo e altri comparti ambientali sono stati effettuati diversi studi sull'impatto del biochar.

Per quanto riguarda la fissazione biologica dell'azoto e, quindi, il trasferimento naturale dell'azoto dall'atmosfera al terreno si sono registrati aumenti della quantità di azoto fissato anche del 50% a seguito dell'utilizzo di biochar (tra le 10 e le 50 t/ha). Questo fenomeno è particolarmente favorito in coltivazioni di legumi. I fattori ipotizzati per i quali si ha questo notevole incremento in tali coltivazioni sono sei. Il primo fattore è l'incremento del pH ad opera del biochar che favorirebbe le reazioni batteriche di fissazione; il secondo consisterebbe nell'aumento di fosforo provocato dall'utilizzo del biochar; il terzo sarebbe l'immobilizzazione degli inorganici⁵³; il quarto fattore si suppone sia l'introduzione di micro e macronutrienti da parte del biochar nel terreno, cosa che sembra aumentare la risposta batterica e, di conseguenza, il quantitativo di azoto fissato. Il quinto e il sesto fattore sono infine strettamente correlati e sono legati alla risposta batterica ad alcune molecole segnale quali il fattore Nod (un polisaccaride sostituito) e ai flavonoidi: il biochar adsorbe le molecole segnale nei terreni, modificando la risposta batterica la quale, a sua volta, aumenta la fissazione⁵⁴.

L'interazione del biochar con la nitrificazione dell'azoto organico è molto differente dall'influenza sulla fissazione dell'azoto atmosferico. La nitrificazione, infatti, presenta risposte molto differenti in funzione della materia prima e dalla sintesi del biochar. I biochar prodotti a bassa temperatura producono valori più elevati di nitrificazione rispetto a quelli prodotti ad alta temperatura perché presentano una quantità maggiore di composti organici decomponibili che possono quindi subire il processo di nitrificazione; inoltre, il biochar con un alto rapporto di azoto, come quello derivanti da feci, intensifica ulteriormente il processo di nitrificazione⁵⁵. Non solo la temperatura e l'origine del biochar influenzano il suo effetto ma anche il tipo di pirolisi: in terreni sabbiosi trattati con biochar (circa 8 t/ha) da paglia a pirolizzazione lenta è stato verificato un aumento della nitrificazione del 7%, mentre, se nello stesso terreno si utilizzasse biochar dalla stessa fonte ma pirolizzato con metodo veloce si avrebbe una riduzione della nitrificazione del 43%⁵⁶. Questa sostanziale differenza è frutto della diversa area superficiale e della conseguente capacità adsorbente: nel caso in cui si abbia una pirolizzazione veloce, il che comporterebbe condizioni elevate di area superficiale e capacità

adsorbente, il biochar blocca la specie azotata rendendola non più disponibile alla reazione. La diminuzione nella nitrificazione delle specie organiche azotate non risulta sempre uno svantaggio, in particolar modo in terreni che presentano elevati valori di materia organica, perché questi sono in grado di sopperire alla quantità rimossa dal biochar durante il periodo estivo, mentre, nel periodo invernale, il quantitativo immobilizzato nel biochar non viene rilasciato e quindi non si presentano fenomeni di leaching dei nitrati. L'aggiunta di biochar in tempi brevi porta ad un impatto consistente, mentre in tempi lunghi sembra che non si abbiano modificazioni sostanziali poiché i terreni tornano a flussi normali, analoghi a quelli dei terreni non trattati.

Sono stati eseguiti studi sull'influenza del biochar nella nitrificazione dell'azoto sotto cicli di congelamento: essi hanno mostrato un incremento della quantità di nitrati e ammonio nei terreni trattati con biochar rispetto a quelli non trattati. I valori di concentrazione nel terreno di queste due specie hanno subito prima un aumento e, successivamente, una diminuzione in tutti i campioni, sia quelli trattati sia quelli non trattati. Questo particolare tipo di andamento è dovuto al fatto che i cicli di congelamento producono prima un'aggregazione del terreno e, poi, una rottura in micro-aggregati. Il fenomeno è causato dal congelamento dell'acqua che porta ad un'espansione del volume occupato e alla rottura degli aggregati. Questa situazione induce il rilascio delle specie azotate sia per la maggiore area superficiale che si viene a formare nei micro-aggregati sia per il rilascio dell'acqua intrappolata nei macro-aggregati. Il biochar si interpone in questo ciclo riuscendo ad intrappolare l'acqua e migliorando l'aggregazione del terreno: tale effetto benefico migliora all'aumentare della quantità di biochar aggiunto⁵⁷. Si può ipotizzare che il biochar promuova la nitrificazione dell'azoto nei cicli di congelamento per tre motivi. Il primo motivo è la capacità del biochar di adsorbire i composti fenolici che inibiscono questo processo; il secondo sta nel fatto che il biochar potrebbe promuovere indirettamente l'ossidazione catalitica dell'ammonio a nitrato, aumentando l'abbondanza dei batteri ammonio-ossidatori; il terzo è la capacità del biochar di incrementare l'attività batterica nel suolo, in particolare dei batteri responsabili del processo di nitrificazione⁵⁷.

Uno dei passaggi del ciclo dell'azoto maggiormente influenzati dal biochar è la volatilizzazione dell'ammonio che risulta estremamente mitigata dalla presenza del biochar (tra 15 e 30 t/ha), raggiungendo valori di riduzione superiori al 45%. Questa netta diminuzione è sicuramente frutto dell'adsorbimento dell'ammoniaca e degli ioni ammonio. Mentre l'adsorbimento dell'ammoniaca è un processo più complicato, che dipende dalla presenza di gruppi funzionali sul biochar (i quali, a loro volta, dipendono dalle condizioni di sintesi dello stesso),

l'adsorbimento degli ioni ammonio sono molto semplici. Come evidenziato in molti articoli, il biochar presenta un'elevata capacità di scambio cationico e quindi ha un'elevata capacità adsorbente nei confronti dello ione ammonio per la sua carica positiva. La capacità di bloccare questa specie impedisce la reazione che porterebbe ad ammoniaca in modo da diminuire la volatilizzazione dal terreno.

Strettamente legato al processo di adsorbimento dello ione ammonio risulta anche l'influenza del biochar sulla nitrificazione. L'immobilizzazione delle specie ammonio non solo diminuisce la volatilizzazione dell'azoto sotto forma di ammoniaca ma impedisce anche il processo di nitrificazione ad opera di batteri ossidanti, data la ridotta biodisponibilità.

Infine, anche il processo di denitrificazione risulta influenzato dalla presenza del biochar. L'immobilizzazione dei nitrati seppur parziale, l'incremento del pH, la diminuzione della densità di bulk e l'aumento dell'aerazione del terreno (dovuto all'aumento della porosità) sono tutti fattori che teoricamente inibiscono il processo di denitrificazione, portando ad una riduzione dei flussi di azoto dal terreno. Queste emissioni sono tipicamente costituite da NH_3 e N_2O con percentuali rispettivamente del 98% e 2%. Gli stessi fattori sono però dipendenti dall'interazione suolo biochar: per esempio, per un terreno sabbioso ricco di nutrienti trattato con biochar (circa 30 t/ha) proveniente da biomasse si riscontrano valori aumentati nei flussi di N_2O rispetto al terreno di controllo, mentre, per lo stesso biochar in un terreno sabbioso povero di nutrienti il flusso di N_2O risulta diminuito del 76%. Nei terreni trattati con biochar sono presenti valori più alti di azoto molecolare perché N_2O risulta intrappolato nella microporosità del biochar dove viene attaccato da batteri denitrificatori che portano alla formazione di N_2 ⁵⁴. Risulta che l'aggiunta di biochar in ingenti quantitativi (rapporto liquame/biochar 20% in peso) riduce la perdita di azoto e facilita la biodegradazione riducendo le emissioni di ammoniaca del 64%⁵⁸.

2.5) Metodi sperimentali per la stima delle capacità adsorbenti del biochar

Come visto, la letteratura riporta diverse informazioni, a volte contrastanti, sul ruolo del biochar nel suolo. Infatti, molto dipende dall'approccio metodologico di indagine. Gli studi si focalizzano principalmente su due approcci metodologici: il primo prende in considerazione le proprietà chimico fisiche del solo biochar, il secondo prende in considerazione le proprietà ammendanti del suolo a seguito dell'uso di biochar come ammendante.

2.5.1) Studio delle capacità adsorbenti del biochar

Il primo tipo di analisi che viene condotto sul biochar, per determinare se questo sia in grado di adsorbire i nitrati, è una prova di adsorbimento batch. Per questo tipo di analisi il biochar viene setacciato e reso omogeneo, successivamente, viene posta una quantità nota di biochar a contatto con un determinato rapporto di solvente, solitamente acqua, che contiene una concentrazione nota di nitrati^{59 60 61}. Il tempo di contatto viene determinato a priori con dei test di cinetica: si è soliti utilizzare un tempo non inferiore alle 24 ore⁴⁹. I rapporti solido liquido sono, invece, molto variabili pur attestandosi all'interno di un range compreso tra 1:20 e 1:200. Dopo aver condotto questa analisi si passa a dei test di adsorbimento o di rilascio di combinazioni di terreno e biochar. Questi sono condotti unendo in rapporti ben precisi aliquote di biochar e terreno, entrambi setacciati e resi omogenei. A seconda che il test sia di adsorbimento o di rilascio le metodiche risultano differenti: per quanto riguarda l'adsorbimento, il processo è molto simile a quello già descritto per il biochar da solo; per il test di rilascio la metodica risulta diversa. Il test di rilascio consiste nell'analisi e nello studio del desorbimento, cioè comprendere come il rilascio della specie adsorbita vari in funzione del tempo di contatto. Per fare ciò è necessario un pretrattamento che consiste nell'impregnare con una soluzione di nitrati ed essiccare ciclicamente in stufa il campione fino a raggiungere una concentrazione desiderata. Il campione così trattato viene posto in acqua o in solvente e si analizza la quantità di nitrati rilasciati⁵⁰. Un ulteriore test che viene eseguito per analizzare la capacità del biochar di prevenire la percolazione dei nitrati è il test di leaching in colonna. In questo test si utilizza una colonna nella quale viene inserito terreno e biochar in un rapporto noto, dipendente da ciò che si vuole analizzare (dipendenza della concentrazione del biochar, analisi della profondità, velocità del dilavamento ecc..). La colonna presenta dimensioni pari a 5-7 cm di diametro e a 20-30 cm di lunghezza⁴⁹: questa viene collegata ad una pompa peristaltica che simulerà il fenomeno di leaching dovuto alle piogge⁶². La colonna subisce un processo di pulizia preliminare e viene portata a saturazione prima di cominciare il test di leaching⁶³. Le acque in uscita dalla colonna vengono raccolte e successivamente analizzate. Per valutare la quantità di nitrati lisciviati, inoltre, si procede con la prova utilizzando il lisimetro. Il lisimetro consiste in un apparecchio formato da una vasca, spesso di notevoli dimensioni, nella quale viene posto il terreno arricchito con biochar. La vasca viene posta su una bilancia per monitorare il peso nel tempo; sotto di essa è presente un dispositivo di raccolta delle acque di percolazione e, a volte, ai margini della vasca è presente anche un convogliatore per le acque di ruscellamento. La prova con lisimetro permette di arrivare ad una simulazione del comportamento reale del terreno senza

processi preliminari di saturazione o lavaggio. Il sistema consente di calcolare le perdite di acqua a causa del ruscellamento e della percolazione profonda e, misurando il peso della vasca, anche della quantità d'acqua persa per evotraspirazione. Si noti che in tal modo è anche possibile analizzare le acque raccolte per stimare la quantità di nutrienti lisciviati o trattenuti dal terreno arricchito. L'analisi tramite lisimetro può essere molto complicata a causa della strumentazione: esistono tuttavia alcuni lisimetri più semplici, utilizzabili solo per la stima dei lisciviati, che danno meno informazioni, ma risultano più maneggevoli e meno costosi.

L'analisi per la determinazione dei nitrati nelle acque viene normalmente eseguita filtrando le acque con un setto poroso di 0,45 μm , per eliminare la parte solida, e successivamente analizzandole tramite una colonna cromatografica ionica^{64 49 65 27}. Un'altra tecnica utilizzata per l'analisi quantitativa dei nitrati e di altre specie azotate consiste in una spettrofotometria visibile e UV dopo un pretrattamento del campione. Il trattamento consiste nell'immagazzinare al buio e a bassa temperatura i campioni per una notte e successivamente sottoporli a centrifugazione a 3000 rpm per qualche minuto a quel punto viene separato il liquido surnatante e analizzato tal quale⁶⁵.

2.5.2) Criticità nei metodi di analisi delle capacità adsorbenti del biochar

I test elencati sono quelli più ricorrenti, utilizzati per studiare le capacità di adsorbimento del biochar e, con alcune modifiche al solo metodo di determinazione, anche per analizzare altri inquinanti o nutrienti come metalli pesanti, pesticidi o fosfati. La loro semplicità, tuttavia, implica importanti limitazioni, soprattutto per quanto riguarda i due test di adsorbimento. Un primo limite è dato dalla divergenza tra i dati sui rapporti solvente solido nei test di laboratorio e quelli riscontrati in natura, dove i rapporti non sono mai particolarmente elevati. I valori di concentrazione utilizzati e analizzati in vari articoli di letteratura non rispecchiano affatto i valori presenti in natura, andando a superare fino ad oltre venti volte la concentrazione che si riscontra naturalmente nel terreno fertilizzato. In ultimo luogo, si ignora completamente l'influenza dei batteri sul ciclo dell'azoto e le modifiche a lungo termine che questi possono avere sul terreno. La bassa affidabilità di questo tipo di test per l'interazione biochar nitrati è stata dimostrata in particolare nell'articolo di Yao et al (2012)⁴⁹. A partire dalle informazioni tratte da quest'ultimo si può dedurre che alcuni biochar, i quali testati senza terreno davano origine ad un lievissimo adsorbimento, provocavano una diminuzione importante del leaching dei nitrati: viene così dimostrato come l'interazione terreno biochar sia fondamentale nel fenomeno di immobilizzazione dei nitrati. In altri studi si è, invece, cercato di migliorare la capacità adsorbente del biochar andando a modificare il pH con acidi organici⁶⁰ o

semplicemente con acidi forti⁵⁹. Le motivazioni di questa operazione stanno nel fatto che è stato dimostrato che il massimo di adsorbimento per il biochar nei confronti dei nitrati si ha per un pH tra 2 e 4⁶⁰. La situazione appena delineata è valida in particolare per l'interazione nitrati biochar mentre non si applica ad altri tipi di inquinanti. I test più rappresentativi per questo tipo di interazione sono quelli di leaching in colonna e i test con lisimetri. I test di leaching utilizzano dei processi preliminari di lavaggio del terreno, per eliminare residui che potrebbero portare ad interpretazioni errate, e di saturazione del terreno, così da non avere problemi nella percolazione, essendo il terreno saturo e non in grado di bloccare ulteriormente il flusso aggiunto. Queste operazioni preliminari allontanano il test dalla reale condizione nel terreno: risulta, infatti, difficile che un terreno arrivi a valori di saturazione. È impossibile che un terreno, in particolare per utilizzo agricolo, non posseda una quantità di nutrienti al suo interno. Il test con lisimetro è sicuramente quello più adatto e più utile per capire le reali dinamiche nel terreno e per determinare il reale impatto del biochar. Il problema di questo tipo di test è il fatto che richieda un'attrezzatura costosa per un'analisi completa ed esaustiva e necessiti di tempi lunghi per simulare le reali tempistiche dei terreni.

Per quanto riguarda i metalli, i test risultano molto più indicativi in particolare per la capacità del biochar non trattato di avere fenomeni di adsorbimento. Questi test sono discriminanti per la scelta di quale biochar continuare ad utilizzare. Per quanto concerne i pesticidi, la problematica risiede nell'analisi e nella corretta quantificazione nei solventi. Questo tipo di inquinanti organici richiede molto spesso una preparazione del campione da analizzare che necessita una manipolazione molto intensa, associata all'utilizzo di strumenti come HPLC o cromatografia liquida con spettrometro di massa. Le caratteristiche dei diserbanti, che sono sia idrofilici e quindi molto mobili nel terreno (es. glifosato) sia molto diluiti nelle loro applicazioni, con valori che oscillano tra i 750g e i 1500g per ettaro, rendono le analisi molto complicate. Difatti, sono molto difficili da riprodurre e da quantificare in scala molto ridotta poiché presentano concentrazioni anche sotto la soglia di determinazione degli strumenti. Per queste specie così difficili da studiare si utilizza spesso la simulazione computazionale.

3) ADSORBIMENTO

Come visto la capacità del biochar di adsorbire i composti azotati e/o di aumentare la capacità del suolo di trattenerli attraverso alterazioni delle proprietà chimico fisiche del suolo stesso sono di fondamentale importanza nel ridurre l'impatto dell'azoto nell'ambiente.

In questo capitolo viene approfondito il concetto di adsorbimento e i modelli che vengono utilizzati per esprimere i dati sperimentali.

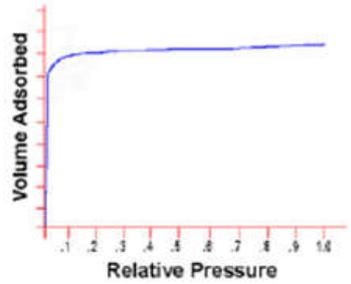
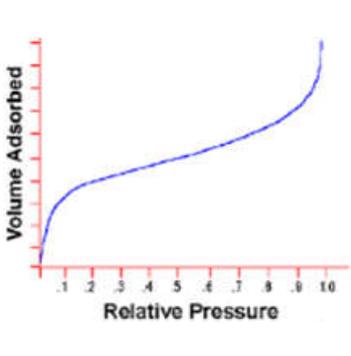
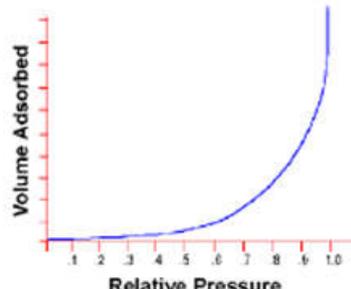
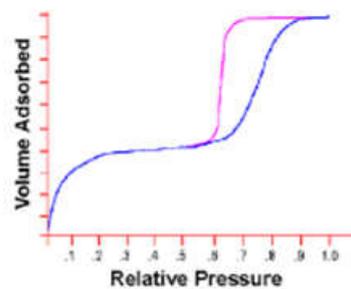
L'adsorbimento può essere definito come: *“Fenomeno in virtù del quale la superficie di una sostanza solida, detta adsorbente, fissa molecole provenienti da una fase gassosa o liquida con cui è a contatto. L'adsorbimento è un fenomeno spontaneo e quindi è accompagnato da una diminuzione dell'energia libera del sistema. Inoltre, poiché una molecola adsorbendosi diminuisce i suoi gradi di libertà, l'adsorbimento è accompagnato da una diminuzione di entropia. I processi di adsorbimento sono esotermici. Il calore sviluppato nell'adsorbimento di una mole è chiamato calore di adsorbimento. L'adsorbimento può essere di due tipi, fisico o chimico a seconda che entrino in gioco forze di attrazione molecolare (forze di Van der Waals) oppure ordinarie forze di valenza.”*⁶⁶. Questo processo è governato da svariati rapporti intermolecolari che sono descritti tramite teorie e approssimazioni. Ognuno di questi modelli, descritti da isoterme, presenta i suoi limiti e i suoi vantaggi, introducendo semplificazioni o approssimazioni al fine di rendere più semplice ma, allo stesso tempo, accurata l'interpretazione sperimentale. A seguito sono riportate le descrizioni dei vari modelli di adsorbimento, evidenziandone pro e contro, per cercare di capire quale modello si adatti maggiormente alle interazioni rilevate nell'uso del biochar. Gli articoli utilizzati come riferimento sono Al-Ghouti (2020)⁶⁷, Foo (2010)⁶⁸ e Wang (2020)⁶⁹.

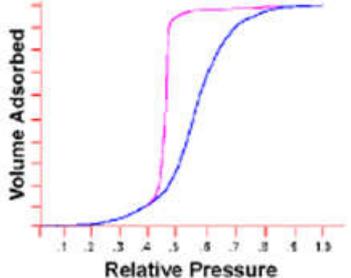
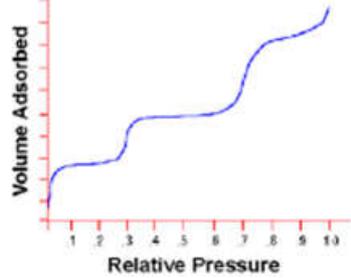
3.1) Isoterme

Le isoterme di adsorbimento sono la prima fonte di informazione sul processo di adsorbimento: descrivono la variazione del valore di equilibrio quando la temperatura rimane costante. Esse rappresentano uno strumento fondamentale per capire e indagare il fenomeno e la sua evoluzione all'interfaccia. Sono influenzate da vari parametri come la specie adsorbita, l'adsorbente e le proprietà fisiche come il pH, la forza ionica e la temperatura. Generalmente sono costruite in condizioni nelle quali adsorbato e adsorbente sono in contatto per un lungo periodo di tempo, durante il quale si instaura un equilibrio dinamico all'interfaccia. La predizione dei valori di adsorbimento avviene di norma applicando un modello matematico al

fenomeno. La classificazione IUPAC divide le isoterme in sei tipi in funzione della forma che assumono (tabella 6).

Tabella 6: tipi di isoterme classificazione IUPAC⁶⁷

Isoterma Tipo	Descrizione	Modello di grafico
Isoterma Tipo I	Caratterizzata da un plateau orizzontale che viene mantenuto per valori molto alti di pressione e può essere descritto dall'equazione di Langmuir. Tipica per materiali macroporosi.	
Isoterma Tipo II	Descrive l'adsorbimento monostrato su materiali mesoporosi a bassa pressione e multistrato nei materiali mesoporosi per alte pressioni vicino al punto di saturazione senza isterisi. Presenta un punto di flesso. Questo tipo di curva viene osservata solamente in materiali microporosi o non porosi con diametro dei pori maggiore di 50 nm.	
Isoterma Tipo III	Questo tipo è presente quando le interazioni adsorbato-adsorbato sono grandi in confronto alle interazioni adsorbato-sorbente. Tipica per materiali microporosi.	
Isoterma Tipo IV	Questo tipo descrive specifici adsorbimenti di materiali mesoporosi che presentano condensazione nei pori con un fenomeno di isterisi che splitta la curva di adsorbimento con quella di desorbimento. Presenta due punti di flesso.	

Isoterma Tipo	Descrizione	Modello di grafico
Isoterma Tipo V	Questo tipo indica la presenza di cambiamento di fase nei mesopori. Presenta un punto di flesso.	
Isoterma Tipo VI	A bassa temperatura gli strati diventano più pronunciati e l'isoterma presenta un andamento a gradini. Presenta molteplici punti di flesso.	

Alcune di queste curve possono rappresentare fenomeni di isterisi, dovuti alla presenza di mesopori che provocano il fenomeno della condensazione capillare. La condensazione capillare è il fenomeno per il quale si ha una transizione gas-liquido all'interno dei capillari, provocato dall'aumento di pressione che avviene in questi. Il fenomeno è ovviamente possibile solo per adsorbimenti gas-solido. In generale gli andamenti sono strettamente dipendenti dal tipo di porosità che contraddistingue il sorbente. Distinguiamo micropori (dal diametro minore di 2 nm), mesopori (dal diametro compreso da 2 e 50 nm) e macropori (dal diametro maggiore di 50 nm). Questa dipendenza è data dal fatto che la dimensione dei pori è paragonabile alla dimensione della molecola e che tutte le molecole di adsorbato possono interagire con quelle di adsorbente. Di conseguenza l'adsorbimento nei micropori non è altro che un riempimento che ha come forza motrice il volume dei pori stessi. Per i mesopori le pareti risultano formate da molteplici molecole di adsorbente e i fenomeni di adsorbimento, monostrato e multistrato, avvengono in successione fino alla saturazione del poro tramite condensazione capillare. Risulta, quindi, chiaro che i parametri che influenzano l'adsorbimento nei mesopori sono: area superficiale specifica e il volume dei pori. Per i macropori, invece, il meccanismo è analogo a quello di una superficie piana: presentando una superficie specifica molto piccola e avendo dimensioni che non danno origine a ingombri sterici, non si verifica il processo di condensazione capillare.

Il trattamento del fenomeno termodinamico dell'adsorbimento si è evoluto nel tempo e varie teorie hanno modificato le convenzioni instaurate da quelle precedenti. La prima in ordine cronologico è stata la teoria di Gibbs, la quale semplificava la reale superficie d'interfaccia con un piano geometrico, definito superficie di Gibbs, che separava la zona che reagiva da quella che rimaneva inalterata. Le teorie più avanzate sull'adsorbimento sono quelle statistiche che permettono di calcolare ab initio (cioè in maniera puramente matematica, senza utilizzare dati sperimentali) il profilo di concentrazione che si dovrebbe instaurare. Queste tecniche necessitano della conoscenza della forma analitica del potenziale d'interazione intermolecolare del fluido all'interfaccia. Risulta però spesso impossibile usare questi metodi in condizioni reali per la difficoltà nel trovare le informazioni necessarie. Una descrizione completamente statistica risulta particolarmente complicata anche per l'eterogeneità superficiale che presentano i materiali adsorbenti.

L'equilibrio tra la fase bulk e lo strato superficiale può formarsi sia con particelle ioniche sia con particelle neutre: nel caso in cui l'adsorbimento coinvolga specie cariche e sia accompagnato da un contemporaneo desorbimento di un equivalente numero di specie ioniche il processo è definito uno scambio ionico. Questo fenomeno è quello che avviene nei terreni ed è definito CSC (capacità di scambio cationico).

I modelli ideati per le varie isoterme sono frutto di ipotesi a priori e di modelli matematici che interpretano l'andamento dei dati reali osservati (tabella 7 si ha la successione cronologica delle teorie più importanti sull'adsorbimento).

Tabella 7: successione cronologica delle teorie sull'adsorbimento⁶⁸

Data	Nome	Significato
1888	Bemmelen Boedocker Freundlich	L'equazione empirica di Freundlich fu originariamente proposta da van Bemmelen. Viene però utilizzata con il nome di equazione di Freundlich.
1911	Zsigmondy	Scoprì il fenomeno della condensazione capillare, viene descritto tramite l'equazione di Kelvin per pori cilindrici di dimensione tra 2-50 nm.
1914	Eucken- Polanyi	Teoria del potenziale di adsorbimento. Il concetto base di questa teoria è l'indipendenza dalla temperatura dal potenziale di adsorbimento e dalla caratteristica curva.

1918	Langmuir	Deriva dal concetto di adsorbimento monostrato, gli valse il nobel nel 1932.
1938	BET	Introduce il concetto dell'adsorbimento multistrato, risulta uno dei modelli più utilizzati per la determinazione della porosità nel campo catalitico.
1940	BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller proposero un'equazione a quattro parametri dove si teneva conto della forza di condensazione capillare. Per la sua complessità risulta raramente utilizzata.
1946	Dubinin–Radushkevich	Proposero la teoria del riempimento volumetrico dei micropori (TVFM). Questo approccio è basato sulla teoria del potenziale di adsorbimento introdotta da Eucken e Polanyi.

Bisogna, infine, constatare che tutte le teorie introducono fattori e costanti, necessari al fine di risolvere e predire in maniera accurata gli equilibri che si instaurano. Questi fattori, però, non hanno un senso fisico, non sono considerabili una grandezza tangibile, ma sono solamente dei fattori matematici dettati dal tentativo di ridurre il più possibile il divario tra i valori predetti e quelli reali. Risulta quindi chiaro come ogni teoria presenti punti di forza e criticità in condizioni differenti e come la scelta della giusta teoria sia dovuta alla scelta della situazione nella quale si vuole applicare l'interazione, alla semplicità di calcolo e alla vicinanza ai dati reali. Tendenzialmente prima vengono fatti dei test semplificati reali e, solo in seguito, in funzione dell'andamento dei dati si cerca l'equazione che meglio descrive l'andamento dei dati. Non avviene mai il processo inverso.

3.1.1) Isoterma di Henry

Isoterma di Henry è il modello più semplice applicabile al fenomeno dell'adsorbimento: consiste in una semplice proporzionalità diretta tra la pressione parziale dell'adsorbato e la quantità adsorbita. Questo tipo di interpretazione risulta valida solo per valori molto bassi di concentrazione, per i quali non ci sono in alcun modo interazioni tra le molecole di adsorbato. La relazione è descritta da una relazione lineare. Risulta un'interpretazione molto limitata che si discosta considerevolmente dalla realtà a meno di condizioni molto particolari. Il vero vantaggio di questo modello è la semplicità computazionale e interpretativa che non corrisponde però ad un'accurata descrizione della maggior parte dei fenomeni reali. Viene

utilizzata in particolare per adsorbimento di fasi gassose e per sostanze idrofobiche in soluzioni acquose. La costante di proporzionalità risulta dipendente solo dalla temperatura.

$$q_e = K_{HE} C_e$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

K_{HE} = costante di Henry;

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L).

3.1.2) Isoterma di Freudlinch

Il modello di Freudlinch descrive processi di adsorbimento reversibili e non ideali. Questo modello ipotizza la formazione di multistrati, l'affinità e il calore di adsorbimento, i quali non risultano uniformemente distribuiti sulla superficie. Introduce la possibile difformità di distribuzione dell'adsorbato sull'adsorbente. In primo luogo, risultano occupati i siti che presentano un'affinità maggiore e successivamente si ha un declino esponenziale dell'energia di adsorbimento fino alla fine del processo. La molecola viene divisa in zone nelle quali i siti presentano le stesse caratteristiche e si ipotizza che le zone non interagiscano tra di loro e ogni zona sia indipendente dalle altre.

Formula:

$$q_e = K_F C_e \frac{1}{n}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

K_F = costante di Freudlinch;

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L);

n = fattore di eterogeneità.

Il tipo di isoterma è indicato dal valore di n : i termini n e K_F sono entrambi dipendenti dalla temperatura. Quando $1/n$ è compreso tra 0 e 1 l'adsorbimento è favorito; se $1/n$ è più grande di 1 risulta sfavorita; per $1/n = 1$ il processo è irreversibile.

Consegue un modello che si adatta bene a composti eterogenei ma presenta dei limiti: in particolare l'equazione matematica empirica utilizzata per questo modello fallisce per valori elevati di pressione. Non è un modello molto usato a causa della difficoltà a delineare queste

zone a differente affinità e a calcolare i differenti valori di affinità. Questo sforzo computazionale e interpretativo non migliora però sensibilmente i risultati che si possono conseguire con altre isoterme più semplici.

3.1.3) Isoterma di Langmuir

Isoterma di Langmuir segue la teoria secondo la quale l'adsorbimento è un processo superficiale sotto un principio cinetico che corrisponde al continuo scambio di molecole tra adsorbite e desorbite, le quali presentano un accumulo pari a zero (per le quali, cioè, adsorbimento e desorbimento devono avere lo stesso valore). L'adsorbimento è diviso in sei semplici meccanismi in funzione della chimica e della geometria della superficie.

- 1- Adsorbimento a sito singolo: il caso più semplice nel quale la superficie ha tutti i siti uguali, per forma e affinità, e tutti in grado di adsorbire una singola molecola di adsorbato.
- 2- Adsorbimento multi-sito: questo meccanismo ipotizza la presenza di vari siti indipendenti (con valori di adsorbimento differenti) in grado di adsorbire una molecola; in questo caso le interazioni tra adsorbente-adsorbente e adsorbato-adsorbato sono considerate trascurabili.
- 3- Langmuir generalizzata: un materiale amorfo viene supposto come un continuo di infinitesimi siti di adsorbimento che presentano però differente affinità con l'adsorbato; vengono trascurate le interazioni adsorbato-adsorbato.
- 4- Adsorbimento cooperativo: tutti i siti del sorbente sono uguali ma possono ospitare più di una molecola.
- 5- Adsorbimento dissociativo: si tratta di due processi in sequenza, inizialmente il legame con adsorbente da parte dell'adsorbato e, in seguito, la rottura del legame dell'adsorbato (esempio H_2 si dissocia in due molecole di H: le due molecole che si formano sono adsorbite su due differenti siti). Per desorbire subiscono il processo inverso, ovvero avviene una ri-associazione.
- 6- Adsorbimento multistrato: tutti i siti vengono ipotizzati uguali e indipendenti ed è possibile un adsorbimento a più strati, mentre per tutti i modelli precedenti si presupponeva un singolo strato.

Secondo questo modello si ha una relazione tra l'aumento della distanza tra adsorbato e adsorbente e il conseguente rapido crollo delle forze attrattive. Questo modello, nei suoi vari meccanismi, risulta molto semplice da applicare e ottimo nel confrontare valori di adsorbimento

per vari adsorbenti. Le criticità si hanno nel momento in cui si vogliono analizzare nel dettaglio i dati sperimentali dal momento che le ipotesi di Langmuir sono valide per composti omogenei mentre anche i più comuni adsorbenti sono eterogenei e risulta, quindi, difficile ipotizzare che tutta la molecola segua un solo modello. Le limitazioni e le approssimazioni risultano quindi importanti ma i vantaggi computazionali e in particolare la consistenza che presenta nel confrontare adsorbenti ne rende uno dei modelli più sfruttati.

L'equazione modificata per adsorbimento dalla fase acquosa:

$$q = q_m \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

q = capacità di adsorbimento (mg/g);

q_m = capacità per copertura monostrato (mg/g);

K_L = costante di Langmuir (L/mg);

C = concentrazione (mg/L).

3.1.4) Isoterma di Redlich-Peterson

Il Redlich-Peterson è un modello ibrido tra il Freudlinch e il Langmuir ed è a tre parametri. Questo modello non segue la teoria del monostrato e può essere utilizzato sia per sistemi omogenei sia per sistemi eterogenei. Il numeratore deriva dall'isoterma di Langmuir. La relazione presenta una dipendenza lineare dalla concentrazione rappresentando quindi l'equilibrio dell'adsorbimento in una grande finestra di concentrazioni.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

K_R = costante di Redlich-Peterson (L/g);

a_R = costante isoterma di Redlich-Peterson (1/mg);

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L);

g = esponente.

3.1.5) Isotherma di Toth

Il modello di Toth è un modello empirico, modificato dall'equazione di Langmuir, che cerca di ridurre l'errore tra i dati sperimentali e i dati predetti. Questo tipo di isoterma è particolarmente utilizzata per descrivere sistemi di adsorbimento eterogenei. Utilizza la correlazione asimmetrica gaussiana di distribuzione dell'energia, per la quale la maggior parte dei siti presenta energia inferiore rispetto al picco della gaussiana.

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{\frac{1}{t}}}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

K_T = costante di Toth (L/g);

a_T = costante isoterma di Toth (mg/L);

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L);

t = fattore di eterogeneità.

L'equazione è ridotta alla Langmuir quando $t=1$, il parametro (t) indica l'eterogeneità del sistema di adsorbimento. L'incremento della temperatura provoca una rapida crescita del valore di a_T in funzione della relazione indipendente tra la temperatura e il parametro t . La differenza sostanziale con la Langmuir è quindi nel fattore t che descrive come l'adsorbimento parta dai siti più forti e poi successivamente gli altri in ordine di energia. Questa differenza nell'interpretazione produce un aumento dei valori di adsorbimento all'equilibrio più contenuto in funzione dell'aumento di pressione in confronto alla Langmuir. I differenti valori di adsorbimento per i vari siti non sono calcolabili analiticamente perché l'equazione di soluzione prevede un integrale risolvibile solo numericamente. I parametri vengono stimati tramite il metodo di condensazione approssimata che consiste nel supporre il valore totale del parametro di adsorbimento pari al valore energetico di condensazione.

3.1.6) Isoterma BET

La BET (Brunauer-Emmet-Teller) è un'isoterma che presenta un'equazione teorica ed è applicabile nei sistemi che presentano equilibri gas-solido. Questo modello presenta le stesse assunzioni del modello Langmuir aggiungendo ulteriori semplificazioni. La prima semplificazione che viene introdotta è che: l'energia di adsorbimento degli strati superiori sia la stessa, e che questa energia sia pari al calore di fusione senza però essere direttamente influenzata dalle interazioni tra adsorbente e adsorbato. La seconda semplificazione, invece, è la seguente: se la concentrazione cresce il numero di strati tendono all'infinito e il primo strato presenta un'energia differente rispetto a tutti gli altri. Risulta uno dei modelli più importanti e viene utilizzato per calcolare la porosità di zeoliti o altri catalizzatori.

$$q_e = \frac{q_s}{1 - \left(\frac{C_e}{C_s}\right)}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

q_s = capacità di saturazione isoterma (mg/g);

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L);

C_s = costante isoterma di saturazione monostrato del adsorbato (mg/L).

Questo modello è applicabile però solo a equilibri tra gas e solidi, di conseguenza, non può essere utilizzato per calcolare le capacità adsorbenti del biochar nei confronti dei nitrati. Viene però modificata per essere estesa anche ai fenomeni d'interazione liquido-solido.

$$q_e = \frac{q_{mBET} C_{BET} C_e}{(C_e - C_s) [1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s}]}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L);

C_s = costante isoterma di saturazione monostrato del adsorbato (mg/L);

C_{BET} = costante isoterma dell'energia d'interazione con la superficie (L/mg);

q_{mBET} = costante isoterma di saturazione teorica (mg/g).

Questa forma non presenta però ottimi risultati, per questo motivo si utilizza il modello BET per interazioni gas-solido.

3.1.7) Isoterma di Dubinin-Radushkevich

Il modello di adsorbimento isoterma di Dubinin-Radushkevich esprime il meccanismo di adsorbimento tramite una distribuzione gaussiana di energia sulla superficie eterogenea. Questo modello è solitamente utilizzato per descrivere l'adsorbimento di gas in adsorbenti microporosi. Presenta un'equazione semi-empirica nella quale il modello di adsorbimento segue il meccanismo di riempimento dei pori. L'assunzione di questa teoria è che l'adsorbimento multistrato possa riguardare anche i processi fisici tramite interazioni Van der Waals.

$$q_e = q_s e^{-K_{D-R} \epsilon^2}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

q_s = capacità di saturazione isoterma (mg/g);

K_{D-R} = costante di energia dell'adsorbimento (mol^2/KJ^2);

$\epsilon = RT \ln (P_s/P)$ dove

R = costante universale dei gas (J/ mol K);

T = temperatura (K);

P_s = pressione di vapore a saturazione (atm);

P = pressione di equilibrio dell'adsorbato (atm).

Il valore di ϵ risulta fondamentale in questo modello, infatti, rappresenta la variazione di energia libera di Gibbs dopo l'adsorbimento di un'unità di massa dell'adsorbato. La forma della curva varia in funzione del decremento del valore dell'energia di adsorbimento, passando da una curva sigmoideale ad una convessa.

Il modello di Dubinin-Radushkevich può essere applicato anche ad equilibri liquido-solido ma impone delle semplificazioni, la più importante è che viene considerata trascurabile l'influenza del solvente in particolare il pH. Risulta quindi un modello totalmente inadatto all'utilizzo per studi d'interazione in terreni che presentano proprietà fortemente legate al pH.

3.1.8) Isotherma di Temkin

L'isoterma di Temkin è un modello empirico che tiene in considerazione l'interazione tra l'adsorbente e l'adsorbato e trascura i valori di concentrazione molto alti e molto bassi. In questo modello il calore di adsorbimento è funzione della temperatura e tutte le molecole presentano un andamento lineare invece di logaritmico durante la copertura della superficie. Questo modello risulta valido solo per una finestra di concentrazioni intermedie.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/g);

R = costante universale dei gas (J/ mol K);

T = temperatura (K);

C_e = concentrazione di equilibrio di adsorbato sull'adsorbente (mg/L);

b_T = costante isoterma di Temkin (J/mol);

A_T = costante di Temkin (L/mg).

Questo modello presenta importanti semplificazioni ed esclude a priori due vaste zone di adsorbimento, risulta quindi utile solo in determinate condizioni e per modelli che non presentano un'elevata eterogeneità.

3.2) Cinetica dell'adsorbimento

Con lo studio e il progredire delle teorie sulle funzioni che descrivevano il fenomeno dell'adsorbimento si sono formate anche teorie sulla cinetica e la dinamica di questo. La cinetica dell'adsorbimento è quindi stata descritta come una successione di stadi, dove la cinetica del processo globale viene associata alla cinetica del processo più lento, lo stadio limitante. Gli stadi sono (figura 7):

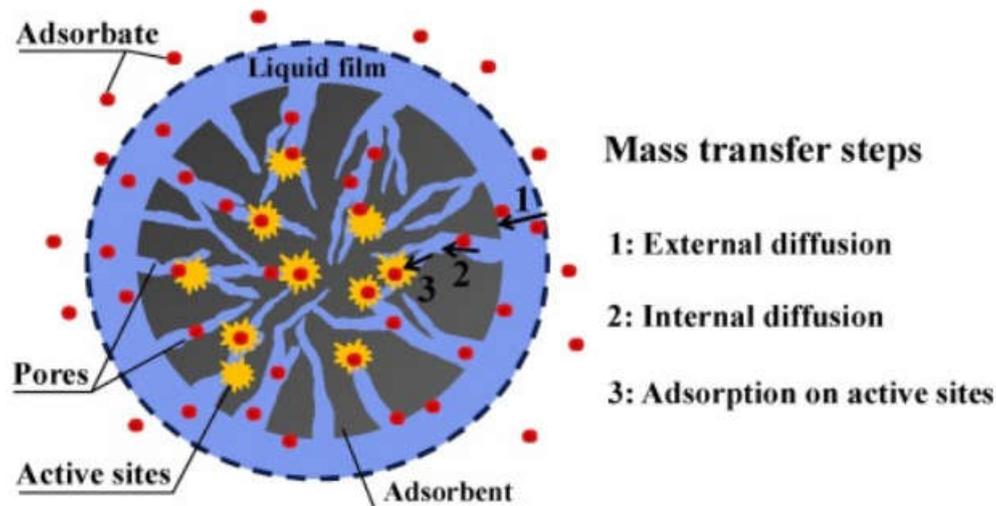


Figura 7: vari stadi del processo di adsorbimento⁶⁹

- Diffusione delle molecole dalla fase bulk alla superficie di separazione di fase, questo passaggio è definito come diffusione esterna. Viene descritta attraverso la prima legge di Fick se non si presentano fenomeni turbolenti.
- Diffusione delle molecole all'interno dei pori, diffusione interna. La diffusione all'interno dei pori può essere ben descritta attraverso la seconda legge di Fick, infatti prima che le specie da adsorbire possano entrare nei pori devono superare una barriera di potenziale.
- Adsorbimento che può essere chimico o fisico in funzione del tipo di interazione che si instaura tra adsorbato e adsorbente.

Per il desorbimento vale un processo che presenta gli stessi stadi ma percorsi in senso inverso, si parte dal desorbimento e si arriva al bulk. Per entrambi i processi, desorbimento e adsorbimento, possono avvenire contemporaneamente anche altri meccanismi come ad esempio la condensazione capillare.

La diffusione delle molecole all'interno dei pori non risulta sempre possibile, questo perché è legata ad un naturale ingombro sterico che impedisce l'ingresso di molecole grandi in micropori. Allo stesso modo per i macropori o materiali non porosi non si ha un valore di potenziale perché non presentano una dimensione comparabile e quindi non si presentano impedimenti alla diffusione. Per quanto riguarda invece situazioni dove molecole e pori hanno dimensioni comparabili il valore di potenziale necessario ad attivare la diffusione è una discriminante. Questo fenomeno si definisce diffusione attivata e presenta quindi temperature per le quali il fenomeno non avviene, perché l'energia della molecola risulta troppo bassa, invece, a temperature per le quali si ha diffusione, l'energia della molecola risulta maggiore rispetto a quella della barriera di potenziale. La diffusione attivata si può vedere quando misurando un'isoterma si presenta una temperatura per la quale i valori di equilibrio aumentano considerevolmente. Sono quindi stati studiati e proposti vari modelli cinetici come il PFO (pseudo primordine), PSO (pseudo second'ordine) e il modello Elovich. Questi modelli cinetici presentano però dei problemi, infatti, i modelli PFO, PSO e Elovich risultano essere totalmente empirici e non hanno quindi un reale senso fisico il che non permette uno studio approfondito del meccanismo di trasferimento. Altri modelli, invece, utilizzano uno studio fenomenologico risultando quindi fisicamente consistenti. Questi metodi presentano equazioni con risoluzioni estremamente complicate e quindi non sempre applicabili. Il modello PFO (pseudo-first-order) è utilizzato spesso per allineare i dati sperimentali con quelli teorici e calcolare conseguentemente i parametri delle equazioni. La formula è la seguente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/L);

k_1 = costante di pseudo primordine (h^{-1});

q_t = quantità di adsorbato nel tempo (mg/L);

t = tempo.

Il parametro k_1 è utilizzato per determinare quanto veloce è il sistema ad arrivare all'equilibrio mentre il valore q_e rappresenta il valore di equilibrio stimato dal modello. Il PFO è teoricamente consistente e uguale al modello della linear driving force (LDF) quando le isoterme di adsorbimento possono essere rappresentate con un modello lineare. Il modello PSO presenta la formula

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/L);

k_1 = costante di pseudo second'ordine (g/mg·h);

q_t = quantità di adsorbato nel tempo (mg/L);

t = tempo.

L'assunzione del modello Elovich è che l'energia di attivazione aumenti con il tempo di adsorbimento e che la superficie dell'adsorbente sia eterogenea. Questo modello è tipicamente utilizzato per i modelli gas-solido. La formula si presenta così:

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-bq_t}$$

q_e = quantità di adsorbato all'equilibrio (mg/L);

a = costante di adsorbimento iniziale di Elovich (mg/g·h);

b = costante di desorbimento di Elovich (g/mg);

q_t = quantità di adsorbato nel tempo (mg/L);

t = tempo.

Si sono sviluppati anche modelli con formule che assumono che la diffusione dell'adsorbato nel film sia lo stadio limitante. I modelli fanno assunzioni differenti come, ad esempio, l'equazione di Boyd suppone un andamento lineare della concentrazione nel film mentre il modello di Frusawa-Smith ipotizza la diffusione intraparticellare trascurabile e l'isoterma lineare. Vi sono poi altri modelli come quello del trasferimento di massa esterno (EMT) e il modello Mathews-Weber. Ci sono modelli che suppongono come stadio limitante la diffusione esterna o la diffusione interna e anche l'adsorbimento⁶⁹.

3.3) Scelta dell'isoterma di adsorbimento

Un passaggio fondamentale per prevedere valori di adsorbimento è definire quale isoterma utilizzare. Dato che risulta impossibile definire a priori quale sia il modello giusto o che rappresenti in maniera più verosimile il comportamento reale risulta necessario uno studio preliminare. Questo studio consiste nel verificare sperimentalmente, in condizioni controllate, i valori di adsorbimento di un dato materiale per una data specie in condizioni di concentrazioni differenti. Una volta trovati questi dati e messi in un grafico si costruisce una curva per ogni isoterma e si calcola il valore di chi-quadrato. Questo valore consiste nella deviazione dei valori reali rispetto a quelli predetti. Se il chi-quadrato presenta un valore inferiore all'unità significa che la funzione interpola bene i dati, invece, per valori superiori a uno si ha una scarsa interpolazione (valori più alti corrispondono a correlazione minore). Questo è il primo requisito per determinare quale modello utilizzare ma non è l'unico, infatti le funzioni isoterme devono essere termodinamicamente realistiche quindi devono soddisfare tre principi che sono:

- Quando la concentrazione è zero l'isoterma deve essere piatta: questo perché in funzione della legge di Henry non ci può essere adsorbimento se non vi è specie adsorbente.
- La curva deve presentare un plateau finale: questo corrisponde ad una capacità adsorbente finita perché tutte le superfici sono finite e non può esistere un materiale con capacità adsorbenti infinite.
- Per tutte le concentrazioni la curva deve essere positiva: quest'ultimo requisito è necessario perché alcune forme matematiche polinomiali ad un aumento della concentrazione presentano una diminuzione della quantità di adsorbato, situazione che non ha senso fisico.

Si utilizzano quindi varie funzioni obiettivo con lo scopo di minimizzare l'errore ed avere la curva, per quel tipo di isoterma, più simile ai dati possibile (tabella 8).

Tabella 8: metodi per il calcolo dell'errore con relativa formula⁶⁸

Funzione errore	Abbreviazione	Formula
Somma degli errori quadri	ERRSQ	$\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,mis})_i^2$
Somma degli errori assoluti	EABS	$\sum_{i=1}^n q_{e,mis} - q_{e,calc} $
Media degli errori relativi	ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{e,mis} - q_{e,calc}}{q_{e,mis}} \right $
Deviazione standard percentuale di Marquardt	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,mis} - q_{e,calc}}{q_{e,mis}} \right)^2}$
Funzione ibrida di errore frazionale	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e,mis} - q_{e,calc}}{q_{e,mis}} \right]$

n= numero di valori;

p= gradi di libertà;

$q_{e,mis}$ = valori di equilibrio ottenuti per via sperimentale;

$q_{e,calc}$ = valori di equilibrio calcolati tramite modelli isotermi.

ERRSQ: il modello ERRSQ è sicuramente il più utilizzato per via della semplicità di calcolo che lo contraddistingue, presenta però un problema di interpretazione perché più sono grandi i valori di concentrazione e più il valore della funzione tende a crescere mentre per valori bassi di concentrazione la funzione rimane molto più piccola anche per errori percentuali più grandi.

HYBRID: per ovviare al problema che contraddistingueva il modello ERRSQ è stato introdotto il modello HYBRID. Questo modello migliora i risultati per valori di concentrazione bassi introducendo dei fattori che sono i gradi di libertà, il numero di valori e rendendo coerenti i dati introducendo anche al denominatore il valore di concentrazione misurato.

ARE: il modello ARE è un modello che cerca di minimizzare l'errore nella distribuzione dei valori rendendo coerenti i dati così come spiegato per il metodo HYBRID.

EABS: il modello EABS è molto simile al ERRSQ, la differenza consiste nell'utilizzo del valore assoluto invece del quadrato per rendere tutti i valori positivi e additivi. Presenta lo stesso problema del ERRSQ, risulta soltanto più leggero in fatto di calcolo.

MPSD: il modello MPSD risulta analogo al modello HYBRID utilizzando però i quadrati e la radice invece che i valori assoluti.

Una volta ottenuta la curva, secondo il modello scelto, si sottopongono le popolazioni di dati, cioè i valori sperimentali contro i valori calcolati, a test di consistenza statistica per determinare se le normali discrepanze tra i dati sono statisticamente accettabili (tabella 9).

Tabella 9: test statistici con relativa formula⁶⁸

Test statistico	Abbreviazione	Formula
Coefficiente di determinazione	R²	$\frac{(q_{e,mis} - \overline{q_{e,calc}})^2}{\sum (q_{e,mis} - q_{e,calc})^2 + (q_{e,mis} - q_{e,calc})^2}$
Deviazione standard dell'errore relativo	SRE	$\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{[(q_{e,mis} - q_{e,calc})_i - ARE]_i^2}{n - 1}}$
Test non lineare del chi-quadro	X²	$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,calc} - q_{e,mis})^2}{q_{e,mis}}$
Coefficiente di correlazione di Spearman	r_s	$1 - \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,mis} - q_{e,calc})_i^2}{n(n - 1)^2}$

n= numero di valori;

q_{e,mis}= valori di equilibrio ottenuti per via sperimentale;

q_{e,calc}= valori di equilibrio calcolati tramite modelli isotermi.

Il coefficiente di determinazione R², il coefficiente di determinazione di Spearman e la deviazione standard dell'errore relativo sono tre funzioni che rappresentano la variabilità della variabile dipendente e sono utilizzati per determinare quanto un modello isoterma sia aderente alla realtà. Il loro valore può variare tra 0 e 1. Il test del chi-quadro utilizza la somma quadra delle differenze tra i dati sperimentali e quelli calcolati con ogni valore diviso per il suo valore corrispondente. Valori piccoli per questo test indicano una stretta somiglianza tra andamento reale e andamento ipotizzato.

Se i valori superano i test statistici il modello scelto si può considerare consistente, se il test non è superato, invece, il modello non rappresenta in maniera accurata il fenomeno e quindi non può essere utilizzato per fare stime affidabili⁶⁸.

Il modello di Langmuir risulta di gran lunga il più utilizzato anche se non risulta sempre sufficiente a descrivere adeguatamente un fenomeno di adsorbimento da parte del biochar. Per alcuni tipi di inquinanti di particolare complessità o se si studiano intervalli di concentrazioni molto piccole o molto basse possono risultare necessari altri modelli che assumono differenti semplificazioni o che presentano altre formule matematiche che meglio approssimano l'andamento sperimentale. Tuttavia, analizzando un gran numero di articoli bibliografici risulta chiaro che per l'interazione biochar-nitrati o biochar-ammonio sia sufficiente il modello Langmuir che, con una bassa richiesta di calcolo, presenta valori di R^2 molto elevati. Altri modelli, come il Toth (che è una Langmuir estesa e corretta), potrebbero rappresentare meglio i valori sperimentali ma la richiesta di calcolo e la necessità di analisi preliminari per determinare dei valori da inserire nelle equazioni non rendono conveniente il loro utilizzo, ottenendo valori di R^2 già elevati con modelli più semplici e maneggevoli. Al contrario, per altri tipi di inquinanti c'è bisogno di sostituire il modello di Langmuir perché non in grado di rappresentare idoneamente i dati sperimentali (figura 8 esempi di isoterme di adsorbimento utilizzate per vari tipi di inquinanti).

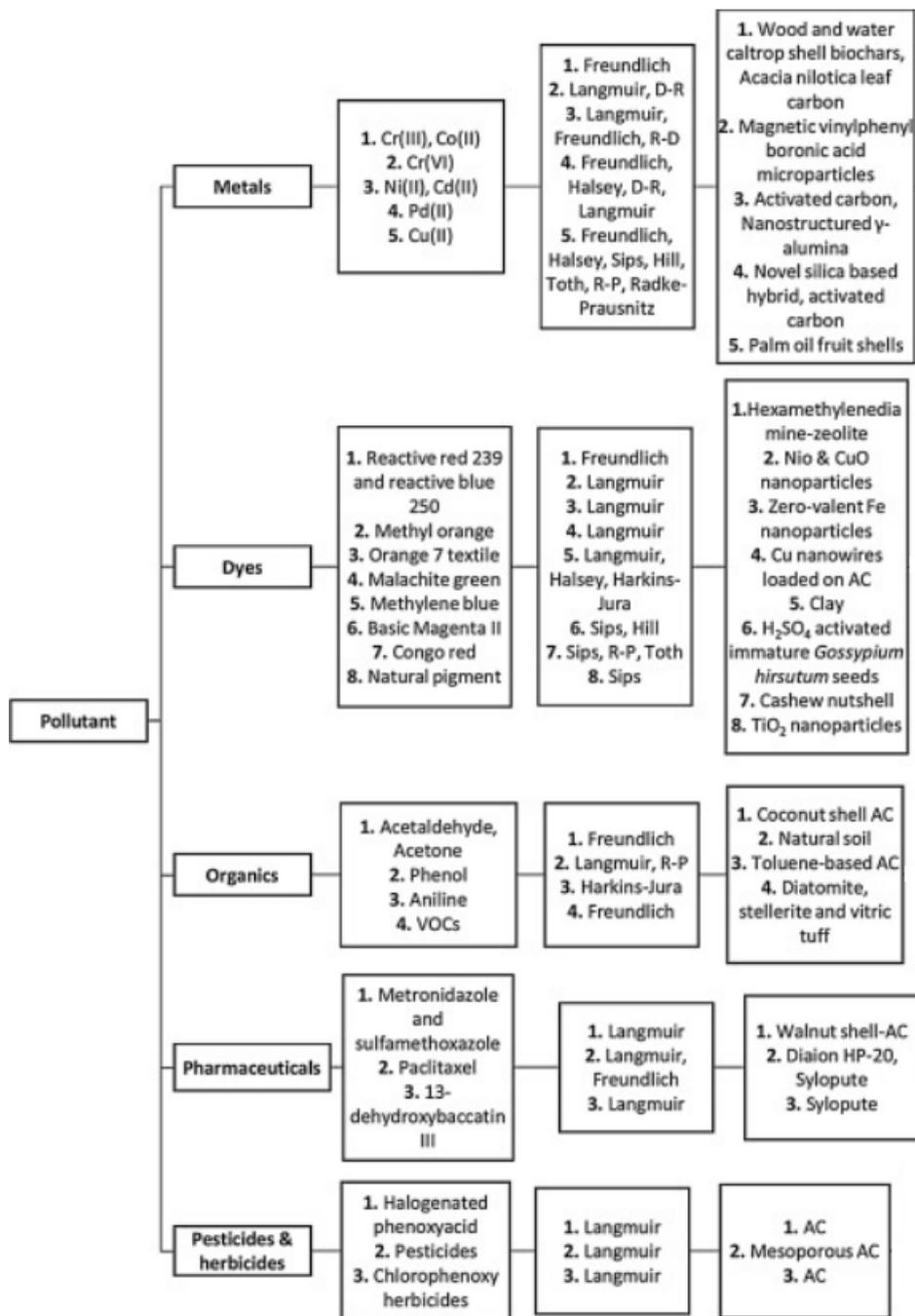


Figura 8: esempi di isoterme di adsorbimento per vari inquinanti e adsorbenti⁶⁷

4) SCOPO DEL LAVORO

La riduzione della mobilità dell'azoto nei terreni e in particolar modo dei nitrati è un obiettivo in campo agronomico. La normativa prevede riduzione e regolamentazione delle concimazioni, e in alcuni casi, limitazioni importanti nel loro uso. L'obiettivo di questa tesi è quello di analizzare e comprendere il ruolo del biochar, usato come ammendante nei terreni, nel trattenere composti azotati. A fianco di un'approfondita ricerca bibliografica, finalizzata a identificare le caratteristiche del biochar che favoriscono la ritenzione dell'azoto nei suoli, si sono testate sperimentalmente le capacità adsorbenti di vari tipi di biochar che presentano sia differenti processi di sintesi sia differenti biomasse di origine.

5) PARTE SPERIMENTALE

5.1) Procedimento

Campioni analizzati.

Sono stati utilizzati 7 diversi tipi di biochar: MSP700, MSP550, SWP700, SWP550, Abete bianco, Cost 2 e Cost 3.

MSP700: biochar proveniente da falciatura del miscanto prodotto tramite pirolisi veloce a 700 °C.

MSP550: biochar proveniente da falciatura del miscanto prodotto tramite pirolisi veloce a 550 °C.

SWP700: biochar proveniente da legno dolce (a basso contenuto di lignina) prodotto tramite pirolisi veloce a 700°C.

SWP550: biochar proveniente da legno dolce (a basso contenuto di lignina) prodotto tramite pirolisi veloce a 550°C.

Abete bianco: biochar proveniente da trucioli di legno di abete bianco prodotto tramite pirolisi lenta a 500°C.

Cost 2: biochar proveniente dall'unione di fanghi di depurazione e scarti dall'industria della carta prodotto tramite pirolisi (20 min. di permanenza) a 500°C.

Cost 3: biochar proveniente dall'unione di fanghi di depurazione e crusca di grano prodotto tramite pirolisi (20 min. di permanenza) a 500°C.

Procedure preliminari

Ognuno dei campioni di biochar è stato setacciato per arrivare ad una dimensione tra 1 e 0,3 mm. Sono stati successivamente posti in dei crogiuoli e messi in stufa (VWR Venti-line) per una notte a 80 °C e fatti essiccare in essiccatore. Sono stati sottoposti ad un processo di lavaggio che consiste nel porre circa 4 grammi di biochar in 200 mL d'acqua bidistillata e tenuti in agitazione per 30 minuti tramite agitatore magnetico, filtrato su buchner conservando l'acqua di lavaggio per un'analisi posteriore. Questa procedura di lavaggio è stata ripetuta per tre volte per ognuno dei biochar. Finita la procedura di lavaggio il campione di biochar è stato posto nuovamente in stufa per una notte a 80 °C e conservati in flaconi di HDPE.

Test di adsorbimento del biochar.

Per il test di adsorbimento è stato utilizzato un rapporto di 1:100, cioè sono stati pesati esattamente 0,4 g di biochar per ogni vial (capacità 50 mL) tramite bilancia analitica ai quali sono stati aggiunti 40 mL di: acqua bidistillata per il campione di controllo, soluzione di $Mg(NO_3)_2$ 0,5 mg/L (di nitrati), soluzione $NaNO_3$ 0,5 mg/L (di nitrati) e soluzione NH_4NO_3 0,5 mg/L (di nitrati). I campioni sono stati posti in agitazione per 24 ore a 5 rpm in agitatore rotante (Heidolph instrument Reax 20).

Analisi anioni

Le analisi sono state eseguite tramite cromatografo ionico (761 Compact IC metrohm) in configurazione anionica con colonna metrohm metrosep A, soluzione eluente: 1,8 millimolare di Na_2CO_3 e 1,7 millimolare di $NaHCO_3$ in acqua bidistillata. Previa iniezione tutte le acque sono state filtrate tramite filtro nylon 0,45 μm .

Analisi cationi

Le analisi sono state eseguite tramite cromatografo ionico (761 Compact IC metrohm) in configurazione cationica con colonna metrohm metrosep C, soluzione eluente: 1 millimolare di acido dipicolinico e 4 millimolare di acido tartarico in acqua bidistillata. Previa iniezione tutte le acque sono state filtrate tramite filtro nylon 0,45 μm .

Rette di taratura

Sono state eseguite rette di taratura per i nitrati ad alte (fig 10) e basse concentrazioni (fig 9), per il sodio (fig 11) e per l'ammonio (fig 12).

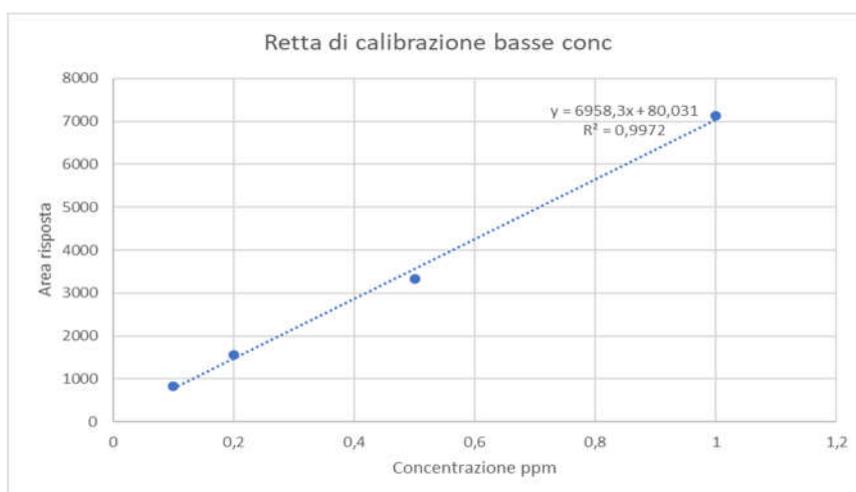


Figura 9: retta taratura nitrati basse conc

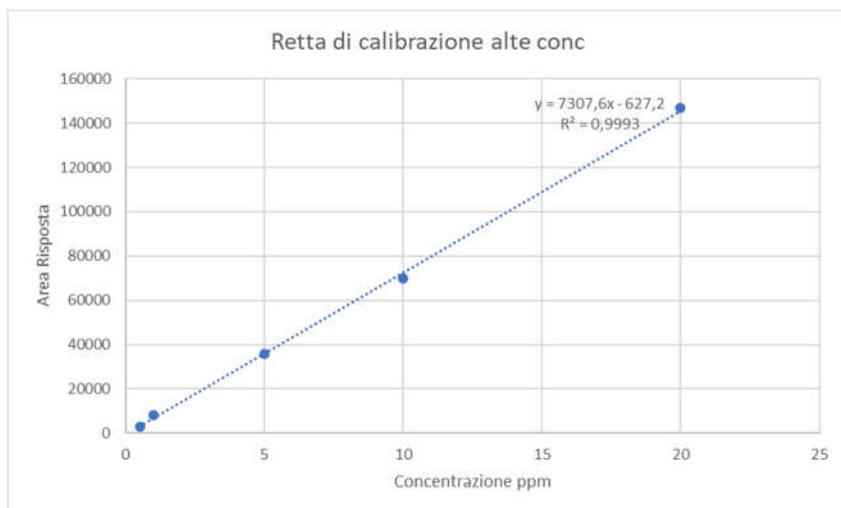


Figura 10: retta calibrazione nitrati alte conc

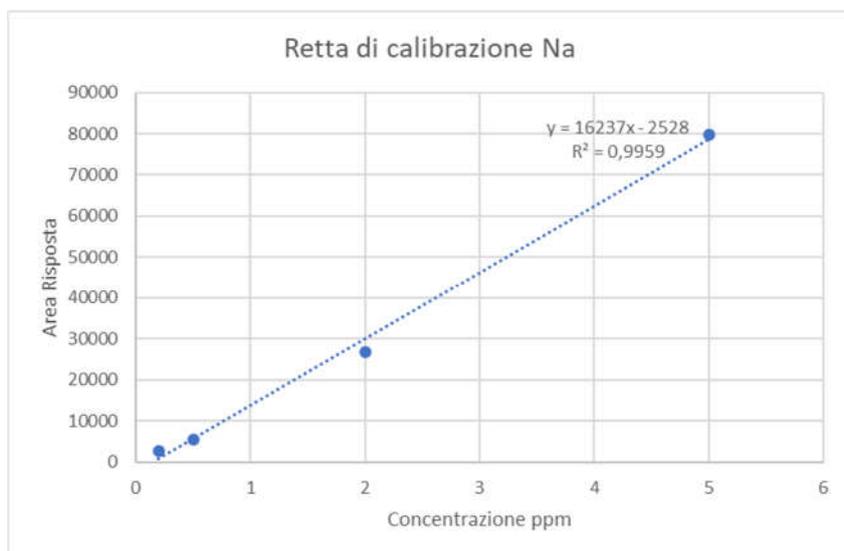


Figura 11: retta di calibrazione sodio

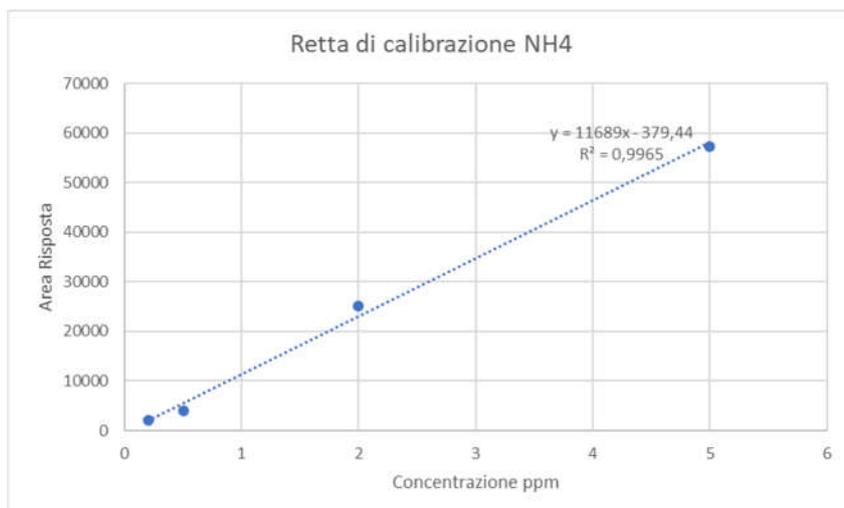


Figura 12: retta di calibrazione ammonio

5.2) Discussione dati sperimentali

La sperimentazione effettuata ha l'obiettivo di effettuare uno screening su diversi biochar per stimare la capacità adsorbente nei confronti dei nitrati e dello ione ammonio. La sperimentazione è stata effettuata facendo test di adsorbimento con diversi sali: NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 .

5.2.1) Acque di lavaggio

Sulle acque di lavaggio dei char sono state fatte misure di pH e conducibilità, oltre che la misura di nitrati medi nei tre lavaggi (tabella 10).

Tabella 10: analisi acque di lavaggio dei char

Campione	pH	Conducibilità (μS)	Concentrazione nitrati (mg/L)
MSP700 1	9,50	865	0
MSP700 2	8,61	209	
MSP700 3	8,56	132	
SWP700 1	7,60	91,3	0
SWP 700 2	7,40	19,9	
SWP700 3	7,30	11,5	
MSP550 1	8,90	225	0,23
MSP550 2	8,20	94,6	
MSP550 3	8,07	75,8	
SWP550 1	7,04	22,2	0
SWP550 2	6,96	10,6	
SWP550 3	6,81	9,7	
Cost 2 1	7,92	528	5,81
Cost 2 2	7,93	146	
Cost 2 3	7,86	87,9	
Cost 3 1	6,88	463	1,34
Cost 3 2	7,00	98,4	
Cost 3 3	6,99	50,0	
Abete 1	6,20	193	0
Abete 2	6,32	32,4	
Abete 3	6,44	16,3	

Il dato di conducibilità permette di valutare la rimozione del carico di sali solubili presenti nei diversi biochar. Si notano delle nette diminuzioni in questi valori in particolare tra il primo e il secondo lavaggio mentre la diminuzione risulta meno consistente tra il secondo e il terzo. Questo indica che in generale tre lavaggi, utilizzati per la rimozione delle ceneri sono un buon compromesso. Inoltre, dai dati sperimentali di conducibilità emergono differenze importanti tra i biochar utilizzati e questo è utile ai fini degli obiettivi del lavoro, che vuole investigare la diversa risposta di materiali differenti.

Per quanto riguarda i valori di pH tutti i biochar presentano una diminuzione del valore (fa eccezione quello derivante dall'abete) durante i lavaggi, a causa della rimozione degli ossidi alcalini. Soffermandoci sul terzo lavaggio, anche per il pH dei biochar si evidenziano importanti differenze. Questo parametro potenzialmente può influenzare lo scambio ionico e incidere sulla capacità adsorbente potenziale dei biochar.

Si sottolinea infine che non si registrano valori di concentrazione di nitrati nelle acque di lavaggio, tranne per il cost 2 e il cost 3 dove arrivano anche a 5 mg/L.

5.2.2) Risultati test di adsorbimento anioni

I risultati delle analisi sui nitrati sono divisi per ogni tipologia di biochar e riassunte in grafici comparativi. Si sono voluti mettere in relazione i valori di concentrazione ottenuti dai campioni (barre blu), il valore di concentrazione riscontrato nel bianco (barre grigie). Nelle barre in arancione sono riportati i valori massimi di concentrazione teorica che dovrebbero risultare per somma matematica tra bianco e nitrati aggiunti. Per valori di concentrazione ottenuti si intende il valore di concentrazione residuo riscontrato nelle acque dopo filtrazione di biochar. Più è alta la concentrazione di nitrato registrata minore è la capacità adsorbente del biochar.

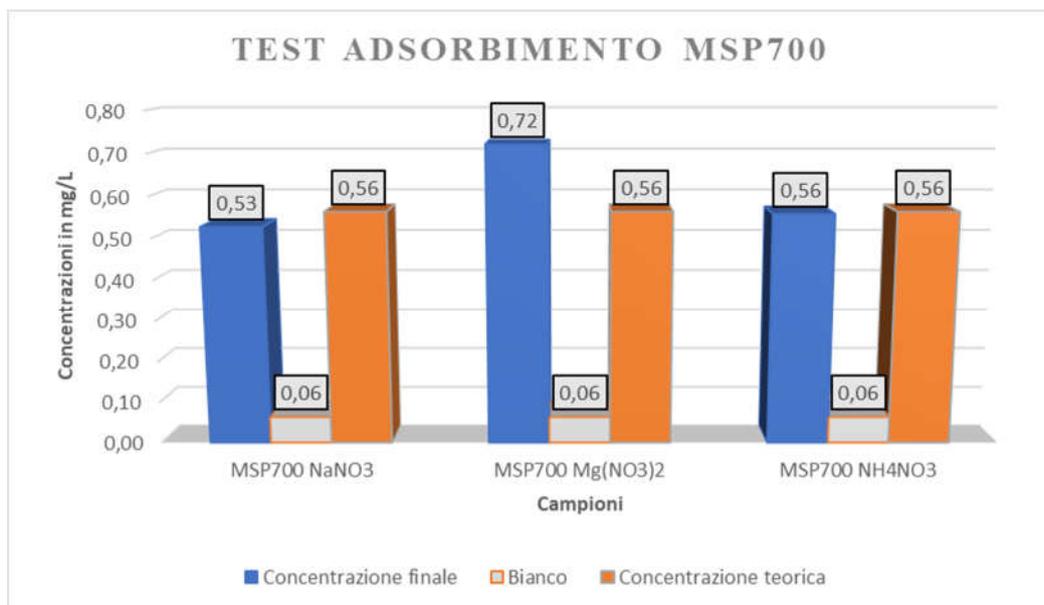


Figura 13: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar MSP700. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per le analisi sul biochar MSP700 risulta una piccola concentrazione di nitrati nel bianco, non si presenta un apprezzabile adsorbimento con nessuno dei sali, risulta interessante il fatto che nel sale di magnesio la quantità registrata dopo l'aggiunta dello standard risulta maggiore della somma aritmetica tra la concentrazione dello standard e il valore di rilascio ottenuto nel bianco.

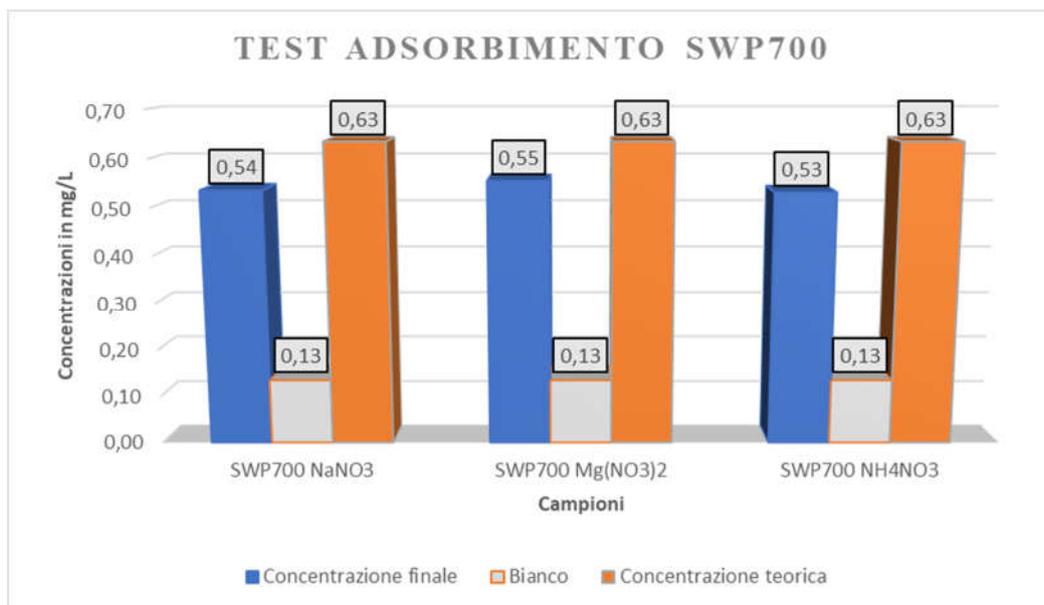


Figura 14: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar SWP700. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per le analisi sul biochar SWP700 risulta un leggero adsorbimento dato che per tutti e tre i sali la concentrazione registrata dopo l'aggiunta dello standard risulta inferiore alla somma aritmetica tra bianco e standard, si presenta inoltre un valore di rilascio nel bianco più alto rispetto al MSP700.

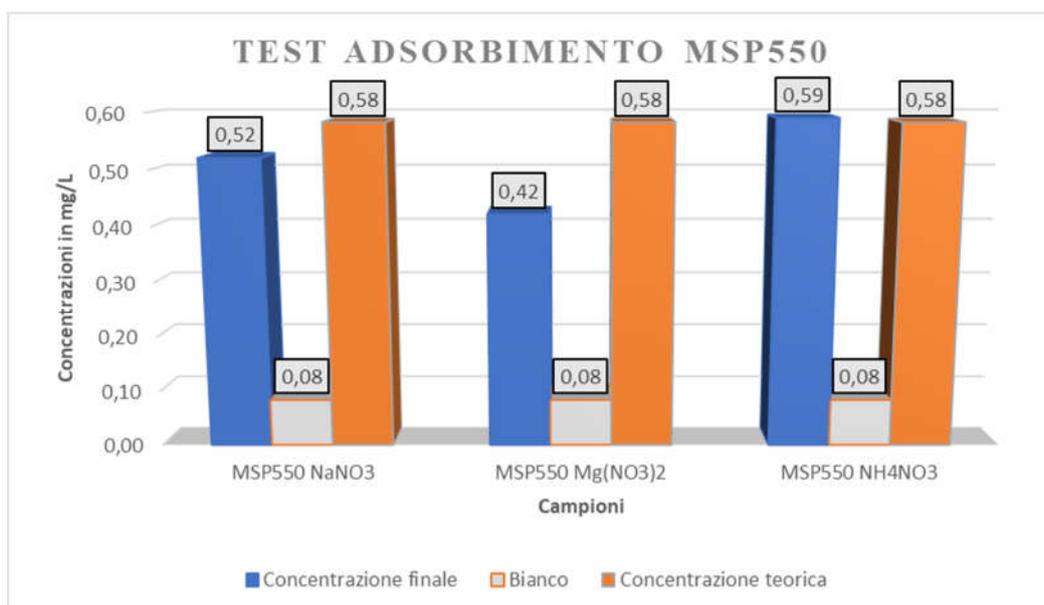


Figura 15: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar MSP550. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per i risultati sul biochar MSP500 risulta un leggero adsorbimento per i sali con Na e Mg, mentre non si ha alcun assorbimento per il sale contenente NH₄.

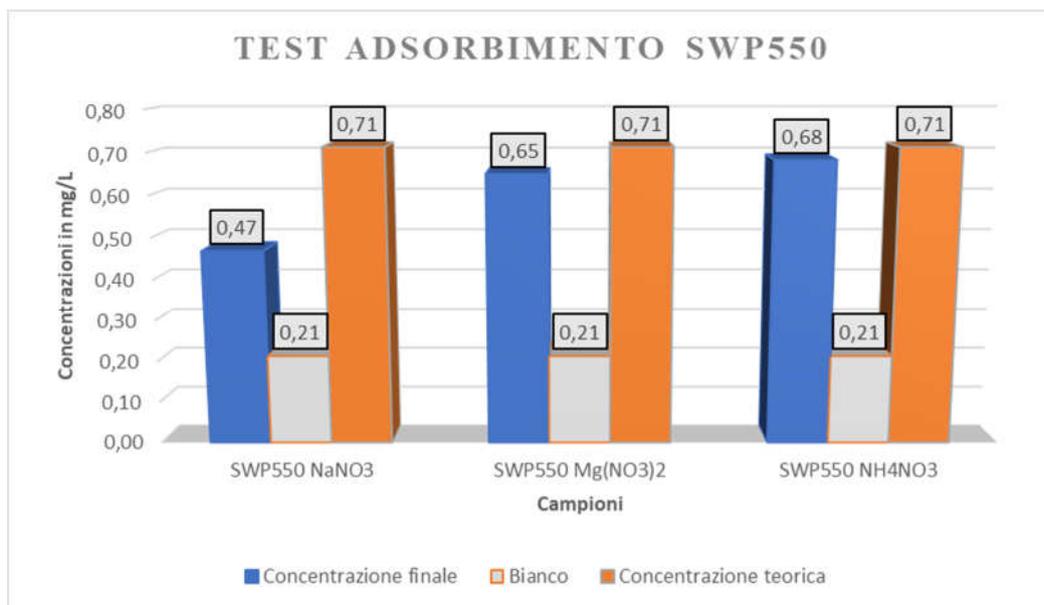


Figura 16: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar SWP550. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per i risultati sul biochar SWP550 risulta un leggero adsorbimento per tutti e tre i sali, più marcato per il sale contenente Na, inoltre si evidenzia un valore molto elevato di rilascio registrato nel bianco.

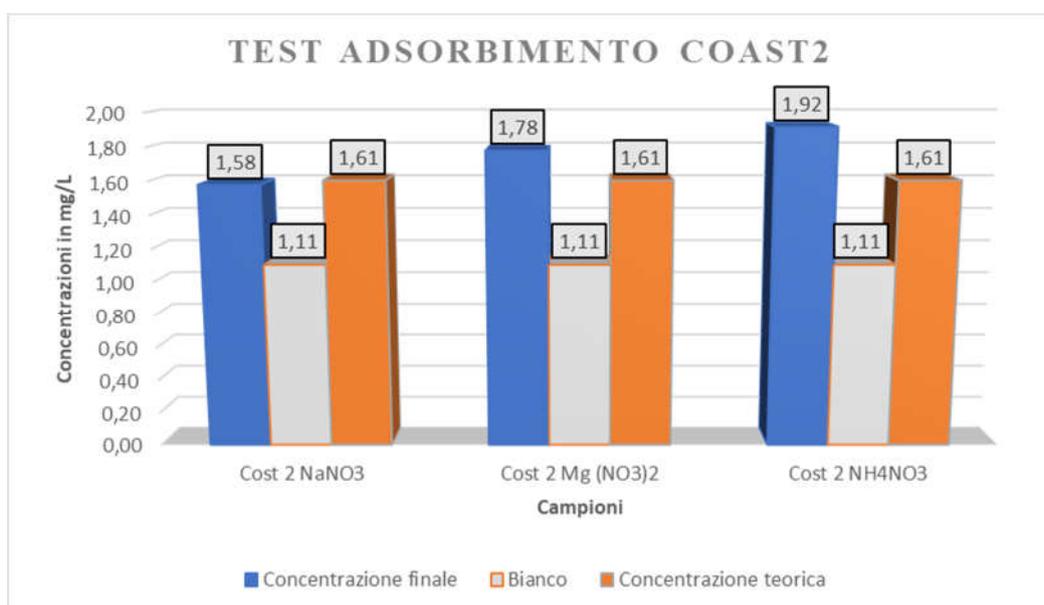


Figura 17: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar Cost 2. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per i risultati sul biochar Cost 2 risulta un elevato quantitativo di nitrati nel bianco dato dalla natura di questo biochar che presentava valori elevati di concentrazione di nitrati anche nelle acque di lavaggio. Non presenta fenomeni di adsorbimento per questa specie.

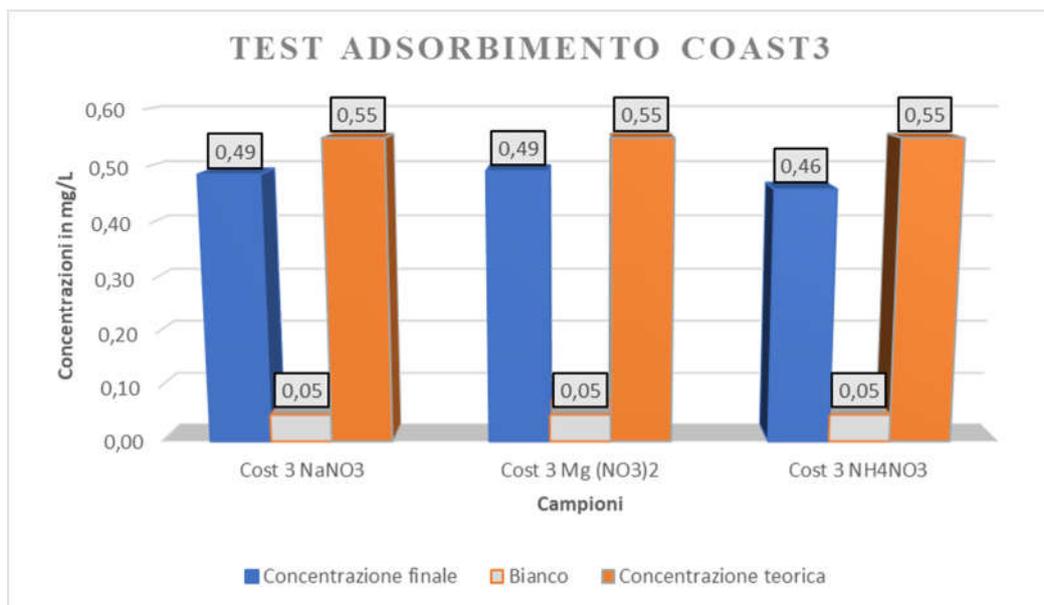


Figura 18: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar Cost 3. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per i risultati sul Cost 3 risulta un leggero adsorbimento e una bassa concentrazione di nitrati nel bianco in contrasto con l'alto quantitativo di nitrati registrato nelle acque di lavaggio.

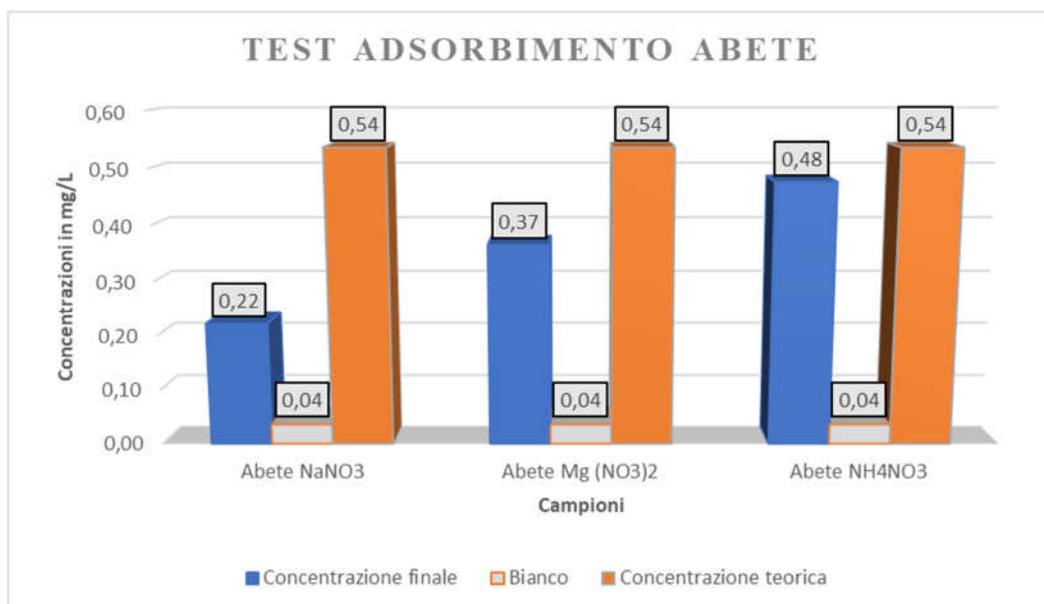


Figura 19: valori risultati per i test di adsorbimento dei nitrati del biochar abete. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce alla specie nitrato.

Per i risultati sul biochar da abete risulta un adsorbimento per tutti e tre i sali, più marcato per il sale che presenta come catione il Na, questo risultato è probabilmente frutto del pH leggermente acido che questo tipo di biochar presentava nell'analisi delle acque di lavaggio.

5.2.3) Risultati adsorbimento cationi

Analogamente a quanto fatto per gli anioni riportiamo i dati dell'adsorbimento dei cationi. Si sono voluti mettere in relazione i valori di concentrazione ottenuti dai campioni (barre blu), il valore di concentrazione riscontrato nel bianco (barre grigie) e i valori ipotetici di concentrazione che dovrebbero risultare per somma matematica tra bianco e concentrazione note per il test (barre arancioni). Per valori di concentrazione ottenuti si intende il valore di concentrazione residuo riscontrato nelle acque dopo filtrazione di biochar.

I test sono stati eseguiti con i campioni utilizzati per i test di adsorbimento di nitrati. Sono state verificate le concentrazioni degli standard utilizzati e si sono registrati valori pari a 0,34 mg/L per il Na^+ e 0,31 per NH_4^+ .

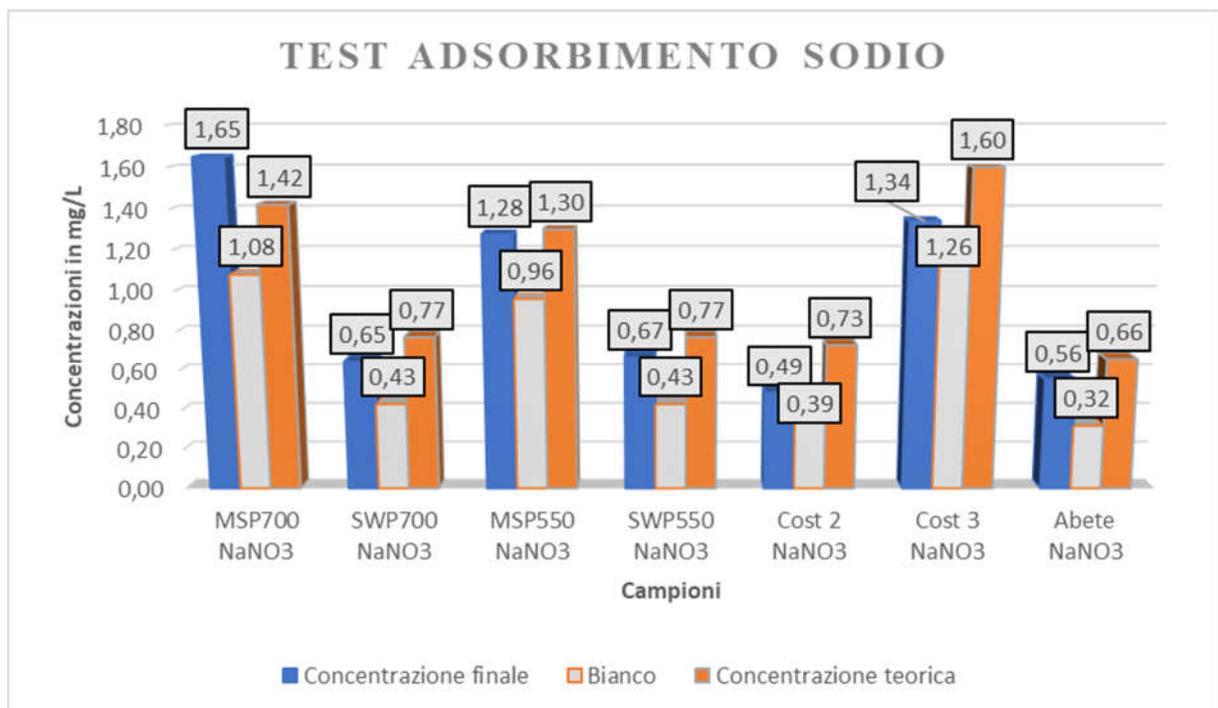


Figura 20: test adsorbimento sodio. Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce allo ione sodio.

I risultati dei test di adsorbimento del sodio su biochar mostrano la tendenza ad un lieve adsorbimento, escludendo MSP700, dato che i valori di concentrazione dopo il test risultano inferiori alla somma delle concentrazioni di bianco e standard aggiunto. Per tutti i campioni si sono registrati valori elevati di rilascio nel bianco, questo è dovuto dalla grande quantità di sali di sodio solubili che possono trovarsi intrappolati nel biochar. Lo ione sodio, tra gli ioni che possono essere presenti nei suoli è tra quelli più mobili per via del suo basso potenziale ionico. Per cui sebbene i biochar abbiano buona capacità di scambio cationico, sono soprattutto gli ioni con potenziale ionico maggiore ad essere trattenuti.

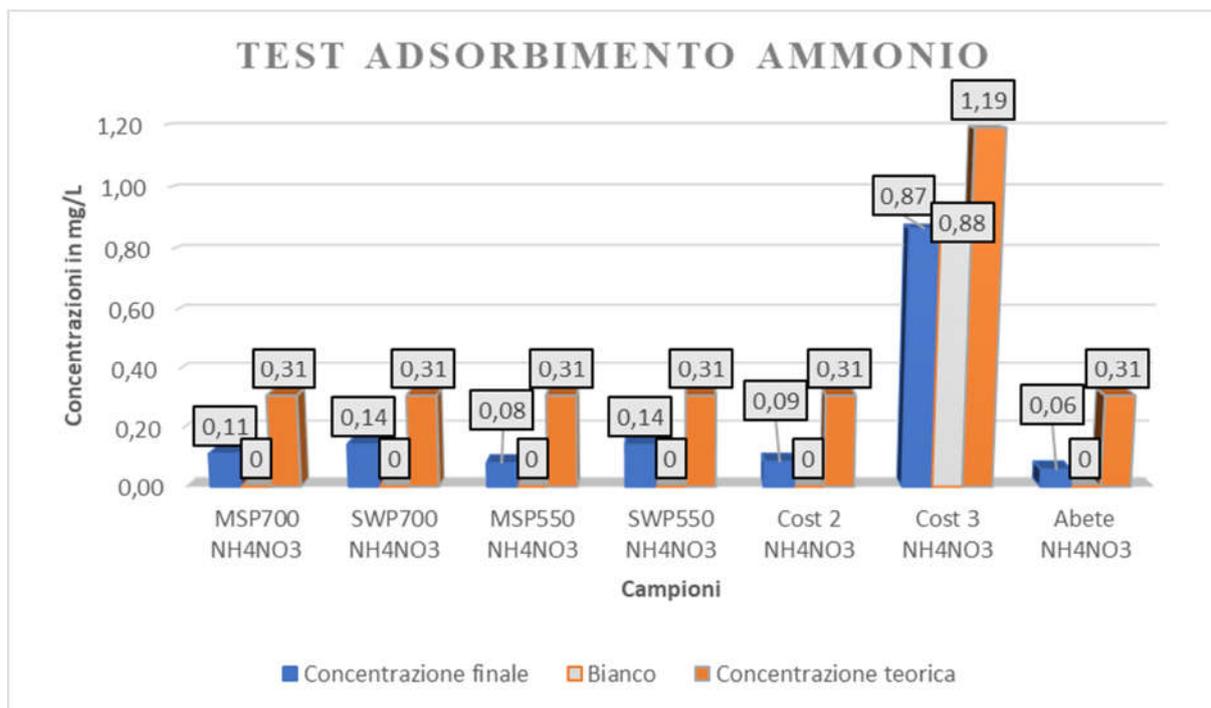


Figura 21: test adsorbimento ammonio (per i valori riportati di concentrazione pari a 0 si vuole intendere al di sotto della soglia di rilevabilità dello strumento). Il valore di concentrazione riportato a lato si riferisce allo ione ammonio.

I risultati dei test di adsorbimento dell'ammonio evidenziano un elevato adsorbimento per tutti i biochar, quasi tutti i biochar non presentano fenomeni di rilascio tranne che per il cost 3 che invece presenta una concentrazione nel bianco che è superiore di più del doppio della concentrazione dell'ammonio nelle soluzioni utilizzate (0,88 mg/L). L'adsorbimento dello ione ammonio è di circa il 60-70% per i campioni MSP, SWP e cost, mentre superano l'80% per l'abete.

5.3) Discussione risultati e confronto con dati di letteratura

I risultati ottenuti dai test sui sette biochar analizzati, per quanto riguarda l'adsorbimento dei nitrati, sono molto differenti dai dati riportati in letteratura. Nel nostro caso non si presentano fenomeni di adsorbimento dei nitrati significativi anche con quantitativi molto bassi come 0,5 mg/L. Al contrario, si registrano fenomeni di rilascio dei nitrati, come è possibile notare dalle analisi dei bianchi. I dati che concernono i bianchi, soprattutto per i campioni SWP risultano inaspettati in virtù del fatto che le analisi delle acque di lavaggio non presentano valori di rilascio dei nitrati. Questa incongruenza potrebbe essere spiegata dalla cinetica del desorbimento, infatti, per il lavaggio il tempo di contatto si attesta a circa 30 minuti, mentre per il test di adsorbimento a 24 ore. Nei biochar SW e MS il rilascio dei nitrati nel bianco sembra diminuire all'aumentare della temperatura di pirolisi.

La discrepanza dei dati ottenuti con la letteratura potrebbe essere frutto delle diverse condizioni sperimentali utilizzate nelle nostre analisi in particolare per quanto riguarda il pH del sistema. Nelle analisi non sono stati corretti i pH tramite aggiunta di acido, quindi le soluzioni si sono trovate a pH neutro o leggermente basico (tra 7 e 8), condizione nella quale è stato appurato che l'adsorbimento dei nitrati da parte del biochar sia sfavorito. Il biochar di abete che presenta il pH più basso rispetto agli altri biochar presenta anche l'adsorbimento più significativo. I valori di pH solitamente utilizzati per studi di questo genere sono compresi tra 5 e 6. Inoltre, è stato dimostrato che i massimi valori di adsorbimento dei nitrati si riscontrano per valori di pH che oscillano tra i 2 e i 4⁶⁰. Tali valori sono però lontani dalle condizioni di pH naturali nei suoli. I nostri test sono stati eseguiti in assenza di correzione acida per determinare se le tipologie di biochar utilizzate avessero capacità adsorbenti anche senza dover essere sottoposte ad un processo preliminare di pretrattamento acido. Un processo preliminare renderebbe il biochar sconveniente dal punto di vista economico.

Per quanto riguarda invece lo ione ammonio abbiamo valori di adsorbimento che si aggirano tra il 60 e 80%. Fa eccezione il cost 3 che a differenza degli altri biochar rilascia nel bianco elevate quantità di questo ione. L'adsorbimento dell'ammonio è largamente dimostrato ed evidenziato in letteratura dato che il biochar ha generalmente un'elevata capacità di scambio. Questo differente comportamento rispetto ai nitrati è diretta conseguenza della carica superficiale del biochar, che a pH basici presenta una carica negativa in superficie e che ha la capacità di attrarre anche per via elettrostatica i cationi ammonio. Presenta perciò intervalli di

pH ideali per l'adsorbimento molto differenti rispetto a quelli dei nitrati, attestandosi in un range tra 6 e 8 ma presentando comunque buoni valori anche per pH più acidi di 6 o più basici di 8⁷⁰.

Per quanto riguarda il sodio i valori risultano molto eterogenei tra i vari tipi di biochar, in generale si registrano importanti valori di rilascio nei bianchi e un adsorbimento molto modesto.

Dal confronto con la letteratura ci si è resi conto che spesso la sperimentazione fatta non segue la logica di fare valutazioni di interazione tra biochar e analiti in condizioni assimilabili a quelle reali. Il dato più significativo risulta però la scarsa capacità dei biochar in assenza di pretrattamento a trattenere i nitrati: spesso tale caratteristica non viene citata dagli articoli bibliografici, dando per scontato l'utilizzo di pH acidi o passando direttamente a test in colonna^{59 63 71}.

Complessivamente, alla domanda se il biochar utilizzato come ammendante può potenzialmente ridurre il rilascio ambientale di nitrati, dai risultati ottenuti sembra che il suo contributo sia modesto, anche se non nullo. Infatti, le concentrazioni in soluzione sono inferiori alla somma del contributo del bianco più i nitrati aggiunti nella maggior parte dei test.

Alla luce di queste informazioni appare chiaro che basarsi su test di screening sui singoli biochar porterebbe alla conclusione che il loro uso in campo agronomico sia di scarsa efficacia in merito alla capacità di trattenere nitrati, mentre sono efficaci per la parte di azoto contenuta nello ione ammonio. Va però sottolineato che il comportamento dei biochar in combinazione al suolo non è un comportamento lineare, ma il suolo in presenza di biochar può modificare alcune proprietà per effetto di fenomeni non prevedibili, come la crescita microbica, o interazione della frazione nanometrica dei materiali argillosi con la superficie porosa del biochar. La conseguenza è che gli studi fatti in campo spesso riportano risultati diversi da quelli attesi sulla base del solo studio del biochar o del suolo separatamente.

6) CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi si poneva lo scopo di analizzare vari tipi di biochar per determinare quali potessero presentare le migliori capacità adsorbenti nei confronti dei nitrati. I risultati ottenuti hanno mostrato che quasi tutti i biochar presentano un lieve adsorbimento. In realtà questo adsorbimento consiste in una diminuzione del rilascio da parte del biochar a causa della maggior concentrazione presente in soluzione. Questo è ipotizzabile per il fatto che la concentrazione finale risulta, in quasi tutti i casi, inferiore al valore del bianco sommato alla concentrazione aggiunta ma che non scende sotto il valore di concentrazione aggiunto. Questo tipo di risultato mostra, quindi, che non è presente un reale adsorbimento ma un equilibrio dinamico tra la soluzione e il biochar. Fa eccezione a questo risultato il biochar di abete bianco che mostra in soluzione una reale diminuzione della concentrazione. Questo tipo di biochar è anche l'unico che in fase di lavaggio mostrava un pH neutro o leggermente acido, il che conferma i dati riscontrati in letteratura che identificano nelle condizioni acide le migliori per l'adsorbimento dei nitrati.

Sebbene vi sia la necessità di avere dei valori preliminari di adsorbimento dettata dai lunghi tempi e l'alta quantità di materiale che richiedono le analisi in colonne di percolazione o in lisimetri questo studio, anche se parziale, mostra come tali test per valutare l'adsorbimento di ioni nitrato sia di scarso significato. Infatti, il fenomeno dell'adsorbimento e i tipi di interazione che portano all'immobilizzazione dei nitrati sono strettamente legati all'interazione suolo-biochar, i test su campioni di biochar o suolo non in miscela si dimostrano essere poco probanti. I test che utilizzano biochar da solo possono unicamente indicare se, nelle migliori condizioni possibili, il biochar è in grado di adsorbire nitrati. Ma non consentono di proiettare le informazioni al risultato atteso a seguito dell'uso in campo come ammendante. Appare, pertanto, necessario utilizzare un test che sfrutti il biochar in miscela con il suolo in condizioni più simili a quelle ambientali. Nell'ambiente i tempi di contatto tra nutrienti e suolo sono maggiori dato che si concima in periodi non piovosi, inoltre vi sono variazioni importanti nel contenuto di umidità con conseguenze nello stato di ossidazione (aria negli spazi interstiziali) oltre che attività biotica collaterale. La ricerca bibliografica effettuata ha permesso di approfondire meglio gli approcci metodologici applicati nello studio della capacità adsorbente del biochar nei confronti dei nitrati e più estesamente dei composti azotati. Sebbene ci siano studi che sembrano indicare buona capacità adsorbente da parte di alcuni biochar, va detto che spesso non sono rispettate condizioni sperimentali che possano ritenersi vicine a quelle ambientali.

7) BIBLIOGRAFIA

1. FAQs. *biochar-international* <https://biochar-international.org/faqs/>.
2. Lehmann, J., Joseph, S. & Joseph, S. Biochar for environmental management: an introduction. *Biochar for Environmental Management* 33–46 <https://www.taylorfrancis.com/> (2015) doi:10.4324/9780203762264-8.
3. Qin, C. *et al.* Understanding structure-performance correlation of biochar materials in environmental remediation and electrochemical devices. *Chem. Eng. J.* **382**, 122977 (2020).
4. Yuan, Y. *et al.* Is biochar-manure co-compost a better solution for soil health improvement and N₂O emissions mitigation? *Soil Biol. Biochem.* **113**, 14–25 (2017).
5. Klasson, K. T. Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. *Biomass Bioenergy* **96**, 50–58 (2017).
6. Rizwan, M. *et al.* Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 2230–2248 (2016).
7. Ahmad, M. *et al.* Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* **118**, 536–544 (2012).
8. Xu, G., Yang, X. & Spinoso, L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. *J. Environ. Manage.* **151**, 221–232 (2015).
9. Chen, B., Zhou, D. & Zhu, L. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5137–5143 (2008).
10. Suliman, W. *et al.* Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass Bioenergy* **84**, 37–48 (2016).

11. Zhang, C. *et al.* Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range. *Bioresour. Technol.* **304**, 123002 (2020).
12. Wang, J. & Wang, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *J. Clean. Prod.* **227**, 1002–1022 (2019).
13. Li, S., Harris, S., Anandhi, A. & Chen, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *J. Clean. Prod.* **215**, 890–902 (2019).
14. Liao, F. *et al.* Characteristics and inorganic N holding ability of biochar derived from the pyrolysis of agricultural and forestal residues in the southern China. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **134**, 544–551 (2018).
15. Basu, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory.* (Academic Press, 2010).
16. Do Minh, T. *et al.* Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review. *Chem. Eng. J.* 124856 (2020) doi:10.1016/j.cej.2020.124856.
17. Jiang, A., Cheng, Z., Shen, Z. & Guo, W. QSAR study on the removal efficiency of organic pollutants in supercritical water based on degradation temperature. *Chem. Cent. J.* **12**, 16 (2018).
18. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S. & Pittman, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresour. Technol.* **160**, 191–202 (2014).
19. Ali, N., Khan, S., Yao, H. & Wang, J. Biochars reduced the bioaccessibility and (bio)uptake of organochlorine pesticides and changed the microbial community dynamics in agricultural soils. *Chemosphere* **224**, 805–815 (2019).

20. Bushnaf, K. M., Puricelli, S., Saponaro, S. & Werner, D. Effect of biochar on the fate of volatile petroleum hydrocarbons in an aerobic sandy soil. *J. Contam. Hydrol.* **126**, 208–215 (2011).
21. Tang, Z., Huang, Q., Yang, Y., Zhu, X. & Fu, H. Organochlorine pesticides in the lower reaches of Yangtze River: Occurrence, ecological risk and temporal trends. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **87**, 89–97 (2013).
22. El-Naggar, A. *et al.* Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma* **337**, 536–554 (2019).
23. Khalifa, N. & Yousef, L. F. A Short Report on Changes of Quality Indicators for a Sandy Textured Soil after Treatment with Biochar Produced from Fronds of Date Palm. *Energy Procedia* **74**, 960–965 (2015).
24. Nyssen, J., Frankl, A., Zenebe, A., Poesen, J. & Deckers, J. Environmental Conservation for Food Production and Sustainable Livelihood in Tropical Africa. *Land Degrad. Dev.* **26**, 629–631 (2015).
25. Antoniadis, V. *et al.* Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. *Earth-Sci. Rev.* **171**, 621–645 (2017).
26. Moon, D. H. *et al.* Quality improvement of acidic soils by biochar derived from renewable materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 4194–4199 (2017).
27. Ghorbani, M., Asadi, H. & Abrishamkesh, S. Effects of rice husk biochar on selected soil properties and nitrate leaching in loamy sand and clay soil. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **7**, 258–265 (2019).
28. Nelissen, V. *et al.* Impact of a woody biochar on properties of a sandy loam soil and spring barley during a two-year field experiment. *Eur. J. Agron.* **62**, 65–78 (2015).
29. Yu, H. *et al.* Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *J. Environ. Manage.* **232**, 8–21 (2019).

30. Agegnehu, G., Srivastava, A. K. & Bird, M. I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Appl. Soil Ecol.* **119**, 156–170 (2017).
31. Dehkhoda, A. M., West, A. H. & Ellis, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Appl. Catal. Gen.* **382**, 197–204 (2010).
32. Majumder, S., Neogi, S., Dutta, T., Powel, M. A. & Banik, P. The impact of biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages. *J. Environ. Manage.* **250**, 109466 (2019).
33. Nan, H. *et al.* Different alkaline minerals interacted with biomass carbon during pyrolysis: Which one improved biochar carbon sequestration? *J. Clean. Prod.* **255**, 120162 (2020).
34. Zhu, X., Zhang, W., Chen, H. & Mo, J. Impacts of nitrogen deposition on soil nitrogen cycle in forest ecosystems: A review. *Acta Ecol. Sin.* **35**, 35–43 (2015).
35. Philippot, L., Hallin, S. & Schloter, M. Ecology of Denitrifying Prokaryotes in Agricultural Soil. in *Advances in Agronomy* vol. 96 249–305 (Academic Press, 2007).
36. Lu, T., Wang, Y., Zhu, H., Wei, X. & Shao, M. Drying-wetting cycles consistently increase net nitrogen mineralization in 25 agricultural soils across intensity and number of drying-wetting cycles. *Sci. Total Environ.* **710**, 135574 (2020).
37. Wang, M. *et al.* The bacterial microbiota in florfenicol contaminated soils: The antibiotic resistome and the nitrogen cycle. *Environ. Pollut.* **259**, 113901 (2020).
38. VanderZaag, A. C., Jayasundara, S. & Wagner-Riddle, C. Strategies to mitigate nitrous oxide emissions from land applied manure. *Anim. Feed Sci. Technol.* **166–167**, 464–479 (2011).
39. Wang, C., Wan, S., Xing, X., Zhang, L. & Han, X. Temperature and soil moisture interactively affected soil net N mineralization in temperate grassland in Northern China. *Soil Biol. Biochem.* **38**, 1101–1110 (2006).

40. Ros, G. H., Hanegraaf, M. C., Hoffland, E. & van Riemsdijk, W. H. Predicting soil N mineralization: Relevance of organic matter fractions and soil properties. *Soil Biol. Biochem.* **43**, 1714–1722 (2011).
41. Harrison-Kirk, T., Beare, M. H., Meenken, E. D. & Condron, L. M. Soil organic matter and texture affect responses to dry/wet cycles: Changes in soil organic matter fractions and relationships with C and N mineralisation. *Soil Biol. Biochem.* **74**, 50–60 (2014).
42. Wang, S. *et al.* Anammox and denitrification separately dominate microbial N-loss in water saturated and unsaturated soils horizons of riparian zones. *Water Res.* **162**, 139–150 (2019).
43. Wang, X. *et al.* Soil aluminum oxides determine biological nitrogen fixation and diazotrophic communities across major types of paddy soils in China. *Soil Biol. Biochem.* **131**, 81–89 (2019).
44. Li, D., Zhang, Q., Xiao, K., Wang, Z. & Wang, K. Divergent responses of biological nitrogen fixation in soil, litter and moss to temperature and moisture in a karst forest, southwest China. *Soil Biol. Biochem.* **118**, 1–7 (2018).
45. Shi, N. *et al.* Water pollution risk from nitrate migration in the soil profile as affected by fertilization in a wheat-maize rotation system. *Agric. Water Manag.* **210**, 124–129 (2018).
46. Xu, N., Tan, G., Wang, H. & Gai, X. Effect of biochar additions to soil on nitrogen leaching, microbial biomass and bacterial community structure. *Eur. J. Soil Biol.* **74**, 1–8 (2016).
47. Choudhury, A. T. M. A. & Kennedy, I. R. Nitrogen Fertilizer Losses from Rice Soils and Control of Environmental Pollution Problems. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **36**, 1625–1639 (2005).

48. Castaldelli, G. *et al.* Nitrogen Budget in a Lowland Coastal Area Within the Po River Basin (Northern Italy): Multiple Evidences of Equilibrium Between Sources and Internal Sinks. *Environ. Manage.* **52**, 567–580 (2013).
49. Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M. & Zimmerman, A. R. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* **89**, 1467–1471 (2012).
50. Kizito, S. *et al.* Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Sci. Total Environ.* **505**, 102–112 (2015).
51. Clough, T. J., Condon, L. M., Kammann, C. & Müller, C. A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics. *Agronomy* **3**, 275–293 (2013).
52. Borchard, N. *et al.* Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N₂O emissions: A meta-analysis. *Sci. Total Environ.* **651**, 2354–2364 (2019).
53. Gul, S., Whalen, J. K., Thomas, B. W., Sachdeva, V. & Deng, H. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. *Agric. Ecosyst. Environ.* **206**, 46–59 (2015).
54. Gul, S. & Whalen, J. K. Biochemical cycling of nitrogen and phosphorus in biochar-amended soils. *Soil Biol. Biochem.* **103**, 1–15 (2016).
55. Nguyen, T. T. N. *et al.* Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis. *Geoderma* **288**, 79–96 (2017).
56. Bruun, E. W., Ambus, P., Egsgaard, H. & Hauggaard-Nielsen, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biol. Biochem.* **46**, 73–79 (2012).
57. Fu, Q. *et al.* Effects of biochar amendment on nitrogen mineralization in black soil with different moisture contents under freeze-thaw cycles. *Geoderma* **353**, 459–467 (2019).

58. Malińska, K., Zabochnicka-Świątek, M. & Dach, J. Effects of biochar amendment on ammonia emission during composting of sewage sludge. *Ecol. Eng.* **71**, 474–478 (2014).
59. Alsewaileh, A. S., Usman, A. R. & Al-Wabel, M. I. Effects of pyrolysis temperature on nitrate-nitrogen (NO₃⁻-N) and bromate (BrO₃⁻) adsorption onto date palm biochar. *J. Environ. Manage.* **237**, 289–296 (2019).
60. Heaney, N., Ukpong, E. & Lin, C. Low-molecular-weight organic acids enable biochar to immobilize nitrate. *Chemosphere* **240**, 124872 (2020).
61. Yang, J., Li, H., Zhang, D., Wu, M. & Pan, B. Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. *Sci. Total Environ.* **592**, 758–765 (2017).
62. Teutscherova, N. *et al.* Leaching of ammonium and nitrate from Acrisol and Calcisol amended with holm oak biochar: A column study. *Geoderma* **323**, 136–145 (2018).
63. Haider, G., Steffens, D., Moser, G., Müller, C. & Kammann, C. I. Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. *Agric. Ecosyst. Environ.* **237**, 80–94 (2017).
64. Knowles, O. A., Robinson, B. H., Contangelo, A. & Clucas, L. Biochar for the mitigation of nitrate leaching from soil amended with biosolids. *Sci. Total Environ.* **409**, 3206–3210 (2011).
65. Ding, Y. *et al.* Evaluation of Biochar Effects on Nitrogen Retention and Leaching in Multi-Layered Soil Columns. *Water. Air. Soil Pollut.* **213**, 47–55 (2010).
66. adsorbimento nell'Enciclopedia Treccani.
<http://www.treccani.it/enciclopedia/adsorbimento>.
67. Al-Ghouti, M. A. & Da'ana, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.* **393**, 122383 (2020).
68. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010).

69. Wang, J. & Guo, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* **390**, 122156 (2020).
70. Hu, X. *et al.* Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. *Sci. Total Environ.* **707**, 135544 (2020).
71. Cao, H. *et al.* Biochar can increase nitrogen use efficiency of *Malus hupehensis* by modulating nitrate reduction of soil and root. *Appl. Soil Ecol.* **135**, 25–32 (2019).