

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

**CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL  
TERRITORIO**

*DICASM*

**TESI DI LAUREA**

in

Fondamenti Chimici Delle Tecnologie Ambientali LS

**Il biochar come mezzo per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> in  
atmosfera**

CANDIDATO  
Giuseppe Capraro

RELATORE:  
Chiar.mo Prof. Maurizio Fiorini

Anno Accademico 2008/09

Sessione III



# Sommario

<b>CAPITOLO 1: I CAMBIAMENTI CLIMATICI.....</b>	<b>5</b>
1.1 OSSERVAZIONI DEI CAMBIAMENTI CLIMATICI.....	5
1.2 EFFETTI OSSERVATI DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO .....	10
1.3 COERENZA DEI CAMBIAMENTI NEI SISTEMI FISICI E BIOLOGICI CON IL RISCALDAMENTO .....	12
1.4 ALCUNI ASPETTI DEL CLIMA CHE NON HANNO MOSTRATO CAMBIAMENTI .....	14
1.5 CAUSE DEL CAMBIAMENTO.....	15
1.6 EMISSIONI DI GAS A EFFETTO SERRA DI LUNGA DURATA.....	15
1.7 FATTORI GUIDA DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO .....	18
1.8 SENSIBILITÀ CLIMATICA E FEEDBACK.....	21
1.9 ATTRIBUZIONE DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO .....	22
1.10 SCENARI SULLE EMISSIONI.....	26
1.11 PROIEZIONI SUI CAMBIAMENTI CLIMATICI FUTURI .....	29
1.12 CAMBIAMENTI GLOBALI NEL XXI SECOLO .....	30
1.13 CAMBIAMENTI REGIONALI NEL XXI SECOLO .....	32
1.14 CAMBIAMENTI DOPO IL XXI SECOLO.....	34
1.15 IMPATTI DEI FUTURI CAMBIAMENTI CLIMATICI .....	36
1.16 IMPATTI SUI SISTEMI E SETTORI .....	36
1.17 IMPATTI A LIVELLO REGIONALE.....	44
1.18 SISTEMI, SETTORI E REGIONI PARTICOLARMENTE INFLUENZATE DAL CAMBIAMENTO CLIMATICO.....	49
1.19 ACIDIFICAZIONE DEGLI OCEANI.....	50
1.20 EVENTI ESTREMI .....	51
1.21 RISCHIO DI CAMBIAMENTI BRUSCHI O IRREVERSIBILI .....	52
<b>CAPITOLO 2: CICLO TERRESTRE DEL CARBONIO .....</b>	<b>55</b>
2.1 VEDUTA D'INSIEME DEL CICLO DI CARBONIO.....	55
2.2 CICLO TERRESTRE DEL CARBONIO .....	62
<b>CAPITOLO 3: PROPRIETÀ FISICHE DEL BIOCHAR.....</b>	<b>81</b>
3.1 INTRODUZIONE.....	81
3.2 ORIGINE DELLA STRUTTURA DEL BIOCHAR .....	82
3.3 INFLUENZA DELLA STRUTTURA MOLECOLARE DI PARTENZA SULLA MORFOLOGIA DEL BIOCHAR .....	85
3.4 PERDITÀ DI COMPLESSITÀ STRUTTURALE DURANTE LA PIROLISI .....	87
3.5 AREA SUPERFICIALE DEI SUOLI E BIOCHAR .....	89
3.6 NANO-POROSITÀ DEL BIOCHAR.....	89
3.7 MACROPOROSITÀ NEL BIOCHAR .....	92
3.8 DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE .....	95
3.9 DENSITÀ DEL BIOCHAR.....	97
3.10 RESISTENZA MECCANICA .....	100

<b>CAPITOLO 4: PROPRIETÀ MICROCHIMICHE.....</b>	<b>103</b>
4.1 INTRODUZIONE E SCOPI .....	103
4.2 FORMAZIONE E COMPOSIZIONE APPARENTE .....	103
4.3 FASI SOLIDE E LORO DISTRIBUZIONI.....	107
4.4 OLI ASSOCIATI E LORO DISTRIBUZIONI.....	115
4.5 CHIMICA DELLA SUPERFICIE .....	115
4.6 FASE MINERALE .....	122
4.7 INFLUENZA DELLE PROPRIETÀ DELLA SUPERFICIE SULL' ADSORBIMENTO .....	123
<b>CAPITOLO 5: PROPRIETÀ ORGANO-CHIMICHE DEL BIOCHAR.....</b>	<b>125</b>
5.1 INTRODUZIONE .....	125
5.2 RAPPORTO FRA GLI ELEMENTI.....	125
5.3 SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR) SUL CARBONIO .....	133
<b>CAPITOLO 6: PROPRIETÀ NUTRITIVE DEL BIOCHAR E LORO ACCRESIMENTO .....</b>	<b>141</b>
6.1 INTRODUZIONE .....	141
6.2 PROPRIETÀ NUTRITIVE DEL BIOCHAR E RISPOSTE DELLE COLTURE PRODOTTE .....	142
6.3 RISPOSTA DELLE PIANTE IN RELAZIONE ALLE PROPRIETÀ DEL BIOCHAR.....	148
6.4 FATTORI CHE CONTROLLANO LE PROPRIETÀ DI NUTRIENTI NEL BIOCHAR.....	153
6.5 MIGLIORAMENTO DEI VALORI NUTRITIVI DEL BIOCHAR: OPPORTUNITÀ DI RICERCA E SFIDE.....	162
<b>CAPITOLO 7: PROPRIETÀ BIOLOGICHE DEL BIOCHAR.....</b>	<b>167</b>
7.1 INTRODUZIONE .....	167
7.2 BIOCHAR COME HABITAT PER I MICRORGANISMI .....	168
7.3 BIOCHAR COME SUBSTRATO PER I MICRORGANISMI DEL SUOLO .....	173
7.4 QUESTIONI METODOLOGICHE .....	176
7.5 EFFETTI DEL BIOCHAR SULL' ATTIVITÀ DEI BATTERI DEL SUOLO .....	178
<b>CAPITOLO 8: TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DEL BIOCHAR .....</b>	<b>185</b>
8.1 INTRODUZIONE .....	185
8.2 STORIA DELLA PRODUZIONE DEL CARBONE .....	186
8.3 MECCANISMI DI PRODUZIONE DEL BIOCHAR DA SUBSTRATO DI BIOMASSA ...	196
8.4 OPPORTUNITÀ PER UN'EVOLUZIONE NELLA PRODUZIONE DEL BIOCHAR .....	209
<b>CAPITOLO 9: BIOCHAR, CONTABILITÀ DEI GAS SERRA E MERCATO DELLE EMISSIONI.....</b>	<b>219</b>
9.1 IL CAMBIAMENTO CLIMATICO .....	219
9.2 MERCATO DELLE EMISSIONI DI GAS SERRA .....	220
9.3 PROTOCOLLO DI KYOTO .....	222
9.4 MERCATO DELLE QUOTE DI EMISSIONE.....	224

9.5 CONCETTI RILEVANTI PER IL MERCATO DELLE EMISSIONI IN PRESENZA DI BIOCHAR .....	224
9.6 COME IL BIOCHAR CONTRIBUISCE ALLA MITIGAZIONE DEI CAMBIAMENTI CLIMATICI .....	227
9.7 BENEFICI DI MITIGAZIONE ACQUISIBILI NELLA PIROLISI PER PROGETTI RELATIVI A BIOENERGIA E BIOCHAR .....	232
9.8 ESEMPIO DI BILANCIO DI GAS SERRA PER UN SISTEMA DI BIOCHAR.....	235
9.9 EMISSIONI DERIVANTI DALL' APPLICAZIONE DI BIOCHAR AI SUOLI AGRICOLI.....	241
9.10 QUESTIONI SUL MERCATO DELLE EMISSIONI BASATE SULLA PIROLISI PER LA PRODUZIONE DI BIOCHAR E BIOENERGIA.....	247
9.11 MONITORAGGIO E VERIFICA .....	250
9.12 CONCLUSIONI.....	253
<b>CAPITOLO 10: SISTEMI INTEGRATI DI PRODUZIONE E UTILIZZO DEL BIOCHAR E PROGETTI DI RICERCA IN ITALIA E NEL MONDO . 255</b>	
10.1 PRODUZIONE DI BIOCHAR E BIOENERGIA SU LARGA SCALA .....	255
10.2 PRODUZIONE DI BIOCHAR E BIOENERGIA A SCALA DI FATTORIA .....	258
10.3 PRODUZIONE DI BIOCHAR DA PIANTAGIONI DEDICATE PER L' AGRICOLTURA SOSTENIBILE.....	259
10.4 CONCLUSIONI SUI SISTEMI INTEGRATI DI PRODUZIONE E UTILIZZO DEL BIOCHAR .....	260
10.5 L'IBI: INTERNATIONAL BIOCHAR INIZIATIVE .....	261
10.6 PROGETTI INERENTI IL BIOCHAR IN 9 PAESI IN VIA DI SVILUPPO .....	265
10.7 ICHAR: ASSOCIAZIONE ITALIANA BIOCHAR .....	273
<b>GLOSSARIO.....</b>	<b>277</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>297</b>



# Capitolo 1

## I cambiamenti climatici

### 1.1 OSSERVAZIONI DEI CAMBIAMENTI CLIMATICI

Dopo il TAR, sono stati compiuti numerosi progressi nella comprensione dei cambiamenti climatici, nello spazio e nel tempo, attraverso il miglioramento e l'estensione delle già numerose serie di dati e rispettive analisi, attraverso una più estesa copertura geografica, una migliore comprensione delle incertezze e una più ampia varietà di misurazioni (WGI SPM).

Il termine cambiamento climatico usato dall'IPPC si riferisce a un cambiamento nello stato del clima che può essere identificato (ad esempio utilizzando test statistici) da cambiamenti nella media e/o nella variabilità delle sue proprietà, che persistono per un lungo periodo (in genere decenni o pure più). Tale termine si riferisce ad un qualsiasi cambiamento del clima nel corso del tempo, anche a causa della variabilità naturale o come risultato delle attività umane. Tale definizione è differente da quella data dalla Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), in cui il cambiamento climatico veniva inteso solo come un cambiamento del clima attribuito direttamente o indirettamente ad attività umane che alterano la composizione dell'atmosfera mondiale, che si aggiunge alla variabilità naturale del clima osservata in periodi di tempo comparabili.

Il riscaldamento del sistema climatico è inequivocabile, come è ormai evidente dalle osservazioni sull'aumento della temperatura media globale dell'aria e degli oceani, sullo scioglimento della neve e del ghiaccio e sull'aumento del livello medio globale dei mari (Figura 1). (WGI 3.2, 4.8, 5.2, 5.5, SPM).

Undici degli ultimi dodici anni (1995-2006) si collocano tra i dodici anni più caldi nelle registrazioni strumentali della temperatura della superficie terrestre (dal 1850). Il trend di aumento lineare delle temperature di  $0,74^{\circ}\text{C}$  [ $0,56^{\circ}\text{C}$ - $0,92^{\circ}\text{C}$ ] nei cento anni compresi tra il 1906 e 2005 è superiore rispetto al corrispondente trend di  $0,6^{\circ}\text{C}$

[0,4°C-0,8°C] nei cento anni tra il 1901 e 2000 dato dal TAR (Figura 1). Il trend lineare di riscaldamento nei 50 anni che vanno dal 1956-2005 (0,13°C [0,10°C-0,16°C] per decennio) è quasi doppio rispetto a quello dei 100 anni tra il 1906 e 2005 (WGI 3.2, SPM).

L'aumento delle temperature è diffuso su tutto il globo ed è maggiore alle latitudini più settentrionali (Figura 2). Le temperature artiche medie sono aumentate di quasi il doppio rispetto al tasso medio globale degli ultimi 100 anni. Le zone terrestri si sono riscaldate più velocemente rispetto agli oceani (Figura 2 e Figura 7). Le osservazioni fatte a partire dal 1961 mostrano che la temperatura media globale degli oceani è aumentata fino ad una profondità di almeno 3000 m e che gli oceani hanno assorbito oltre l'80% del calore che si è aggiunto al sistema climatico. Le nuove analisi con palloni aerostatici e le misurazioni satellitari per la bassa e media troposfera hanno mostrato velocità di innalzamento delle temperature simili a quelle osservate nella temperatura delle zone superficiali (WGI 3.2, 3.4, 5.2, SPM).

Gli aumenti del livello del mare sono coerenti con il riscaldamento (Figura 1). Il livello globale medio dei mari è cresciuto con una velocità media di 1,8 mm/yr (1,3mm/yr-2,3mm/yr) nel periodo che va dal 1961 al 2003 e con una velocità media di circa 3,1 mm/yr (2,4 mm/yr-3,8 mm/yr) nel periodo che va dal 1993 al 2003. Tuttavia, non è chiaro se la maggiore velocità registrata per il periodo tra il 1993 e 2003 rifletta variazioni decennali o un aumento della tendenza a lungo termine. Dal 1993 l'espansione termica degli oceani ha contribuito per circa il 57% dei singoli contributi stimati all'aumento del livello del mare; di questo 57%, il 28% è imputabile alla diminuzione dei ghiacciai e delle calotte di ghiaccio, mentre la rimanente parte è dovuta alle perdite dagli strati di ghiaccio dei poli. Dal 1993 al 2003 la somma di questi contributi climatici è coerente, all'interno delle incertezze, con l'aumento complessivo del livello del mare, che è direttamente controllabile (WGI 4.6, 4.8, 5.5, SPM, Ping SPM.1).



Inoltre, le riduzioni osservate nella misura della neve e del ghiaccio sono coerenti con il riscaldamento (Figura 1). Dati satellitari mostrano che dal 1978 le dimensioni annue medie dei ghiacciai artici si riducono del 2,7% per decennio (2,1%-3,3%), con diminuzioni più consistenti in estate di 7,4% per decennio [5,0%-9,8%]. I ghiacciai di montagna ed il manto nevoso, in media, sono diminuiti in entrambi gli emisferi. Nella misurazione della massima area di terreno stagionalmente congelato si notano, dal 1900, diminuzioni di circa il 7% nell'emisfero Nord, con le riduzioni in primavera fino al 15%. Le temperature nella parte superiore dello strato di permafrost sono generalmente aumentate dopo il 1980 nella regione artica fino a 3°C (WGI 3.2, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 5.5, SPM).

A livello continentale, regionale e a scala di bacino oceanico, sono stati osservati numerosi cambiamenti a lungo termine in altri aspetti del clima. Inoltre sono stati monitorati i trend delle precipitazioni dal 1900 al 2005 in molte regioni di ampie dimensioni. Durante questo periodo, le precipitazioni sono aumentate in modo significativo nelle regioni orientali del Nord e del Sud America, del Nord Europa, dell'Asia del Nord e dell'Asia centrale, mentre sono diminuite nel Sahel, nel Mediterraneo, nel Sud Africa e nelle zone dell'Asia meridionale. Globalmente, l'area colpita dalla siccità è verosimilmente aumentata dal 1970 (WGI 3.3, 3.9, SPM).

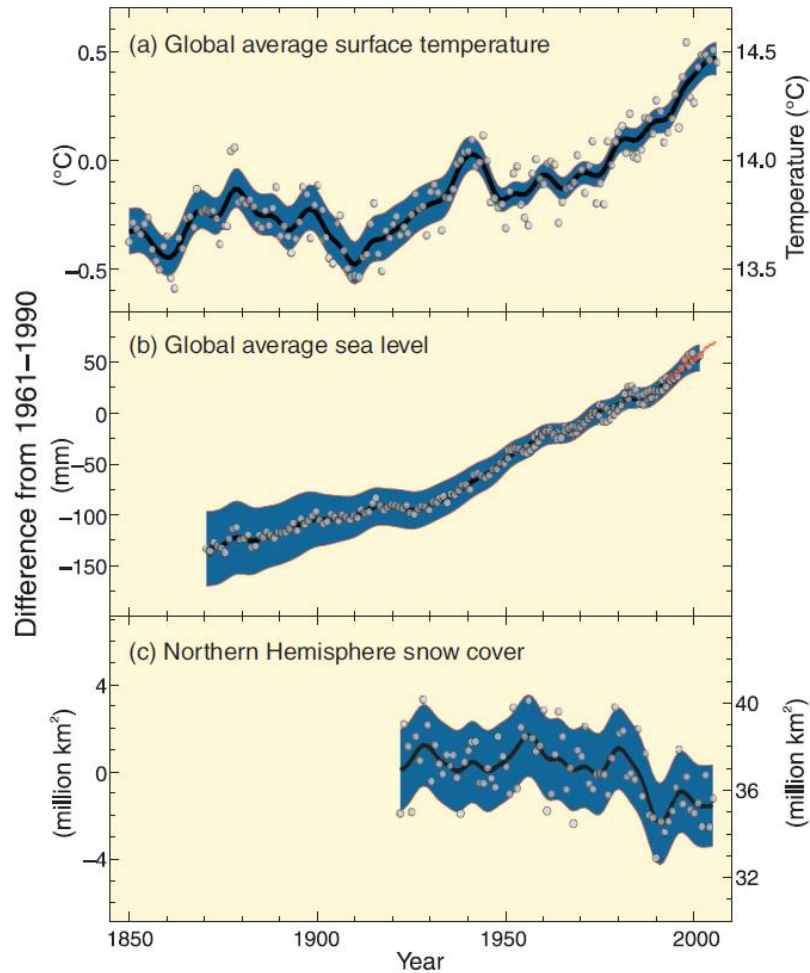
Negli ultimi 50 anni è cambiata la frequenza e/o l'intensità di alcuni eventi meteorologici estremi:

- È molto probabile che vi sia una diminuzione di giorni freddi, notti fredde e gelate nelle zone terrestri, a favore di un aumento dei giorni caldi e delle notti calde (WGI 3.8, SPM).
- È probabile, che in parecchie zone terrestri, le ondate di calore siano diventate più frequenti (WGI 3.8, SPM).
- È probabile che in molte aree sia aumentata la frequenza di forti precipitazioni (pioggia o percentuale totale di perdite pesanti) (WGI 3.8, 3.9, SPM).

- È probabile che, in una vasta gamma di siti in tutto il mondo, dal 1975, sia cresciuta l'incidenza di un livello del mare estremamente alto (WGI 5.5, SPM).

Vi è un'evidenza, basata su osservazioni, di un aumento di attività dei cicloni tropicali intensi nell'Atlantico del Nord a partire da 1970 circa, e suggerimenti di un aumento in altre regioni, in cui però vi sono maggiori preoccupazioni sulla qualità dei dati. La multi-variabilità decennale e la qualità delle registrazioni sui cicloni tropicali, prima dell'avvento delle registrazioni satellitari a partire dal 1970, complicano l'individuazione di trend a lungo termine per le attività dei cicloni tropicali (WGI 3.8, SPM).

La media delle temperature nell'emisfero settentrionale durante la seconda metà del XX secolo è stata molto probabilmente superiore rispetto a qualsiasi altro periodo di 50 anni nel corso degli ultimi 500 anni e probabilmente la più alta degli ultimi 1300 anni (WGI 6.6, SPM).



*Figura 1: Cambiamenti osservati nella temperatura media della superficie globale (a); livello globale medio dei mari, da dati derivanti dalle maree (blu) e da satelliti (rosso)(b), e copertura nevosa dell'emisfero Nord nei mesi marzo-aprile(c). Tutte le differenze sono relative alla corrispondente media per il periodo 1961-1990. Le curve smussate rappresentano la media dei valori decennali, mentre i cerchi mostrano i valori annuali. Le zone d'ombra sono gli intervalli di incertezza stimati da un'analisi globale delle incertezze conosciute (a, b), e dalla serie di tempo (c). (WGI FAQ 3,1 Figura 1, Figura 4.2, Figura 5.13, Figura SPM.3)*

## **1.2 EFFETTI OSSERVATI DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO**

Le affermazioni fin qui presentate sono in gran parte basate su insiemi di dati che coprono il periodo a partire dal 1970. Il numero di studi sui trend osservati in campo fisico e biologico e il loro rapporto in riferimento ai cambiamenti climatici regionali è aumentato notevolmente dopo il TAR. La qualità degli insiemi di dati è migliorata. Vi è però una notevole mancanza di equilibrio geografico nei dati e nella letteratura sui cambiamenti osservati, con scarsità marcata nei paesi in via di sviluppo (WGII SPM).

Questi studi hanno permesso una valutazione più ampia e più sicura del rapporto tra il riscaldamento osservato e gli impatti che sono stati presentati nel TAR. Tale valutazione ha concluso che "vi è alta probabilità che i recenti cambiamenti nella temperatura a livello regionale abbiano causato diversi impatti sui sistemi fisici e biologici" (WGII SPM).

Prove osservate in tutti i continenti e nella maggior parte degli oceani dimostrano che molti sistemi naturali sono stati colpiti dai cambiamenti climatici regionali, in particolar modo dagli aumenti di temperatura (WGII SPM).

Vi è un'elevata probabilità che siano interessati anche i sistemi naturali relativi alla neve, ghiaccio e terreno ghiacciato (permafrost compreso). Esempi sono:

- l'allargamento e incremento di numero dei laghi glaciali (WGII 1.3, SPM).
- l'instabilità crescente nelle regioni terrestri del permafrost e delle valanghe rocciose nelle regioni di montagna (WGII 1.3, SPM).
- cambiamenti in alcuni ecosistemi artici e antartici, compresi quelli dei biomi nei mari ghiacciati, e dei predatori ad alti livelli della catena alimentare (WGII 1.3, 4.4, 15.4, SPM).

Sulla base di crescenti evidenze, vi è un'elevata probabilità che si verifichino i seguenti effetti sui sistemi idrologici: aumento del dilavamento superficiale, un più precoce picco di scarico in

primavera in molti fiumi alimentati da neve e da ghiacciai, e il riscaldamento in molte regioni di laghi e fiumi, con effetti sulla struttura termica e sulla qualità delle acque (WGII 1.3, 15.2, SPM). C'è una probabilità molto alta, basata su più elementi provati da una gamma sempre più ampia di specie, che il recente riscaldamento stia fortemente influenzando i sistemi biologici terrestri, compresi cambiamenti come l'anticipo dei fenomeni primaverili (il dispiegarsi delle foglie, la migrazione degli uccelli, la deposizione delle uova), con il risultato di una migrazione verso i poli da parte di diverse categorie di specie animali e vegetali. Sulla base di osservazioni satellitari, dall'inizio degli anni 1980, vi è un'alta probabilità che vi sia stata una tendenza in molte regioni ad un anticipo nella crescita delle foglie in primavera, legato all'aumento della crescita termica delle stagioni a causa del recente riscaldamento (WGII 1,3, 8,2, 14,2, SPM).

Inoltre vi è un'elevata probabilità, sulla base di nuove prove sostanziali, che i cambiamenti osservati nei sistemi biologici marini e d'acqua dolce siano associati ad un aumento della temperatura dell'acqua, così come per i cambiamenti legati alla copertura dei ghiacci, alla salinità, ai livelli di ossigeno e alla circolazione. Questi includono: spostamenti e cambiamenti in diverse categorie di plancton, alghe, e pesci negli oceani posti ad alte latitudini; aumenti in molte alghe e zooplancton alle alte latitudini e nei laghi d'alta quota; modifiche nella gamma e migrazioni anticipate per i pesci di fiumi. Anche se vi sono sempre maggiori prove degli impatti del cambiamento climatico sulle barriere coralline, separare gli impatti dovuti al clima da quelli legati ad altre sollecitazioni da stress (ad esempio la pesca eccessiva e l'inquinamento) è difficile (WGII 1.3, SPM).

Stanno emergendo sempre nuovi effetti dei cambiamenti climatici regionali in ambienti naturali e umani, anche se molti di questi sono difficili da individuare a causa dell'adattamento e dei fattori non climatici (WGII SPM).

Gli effetti dell'aumento delle temperature sono stati documentati con media confidenza nei seguenti sistemi antropici e loro gestione:

- sistemi agricoli e di gestione forestale nelle alte latitudini del Emisfero Nord, a causa di una più precoce semina primaverile delle colture, e di alterazioni nei disturbi delle foreste dovuti ad incendi e parassiti (WGII 1.3, SPM)
- alcuni aspetti della salute umana, come ad esempio il calore eccessivo correlato alla mortalità in Europa, i cambiamenti nei vettori di malattie infettive in alcune parti d'Europa, un anticipo dell'insorgenza e un aumento della produzione stagionale di polline allergenico alle alte e medie latitudini nell'emisfero nord (WGII 1,3 , 8.2, 8.ES, SPM)
- alcune attività umane nella regione artica (ad esempio, la caccia e le stagioni di viaggio più brevi su neve e ghiaccio) e in zone alpine con modesta altitudine (come ad esempio limiti di sport di montagna) (WGII 1.3, SPM).

L'aumento del livello del mare e lo sviluppo umano insieme contribuiscono alla perdita di zone umide costiere e di mangrovie, e alla crescita dei danni dovuti ad inondazioni in molte aree costiere. Tuttavia, sulla base della letteratura pubblicata, non sono ancora state stabilite delle tendenze per gli impatti (WGII 1.3, 1.ES, SPM).

### **1.3 COERENZA DEI CAMBIAMENTI NEI SISTEMI FISICI E BIOLOGICI CON IL RISCALDAMENTO**

I cambiamenti che stanno avvenendo nei mari e sulle terre, comprese le riduzioni osservate per la neve e per l'estensione dei ghiacci dei mari dell'emisfero settentrionale, l'assottigliamento dei ghiacciai marini, le più brevi stagioni fredde per i laghi e i fiumi ghiacciati, lo scioglimento dei ghiacciai, la diminuzione nell'estensione del permafrost, l'aumento delle temperature del suolo e dei profili di temperatura derivanti da trivellazione e l'innalzamento del livello del mare, forniscono ulteriori prove del fatto che le temperature globali stiano crescendo ( WGI 3,9).

Delle oltre 29.000 serie di dati, derivanti dalle osservazioni di 75 studi, che mostrano cambiamenti significativi in molti sistemi fisici e biologici, oltre l'89% sono coerenti con la direzione del cambiamento atteso come risposta al riscaldamento (Figura 2) (WGII 1.4, SPM).

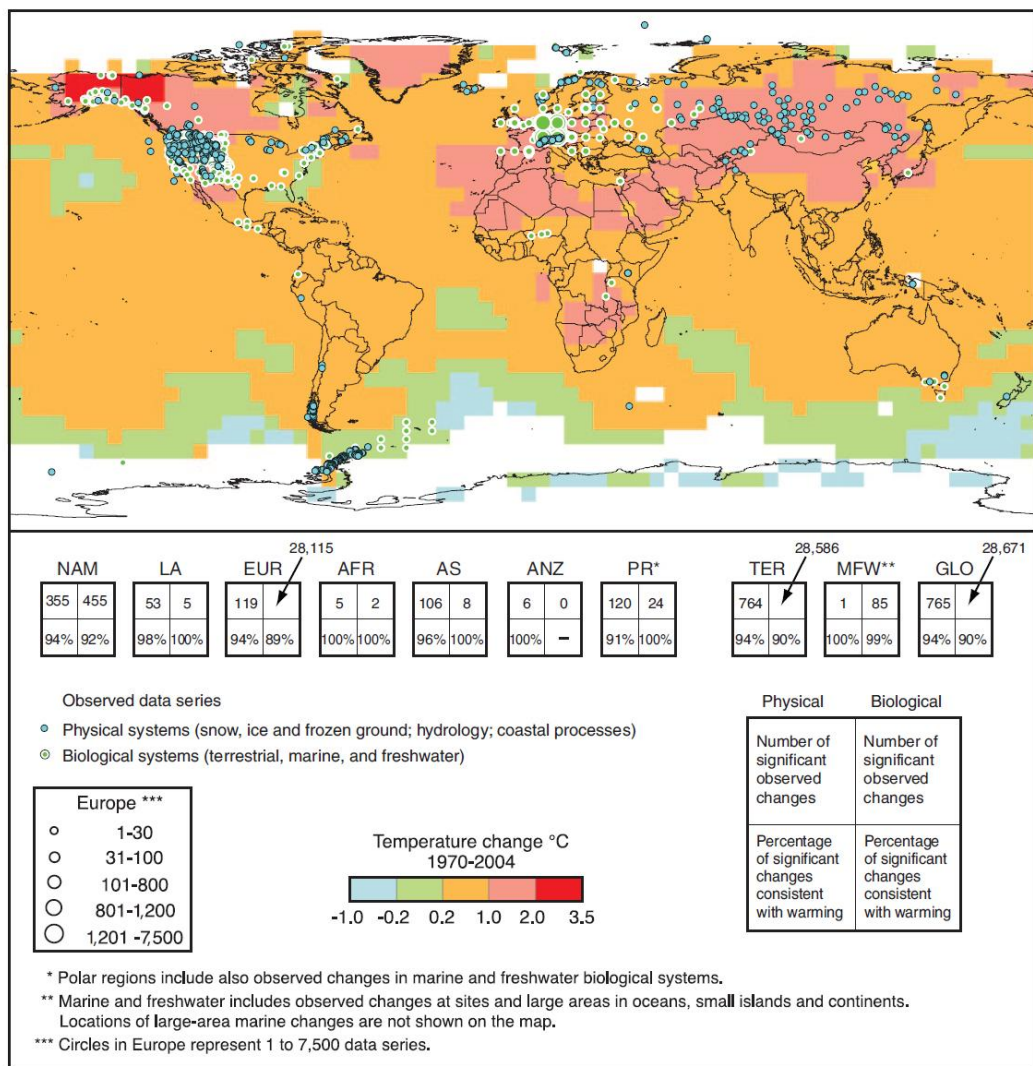


Figura 2: Cambiamenti nei sistemi fisici e biologici e temperatura di superficie nel periodo 1970-2004 : le sedi di cambiamento significative nelle serie di dati di sistemi fisici (neve, ghiaccio e terreno gelato, idrologia e processi costieri) e sistemi biologici (sistemi biologici terrestri, marini e di acqua dolce), sono mostrati insieme ai cambiamenti di temperatura superficiale dell'aria nel

*periodo 1970-2004. È stato selezionato un sottoinsieme di circa 29.000 serie di dati, da circa 80.000 serie di dati di 577 studi. Questi sono stati selezionati seguendo i seguenti criteri: (1) sono terminati nel 1990 o successivamente; (2) coprono un periodo di almeno 20 anni, e (3) mostrano un cambiamento significativo in entrambe le direzioni, come valutato nei singoli studi. Le serie di dati derivano da circa 75 studi (di cui circa 70 sono successivi al TAR) e contengono circa 29.000 serie di dati, di cui circa 28.000 provengono da studi europei. Le aree bianche non contengono sufficienti dati climatici derivanti da osservazioni per stimare un andamento della temperatura. Le tabelle 2 x 2 mostrano il numero totale delle serie di dati, con modifiche significative (riga in alto) e la percentuale di coerenza con il riscaldamento (riga in basso) per (i) le regioni continentali: America del Nord (NAM), America Latina (LA), Europa (EUR), Africa (AFR), Asia (AS), Australia e Nuova Zelanda (ANZ), e delle regioni polari (PR) e (ii) su scala globale: Terrestre (TER), marina e delle acque (MFW), e Globale (GLO). I valori degli studi delle sette caselle regionali (NAM, ..., PR) non possono essere sommati per ottenere quelli globali totali (GLO), dato che i valori regionali, ad eccezione della regione polare, non includono i valori relativi alle zone marine e delle acque (MFW). I luoghi dei cambiamenti di ampie zone marine non sono visualizzati sulla mappa. (WGII Figura SPM.1, Figura 1.8, Figura 1.9; WGI Figura 3.9b)*

#### **1.4 ALCUNI ASPETTI DEL CLIMA CHE NON HANNO MOSTRATO CAMBIAMENTI**

Alcuni aspetti del clima non sembrano essere cambiati e, per alcuni, l'inadeguatezza dei dati si traduce nel fatto che non sia possibile determinare se vi siano stati dei cambiamenti. Le misure del ghiaccio nel Mar Antartico mostrano una variabilità inter-annuale e cambiamenti localizzati, ma non statisticamente significativi per le tendenze medie pluridecennali, in linea con la mancanza di crescita delle temperature atmosferiche medie nei pressi della superficie in tutto il continente. Non vi sono prove sufficienti per stabilire se vi siano dei trend per altre variabili, come, la circolazione meridionale di ribaltamento (MOC) degli oceani globali o fenomeni di piccole dimensioni, come trombe d'aria, grandine, fulmini e tempeste di polvere. Non c'è una chiara tendenza del numero annuale di cicloni tropicali (WGI 3.2, 3.8, 4.4, 5.3, SPM).



## **1.5 CAUSE DEL CAMBIAMENTO**

A tal proposito verranno considerate sia le cause del cambiamento climatico naturali che antropiche, tra cui il legame tra le emissioni dei gas a effetto serra (GHG), le loro concentrazioni atmosferiche, il radiative forcing, le risposte del clima e gli effetti.

Il Radiative Forcing è una misura dell'influenza che un fattore ha nell'alterare i flussi energetici entranti e uscenti del sistema dell'atmosfera terrestre; ed è un indice dell'importanza del fattore che misura il meccanismo di cambiamento climatico potenziale. I valori di forcing radiativo stanno ad indicare i cambiamenti relativi alle condizioni del periodo pre-industriale riferite all'anno 1750 e sono espressi in watt su metro quadro ( $W/m^2$ ).

## **1.6 EMISSIONI DI GAS A EFFETTO SERRA DI LUNGA DURATA**

Il Radiative Forcing del sistema climatico è dominato dai gas a effetto serra con vita lunga, e di seguito saranno considerati quelli che sono considerati dalla UNFCCC. Le emissioni globali di gas serra dovute alle attività umane sono cresciute dal periodo pre-industriale, con un incremento del 70% tra il 1970 e il 2004 (Figura 3) (WGIII 1.3, SPM), includendo solo il biossido di carbonio ( $CO_2$ ), il metano ( $CH_4$ ), il protossido di azoto ( $N_2O$ ), gli idrofluorocarburi (HFC), i perfluorocarburi (PFC) e l'esafluoruro di zolfo ( $SF_6$ ). Questi gas a effetto serra sono pesati in base al loro Potenziale di Riscaldamento Globale a 100 anni (GWP), utilizzando valori coerenti con le relazioni della UNFCCC.

Il biossido di carbonio ( $CO_2$ ) è il più importante gas a effetto serra di origine antropica. Le sue emissioni annue sono cresciute tra il 1970 e il 2004 di circa il 80%, da 21 Gt a 38 Gt, e nel 2004 ha rappresentato il 77% delle emissioni totali di gas a effetto serra di origine antropica (Figura 3). La velocità di crescita delle emissioni di  $CO_{2eq}$  è stata molto più elevata durante il recente periodo di 10 anni dal 1995 al 2004 ( $0,92 \text{ Gt}_{CO_2eq} / \text{yr}$ ) rispetto al periodo precedente 1970-1994 ( $0,43 \text{ Gt}_{CO_2eq} / \text{yr}$ ) (WGIII 1.3, TS.1, SPM).

La crescita maggiore dei gas serra tra il 1970 e il 2004 è stata causata principalmente dalla fornitura di energia, dai trasporti e dall'industria, e in misura minore da edifici residenziali e commerciali, dal settore forestale (inclusa la deforestazione) e dall'agricoltura. Le fonti settoriali di gas serra nel 2004 sono considerati in Figura 3c (WGIII 1.3, SPM).

L'effetto sulle emissioni globali dato dal decremento dell'intensità energetica mondiale (-33%), nel periodo tra il 1970 e il 2004, è stato inferiore dell'effetto combinato della crescita del reddito globale (77%) e della crescita della popolazione mondiale (69%); entrambi questi fattori generarono una crescita delle emissioni di CO<sub>2</sub> collegate al settore energetico. La tendenza a lungo termine di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> per unità di energia fornita è stata invertita dopo il 2000 (WGIII 1.3, Figura SPM.2, SPM).

Le differenze di reddito pro capite, delle emissioni pro capite e dell'intensità energetica tra i vari paesi rimangono significative. Nel 2004, i paesi dell'allegato I della UNFCCC detenevano una quota del 20% della popolazione mondiale, e producevano il 57% del prodotto interno lordo mondiale basato sulla parità di potere d'acquisto (GDP<sub>PPP</sub>) e producevano il 46% delle emissioni globali di gas a effetto serra (Figura 4) (WGIII 1.3, SPM).

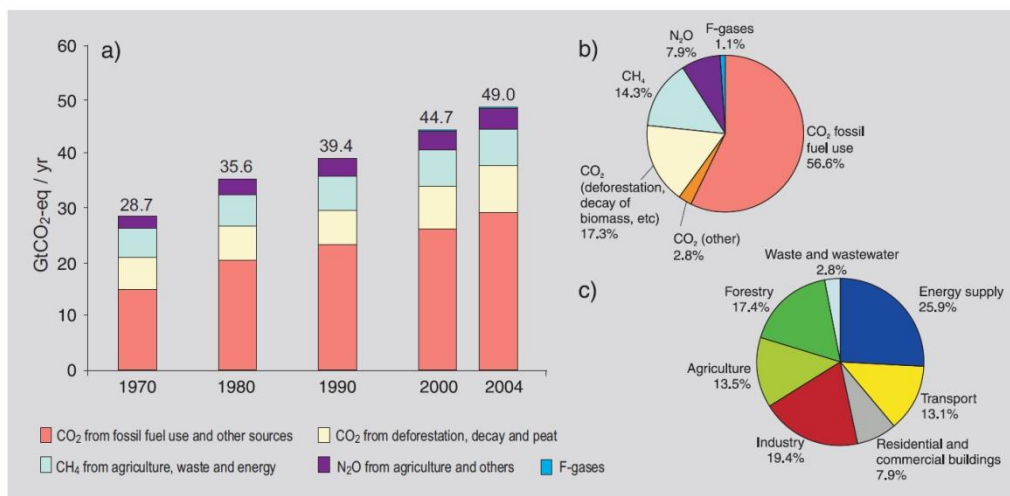


Figura 3: Emissioni globali di gas serra di origine antropica: (a) emissioni globali annue di gas serra di origine antropica nel periodo 1970-2004 (b) Quota dei diversi gas a effetto serra di origine antropica delle emissioni totali nel 2004 in termini di CO<sub>2</sub>eq. (c) Quota delle emissioni totali di gas a effetto serra di origine antropica per diversi settori, nel 2004 in termini di CO<sub>2</sub>eq. (Incluso il disboscamento delle foreste.) (WGIII Cfr. TS.1a, TS.1b, TS.2b)

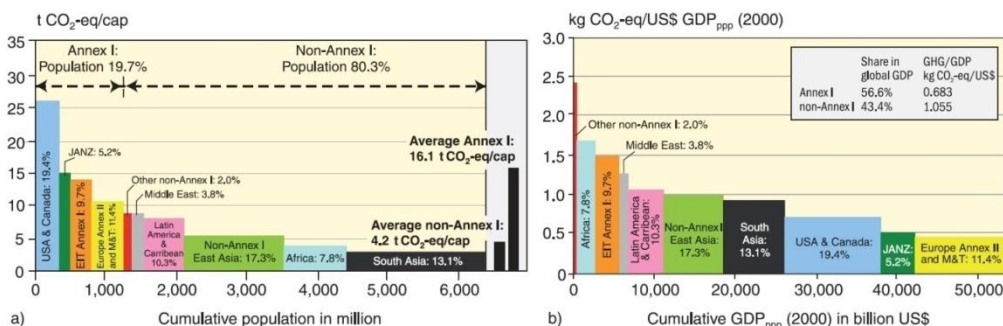


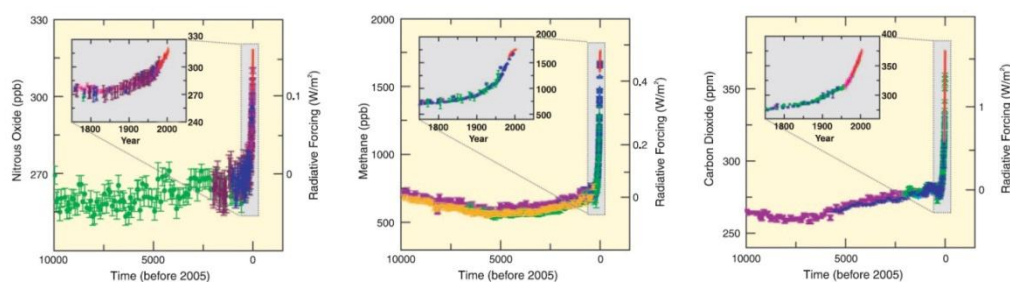
Figura 4: Distribuzione regionale delle emissioni di gas serra derivanti dalla popolazione e dal GDP<sub>PPP</sub>: (a) distribuzione regionale delle emissioni di gas serra pro-capite in base alla popolazione in vari raggruppamenti di paesi nel 2004. (b) distribuzione regionale delle emissioni di gas serra per US \$ di GDP<sub>PPP</sub> sul PIL di vari raggruppamenti di paesi nel 2004. La percentuale nelle barre di in entrambi i pannelli indicano la frazione riferita al totale di emissioni di GHG. (WGIII figure SPM.3a, SPM.3b)

## 1.7 FATTORI GUIDA DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO

I cambiamenti delle concentrazioni atmosferiche dei gas a effetto serra e degli aerosol, della copertura del suolo e della radiazione solare alterano il bilancio energetico del sistema climatico e sono i fattori guida del cambiamento climatico. Questi fattori influenzano l'assorbimento, la diffusione e l'emissione di radiazioni nell'atmosfera e sulla superficie della Terra. I cambiamenti derivanti, positivi o negativi, nel bilancio energetico a causa di questi fattori, sono espressi come radiative forcing, che viene utilizzato per confrontare le influenze di riscaldamento o di raffreddamento sul clima globale (WGI TS.2).

Dalle attività umane risultano emissioni di quattro gas a effetto serra a vita lunga: CO<sub>2</sub>, metano (CH<sub>4</sub>), protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) e idrocarburi alogenati (un gruppo di gas contenenti fluoro, cloro o bromo). Le concentrazioni atmosferiche di gas serra aumentano quando le emissioni sono preponderanti rispetto ai processi di rimozione.

Le concentrazioni atmosferiche di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O sono aumentate notevolmente a causa delle attività umane a partire dal 1750 ed ora superano di gran lunga i valori pre-industriali, determinati dalle carote di ghiaccio tramite cui è possibile indagare fino a molte migliaia di anni addietro (Figura 5).



*Figura 5: Variazioni dei gas a effetto serra derivanti da analisi del nucleo di ghiaccio e da dati moderni: le concentrazioni atmosferiche di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O nel corso degli ultimi 10.000 anni sono espresse nei grafici grandi e quelle a partire dal 1750 nei grafici interni. Le misurazioni sono derivanti da carote di ghiaccio (i simboli con colori diversi rappresentano i diversi studi) e da campioni atmosferici (linee rosse). Il corrispondente radiative forcing rispetto*

*al 1750 è riportato sugli assi a destra dei grafici di grandi dimensioni. (WGI Figura SPM.1)*

Le concentrazioni atmosferiche di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nel 2005 superano di gran lunga il range naturale degli ultimi 650.000 anni. Gli aumenti globali delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> sono dovuti principalmente all'uso di combustibili fossili, e in misura minore alla variazione dell'uso del territorio. È molto probabile che l'aumento osservato nella concentrazione di CH<sub>4</sub> sia prevalentemente dovuto all'agricoltura e all'uso di combustibili fossili. L'aumento della concentrazione di N<sub>2</sub>O è principalmente dovuto all'agricoltura (WGI 2.3, 7.3, SPM).

La concentrazione atmosferica globale di CO<sub>2</sub> è aumentata da un valore pre-industriale di circa 280ppm a 379 ppm nel 2005. La velocità annuale di crescita della concentrazione di CO<sub>2</sub> è stata maggiore nel corso degli ultimi 10 anni (media 1995-2005=1.9ppm/yr) rispetto a quanto non lo sia stata fin dall'inizio delle misurazioni atmosferiche dirette in continuo (media 1960-2005=1.4ppm/yr), sebbene vi sia una variabilità annuale nelle velocità di crescita (WGI 2.3, 7.3, SPM; WGIII 1,3).

La concentrazione atmosferica globale di CH<sub>4</sub> è passata da un valore pre-industriale di circa 715 ppb a 1732 ppb nei primi anni 1990, ed è stata di 1774 ppb nel 2005. Le velocità di crescita sono diminuite a partire dai primi anni '90, coerentemente con le emissioni totali (somma delle fonti di origine antropica e naturale) che sono pressoché costanti durante questo periodo (WGI2.3, 7.4, SPM).

La concentrazione atmosferica globale, di N<sub>2</sub>O è aumentata da un valore pre-industriale di circa 270 ppb a 319 ppb nel 2005 (WGI 2.3, 7.4, SPM).

La concentrazione di molti idrocarburi alogenati (tra cui gli idrofluorocarburi) è aumentata, partendo da un valore quasi nullo nel periodo pre-industriale, principalmente a causa delle attività umane (WGI 2.3, SPM; SROC SPM).

Vi è una probabilità molto alta che l'effetto netto medio globale delle attività umane a partire dal 1750 sia stato di riscaldamento, con un radiative forcing di 1,6 [0,6-2,4] W/m<sup>2</sup> (Figura 6) (WGI 2.3, 6.5, 2.9, SPM).

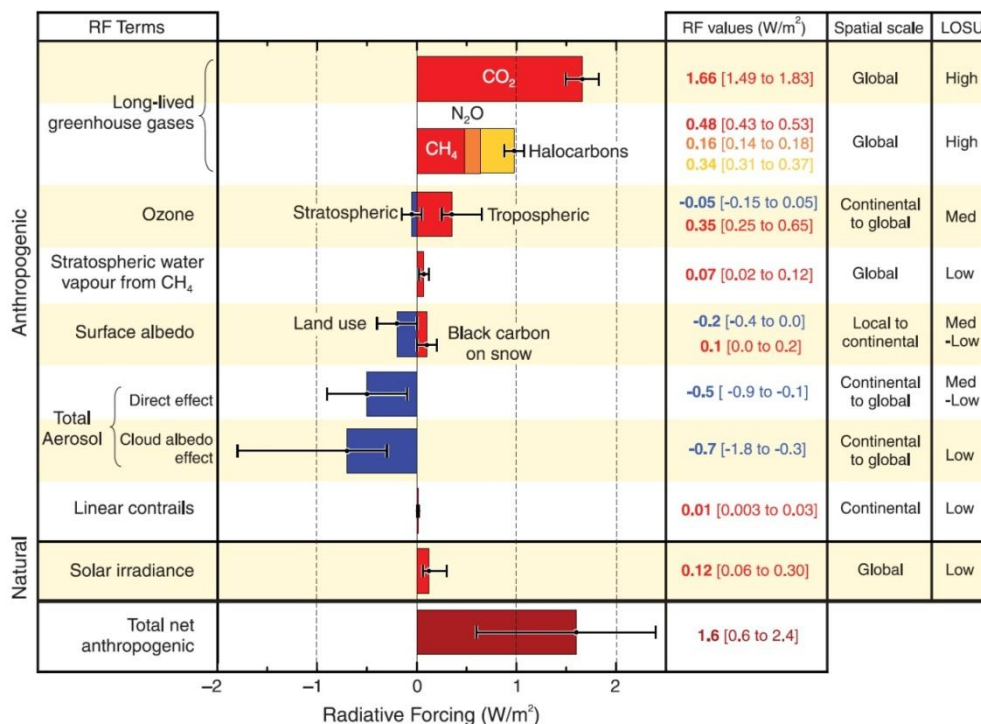


Figura 6: Componenti del radiative forcing: è mostrato il radiative forcing medio globale (RF) nel 2005 (stime migliori e intervalli di incertezza da 5 al 95 %) rispetto al 1750 delle emissioni di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e di altri importanti agenti e meccanismi, insieme con l'estensione geografica tipica (scala spaziale) delle forzanti e il livello di valutazione della comprensione scientifica (LOSU). Aerosol da eruzioni vulcaniche esplosive contribuiscono con un ulteriore termine episodico di raffreddamento per alcuni anni successivi a quelli in cui sono avvenute delle eruzione. Il range delle scie lineari non include altri possibili effetti del trasporto aereo della nuvolosità. (WGI Figura SPM.2)

Il radiative forcing combinato causato da aumenti di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O è di 2,3 [2,1-2,5] W/m<sup>2</sup>, ed è molto probabile che tale crescita sia stata senza precedenti considerando gli ultimi 10.000 anni

(Figura 5 e Figura 6). Il radiative forcing della CO<sub>2</sub> è aumentato del 20% dal 1995 al 2005, rappresentando il più grande cambiamento decennale negli ultimi 200 anni (WGI 2.3, 6.4, SPM).

Il contributo delle emissioni antropiche di aerosol (principalmente solfato, carbonio organico, carbon black, di azoto e polveri) nell'insieme producono un effetto di raffreddamento, con un radiative forcing diretto totale pari a -0,5 [-0,9 a -0,1] W/m<sup>2</sup> e un radiative forcing indiretto derivato dall'albedo delle nubi di -0,7 [-1,8 a -0,3] W/m<sup>2</sup>. Gli aerosol influenzano anche precipitazioni (WGI 2.4, 2.9, 7.5, SPM).

Per contro, si stima che i cambiamenti nella radiazione solare, a partire dal 1750, abbiano provocato un piccolo radiative forcing di 0,12 [0,06-0,30] W/m<sup>2</sup>, che è meno della metà della stima fornita nel TAR (WGI 2.7, SPM).

## **1.8 SENSIBILITÀ CLIMATICA E FEEDBACK**

L'equilibrio della sensibilità climatica è una misura della risposta del sistema climatico ad un radiative forcing sostenuto. Tale misura è definita come l'equilibrio del riscaldamento superficiale medio globale a seguito di un raddoppio della concentrazione di CO<sub>2</sub>. I progressi compiuti dopo il TAR hanno consentito di valutare che la sensibilità del clima rischia di essere nell'intervallo tra 2°C a 4,5°C, con una stima migliore di circa 3°C, ed è molto improbabile che sia inferiore a 1,5 °C. Non possono essere esclusi valori sensibilmente superiori a 4,5°C, ma per tali valori l'accordo dei modelli con le osservazioni fatte non è così buono (WGI 8.6, 9.6, Box 10.2, SPM).

Il feedback è un effetto che può amplificare o smorzare la risposta a un dato forcing. Ad esempio le emissioni dirette di vapore d'acqua (un gas a effetto serra) dalle attività umane possono essere considerate come un contributo trascurabile al radiative forcing. Tuttavia, all'aumentare della temperatura media globale, la concentrazione di vapore acqueo nella troposfera aumenta e ciò rappresenta un feedback positivo, ma non un forcing per il cambiamento climatico. Le variazioni del vapore acqueo

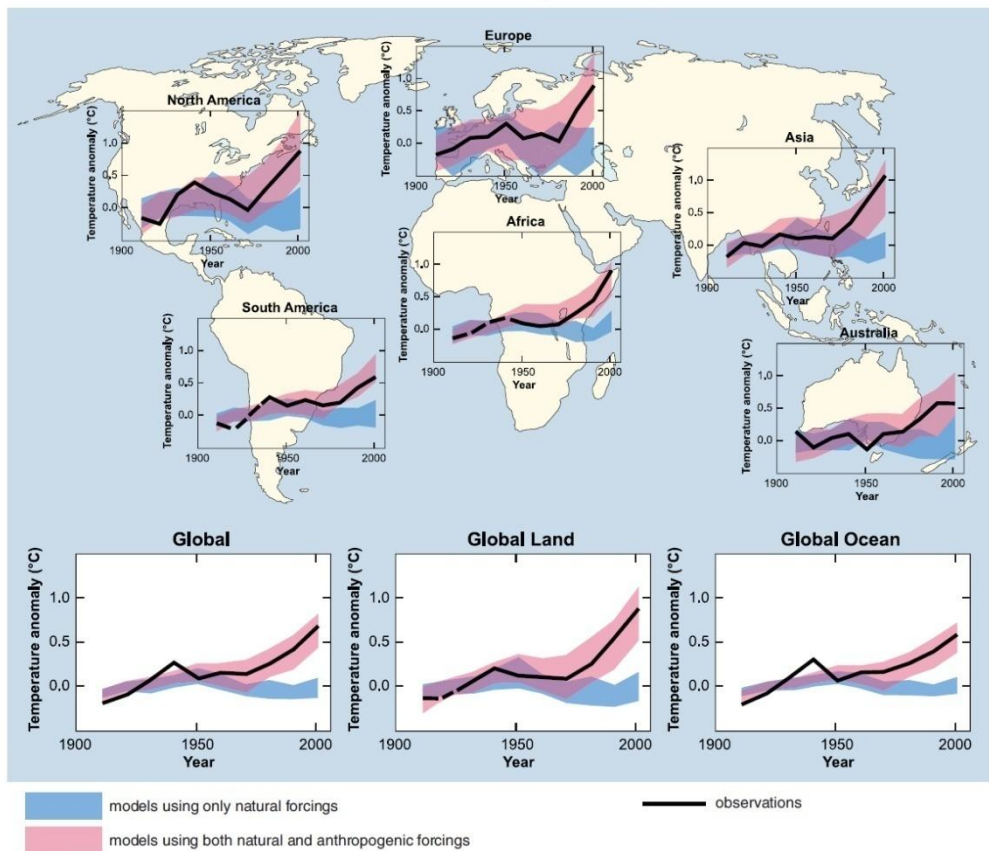
rappresentano il feedback che più interessa la sensibilità dell'equilibrio climatico e sono state comprese in maniera migliore rispetto al TAR. Il feedback delle nubi resta la principale fonte di incertezza. Modelli spaziali di risposta climatica sono in gran parte controllati da processi climatici e da feedback. Per esempio, il feedback derivante dall'albedo dei ghiacci del mare tende ad aumentare la risposta alle alte latitudini (WGI 2.8, 8.6, 9.2, TS.2.1.3, TS.2.5, SPM). Il riscaldamento terrestre riduce l'assorbimento di CO<sub>2</sub> atmosferica da parte dell'oceano, aumentando la frazione delle emissioni antropiche rimanenti in atmosfera. Questo feedback positivo nel ciclo del carbonio porta a grandi aumenti di CO<sub>2</sub> in atmosfera ed è il principale cambiamento climatico per un dato scenario di emissioni, ma la forza di questo effetto feedback varia sensibilmente tra i vari modelli (WGI 7.3, TS.5.4, SPM; WGII 4,4).

## **1.9 ATTRIBUZIONE DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO**

L'attribuzione valuta se i cambiamenti osservati sono quantitativamente in linea con la risposta attesa dalle forzanti esterne (ad esempio la variazione di radiazione solare o gas serra di origine antropica) e in contrasto con le spiegazioni alternative fisicamente plausibili (WGI TS.4, SPM).

La gran parte dell'aumento osservato nella temperatura media globale, dalla metà del XX secolo, è molto probabilmente dovuta all'aumento osservato nella concentrazione di gas serra di natura antropogenica. Si tratta di un progresso rispetto alla conclusione del TAR, secondo cui "la maggior parte del riscaldamento osservato negli ultimi 50 anni è stato probabilmente causato dall'aumento delle concentrazioni di gas serra" (Figura 7) (WGI 9.4, SPM).





*Figura 7: Cambiamenti di temperatura globale e continentali: confronto tra i cambiamenti di temperatura superficiale osservati su scala globale e continentale e i risultati simulati da modelli climatici utilizzando sia forzanti naturali che forzanti naturali e antropiche. Le medie decennali delle osservazioni per il periodo 1906-2005 (linea nera) sono riferita al centro del decennio e rispetto alla media corrispondente per il 1901-1950. Le linee sono tratteggiate dove la copertura territoriale è inferiore al 50%. Le bande ombreggiate di blu mostrano l'area dal 5% a 95% per 19 simulazioni da cinque modelli climatici, utilizzando solo i forzanti naturali derivanti dall'attività solare e vulcanica. Le bande ombreggiate rosse mostrano l'area dal 5% a 95% per 58 simulazioni di 14 modelli climatici utilizzando forzanti naturali e antropiche. (WGI Figura SPM.4)*

Il riscaldamento diffuso osservato, dell'atmosfera e degli oceani, entrambi con perdita di massa di ghiaccio, supporta la conclusione che sia estremamente improbabile che i cambiamenti climatici a

livello mondiale degli ultimi 50 anni possano essere spiegati senza forzanti esterne, e che sia molto probabile che esso non sia dovuto solo a cause naturali conosciute. Durante questo periodo, la somma dei forcing dovuti al sole e al vulcanismo avrebbe probabilmente prodotto un raffreddamento, e non un riscaldamento. Il riscaldamento del sistema climatico è stato rilevato da misure nelle variazioni delle temperature in superficie e in atmosfera e della temperatura a distanza di alcune centinaia di metri dagli oceani. L'andamento osservato del riscaldamento della troposfera e del raffreddamento della stratosfera è molto probabilmente dovuto alle influenze combinate dovute all'aumento di concentrazione di gas a effetto serra e alla distruzione dell'ozono stratosferico. È probabile che l'aumento delle concentrazioni di gas serra da solo, avrebbe causato più riscaldamento rispetto a quello osservato, ma gli aerosol vulcanici e di origine antropica hanno compensato in parte il riscaldamento, che altrimenti avrebbe avuto luogo (WGI 2.9, 3.2, 3.4, 4.8, 5.2, 7.5, 9.4, 9.5, 9.7, TS.4.1, SPM).

È probabile che vi sia stato, in media su ogni continente, un significativo riscaldamento di origine antropica nel corso degli ultimi 50 anni (tranne che in Antartide) (Figura 7) (WGI 3.2, 9.4, SPM).

Gli andamenti di riscaldamento osservati, compreso un maggiore riscaldamento per la terra rispetto all'oceano, e le loro variazioni nel tempo, sono simulati da modelli che considerano solo il forcing antropogenico. Nessun modello climatico globale accoppiato che considera solo il forcing naturale, è riuscito a riprodurre il trend di riscaldamento continentale medio nei singoli continenti (eccetto l'Antartide) durante la seconda metà del 20 ° secolo (WGI 3.2, 9.4, TS.4.2, SPM).

Rimangono delle difficoltà nel simulare e attribuire alla temperatura osservata, i cambiamenti su piccola scala. Su queste scale, la variabilità naturale del clima è relativamente più ampia, e ciò rende più difficile la distinzione dei cambiamenti previsti a causa di forzanti esterne. Le incertezze nelle forzanti locali, come quelli dovuti agli aerosol e alla modifica dell'utilizzazione del territorio, e

ai feedback, rendono anche difficile stimare il contributo dell'aumento della concentrazione di gas serra alle variazioni di temperatura su piccola scala (WGI 8.3, 9.4, SPM).

I miglioramenti rispetto al TAR mostrano che le influenze umane distinguibili si estendono, al di là della temperatura media, ad altri aspetti del clima, tra cui le temperature estreme e gli schemi dei venti (WGI 9.4, 9.5, SPM).

È probabile che siano aumentate le temperature delle notti estremamente calde, delle notti fredde e delle giornate fredde a causa del forcing di origine antropica. È molto probabile che il forcing di origine antropica abbia aumentato il rischio di ondate di calore. Inoltre è probabile che abbia contribuito ad un cambiamento nello schema dei venti, ad una deviazione dei percorsi delle tempeste extratropicali e ad una modifica della distribuzione delle temperature in entrambi gli emisferi. Tuttavia, i cambiamenti osservati nella circolazione nell'emisfero Nord sono più grandi rispetto a quelli simulati da modelli, in risposta al cambiamento del forcing che si è avuto nel XX secolo (WGI 3.5, 3.6, 9.4, 9.5, 10.3, SPM).

È molto probabile che la risposta al forcing di natura antropica abbia contribuito ad aumentare il livello del mare durante la seconda metà del XX secolo. Vi è qualche evidenza che l'impatto umano sul clima abbia influenza sul ciclo idrologico, compreso quello osservato a larga scala di variazione negli schemi delle precipitazioni terrestri durante il XX secolo. È più probabile che l'influenza umana abbia contribuito ad un trend globale di aumento delle zone colpite da siccità a partire dal 1970 e ad un aumento della frequenza di forti precipitazioni (WGI 3.3, 5.5, 9.5, TS.4.1, TS.4.3).

Il riscaldamento antropogenico negli ultimi tre decenni, ha probabilmente avuto un'influenza sensibile, su scala globale, sui cambiamenti osservati in molti sistemi fisici e biologici WGII (1,4). Una sintesi degli studi dimostra con forza che l'accordo spaziale tra le regioni con riscaldamento significativo in tutto il mondo e posizioni in cui sono stati osservati cambiamenti in molti sistemi

naturali in linea con il riscaldamento è molto improbabile che sia dovuto esclusivamente alla variabilità delle temperature o alla naturale variabilità naturale dei sistemi. Diversi studi di modellazione hanno collegato le diverse risposte specifiche in sistemi fisici e biologici al riscaldamento di origine antropica, ma sono stati effettuati solo pochi studi. Insieme alla prove di notevole riscaldamento di origine antropica, nel corso degli ultimi 50 anni, in media su ogni continente (tranne l'Antartide), è probabile che il riscaldamento di origine antropica nel corso degli ultimi tre decenni abbia avuto un influsso sensibile su molti sistemi naturali (WGI 3.2, 9.4, SPM; WGII 1.4, SPM).

I limiti e le lacune attuali impediscono un'attribuzione più completa delle cause delle risposte osservate nei sistemi naturali al riscaldamento di origine antropica. Le analisi disponibili sono limitate nel numero di sistemi, nella lunghezza delle registrazioni e nelle località prese in considerazione. La naturale variabilità della temperatura è maggiore a livello regionale rispetto alla scala globale, influenzando quindi l'identificazione dei cambiamenti dovuti a forcing esterni. A scala regionale sono influenti anche altri fattori non climatici, come la modifica dell'utilizzazione del territorio, l'inquinamento e le specie invasive (WGII 1.2, 1.3, 1.4, SPM).

### **1.10 SCENARI SULLE EMISSIONI**

È ormai condiviso che vi siano molte evidenze che le attuali politiche di mitigazione dei cambiamenti climatici, le relative pratiche di sviluppo sostenibile e le emissioni globali di gas serra continueranno a crescere nei prossimi decenni. Gli scenari base per le emissioni, pubblicati dal Rapporto Speciale IPCC sugli scenari delle emissioni (SRES, 2000) sono paragonabili, come intervalli, a quelli presentati nel SRES (Figura 8) (WGIII 1.3, 3.2, SPM).

Il SRES fa riferimento agli scenari descritti nel Rapporto Speciale dell'IPCC sugli Scenari di emissione (SRES, 2000). Gli scenari

SRES sono raggruppati in quattro famiglie di scenario (A1, A2, B1 e B2) che ipotizzano vari schemi di sviluppo, che coprono una vasta gamma di forzanti guida, in settori come quello demografico, economico e tecnologico, e le conseguenti emissioni di gas serra. Gli scenari SRES non includono politiche climatiche ulteriori rispetto a quelle attuali. Le proiezioni delle emissioni sono ampiamente usate nelle valutazioni dei cambiamenti climatici futuri, e le ipotesi di base, che sono in accordo con cambiamenti socio-economici, demografici e tecnologici, sono utilizzate come input per molte delle recenti valutazioni di vulnerabilità dei cambiamenti climatici e valutazioni d'impatto (WGI 10.1; WGII 2.4; WGIII TS.1, SPM).

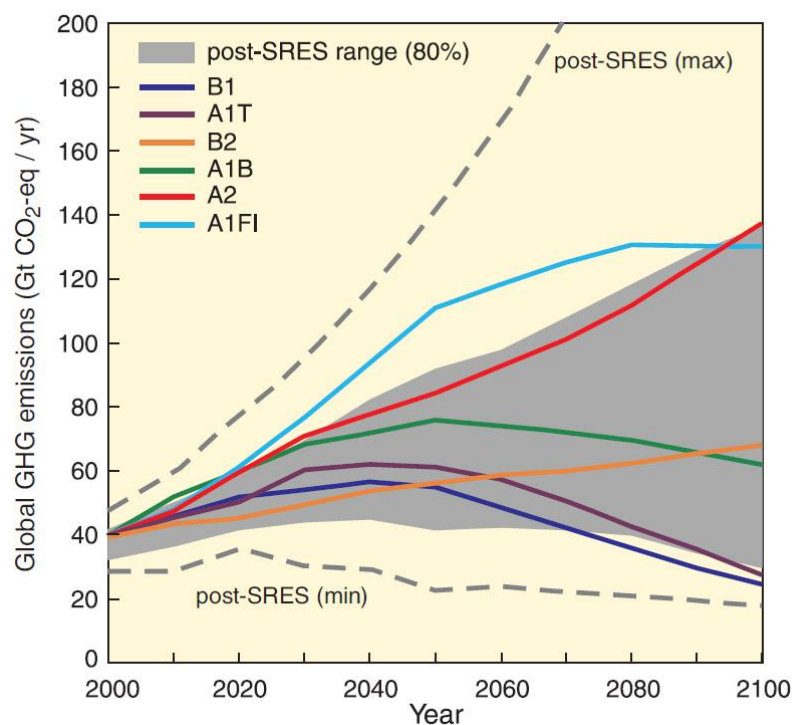


Figura 8: Scenari di emissioni di gas serra dal 2000-2100, in assenza di ulteriori politiche del climatiche: sono espresse le emissioni globali di gas serra (in  $Gt_{CO_2-eq}/yr$ ), in assenza di politiche climatiche supplementari: sono presentati i sei scenari illustrativi SRES (linee colorate) e l'intervallo all'80° percentile degli scenari pubblicati di recente a partire dal SRES (post-SRES) (zona grigia ombreggiata). Le linee tratteggiate mostrano l'intera gamma di

*scenari post-SRES. Le emissioni sono CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e F-gas. (WGIII 1.3, 3.2, Figura SPM.4)*

Lo scenario A1 assume un mondo con una crescita economica molto rapida, con una popolazione mondiale che presenta un picco a metà del secolo e con una rapida introduzione di tecnologie nuove e più efficienti. Lo scenario A1 è suddiviso in tre sottoscenari che descrivono direzioni alternative del cambiamento tecnologico: uso intensivo di combustibili fossili (A1FI), sviluppo di risorse energetiche non fossili (A1T) e un equilibrio di tutte le fonti (A1B). Lo scenario B1 descrive un mondo convergente, con la stessa popolazione globale come A1, ma con più rapidi cambiamenti nelle strutture economiche verso una economia di servizi e informazioni. Lo scenario B2 descrive un mondo con una popolazione e una crescita economica intermedia, sottolineando soluzioni locali per la sostenibilità economica, sociale e ambientale. Lo scenario A2 descrive un mondo molto eterogeneo, con una forte crescita della popolazione, un lento sviluppo economico e una lenta trasformazione tecnologica. Non è stata associata nessuna probabilità, circa il verificarsi di uno piuttosto che di un altro scenario SRES (WGIII TS.1, SPM).

Gli scenari SRES prevedono un aumento della linea di base delle emissioni di gas a effetto serra a livello mondiale nell'intervallo (9,7-36,7) Gt<sub>CO<sub>2</sub>-eq</sub> (25%-90%) tra il 2000 e il 2030. In questi scenari, si prevede che i combustibili fossili mantengano la loro posizione dominante nel mix energetico globale fino al 2030 e oltre. Di conseguenza si prevede che le emissioni di CO<sub>2</sub> derivanti dall'uso di energia tra il 2000 e il 2030 avranno una crescita dal 40-110% (WGIII 1.3, SPM).

Gli studi pubblicati sin dai tempi dopo il SRES (i.e. scenari post-SRES) hanno utilizzato valori più bassi per alcune forzanti guida delle emissioni, in particolare per le proiezioni sulla popolazione. Tuttavia, per quegli studi che incorporano le nuove proiezioni sulla popolazione, i cambiamenti negli altri fattori guida, come la crescita economica, si sono verificati pochi cambiamenti nei livelli di

emissioni totali. Proiezioni di crescita economica per l'Africa, l'America Latina e il Medio Oriente entro il 2030 nei negli scenari di riferimento post-SRES sono inferiori rispetto a quelli del SRES, ma questo ha solo un effetto minore sulla crescita economica globale e sulle emissioni complessive (WGIII 3.2, TS.3, SPM).

Gli aerosol hanno un effetto netto di raffreddamento e la rappresentazione delle emissioni dei precursori aerosol e degli aerosol, tra cui il biossido di zolfo, il carbon black e il carbonio organico, è migliorata negli scenari post-SRES. In genere, si prevede che queste emissioni saranno inferiori a quelle riportate nel SRES (WGIII 3.2, TS.3, SPM).

Gli studi disponibili indicano che la scelta dei tassi di cambio del prodotto interno lordo (PIL) (o Market Exchange Rate, MER o Parità di potere d'acquisto, PPP) non incide sulle emissioni previste, se usata costantemente. Le differenze, in tal caso, sono piccole rispetto alle incertezze dovute alle ipotesi su altri parametri degli scenari, ad esempio, sulla trasformazione tecnologica (WGIII 3.2, TS.3, SPM).

### **1.11 PROIEZIONI SUI CAMBIAMENTI CLIMATICI FUTURI**

Per i prossimi due decenni è previsto un riscaldamento di circa 0,2°C per decennio per una vasta gamma di scenari di emissione SRES. Anche se le concentrazioni di tutti i gas a effetto serra e degli aerosol fosse mantenuta costante ai livelli del 2000, si produrrebbe comunque un riscaldamento di circa 0,1°C per decennio. Comunque, le proiezioni sull'aumento della temperatura variano a seconda dello scenario di emissione (figura 3.2) (WGI 10,3, 10,7; WGIII 3,2).

Dopo la prima relazione IPCC nel 1990, le proiezioni hanno suggerito una valutazione dell'aumento della temperatura media globale tra circa 0,15 e 0,3 ° C per decennio tra 1990-2005. Questo risultato confrontato con i valori osservati di circa 0,2°C per decennio, rafforza ulteriormente la fiducia nelle proiezioni a breve termine (WGI 1,2, 3,2).

## **1.12 CAMBIAMENTI GLOBALI NEL XXI SECOLO**

Le continue emissioni di gas serra pari o superiori alle velocità correnti causeranno un ulteriore riscaldamento e indurranno molti cambiamenti nel sistema climatico globale nel corso del XXI secolo, che saranno molto probabilmente maggiori di quelli osservati nel corso del XX secolo (WGI 10,3).

I progressi nella modellazione dei cambiamenti climatici consentono ormai stime migliori e valutazioni più probabili dei range di incertezza che devono essere forniti per il riscaldamento previsto per i diversi scenari di emissioni. La Tabella 1 mostra le migliori stime e gli intervalli di probabilità per il riscaldamento globale medio dell'aria in superficie per i sei scenari di emissioni SRES (compresi feedback riguardanti il ciclo del carbonio)(WGI 10,5).

Sebbene queste proiezioni siano sostanzialmente coerenti con gli intervalli riportati nel TAR (1,4°C-5,8°C), esse non sono direttamente comparabili. Gli intervalli superiori valutati per le proiezioni di temperatura sono maggiori rispetto a quelli del TAR soprattutto perché la gamma più ampia di modelli oggi disponibili suggerisce dei feedback del ciclo del carbonio più forti. Per lo scenario A2, per esempio, il feedback del ciclo del carbonio aumenta il riscaldamento globale medio corrispondente al 2100 di oltre 1°C. Poiché la comprensione di alcuni importanti fattori guida che causano l'innalzamento del livello del mare è troppo limitata, questa relazione non valuterà il rischio, né fornirà una stima migliore o un limite superiore per l'innalzamento del livello del mare. Le proiezioni basate su modelli circa l'aumento del livello medio del mare a livello mondiale alla fine del XXI secolo (2090-2099) sono riportate nella Tabella 1.



*Tabella 1: Proiezioni del riscaldamento globale superficiale medio e dell'innalzamento del livello del mare alla fine del XXI secolo (WGI 10.5, 10.6, Tabella 10.7, Tabella SPM.3).*

Case	Temperature change (°C at 2090-2099 relative to 1980-1999) * 4		Sea level rise (m at 2090-2099 relative to 1980-1999)
	Best estimate	Likely range	Model-based range excluding future rapid dynamical changes in ice flow
Constant year 2000 concentrations <sup>b</sup>	0.6	0.3 – 0.9	Not available
B1 scenario	1.8	1.1 – 2.9	0.18 – 0.38
A1T scenario	2.4	1.4 – 3.8	0.20 – 0.45
B2 scenario	2.4	1.4 – 3.8	0.20 – 0.43
A1B scenario	2.8	1.7 – 4.4	0.21 – 0.48
A2 scenario	3.4	2.0 – 5.4	0.23 – 0.51
A1FI scenario	4.0	2.4 – 6.4	0.26 – 0.59

*Note:*

- a) *Le stime sono valutate da una gerarchia di modelli che comprendono un semplice modello climatico, vari modelli della Terra di complessità intermedia, e un gran numero di modelli di circolazione generali dall'atmosfera e degli oceani (AOGCM) nonché i vincoli derivanti dalle osservazioni.*
- b) *la composizione costante all'anno 2000 è derivata solo da modelli AOGCM.*
- c) *Tutti gli scenari di cui sopra sono i sei scenari SRES. Le concentrazioni approssimative di CO<sub>2eq</sub> derivano dal corrispondente radiative forcing causato da gas a effetto serra di origine antropica e aerosol nel 2100 (cfr. p. 823 del TAR WGI); per gli scenari SRES B1, AIT, B2, A1B, A2 e gli scenari A1FI sono rispettivamente circa 600, 700, 800, 850, 1250 e 1550ppm.*
- d) *I cambiamenti di temperatura sono espressi come differenza del periodo 1980-1999. Per esprimere la variazione relativa al periodo 1850-1899 aggiungere 0,5°C.*

Per ogni scenario, il punto intermedio del range in Tabella 1 è entro il 10% della media del modello del TAR per il 2090-2099. Gli intervalli sono più stretti rispetto al TAR, soprattutto a causa di una migliore informazione su alcune incertezze nelle proiezioni dei vari contributi. Le proiezioni del livello del mare non includono le incertezze derivanti dai feedback a livello climatico del ciclo del carbonio, né comprendono tutti gli effetti dei cambiamenti nello strato di ghiaccio, dato che le informazioni sulla letteratura corrente sono carenti. Pertanto, il valore superiore dei range forniti, non deve essere considerato un vero e proprio limite superiore per l'innalzamento del livello del mare. Le proiezioni prevedono un contributo derivante da un aumento del flusso di ghiaccio dalla

Groenlandia e dall'Antartide con tassi derivanti dalle osservazioni nel periodo 1993-2003, ma tali tassi di flusso potrebbero aumentare o diminuire in futuro. Se tale contributo crescerà linearmente con il cambiamento della temperatura media globale, gli intervalli superiori di innalzamento del livello del mare per gli scenari SRES indicati nella Tabella 1 aumenteranno di 0.2m (WGI 10.6, SPM).

### 1.13 CAMBIAMENTI REGIONALI NEL XXI SECOLO

Rispetto TAR, ora vi è più fiducia nei modelli previsionali del riscaldamento e di altre funzioni su scala regionale, compresi i modelli di cambiamento del vento, delle precipitazioni e di alcuni aspetti degli eventi meteorologici estremi e dei ghiacci marini (WGI 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 9.4, 9.5, 10.3, 11.1).

Le proiezioni sul riscaldamento nel XXI secolo mostrano, indipendentemente dagli scenari, degli schemi geografici simili a quelli osservati nel corso degli ultimi decenni. Il riscaldamento dovrebbe essere più grande per le aree terrestri e per le alte latitudini settentrionali, e al limite per le zone dell'Oceano Meridionale (vicino all'Antartide) e per le zone più alte dell'Atlantico del Nord, continuando le recenti tendenze osservate (Figura 9 pannelli a destra) (WGI 10.3, SPM).

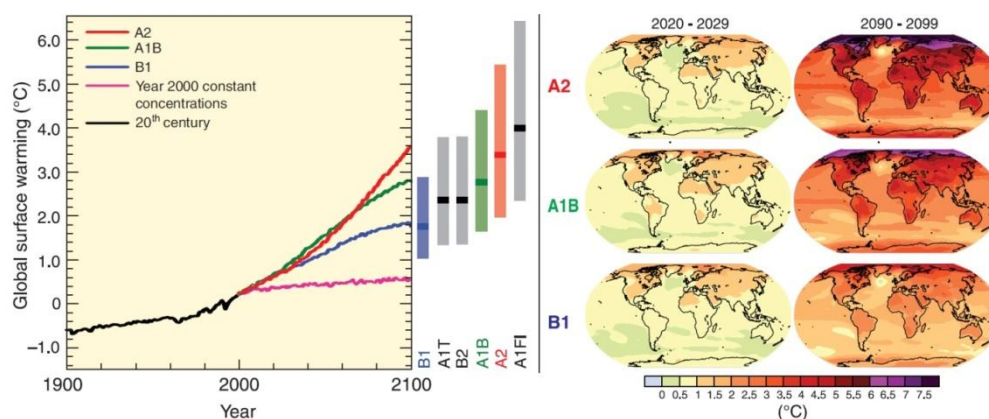


Figura 9: Proiezioni del riscaldamento della superficie derivanti da modello di circolazione generale dell'oceano e dell'atmosfera: a sinistra: le linee continue sono le medie da modelli multipli a livello mondiale per il

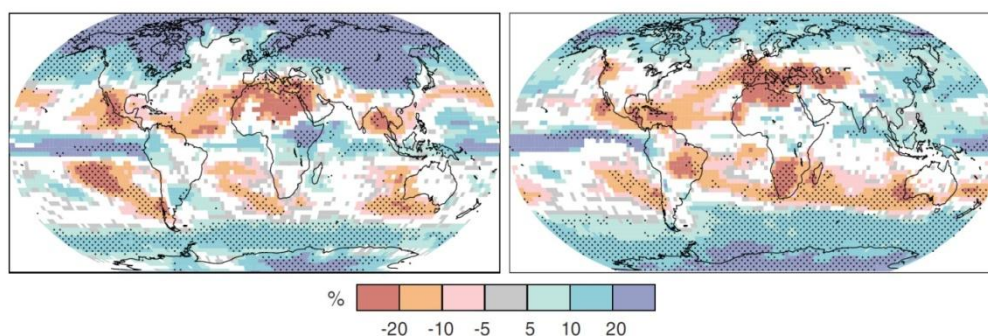
*riscaldamento della superficie (rispetto al 1980-1999) per gli scenari SRES A2, A1B e B1, mostrati, come continuazione delle simulazioni del XX secolo. La linea arancione è per un esperimento che prevede che le concentrazioni siano mantenute costanti ai valori del 2000. Le barre al centro della figura indicano la migliore stima (linea continua all'interno di ogni barra) e la valutazione dell'intervallo più probabilmente per i sei scenari SRES al 2090-2099, rispetto al 1980-1999. La valutazione della migliore stima e gli intervalli di probabilità nelle barre includono i modelli di circolazione generale dell'atmosfera e degli oceani (AOGCM) nella parte sinistra della figura, così come risulta da una gerarchia di modelli indipendenti e dei vincoli di osservazione. A destra: variazioni della temperatura della superficie proiettata per l'inizio e la fine del XXI secolo rispetto al periodo 1980-1999. I pannelli mostrano le proiezioni medie dei modelli multi-AOGCM per gli scenari SERS A2 (in alto), A1B (centro) e B1 (in basso) per la media del decennio 2020-2029 (a sinistra) e del periodo 2090-2099 (a destra) (WGI 10.4, 10.8, figure 10,28, 10,29, SPM).*

È inoltre prevista, in tutti gli scenari SRES, una riduzione delle aree innevate, un aumento generalizzato del disgelo in profondità per molte regioni coperte da permafrost e una riduzione del ghiaccio marino sia in nelle zone artiche che antartiche. In alcune proiezioni, è prevista, a partire dalla seconda metà del XXI secolo, la scomparsa quasi totale del ghiaccio Artico presente nella parte finale dell'estate (WGI 10.3, 10.6, SPM; WGII 15.3.4).

È molto probabile che saranno più frequenti i caldi estremi, le ondate di calore e le precipitazioni forti (SYR Tabella 3.2; WGI 10.3, SPM). Basandosi su una vasta gamma di modelli, è probabile che i futuri cicloni tropicali (uragani e tifoni) diventeranno sempre più intensi, con velocità di punta del vento più grandi, e più forti precipitazioni, associate ad un aumento costante della temperatura superficiale del mare nelle zone tropicali. C'è meno fiducia in quelle proiezioni che prevedono una diminuzione globale del numero di cicloni tropicali. L'apparente aumento in alcune regioni della percentuale di temporali molto intensi a partire dal 1970 è molto più grande di quello simulato dai modelli attuali per quel periodo (WGI 3.8, 9.5, 10.3, SPM).

È previsto uno spostamento delle tempeste extra-tropicali verso i poli, con conseguenti modifiche del vento, e degli schemi di precipitazioni e delle temperature, come continuazione dell'andamento globale delle tendenze osservate nell'ultima metà del secolo precedente (WGI 3.6, 10.3, SPM).

A partire dal TAR vi è stato un miglioramento della comprensione della previsione degli schemi di precipitazione. Sono molto probabili aumenti della quantità di precipitazioni alle alte latitudini, mentre sono solo probabili le riduzioni nella maggior parte delle regioni terrestri subtropicali (anche pari al 20% nello scenario A1B nel 2100, Figura 10), come continuazione degli andamenti osservati nelle tendenze recenti (WGI 3.3, 8.3, 9.5, 10.3, 11,2-11,9, SPM).



*Figura 10: Proiezioni di modelli multipli per gli schemi di precipitazioni: è presentata la variazione relativa delle precipitazioni (in percentuale) per il periodo 2090-2099, rispetto al 1980-1999. I valori sono le medie derivanti da modelli multipli basati sullo scenario SRES A1B per il periodo da dicembre a febbraio (a sinistra) e per il periodo da giugno ad agosto (a destra). Le aree bianche sono zone in cui vi è meno del 66% di accordo tra i modelli circa il cambiamento e le punteggiate indicano zone in cui vi è oltre il 90% di accordo dai modelli circa il cambiamento (WGI Figura 10.9, SPM).*

#### **1.14 CAMBIAMENTI DOPO IL XXI SECOLO**

Il riscaldamento antropogenico e l'innalzamento del livello del mare continueranno comunque a durare per secoli, a causa delle scale temporali associate ai processi climatici e ai feedback, anche se le

concentrazioni di gas serra dovessero essere stabilizzate (WGI 10.4, 10.5, 10.7, SPM).

Anche se il radiative forcing dovesse essere stabilizzato, cioè mantenendo tutto il radiative forcing agente costante a livello dello scenario B1 o A1B nel 2100, i modelli mostrano che sarà previsto un ulteriore aumento della temperatura media globale di circa 0,5°C entro il 2200. Inoltre, l'espansione termica da sola porterebbe ad un aumento del livello del mare compreso tra 0,3m e 0,8 m entro il 2300 (rispetto al 1980-1999). L'aumento delle temperature continuerà per molti secoli, a causa del tempo richiesto per il trasporto del calore verso le zone profonde dell'oceano (WGI 10.7, SPM). Si prevede che la contrazione della calotta glaciale della Groenlandia continuerà a contribuire all'innalzamento del livello del mare anche dopo il 2100. I modelli attuali suggeriscono che le perdite della massa di ghiaccio aumenteranno molto rapidamente all'aumentare della temperatura, e supereranno i guadagni generati dall'aumento delle precipitazioni; ne deriverà un bilancio di massa superficiale negativo (perdita netta di ghiaccio) e un riscaldamento medio globale (rispetto ai valori pre-industriali), in eccesso compreso tra 1,9°C e 4,6°C. Ad esempio, se verrà sostenuto per millenni un bilancio negativo di massa di superficie, ciò potrebbe portare alla scomparsa quasi completa della calotta glaciale della Groenlandia e ad un conseguente innalzamento del livello del mare di circa 7m. Gli aumenti di temperatura per i prossimi periodi futuri in Groenlandia (da 1,9°C a 4,6°C a livello mondiale) sono comparabili con quelli dedotti per l'ultimo periodo interglaciale avvenuto 125000 anni fa, dove i dati paleoclimatici suggeriscono una riduzione della misura ghiacci polari e un innalzamento del livello del mare da 4m a 6 m (WGI 6.4, 10.7, SPM).

I processi dinamici legati al flusso di ghiaccio (che non sono considerati dai modelli attuali, ma suggeriti da recenti osservazioni) potrebbero aumentare la vulnerabilità delle calotte di ghiaccio al riscaldamento, con un conseguente innalzamento futuro livello del mare. La comprensione di questi processi è però limitata e non vi è ancora un accordo sulla loro grandezza (WGI 4.6, 10.7, SPM).

Gli studi attuali sui modelli globali prevedono che lo strato di ghiaccio dell'Antartide rimarrà comunque troppo freddo per la fusione della superficie e che vi sarà un guadagno di massa a causa degli aumenti delle nevicate. Tuttavia, potrebbe verificarsi una perdita netta di massa di ghiaccio se i processi di scioglimento dinamici sono dominanti nel bilancio di massa di ghiaccio (WGI 10.7, SPM).

Sia le emissioni passate che future di CO<sub>2</sub> di origine antropica continueranno a contribuire al riscaldamento e all'innalzamento del livello del mare per più di un millennio, a causa dei tempi necessari per la rimozione di questo gas dall'atmosfera (WGI 7.3, 10.3, Figura 7.12, Figura 10.35, SPM).

## **1.15 IMPATTI DEI FUTURI CAMBIAMENTI CLIMATICI**

Attualmente sono disponibili informazioni più specifiche riguardanti la natura degli impatti futuri, per una vasta gamma di sistemi e settori, tra cui alcuni campi non coperti nelle valutazioni precedenti (WGII TS.4, SPM).

Quella che segue è una selezione dei risultati chiave riguardanti l'impatto del cambiamento climatico su sistemi, settori e regioni, con alcune conclusioni relative alla vulnerabilità, per la gamma dei cambiamenti climatici previsti nell'arco del XXI secolo. Se non diversamente indicato, il livello di confidenza nelle proiezioni è alta. I dati sull'aumento della temperatura media globale sono relativi al 1980-1999.

## **1.16 IMPATTI SUI SISTEMI E SETTORI**

### **1.16.1 Ecosistemi**

- Durante questo secolo, la capacità di recupero di molti ecosistemi rischia di essere superata a causa di una combinazione senza precedenti di cambiamenti climatici, di disturbi associati (ad esempio inondazioni, siccità, incendi,

insetti, acidificazione degli oceani) e di altri fattori di cambiamento globale (ad esempio cambiamento nell'utilizzo del suolo, inquinamento, frammentazione dei sistemi naturali, sfruttamento eccessivo delle risorse) (WGII 4,1-4,6, SPM).

- Nel corso di questo secolo, l'assorbimento netto di carbonio da parte degli ecosistemi terrestri è probabile che raggiunga il picco prima della metà del secolo e poi si indebolirà o addirittura si invertirà, amplificando così il cambiamento climatico (WGII 4.ES, Figura 4.2, SPM).
- Circa il 20-30% delle specie animali e vegetali esaminate finora, vedranno un aumento del rischio di estinzione, se gli aumenti nella temperatura media globale saranno superiori a 1,5°C-2,5°C (media confidenza)(WGII 4.ES, Figura 4.2, SPM).
- Se gli aumenti della temperatura media globale superiori a 1,5°C-2,5 ° C, si verificano in contemporanea ad un aumento delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera, si prevede che vi saranno grandi cambiamenti nella struttura e nella funzione degli ecosistemi, nelle interazioni ecologiche tra le specie e nella distribuzione geografica di tali specie, con conseguenze negative soprattutto per la biodiversità, e per i beni e i servizi dell'ecosistema (e.g. approvvigionamento idrico ed alimentare)(WGII 4.4, Box TS.6, SPM).

### **1.16.2 Cibo**

- È previsto dapprima un aumento leggero della produttività delle colture alle medie-alte latitudini a causa di un aumento locale della temperatura media da 1°C a 3°C, e poi una successiva diminuzione in tali alcune regioni (media confidenza)(WGII 5.4, SPM).
- Alle latitudini più basse, specie nelle regioni con clima secco e tropicale, è previsto un calo per la produttività delle colture anche per piccoli aumenti della temperatura locale (da 1°C a 2°C), che farebbe aumentare il rischio di fame (media confidenza) (WGII 5.4, SPM).

- Globalmente, si prevede un aumento del potenziale per la produzione alimentare con aumenti di temperatura media locali in un range da 1°C a 3°C, ma al di sopra di tale range è previsto un calo (confidenza media)(WGII 5.4, 5.5, SPM),

### **1.16.3 Coste**

- Si prevede che le coste saranno esposte a rischi crescenti, quali l'erosione costiera, a causa del cambiamento climatico e dell'innalzamento del livello del mare. L'effetto sarà aggravato dalla crescente pressione umana indotta sulle zone costiere (la fiducia molto alta)(WGII 6.3, 6.4, SPM)
- Dal 2080, si prevede che ogni anno, un numero sempre crescente di persone, sarà soggetto ad inondazioni , a causa dell'innalzamento del livello del mare. Le zone più colpite saranno quelle densamente popolate nei pressi dei grandi delta dell'Asia e dell'Africa. Inoltre, anche le piccole isole saranno particolarmente vulnerabili (livello molto elevato di fiducia)(WGII 6.4, 6.5, tabella 6.11, SPM).

### **1.16.4 L'industria, gli insediamenti e la società**

- Le industrie, gli insediamenti e le società che saranno più vulnerabili, sono in genere quelle delle zone costiere e delle pianure alluvionali dei fiumi, le cui economie sono strettamente connesse con risorse sensibili al clima, e quelle in aree soggette ad eventi meteorologici estremi, in particolare modo le zone in cui sta avvenendo una rapida urbanizzazione (WGII 7.1, 7.3, 7.4, 7.5, SPM).
- Le comunità più povere saranno particolarmente vulnerabili, in particolare quelle concentrate in aree ad alto rischio (WGII 7.2, 7.4, 5.4, SPM).

### **1.16.5 Salute**

- Si prevede che sarà colpito lo stato di salute di milioni di persone attraverso, ad esempio, l'aumento della



malnutrizione, un aumento delle morti, malattie e ferite causate da eventi meteorologici estremi; è previsto un aumento dell'onere di malattie diarroiche, e della frequenza delle malattie cardio-respiratorie a causa di concentrazioni più elevate di ozono troposferico nelle aree urbane, connesse con i cambiamenti climatici e un alterazione della distribuzione territoriale di alcune malattie infettive (WGI 7.4, Box 7.4; WGII 8.ES, 8.2, 8.4, SPM).

- È previsto che il cambiamento climatico porterà alcuni benefici nelle zone temperate, come un minor numero di morti derivanti dal freddo, e alcuni effetti misti come cambiamenti nella quantità e nel potenziale di trasmissione della malaria in Africa. Nel complesso si prevede che i benefici saranno compensati dagli effetti negativi sulla salute a causa dell'aumento delle temperature, soprattutto nei paesi in via di sviluppo (WGII 8.4, 8.7, 8ES, SPM).
- Di fondamentale importanza saranno i fattori che determinano direttamente la salute delle popolazioni, come l'istruzione, l'assistenza sanitaria, le iniziative di salute pubblica, le infrastrutture, e lo sviluppo economico (WGII 8.3, SPM).

#### **1.16.6 Acqua**

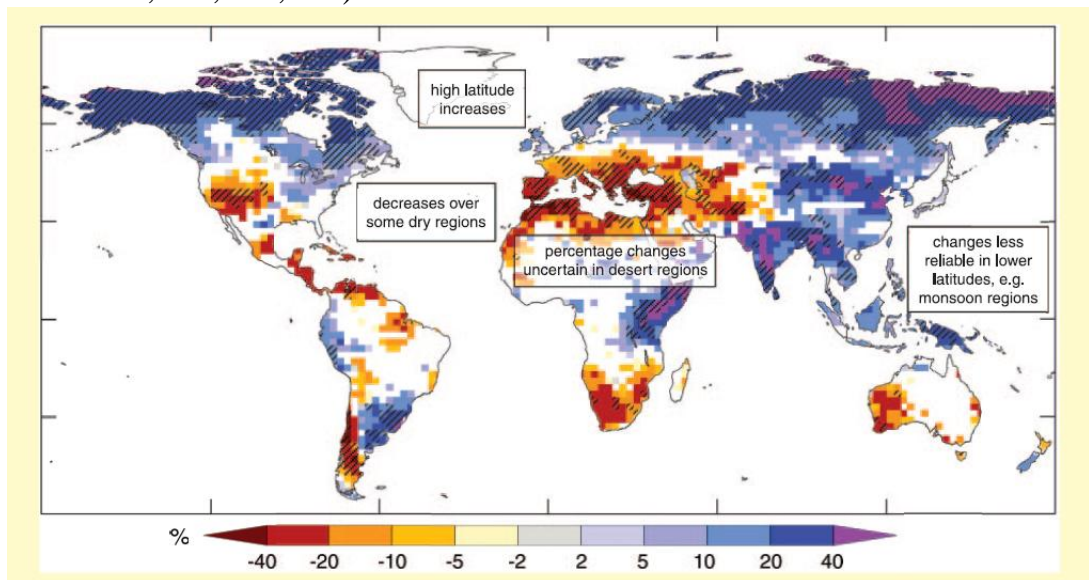
Si prevede che il cambiamento climatico amplificherà le sollecitazioni attuali sulle risorse idriche, sulla crescita demografica ed economica e sulle modifiche dell'uso del territorio, tra cui l'urbanizzazione. Su scala regionale, il manto nevoso montuoso, i ghiacciai e le piccole calotte di ghiaccio svolgono un ruolo cruciale in termini di disponibilità di acqua dolce. Si prevede che le perdite di massa diffuse da ghiacciai, e la riduzione in copertura nevosa degli ultimi decenni accelererà in tutto il XXI secolo, riducendo la disponibilità di acqua, il potenziale di energia idroelettrica, e cambiando la stagionalità dei flussi nelle regioni rifornite dallo scioglimento delle acque dalle catene montuose più importanti (ad

esempio, Hindu-Kush, Himalaya , Ande), dove vive attualmente più di un sesto della popolazione mondiale (WGI 4.1, 4.5; WGII 3.3, 3.4, 3.5).

La variazione delle precipitazioni (Figura 10) e della temperatura (Figura 9), porterà a cambiamenti nel deflusso (Figura 11) e nella disponibilità di acqua. Le proiezioni sul dilavamento superficiale prospettano un aumento con fiducia elevata del 10%-40% entro la metà del secolo alle più alte latitudini e in alcune zone umide tropicali, comprese le zone popolate in Oriente e nel Sud-Est asiatico, e una riduzione del 10%-30% in alcune regioni secche a medie latitudini nei tropici, a causa della diminuzione delle precipitazioni, e più elevati tassi di evapotraspirazione. Vi è anche una fiducia elevata che molte zone semi-aride (ad esempio, il bacino del Mediterraneo, gli Stati Uniti occidentali, l'Africa meridionale e nord-est del Brasile) subiranno una diminuzione delle risorse idriche a causa dei cambiamenti climatici. È previsto un aumento della quantità di zone colpite dalla siccità, con la possibilità di impatti negativi su diversi settori, come ad esempio, l'agricoltura, l'approvvigionamento idrico, la produzione di energia e la salute. Sono previsti forti aumenti della domanda di acqua a livello regionale per l'irrigazione, a causa dei cambiamenti climatici (WGI 10.3, 11,2-11,9; WGII 3.4, 3.5, Figura 3.5, TS.4.1, Box TS.5, SPM).

Gli effetti negativi del cambiamento climatico sui sistemi delle acque dolci saranno superiori ai benefici (livello di attendibilità alto). Le aree in cui è previsto un calo del dilavamento superficiale vedranno una riduzione del valore dei servizi derivanti da risorse idriche (livello di attendibilità molto alto). Gli effetti positivi di un aumento annuale del dilavamento superficiale in alcune aree è probabile che verranno mitigati dagli effetti negativi dovuti all'aumento di variabilità delle precipitazioni e allo spostamento stagionale del dilavamento superficiale che creerà peggioramenti nell'approvvigionamento idrico, nella qualità dell'acqua e nel rischio di alluvioni (WGII 3.4, 3.5, TS.4.1).

Le ricerche disponibili suggeriscono che in molte regioni in futuro vi sarà un aumento significativo di eventi di precipitazioni abbondanti, tra cui alcune in cui la media delle precipitazioni è prevista in calo. Il conseguente rischio di inondazione pone sfide per la società, per le infrastrutture fisiche e per la qualità dell'acqua. È probabile che fino al 20% della popolazione mondiale vivrà in aree in cui i potenziali di esondazione dei fiume sono previsti aumento entro 2080. L'aumento della frequenza e della gravità delle inondazioni e della siccità si prevede che influenzeranno negativamente lo sviluppo sostenibile. L'aumento delle temperature influenzerà inoltre le proprietà fisiche, chimiche e biologiche dei laghi e dei fiumi, con effetti prevalentemente negativi su molte specie individuali di acqua dolce, sulla composizione della comunità e sulla qualità delle acque. Nelle zone costiere, l'innalzamento del livello del mare creerà un aumento di vincoli per l'approvvigionamento delle risorse idriche a causa di un aumento della concentrazione salina nelle acque sotterranee (WGI 11,2-11,9; WGII 3.2, 3.3, 3.4, 4.4).



*Figura 11: Proiezioni e coerenza dei modelli nei cambiamenti del dilavamento superficiale entro la fine del XXI secolo: sono presentate su larga scala le modifiche relative al deflusso annuale (disponibilità di acqua, in percentuale) per il periodo 2090-2099, rispetto al 1980-1999. I valori rappresentano la*

*mediana di 12 modelli climatici utilizzando lo scenario SRES A1B. Le aree bianche zone in cui vi è meno del 66% di accordo tra i 12 modelli circa il segno del cambiamento, mentre le zone tratteggiate di nero sono zone in cui vi è un accordo di oltre il 90% dei modelli sul segno del cambiamento. La qualità della simulazione delle osservazioni del deflusso su larga scala nel XX secolo è stata utilizzata come base per la selezione dei 12 modelli. La mappa globale di deflusso annuale è valida a larga scala e non consente di far riferimento a scale temporali e spaziali più piccole. Nelle zone dove le precipitazioni e il deflusso sono molto bassi (ad esempio zone desertiche), piccoli cambiamenti nel deflusso possono portare a grandi variazioni percentuali. In alcune regioni, il segno dei cambiamenti previsti per il deflusso si differenzia dalle tendenze rilevate di recente. In alcune aree dove sono previsti aumenti previsti del deflusso, sono attesi diversi effetti stagionali, come ad esempio una maggior deflusso stagione delle piogge e una diminuzione del deflusso nella stagione secca. Studi che usano risultati derivanti da pochi modelli climatici possono presentare risultati notevolmente differenti da quelli qui presentati. (WGII Figura 3.4, regolata per corrispondere alla ipotesi di Figura SYR 3.3; WGII 3.3.1, 3.4.1, 3.5.1)*

Gli studi successivi al TAR hanno permesso una comprensione più sistematica dei tempi e della magnitudo degli impatti relativi alle diverse intensità e velocità dei cambiamenti climatici (WGII SPM). Esempi di queste nuove informazioni per i sistemi e settori sono presentati nella figura 3.6. Il pannello superiore mostra l'impatto crescente all'aumentare delle variazioni di temperatura. Loro entità e la tempistica stimata è influenzata anche dai percorsi di sviluppo (riquadro in basso) (WGII SPM).

A seconda delle circostanze, alcuni degli effetti mostrati in figura 3.6 potrebbero essere associati alla loro vulnerabilità chiave, basata su una serie di criteri in letteratura (la consistenza, i tempi, la persistenza/reversibilità, la possibilità di adattamento, gli aspetti distributivi, la probabilità e l'"importanza" degli impatti) (WGII SPM).

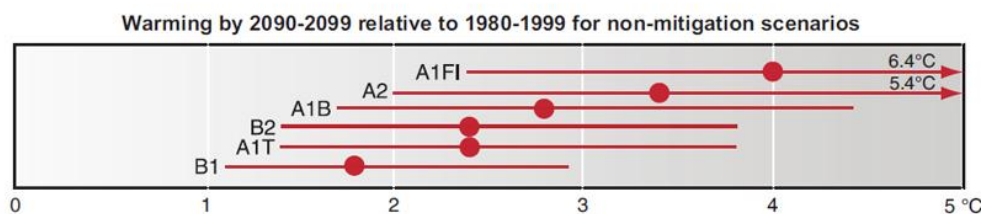
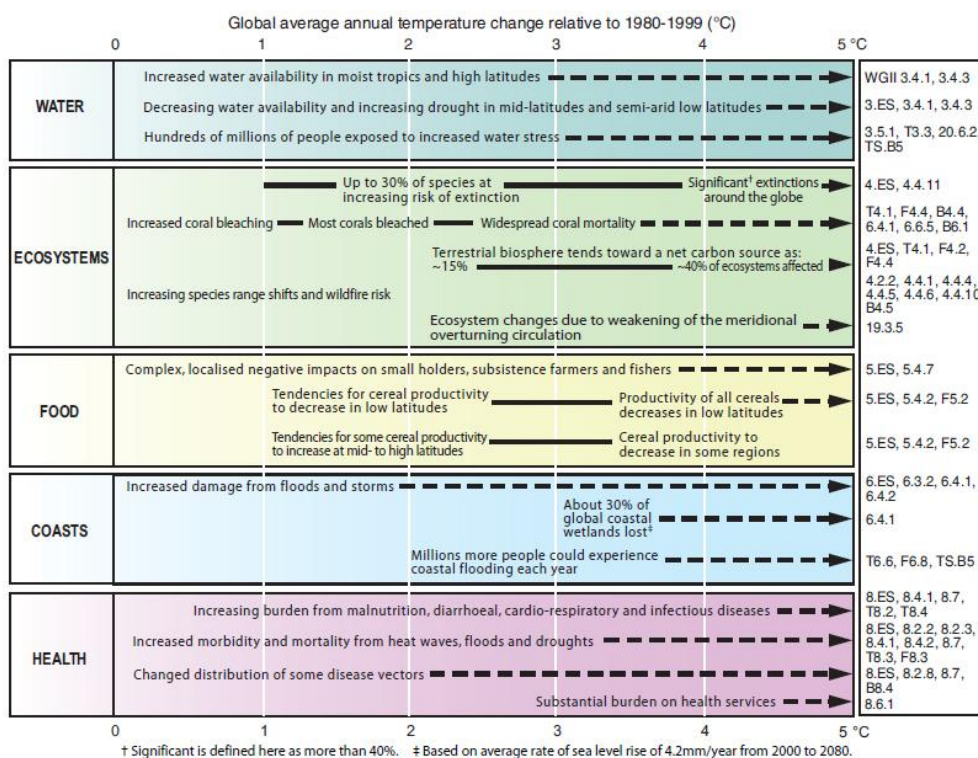


Figura 12: Esempi di impatti connessi con il cambiamento globale della temperatura media (le ripercussioni potranno variare a seconda del grado di adattamento, del tasso di cambiamento di temperatura e dai percorsi socio-economici): Pannello superiore: esempi di impatti globali previsti per i cambiamenti climatici (e il livello del mare e la concentrazione di CO<sub>2</sub> se rilevanti) associati a diverse quantità di aumento della temperatura globale della superficie media nel 21° secolo. Le linee nere collegano gli impatti; le linee spezzate frecciate indicano gli impatti proseguendo con le temperatura in aumento. Le voci sono posti in modo che il lato sinistro del testo indica il livello approssimativo del riscaldamento, che è associato con l'insorgenza di un determinato impatto. Voci quantitative per la scarsità d'acqua e le inondazioni rappresentano gli effetti aggiuntivi dei cambiamenti climatici in base alle condizioni proiettata su tutta la gamma di scenari SRES A1FI, A2, B1 e B2. Adattamento ai cambiamenti climatici non è incluso in queste stime.

*Livelli di fiducia per tutte le istruzioni sono elevati. Il pannello in alto a destra dà i riferimenti WG II per le dichiarazioni rese nel riquadro in alto a sinistra .\* Pannello inferiore: punti e linee indicano la stima più probabile e gli intervalli di riscaldamento valutato per i sei scenari SRES per il periodo 2090-2099 rispetto al 1980 -- 1999. (WGI Figura SPM.5, 10,7; WGII Figura SPM.2; WGIII Tabella TS.2, Ping 3,10) \* Dove ES = Executive Summary, T = Tabella, B = Box e F = Figura. Così B4.5 indica il Box 4,5 nel capitolo 4 e 3.5.1 indica il punto 3.5.1 del capitolo 3.*

## **1.17 IMPATTI A LIVELLO REGIONALE**

### **1.17.1 Africa**

- Entro il 2020, tra 75 e 250 milioni di persone potrebbero essere esposte ad uno stress idrico maggiore a causa dei cambiamenti climatici. (WGII 9.4, SPM)
- Entro il 2020, in alcuni paesi, la produttività delle colture alimentate dalla pioggia potrebbe essere ridotta fino al 50%. Si prevede che la produzione agricola, compreso l'accesso al cibo, in molti paesi africani sarà gravemente compromessa. Ciò comprometterà ulteriormente la sicurezza alimentare e aggraverà la malnutrizione (WGII 9.4, SPM).
- Verso la fine del 21° secolo, le proiezioni sull'aumento del livello del mare interesseranno zone costiere basse di grandi dimensioni altamente popolate. Il costo di adeguamento potrebbe ammontare ad almeno il 5-10% del PIL (WGII 9,4, SPM).
- Entro il 2080, viene prospettato in una serie di scenari climatici (elevato livello di attendibilità) un aumento dal 5% all'8% delle zone aride e semi-aride in Africa (WGII Box TS.6, 9.4.4).

### **1.17.2 Asia**

- Entro il 2050, è previsto un calo della disponibilità di acqua dolce nell'Asia Centrale, Meridionale e Orientale Est e Sud-

Est, in particolare nei bacini idrografici di grandi dimensioni (WGII 10.4, SPM).

- Le zone costiere, in particolare le regioni densamente popolate dei megadelta nel Sud, Est e Sud-Est asiatico, saranno esposte ad un rischio maggiore a causa dell'aumento delle inondazioni derivanti dal mare e, in alcuni megadelta da inondazioni da fiumi. (WGII 10.4, SPM)
- È previsto che i cambiamenti climatici si aggiungeranno alle pressioni sulle risorse naturali e ambientali connesse con la rapida urbanizzazione, con l'industrializzazione e con lo sviluppo economico. (WGII 10.4, SPM)
- È prevista una crescita della morbilità e della mortalità endemiche, a causa di malattie diarroiche principalmente connesse con le alluvioni, e della siccità nell'Est, Sud e Sud-Est asiatico a causa di cambiamenti nel ciclo idrologico (WGII 10.4, SPM).

### **1.17.3 Australia e Nuova Zelanda**

- Entro il 2020, è prevista una significativa perdita di biodiversità in alcuni siti ecologicamente ricchi, tra cui la Grande Barriera Corallina e i Wet Tropics del Queensland (WGII 11.4, SPM).
- Entro il 2030, si prevede un'intensificazione dei problemi di sicurezza dell'acqua nella parte meridionale e orientale dell'Australia, in Nuova Zelanda, in Northland e in alcune regioni orientali (WGII 11.4, SPM).
- Entro il 2030, è previsto un calo della produzione agricola e della silvicoltura su gran parte dell'Australia orientale e settentrionale, e in alcune zone della Nuova Zelanda orientale, a causa dell'aumento della siccità e degli incendi. Tuttavia, in Nuova Zelanda, sono previsti benefici iniziali in alcune altre regioni (WGII 11.4, SPM).
- Entro il 2050, è previsto che lo sviluppo costiero in corso e la crescita della popolazione in alcune zone dell'Australia e della Nuova Zelanda aggraverà i rischi di aumento del livello

del mare e aumenterà la gravità e la frequenza delle tempeste e delle inondazioni costiere (WGII 11.4, SPM).

#### **1.17.4 Europa**

- In Europa è previsto che il cambiamento climatico ingrandirà le differenze regionali in termini di risorse naturali e di attività. Gli impatti negativi includono un aumento del rischio temporali violenti sulle zone terrestri e più frequenti inondazioni ed erosione costiera (a causa di forti tempeste e dell'innalzamento del livello del mare) (WGII 12.4, SPM).
- Le zone di montagna si troveranno ad affrontare il ritiro dei ghiacciai e la diminuzione della neve che genereranno forti perdite nel settore del turismo invernale (in alcuni settori fino al 60% in scenari ad alte emissioni entro il 2080) (WGII 12.4, SPM).
- Nel sud dell'Europa, si prevede che i cambiamenti climatici peggioreranno le condizioni (alte temperature e siccità) in regioni già esposte alle variabilità del clima, e ridurranno la disponibilità di acqua, il potenziale idroelettrico, il turismo estivo e, in generale, la produttività delle colture (WGII 12.4, SPM).
- È anche previsto che il cambiamento climatico aumenti i rischi per la salute dovuti alle ondate di caldo e alla frequenza crescente degli incendi (WGII 12.4, SPM).

#### **1.17.5 America Latina**

- È previsto che entro la metà del secolo, gli aumenti di temperatura e la diminuzione associata di acqua nel suolo porteranno alla graduale sostituzione delle foreste tropicali con savana in Amazzonia orientale. La vegetazione in zone semiaride tenderà ad essere sostituita da vegetazione arida terrestre (WGII 13.4, SPM).
- Vi è il rischio di una significativa perdita di biodiversità a causa dell'estinzione di varie specie in molte aree tropicali dell'America Latina (WGII 13.4, SPM).



- È previsto che calerà la produttività di alcune importanti colture e vi sarà una diminuzione del bestiame, con conseguenze negative per la sicurezza alimentare. Nelle zone temperate, è previsto un aumento della resa delle colture di soia. Nel complesso, il numero di persone a rischio di fame, è previsto un aumento (livello di fiducia medio) (WGII 13.4, Box TS.6).
- È previsto che i cambiamenti negli schemi di precipitazione e la scomparsa dei ghiacciai influenzeranno significativamente la disponibilità di acqua per il consumo umano, l'agricoltura e la produzione di energia (WGII 13.4, SPM).

#### **1.17.6 Nord America**

- È previsto che il riscaldamento nelle montagne occidentali causerà una diminuzione del manto nevoso, inondazioni invernali e flussi estivi più ridotti, intensificando la competizione per le risorse idriche già assegnate (WGII 14.4, SPM).
- È previsto che nei primi decenni del secolo, i cambiamenti climatici moderati aumenteranno la produttività aggregata di colture pluviali dal 5 al 20%, ma con forte variabilità tra le regioni importanti. Si prevedono gravi difficoltà per le colture che soffrono fortemente il caldo o che dipendono fortemente dalle risorse idriche utilizzate (WGII 14.4, SPM).
- Le città che attualmente sono colpite da ondate di calore vedranno un aumento dell'intensità e della durata di queste ultime durante il corso del secolo, con potenziali effetti negativi sulla salute (WGII 14.4, SPM).
- Le comunità e gli habitat costieri saranno sempre più sottoposte agli impatti dei cambiamenti climatici che interagiranno con quelli derivanti dallo sviluppo e dall'inquinamento (WGII 14.4, SPM).

### **1.17.7 Regioni polari**

- È principalmente prevista una riduzione in termini di spessore ed estensione dei ghiacciai, delle lastre di ghiaccio e del ghiaccio marino; inoltre si avranno cambiamenti negli ecosistemi naturali con effetti negativi per molti organismi compresi gli uccelli migratori, mammiferi e predatori superiori (WGII 15.4, SPM).
- Per le comunità umane nell'Artico, si prevede vi saranno sottoposte ad un mix di impatti, in particolare quelli derivanti dal cambiamento delle condizioni della neve e del ghiaccio. (WGII 15.4, SPM).
- Gli effetti negativi includeranno anche quelli derivanti dalle infrastrutture e dagli stili di vita tradizionali della popolazione indigena (WGII 15.4, SPM).
- In entrambe le regioni polari, si prevede che aumenterà la vulnerabilità di specifici ecosistemi e habitat, mentre sono attenuate le barriere climatiche per le invasioni da parte di altre specie (WGII 15.4, SPM).

### **1.17.8 Piccole isole**

- L'aumento del livello del mare dovrebbe aggravare le inondazioni, le tempeste, l'erosione e altri pericoli costieri, minacciando così le infrastrutture vitali, gli insediamenti e le strutture che supportano il sostentamento delle comunità delle isole (WGII 16.4, SPM).
- Si prevede che il peggioramento delle condizioni costiere, per esempio attraverso l'erosione delle spiagge e dei coralli, inciderà sulle risorse locali (WGII 16.4, SPM).
- Entro la metà del secolo, si prevede che i cambiamenti climatici ridurranno le risorse idriche in molte piccole isole, per esempio nei Caraibi e nel Pacifico, fino al punto di farle diventare insufficienti per il soddisfacimento della domanda nei periodi di scarsa piovosità (WGII 16.4, SPM).

- Con temperature più elevate, si verificherà una maggiore invasione di specie non indigene, in particolare per le isole poste a latitudini medio alte(WGII 16.4, SPM).

### **1.18 SISTEMI, SETTORI E REGIONI PARTICOLARMENTE INFLUENZATE DAL CAMBIAMENTO CLIMATICO**

Di seguito sono presentati alcuni sistemi, settori e regioni che saranno probabilmente interessati dai cambiamenti climatici(WGII TS.4.5).

Sistemi e settori: (WGII TS.4.5)

- Particolari ecosistemi:
  - terrestri: tundra, foreste boreali and regioni montuose a causa della sensibilità al riscaldamento, ecosistemi di tipo mediterraneo a causa della riduzione delle precipitazioni, e foreste pluviali tropicali nelle zone in cui si avranno cali nelle precipitazioni.
  - costieri: mangrovie e saline, a causa di stress multipli
  - marini: barriere coralline a causa di stress multipli ed ecosistemi dei ghiacciai marini a causa della sensibilità al riscaldamento.
- Le risorse idriche in alcune regioni secche alle medie latitudini e dei tropici, a causa di cambiamenti nelle precipitazioni e nell'evapotraspirazione, e in aree dipendenti dalla neve e dallo scioglimento dei ghiacci.
- L'agricoltura alle basse latitudini, a causa dei una riduzione dell'acqua disponibile
- Sistemi costieri bassi, a causa della minaccia dovuta all'innalzamento del livello del mare e per l'incremento del rischio di eventi meteorologici estremi.
- La salute umana per le popolazioni con capacità di adattamento bassa

Regioni: (WGII TS.4.5)

- L'Artico, a causa degli impatti derivanti dall'alta velocità di riscaldamento prevista sui sistemi naturali e sulle comunità umane.
- L'Africa, a causa della bassa capacità di adattamento a cambiamenti climatici previsti
- Le piccole isole, dove vi è un'alta esposizione della popolazione delle infrastrutture agli impatti del riscaldamento previsto
- I megadelta Asiatici e Africani, a causa dell'alta esposizione della popolazione all'innalzamento del livello del mare, alle mareggiate e alle esondazioni.

In altre aree, anche con reddito elevato, alcune persone (specialmente persone povere, bambini e anziani) potrebbero essere a rischio; inoltre tale rischio potrebbe estendersi ad alcune aree e attività non citate in precedenza (WGII 7.1, 7.2, 7.4, 8.2, 8.4, TS.4.5)

### **1.19 ACIDIFICAZIONE DEGLI OCEANI**

L'assorbimento di carbonio di origine antropica a partire dal 1750 ha portato ad un'acidificazione del mare, con un calo medio del pH di 0,1 unità. L'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> atmosferica potrà portare ad un'ulteriore acidificazione. Le proiezioni basate sugli scenari SRES forniscono una riduzione media del pH della superficie globale degli oceani compresa tra 0,14 e 0,35 unità durante il XXI secolo. Mentre gli effetti di acidificazione degli oceani osservati sulla biosfera marina sono ancora privi di documenti, la progressiva acidificazione degli oceani dovrebbe avere impatti negativi sugli organismi marini che tendono a formare la conchiglia (ad esempio i coralli) e sulle specie da loro dipendenti (WGI SPM; WGII SPM).

## 1.20 EVENTI ESTREMI

Ci si aspetta che l'alterazione delle frequenze e dell'intensità degli eventi meteorologici estremi, accoppiata all'aumento del livello del mare abbia principalmente effetti negativi sui sistemi umani e naturali, come mostrato dalla Tabella 2(WGII SPM)

*Tabella 2: Esempi di possibili ripercussioni dei cambiamenti climatici dovuti alle variazioni climatiche ed eventi climatici estremi, sulla base di proiezioni per la metà e la fine del XX secolo. Non viene tenuto conto di eventuali modifiche o di sviluppi nella capacità di adattamento. Le stime di rischio nella colonna due riguardano i fenomeni elencati nella colonna uno (WGII Tabella SPM.1).*

Phenomenon <sup>a</sup> and direction of trend	Likelihood of future trends based on projections for 21 <sup>st</sup> century using SRES scenarios	Examples of major projected impacts by sector			
		Agriculture, forestry and ecosystems (WGII 4.4, 5.4)	Water resources (WGII 3.4)	Human health (WGII 8.2, 8.4)	Industry, settlement and society (WGII 7.4)
Over most land areas, warmer and fewer cold days and nights, warmer and more frequent hot days and nights	<i>Virtually certain<sup>b</sup></i>	Increased yields in colder environments; decreased yields in warmer environments; increased insect outbreaks	Effects on water resources relying on snowmelt; effects on some water supplies	Reduced human mortality from decreased cold exposure	Reduced energy demand for heating; increased demand for cooling; declining air quality in cities; reduced disruption to transport due to snow, ice; effects on winter tourism
Warm spells/heat waves. Frequency increases over most land areas	<i>Very likely</i>	Reduced yields in warmer regions due to heat stress; increased danger of wildfire	Increased water demand; water quality problems, e.g. algal blooms	Increased risk of heat-related mortality, especially for the elderly, chronically sick, very young and socially isolated	Reduction in quality of life for people in warm areas without appropriate housing; impacts on the elderly, very young and poor
Heavy precipitation events. Frequency increases over most areas	<i>Very likely</i>	Damage to crops; soil erosion, inability to cultivate land due to waterlogging of soils	Adverse effects on quality of surface and groundwater; contamination of water supply; water scarcity may be relieved	Increased risk of deaths, injuries and infectious, respiratory and skin diseases	Disruption of settlements, commerce, transport and societies due to flooding; pressures on urban and rural infrastructures; loss of property
Area affected by drought increases	<i>Likely</i>	Land degradation; lower yields/crop damage and failure; increased livestock deaths; increased risk of wildfire	More widespread water stress	Increased risk of food and water shortage; increased risk of malnutrition; increased risk of water- and food-borne diseases	Water shortage for settlements, industry and societies; reduced hydropower generation potentials; potential for population migration
Intense tropical cyclone activity increases	<i>Likely</i>	Damage to crops; windthrow (uprooting) of trees; damage to coral reefs	Power outages causing disruption of public water supply	Increased risk of deaths, injuries, water- and food-borne diseases; post-traumatic stress disorders	Disruption by flood and high winds; withdrawal of risk coverage in vulnerable areas by private insurers; potential for population migrations; loss of property
Increased incidence of extreme high sea level (excludes tsunamis) <sup>c</sup>	<i>Likely<sup>d</sup></i>	Salinisation of irrigation water, estuaries and fresh-water systems	Decreased fresh-water availability due to saltwater intrusion	Increased risk of deaths and injuries by drowning in floods; migration-related health effects	Costs of coastal protection versus costs of land-use relocation; potential for movement of populations and infrastructure; also see tropical cyclones above

*Note:*

*a) Cfr. WGI Tabella 3.7 per ulteriori dettagli riguardanti le definizioni.*

- b) Il riscaldamento dei giorni e delle notti più estreme di ogni anno.*
- c) il livello del mare estremamente alto dipende dal livello medio del mare e dai sistemi meteorologici regionali. Esso è definita come il più alto dei valori, dell'1% del livello del mare orario, osservato in una stazione per un determinato periodo di riferimento.*
- d) In tutti gli scenari, le proiezioni del livello globale medio dei mari nel 2100 sono più elevate che nel periodo di riferimento. L'effetto dei cambiamenti nei sistemi meteorologici regionali derivante dal livello estremamente del mare non è stato valutato (WGI 10,6).*

## **1.21 RISCHIO DI CAMBIAMENTI BRUSCHI O IRREVERSIBILI**

Il riscaldamento antropogenico potrebbe portare ad alcuni impatti bruschi o irreversibili, a seconda della velocità e della portata del cambiamento climatico (WGII 12.6, 19.3, 19.4, SPM).

Brusche variazioni del clima su scala temporale decennale generano normalmente cambiamenti nelle correnti oceaniche. Inoltre su una scala temporale più lunga, possono prendere parte anche lo strato di ghiaccio e i cambiamenti negli ecosistemi. Se si dovessero verificare dei cambiamenti bruschi su larga scala, la loro incidenza potrebbe essere molto alta (WGI 8,7, 10,3, 10,7; WGII 4,4, 19,3).

La parziale perdita dei ghiacci della terraferma o dai poli e/o l'espansione termica dell'acqua del mare su scale di tempo molto lunghe potrebbe implicare un innalzamento del livello del mare sulla scala dei metri, con grandi cambiamenti nella zone costiere con verificarsi di inondazioni nelle zone bassa depresse, con effetti più grandi nei delta dei fiumi e nelle isole a bassa elevazione. Gli attuali modelli prevedono che tali modifiche si verificheranno su una scala di tempo millenaria, se riesce ad essere sopportato un aumento della temperatura globale di 1,9°C-4,6°C (rispetto al pre-industriale). Tuttavia non può essere escluso un rapido aumento del livello del mare su una scala temporale secolare (SYR 3.2.3; WGI 6,4, 10,7, 19,3 WGII, SPM). Il cambiamento climatico rischia di portare ad alcuni effetti irreversibili. Vi è una confidenza media che circa il 20%-30% delle specie esaminate finora possono vedere aumentare il proprio rischio di estinzione, se le temperature

aumentano globalmente di valori superiori a 1,5°C-2,5 °C (rispetto al 1980-1999). Mentre, con un aumento della temperatura media globale con valori superiori a circa 3,5°C, le proiezioni dei modelli suggeriscono un'estinzione di specie significativa (dal 40% al 70% delle specie valutate) in tutto il mondo (WGII 4.4, Figura SPM.2). Basandosi su simulazioni dei modelli attuali, è molto probabile che la circolazione meridionale di ribaltamento (MOC) dell'Oceano Atlantico rallenterà nel corso del XXI secolo; tuttavia per tali regioni è previsto un aumento delle temperature. È molto improbabile che la MOC andrà incontro ad una grande transizione brusca durante il XXI secolo. I cambiamenti a lungo termine della MOC non possono essere valutati con fiducia (WGI 10,3, 10,7; WGII Figura, Tabella TS.5, SPM.2). Gli impatti di grandi dimensioni e i cambiamenti persistenti nella MOC è probabile che andranno ad interessare anche le variazioni della produttività degli ecosistemi marini, la pesca, l'assorbimento di CO<sub>2</sub> dell'oceano, la concentrazione di ossigeno oceanica e terrestre e la vegetazione. Cambiamenti nell'assorbimento terrestre ed oceanico della CO<sub>2</sub> potrebbero influenzare il sistema climatico. (WGII 12.6, 19.3, Figura SPM.2).





## Capitolo 2

### Ciclo terrestre del carbonio

#### 2.1 VEDUTA D'INSIEME DEL CICLO DI CARBONIO

La concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera è salita partendo da valori prossimi a 280 parti per milione (ppm) nel 1800, portandosi, prima lentamente e poi più velocemente, ad un valore di 367 ppm nel 1999, seguendo la scia dello sviluppo agricolo ed industriale globale. I dati relativi al periodo precedente al 1957 sono noti in quanto sono state compiute numerose misure ben-replicate sulla composizione delle bolle d'aria intrappolate nel ghiaccio dell'Antartico. Le concentrazioni di CO<sub>2</sub> atmosferiche misurate a partire dal 1957 hanno precisione alta, perché misurate con metodi diretti; queste misure si confrontano con le misure nel ghiaccio, e mostrano una continuazione del trend di aumento fino ai nostri giorni. Diverse linee di prova aggiuntive confermano che il recente e continuato aumento del contenuto di CO<sub>2</sub> atmosferico è causato dalle emissioni di CO<sub>2</sub> di origine antropica, in particolar modo da quelle derivanti dall'utilizzo di combustibili fossili. Inoltre, l'O<sub>2</sub> atmosferico sta diminuendo con una velocità comparabile a quella di aumento delle emissioni di CO<sub>2</sub> da combustibili fossili (la combustione consuma O<sub>2</sub>). Vi è anche un aumento dell'isotopo <sup>14</sup>C del carbonio (derivante da combustibili fossili) e un decremento del <sup>13</sup>C in atmosfera. Tra le altre cose, l'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> osservata è stata più rapida nell'emisfero settentrionale, dove vengono bruciati la maggior parte dei combustibili fossili. L'aumento di CO<sub>2</sub> in atmosfera è comunque dovuto solo a metà delle emissioni dei combustibili fossili; la restante CO<sub>2</sub> emessa si dissolve o nell'acqua del mare fino ad arrivare, dopo vari processi, nell'oceano profondo, o è captata da ecosistemi terrestri. La captazione da parte degli ecosistemi terrestri è giustificabile con un aumento di produzione primaria (fotosintesi) durante la respirazione e da altri processi ossidativi (decomposizione o combustione di materiale organico). I sistemi terrestri, però, sono anche una fonte

di CO<sub>2</sub> quando vi è un cambio dell'uso del suolo (in particolare per disboscamento) che induce una perdita di carbonio catturato da piante e suoli. Tuttavia dal bilancio globale degli ecosistemi terrestri si nota una prevalenza della captazione CO<sub>2</sub> rispetto all'emissione. La parte di CO<sub>2</sub> derivante dai combustibile fossili che viene disciolta nei mari e la parte che viene assorbita dalla terra può essere calcolata a partire dal cambiamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> in atmosfera, in quanto, i processi terrestri in cui viene scambiata CO<sub>2</sub> comportano anche un scambio di ossigeno, mentre i processi che riguardano scambio di CO<sub>2</sub> negli oceani no. Nella Tabella 3 sono presentati bilanci globali di carbonio basati sulle misure di CO<sub>2</sub> e di O<sub>2</sub> fatte negli anni gli anni ottanta.

*Tabella 3: Bilancio globale della CO<sub>2</sub> (in PgC/yr) fatto sulla base del trend intra-decennale delle emissioni di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> atmosferici. I valori positivi sono flussi verso l'atmosfera; i valori negativi rappresentano un assorbimento dall'atmosfera. Il termine delle emissioni di combustibili fossili per il 1980 (Marland et al., 2000) è stato leggermente rivisto al ribasso dopo il SAR (Second Assessment Report). Le barre di errore indicano l'incertezza ( $\pm 1\sigma$ ), e non variabilità interannuale, che è notevolmente maggiore.*

	<b>1980s</b>	<b>1990s</b>
Atmospheric increase	3.3 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.1
Emissions (fossil fuel, cement)	5.4 $\pm$ 0.3	6.3 $\pm$ 0.4
Ocean-atmosphere flux	-1.9 $\pm$ 0.6	-1.7 $\pm$ 0.5
Land-atmosphere flux*	-0.2 $\pm$ 0.7	-1.4 $\pm$ 0.7
<i>*partitioned as follows</i>		
Land-use change	1.7 (0.6 to 2.5)	NA
Residual terrestrial sink	-1.9 (-3.8 to 0.3)	NA

*\* il flusso terra atmosfera rappresenta il bilancio di un termine positivo generato della modifica dell'uso del suolo e del pozzo terrestre residuale. I due termini non possono essere separati sulla base delle attuali misure atmosferiche. È stata utilizzata un analisi indipendenti per la stima della componente di cambiamento dell'uso del suolo per il 1980 (basata su di Houghton (1999), Houghton e Hackler (1999), Houghton et al. (2000)), e per la stima della componente del pozzo terrestre residuale sempre dedotta per il 1980 (basata su CCMLP (McGuire et al., 2001,. Dati comparabili a livello mondiale sul cambio di uso del suolo per il 1990 non sono ancora disponibili.*

L'influenza umana sui flussi di carbonio fra i tre "serbatoi" (atmosfera, oceani e biosfera terrestre) rappresenta un piccolo, ma significativo, disturbo di un enorme ciclo globale. Iniziamo ora ad analizzare più nel dettaglio il ciclo globale del carbonio: i depositi sono misurati in PgC e i flussi PgC/yr e le stime risalgono al 1980. La Figura 13 mostra le componenti principali del ciclo naturale del carbonio, con una valutazione quantitativa dei depositi nei vari compartimenti attivi e una valutazione dei flussi lordi tra questi compartimenti

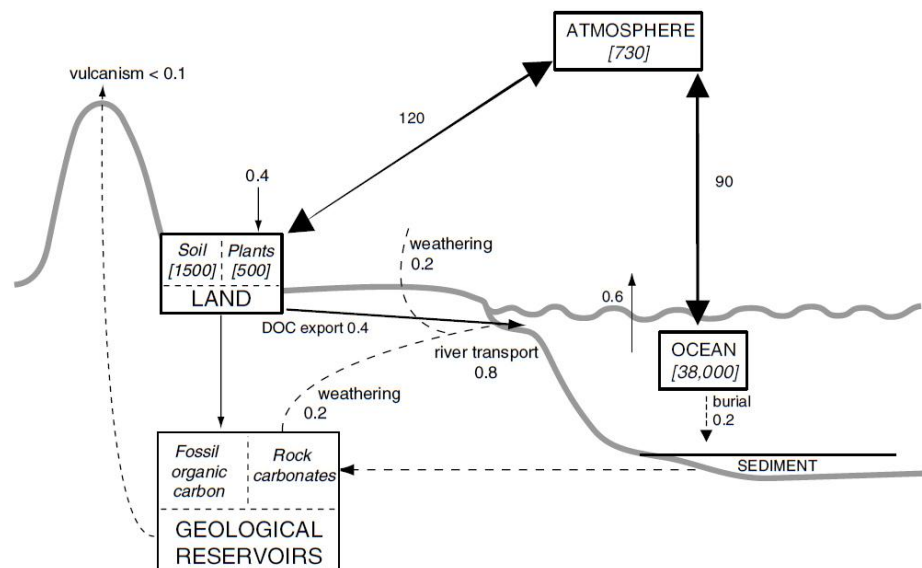


Figura 13: Principali componenti del ciclo naturale del carbonio

Le frecce spesse indicano i flussi più importanti dal punto di vista del bilancio attuale di  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera: produzione primaria lorda e respirazione della biosfera terrestre, e scambio fisico tra aria e mare. Tali flussi sono all'incirca equilibrati di anno in anno, ma vari squilibri possono influenzare in modo significativo la concentrazione di  $\text{CO}_2$  atmosferica nel corso degli anni e dei secoli. Le frecce sottili indicano ulteriori flussi naturali (le linee tratteggiate sono usate per indicare i flussi di carbonio sottoforma di  $\text{CaCO}_3$ ), che sono importanti a lungo termine. Il flusso di 0,4

PgC/yr di CO<sub>2</sub> atmosferica, che tramite le piante, porta a carbonio inerte nel suolo è approssimativamente in equilibrio, su una scala di tempo di alcuni millenni, con quello esportazione di carbonio organico disciolto (DOC) da parte dei fiumi (Schlesinger, 1990). Un ulteriore flusso di 0,4 PgC/yr di carbonio inorganico disciolto (DIC) deriva dall'alterazione di CaCO<sub>3</sub>, che fissa CO<sub>2</sub> dall'atmosfera in rapporto 1:1. Questi flussi di DOC e di DIC costituiscono il trasporto fluviale che ha quindi un valore di 0,8 PgC/yr. Nell'oceano, i DOC derivanti dai fiumi sono respirati e rilasciati in atmosfera, mentre quanto riguarda la produzione di CaCO<sub>3</sub> da organismi marini si può pensare che la metà dei DIC derivanti fiumi sia restituita all'atmosfera, mentre l'altra metà sia depositata nei sedimenti marini, che sono i precursori delle rocce carbonatiche. Sono anche indicati i processi che avvengono su scale di tempo molto più lunghe come la sepoltura di materiale organico, la fossilizzazione di carbonio organico (compresi i combustibili fossili), e il degassamento di CO<sub>2</sub> attraverso processi tettonici (vulcanismo). Emissioni dovute al vulcanismo sono stimati in 0,02-0,05 PgC/yr (Williams et al., 1992; Bickle, 1994).

In Figura 14 vengono proposte le migliori stime del flusso supplementare (rilasci in atmosfera (rilasci considerati positivi) e captazione (rilasci considerati negativi)) associate al disturbo arrecato dall'uomo al ciclo del carbonio durante gli anni ottanta (dati tratti da Tabella 3). È noto che l'ammontare di carbonio scambiato annualmente tra l'oceano e l'atmosfera, e tra la terra e l'atmosfera, rappresenta una frazione piuttosto grande del contenuto di CO<sub>2</sub> atmosferico ed è molte volte più grande di tutta la CO<sub>2</sub> immessa da fonti antropiche. Tuttavia, si potrebbe facilmente arrivare ad squilibrio tra questi comparti anche con un disturbo paragonabile a quello introdotto direttamente dall'uomo. Ciò attesta l'importanza di considerare come i flussi possano cambiare in risposta alle attività umane. Per capire come il cambio dell'ambiente globale possa alterare il ciclo del carbonio, è necessario analizzare meglio i flussi ed esaminare i processi fisico chimici e biologici che li determinano.

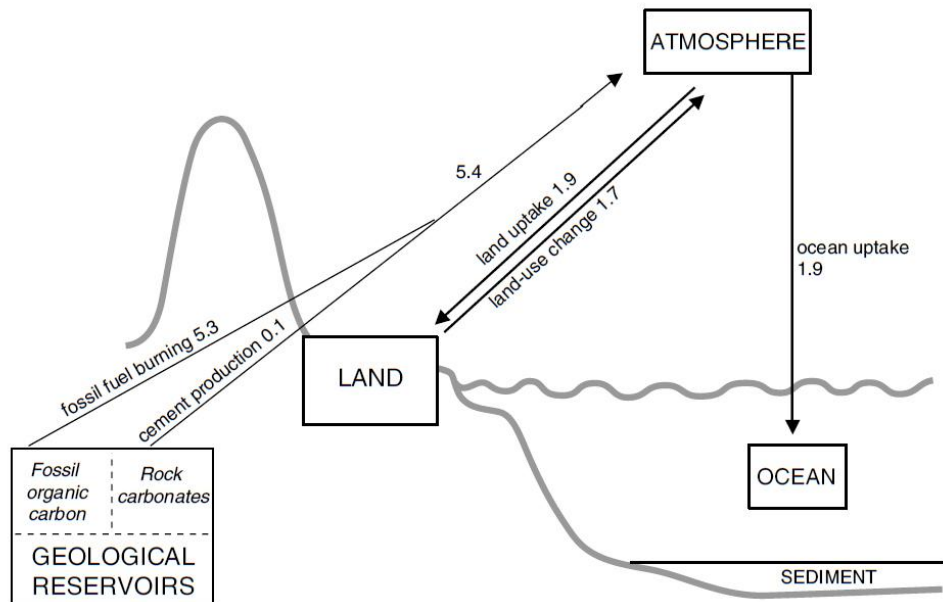


Figura 14: Perturbazione indotta dall'uomo sul ciclo del carbonio

La combustione di combustibili fossili e la modifica dell'utilizzazione del territorio sono i principali processi di rilascio in atmosfera di  $\text{CO}_2$  di origine antropica. Solo una parte di questi rilasci di  $\text{CO}_2$  rimane in atmosfera, mentre la restante parte viene ripresa dalla terra (piante e suoli) o dal mare. Queste componenti captate rappresentano uno squilibrio nei due principali flussi naturali a due vie (tra atmosfera e oceani e tra atmosfera e suolo). Analizziamo ora più nel dettaglio tali flussi a due vie, considerando prima il ciclo del carbonio negli oceani e poi quello negli ecosistemi terrestri.

La Figura 15 indica i principali flussi in sistemi marini con le stime correnti della loro quantità.

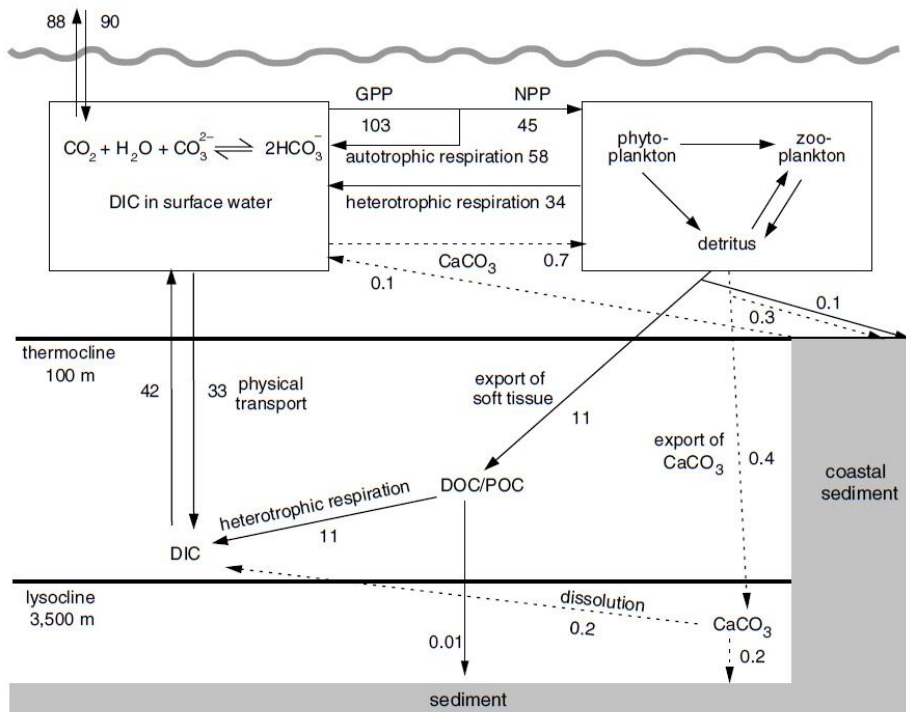


Figura 15: Ciclo del Carbonio negli oceani

La  $\text{CO}_2$  che si dissolve nel mare si trova in tre forme principali ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , la cui somma costituisce i DIC). I DIC sono trasportati negli oceani da processi fisici e biologici. La produzione primaria lorda (GPP) è la quantità totale di carbonio organico prodotto dalla fotosintesi (stima da Bender et al, 1994); la produzione primaria netta (NPP) è ciò che rimane dopo la respirazione autotrofa (i.e, la respirazione da parte di organismi fotosintetici (stima da Falkowski et al, 1998)). È presente un flusso verso il basso che tende ad accumulare i DOC e le particelle di materia organica (POC) derivanti dai processi di origine biologica noto come produzione esportata (stima da Schlitzer, 2000). Questa materia organica viene trasportata e respirata da parte di organismi non fotosintetici (respirazione eterotrofa) e, in definitiva portata in superficie e restituita all'atmosfera. Solo una piccola parte di questa viene sepolta nei sedimenti nelle profondità marine. L'esportazione

di  $\text{CaCO}_3$  verso le profondità dell'oceano rappresenta un flusso minore rispetto al totale della produzione esportata (0,4 PgC/yr), ma circa la metà di questo carbonio è sepolto come  $\text{CaCO}_3$  nei sedimenti; l'altra metà è disciolto nelle profondità, e si unisce al pozzo dei DIC (Milliman , 1993). Sono anche indicati i flussi approssimativi a breve termine come l'inglobamento di carbonio organico e  $\text{CaCO}_3$  nei sedimenti costieri e la ridissoluzione di una parte del  $\text{CaCO}_3$  sepolto.

La Figura 16 indica i principali flussi in sistemi terrestri con le stime correnti della loro quantità.

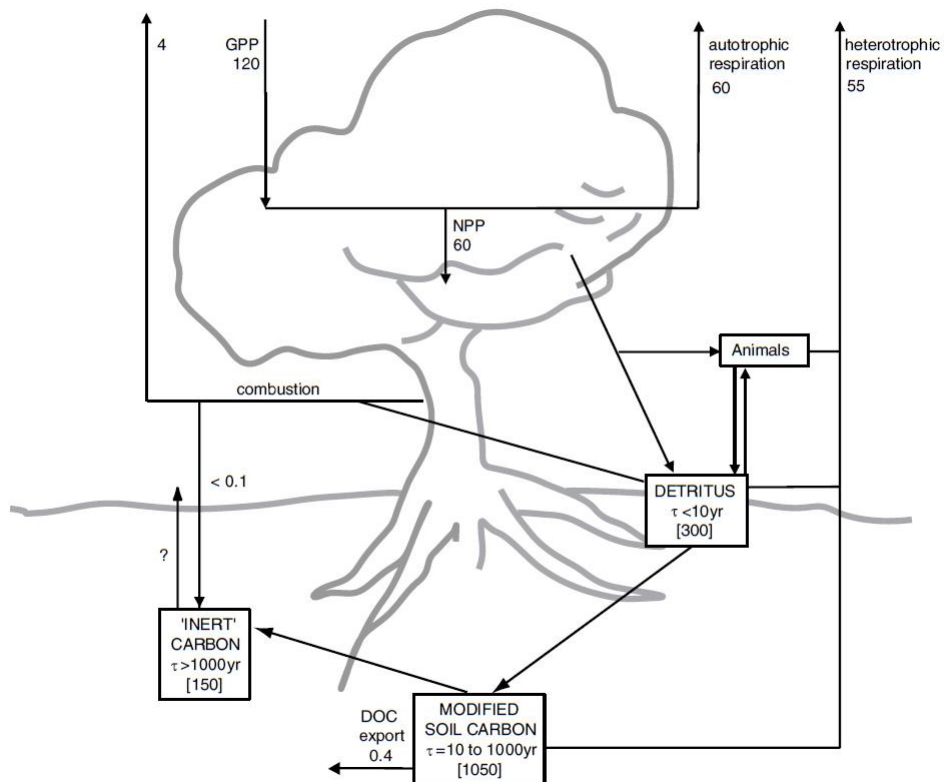


Figura 16: Ciclo terrestre del Carbonio

A differenza dell'oceano, il ciclo del carbonio sulla terra ha luogo principalmente a livello locale all'interno di ecosistemi. Circa la metà della GPP è respirata dalle piante. La rimanenza (NPP) è

bilanciata all'incirca dalla respirazione eterotrofa con una componente più piccola di ossidazione diretta per il caso degli incendi (combustione). Attraverso la senescenza dei tessuti vegetali, la maggior parte della NPP si unisce al pozzo di detriti; alcuni di questi si decompongono in fretta (i.e. sono respirati e restituiti l'atmosfera come CO<sub>2</sub>), mentre alcuni vengono convertiti generando suoli carboniosi, che si decompongono più lentamente. La piccola frazione di carbonio del suolo modificato, viene ulteriormente convertita in composti resistenti alla decomposizione, e la piccola quantità di Carbon Black prodotto dagli incendi, costituisce il pozzo di carbonio "inerte". È probabile che anche i processi biologici consumino buona parte del carbonio "inerte", ma il meccanismo di questi processi è attualmente poco conosciuto. Le stime delle quantità di carbonio del suolo sono state fatte da Batjes (1996) e parzialmente da Schimel et al. (1994) e Falloon et al. (1998), mentre la stima per il flusso di combustione è stata effettuata da Scholes e Andreae (2000) e il simbolo  $\tau$  indica il tempo ricambio delle diverse componenti della materia organica nel suolo.

## **2.2 CICLO TERRESTRE DEL CARBONIO**

### **2.2.1 Ambiente**

Le piante più alte acquisiscono la CO<sub>2</sub> tramite una diffusione attraverso piccoli pori (stomi) posti nelle foglie che conducono fino ai siti dove avviene la fotosintesi. La quantità totale di CO<sub>2</sub> che si dissolve nell'acqua delle foglie è pari approssimativamente a 270 PgC/yr ( i.e. più di un terzo di tutta la CO<sub>2</sub> dell'atmosfera) (Farquhar et al, 1993; Ciais et al, 1997). È possibile misurare tale quantità dato che questa CO<sub>2</sub> ha il tempo di scambiare atomi di ossigeno con l'acqua delle foglie e vi è quindi traccia del isotopo <sup>18</sup>O (Francey e Tans, 1987; Farquhar et al, 1993). La maggior parte di questa CO<sub>2</sub>, tramite diffusione, esce di nuovo fuori senza partecipare alla fotosintesi. La quantità di CO<sub>2</sub> dell'atmosfera che viene fissata dalle piante, cioè convertita in carboidrati durante la fotosintesi, prende il



nome di produzione primaria lorda (GPP). La GPP terrestre è stata valutata essere approssimativamente 120 PgC/yr, basandosi sulle misure di  $^{18}\text{O}$  della  $\text{CO}_2$  atmosferica (Ciais et al, 1997). Questo è anche il valore approssimato necessario a sostenere la crescita osservata nelle piante, supponendo che metà della GPP sia incorporata nei nuovi tessuti delle piante (come ad esempio foglie, radici e legno), e l'altra metà sia riconvertita in  $\text{CO}_2$  atmosferica dalla respirazione autotrofa (respirazione dei tessuti della pianta) (Lloyd e Farquhar, 1996; Warning et al, 1998). La crescita annuale delle piante è la differenza tra fotosintesi e respirazione autotrofa, ed è valutata come produzione primaria netta (NPP) . La NPP è stata misurata in tutti i tipi di ecosistema notevoli, o tramite raccolte sequenziali, o misurando la biomassa delle piante (Hall et al, 1993). La NPP totale terrestre è stata valutata approssimativamente 60 PgC/yr tramite integrazione di misure di campo (Tabella 4) (Atjay et al, 1979; Saugier e Roy, 2001). Stime da telerilevamento e da dati sulla  $\text{CO}_2$  atmosferica (Ruimy et al., 1994; Knorr e Heimann 1995) concordano con questo valore, anche se vi sono grandi incertezze in tutti i metodi. Al limite, tutto il carbonio virtualmente fissato nella NPP ritorna in atmosfera attraverso due processi: respirazione eterotrofa di organismi decompositori (Rh) (batteri e funghi che si nutrono di tessuto morto ed essudato) e di erbivori, e combustione naturale o antropica (incendi) (Figura 13). La maggior parte della biomassa morta entra nei detriti del suolo come materia organica e qui viene in parte respirata, a seconda dalla composizione chimica dei tessuti morti e delle condizioni ambientali (per esempio, temperature basse, condizioni asciutte e precipitazioni rare fanno diminuire la decomposizione).

Tabella 4: stime degli stoccaggi di carbonio terrestri e della NPP

Biome	Area (10 <sup>9</sup> ha)		Global Carbon Stocks (PgC) <sup>f</sup>						Carbon density (MgC/ha)				NPP (PgC/yr)	
	WBGU <sup>a</sup>	MRS <sup>b</sup>	WBGU <sup>a</sup>			MRS <sup>b</sup>			WBGU <sup>a</sup>		MRS <sup>b</sup>		Atjay <sup>a</sup>	MRS <sup>b</sup>
			Plants	Soil	Total	Plants	Soil	Total	Plants	Soil	Plants	Soil		
Tropical forests	1.76	1.75	212	216	428	340	213	553	120	123	194	122	13.7	21.9
Temperate forests	1.04	1.04	59	100	159	139 <sup>e</sup>	153	292	57	96	134	147	6.5	8.1
Boreal forests	1.37	1.37	88 <sup>d</sup>	471	559	57	338	395	64	344	42	247	3.2	2.6
Tropical savannas & grasslands	2.25	2.76	66	264	330	79	247	326	29	117	29	90	17.7	14.9
Temperate grasslands & shrublands	1.25	1.78	9	295	304	23	176	199	7	236	13	99	5.3	7.0
Deserts and semi deserts	4.55 <sup>h</sup>	2.77	8	191	199	10	159	169	2	42	4	57	1.4	3.5
Tundra	0.95	0.56	6	121	127	2	115	117	6	127	4	206	1.0	0.5
Croplands	1.60	1.35	3	128	131	4	165	169	2	80	3	122	6.8	4.1
Wetlands <sup>g</sup>	0.35	–	15	225	240	–	–	–	43	643	–	–	4.3	–
Total	15.12	14.93 <sup>h</sup>	466	2011	2477	654	1567	2221					59.9	62.6

<sup>a</sup>WBGU (1988): forest data from Dixon *et al.* (1994); other data from Atjay *et al.* (1979).

<sup>b</sup>MRS: Mooney, Roy and Saugier (MRS) (2001). Temperate grassland and Mediterranean shrubland categories combined.

<sup>c</sup>IGBP-DIS (International Geosphere-Biosphere Programme – Data Information Service) soil carbon layer (Carter and Scholes, 2000) overlaid with De Fries *et al.* (1999) current vegetation map to give average ecosystem soil carbon.

<sup>d</sup>WBGU boreal forest vegetation estimate is likely to be too high, due to high Russian forest density estimates including standing dead biomass.

<sup>e</sup>MRS temperate forest estimate is likely to be too high, being based on mature stand density.

<sup>f</sup>Soil carbon values are for the top 1 m, although stores are also high below this depth in peatlands and tropical forests.

<sup>g</sup>Variations in classification of ecosystems can lead to inconsistencies. In particular, wetlands are not recognised in the MRS classification.

<sup>h</sup>Total land area of 14.93 × 10<sup>9</sup> ha in MRS includes 1.55 × 10<sup>9</sup> ha ice cover not listed in this table. In WBGU, ice is included in deserts and semi-deserts category.

Concettualmente, possiamo distinguere molti pozzi di carbonio nel suolo. Detriti e biomassa microbica hanno un tempo di ricambio corto (< 10 yr). Suoli modificati con carbonio organico hanno un tempo di ritorno centennale. Suoli inerti (stabili o recalcitranti) di carbonio organico sono composti da molecole più o meno resistenti ad una decomposizione ulteriore. Solo una frazione molto piccola della materia organica dei suoli, ed una piccola frazione di biomassa bruciata, è convertita in forma inerte (Schlesinger, 1990; Kuhlbusch et al, 1996). I processi naturali e i regimi di gestione possono ridurre o aumentare la quantità di carbonio immagazzinato nei pozzi con tempi ricambio nell'ordine dalle decine alle centinaia di anni (legno vivente, prodotti di legno e suolo modificato con materiale organico) e quindi influenzare l'evoluzione nel tempo della CO<sub>2</sub> atmosferica durante il secolo. La differenza tra NPP e Rh determina la quantità di carbonio persa o guadagnata dall'ecosistema in assenza di disturbi che tendono a rimuovere tale carbonio dall'ecosistema (come raccolti o incendi). Questo bilancio di carbonio, o produzione netta dell'ecosistema (NEP), può essere valutata o a partire dalla quantità di carbonio stoccata nei vari pozzi,

o attraverso misure sul flusso della CO<sub>2</sub> tra zone di terreno e atmosfera. Misure annuali di variazione della NEP oscillano da 0.7 a 5.9 MgC/ha/yr per foreste tropicali e da 0.8 a 7.0 MgC/ha/yr per foreste moderate; le foreste boreali possono raggiungere valori di 2.5 MgC /ha/yr anche se tali foreste si sono dimostrate essere neutre o emettitrici dal punto di vista delle emissioni di carbonio in anni caldi e/o nuvolosi (Valentini et al, 2000). L'integrazione di questi e di altri dati porta ad una stima approssimativamente di una NEP globale di 10 PgC/yr, anche se è probabile che questa sia una stima eccessiva, a causa della attuale distribuzione parziale dei flussi nei luoghi di misura (Bolin et al, 2000). Una volta tolte le perdite di carbonio derivanti da, incendi, raccolti o rimozione di piante (anche bruciate o decomposte), erosione ed esportazione di carbone organico (DOC) disciolto o sospeso da parte di fiumi o oceani (Schlesinger e Melack, 1981; Sarmiento e Sundquist; 1992), ciò che resta è la produzione di biomassa netta (NBP) (i.e., il carbone accumulato dalla biosfera terrestre) (Schulze e Heimann 1998). Questo è ciò che in definitiva l'atmosfera "vede" come captazione netta del terreno su scala globale per un periodo di uno o più anni. La NBP è stata valutata basandosi su misure atmosferiche di CO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> e presenta un valore medio di  $-0,2 \pm 0,7$  PgC/yr durante gli anni ottanta e  $-1,4 \pm 0,7$  PgC/yr durante gli anni novanta, (Tabella 3). Per definizione, per un ecosistema in stato di quiete, Rh e le altre perdite di carbonio bilancerebbero solo la NPP, e la NBP sarebbe nulla. In realtà, le attività umane, i disturbi naturali e la variabilità del clima alterano la NPP e la Rh, provocando cambi transitori nei pozzi terrestri di carbonio, con il risultato di avere una NBP non nulla. Se cambia la velocità di immissione di carbonio (NPP), cambia anche la velocità di produzione di carbonio (Rh), in proporzione all'alterazione del contenuto di carbonio; ma c'è un ritardo di tempo tra il cambiamento della NPP e il cambiamento nei pozzi di carbonio che hanno risposta più lenta. Per un aumento di passo della NPP, ci si può aspettare che la NBP aumenti inizialmente per poi portarsi a zero lungo un periodo di tempo che va dall'anno alla decina di anni. Il ritardo medio globale richiesto

affinché la Rh riesca a raggiungere i cambiamenti nella NPP è stato valutato essere nel range che va da 10 a 30 anni (Raich e Schlesinger 1992). Un aumento continuo della NPP ci si aspetta che produca una NBP sostenuta e positiva, fino a che la NPP continua a crescere, tanto da non riuscire ad essere processata dai pozzi che compiono respirazione (Taylor e Lloyd, 1992; Friedlingstein et al, 1995a; Thompson et al, 1996; Kicklighter et al, 1999), a condizione che l'aumento non sia compensato da aumenti della mortalità o da disturbi. Il sistema terrestre sta comportandosi attualmente come pozzo globale per il carbonio (Tabella 3) nonostante i grandi rilasci causati dal disboscamento in alcune regioni. Sono conosciuti probabili meccanismi di pozzo, ma il loro contributo relativo è incerto. La naturale variabilità del clima e i regimi di disturbo (inclusi incendi ed erbivori) colpiscono la NBP attraverso il loro impatto sulla NPP, sulla tempo di vita dei tessuti, sulle proprietà chimiche e fisiche dei rifiuti, sull'assortimento della biomassa vivente, sulla riserva di detriti e carbonio nel suolo, sui controlli ambientali sulla decomposizione e sulla velocità di rimozione della biomassa. L'impatto umano si verifica attraverso il cambio dell'uso dei terreni e nella gestione degli stessi, ed attraverso meccanismi indiretti inclusi i cambiamenti climatici, gli effetti causati dalla fertilizzazione causata da una CO<sub>2</sub> elevata e la deposizione di nutrienti (principalmente azoto reattivo).

### **2.2.2 Effetti del cambiamento dell'uso del suolo e della sua gestione**

Cambiamenti nell'uso del terreno e nella gestione di quest'ultimo, influenzano la quantità di carbonio presente nella biomassa vegetale e nei suoli. Storiche perdite cumulative di carbonio e a causa di cambiamenti nell'uso del terreno sono state valutate nell'intervallo che va da 180 a 200 PgC comparando mappe di vegetazione "naturale" in assenza di disturbi antropici (dedotte da informazioni basate sul suolo (Matthews, 1983) o da una modellazione della potenziale vegetazione presente basata sul clima, (Leemans, 1990) partendo una mappa di vegetazione dedotta nel 1987 da dati di

satellitari (de Fries et al, 1999). Houghton (1999, 2000) valutò emissioni di 121 PgC (approssimativamente 60% in aree tropicali e 40% in aree moderate) per il periodo 1850 a 1990 da statistiche sul cambio di uso dei terreni, e creò un semplice modello per tracciare le velocità di decomposizione dei diversi pozzi e le velocità di ricrescita su terra abbandonata o rimboschita. Prima del 1850 vi era un deforestazione sostanziale nelle aree temperate, e ciò potrebbe causare una parziale differenza nei due tipi di analisi citati prima. Le emissioni derivanti dal cambio di uso del terreno tra 1850 e 1990 valutate in 121 PgC (Houghton, 1999, 2000) possono essere comparate con la stima del flusso terrestre medio con l'atmosfera, valutato in 39 PgC, durante lo stesso periodo, dedotto da un aumento atmosferico di 144 PgC (Etheridge et al, 1996; Kelling e Whorf, 2000), da una liberazione di 212 PgC a causa di combustione di combustibili fossili (Marland et al, 2000), dalla modellazione di un flusso tra oceano e atmosfera del valore approssimativo di 107 PgC (Gruber, 1998; Sabine et al, 1999; Feely et al, 1999a). La differenza tra il flusso terrestre netto e le emissioni derivanti dal cambio nell'uso del terreno implica un flusso terra-atmosfera rimanente di 82 PgC (i.e., un pozzo terrestre) durante lo stesso periodo. L'uso del terreno dipende da pressioni sociali ed economiche per rispondere alle esigenze (per uso di sussistenza o per esportazione) di cibo, combustibili e prodotti di legno. Il disboscamento può condurre ad un impoverimento del suolo, erosione e percolazione di nutrienti, e può di conseguenza ridurre l'abilità dell'ecosistema di comportarsi come pozzo per il carbonio (Taylor e Lloyd 1992). La conservazione dell'ecosistema e pratiche di gestione possono ripristinare, mantenere ed allargare gli stoccaggi di carbonio (IPCC, 2000a). Gli incendi sono importanti nel bilancio del carbonio in alcuni ecosistemi (e.g., foreste boreali, praterie, savane tropicali e terreni boschivi) e dipendono direttamente dalla gestione ed indirettamente dalla variazione dell'uso del terreno (Apps et al, 1993). Gli incendi sono una notevole fonte a breve termine di carbonio, ma aggiungono un piccolo pozzo a lungo termine ( $<0.1$  PgC/yr), attraverso la

produzione di Carbon Black inerte e Carbon Black a lenta decomposizione.

#### *2.2.2.1 Foreste*

Il disboscamento è responsabile di quasi il 90% delle emissioni valutate a causa del cambio nell'uso del terreno fin dal 1850, con un calo del 20% dell'area globale delle foreste (Houghton ,1999). Il diboscamento sembra essere leggermente più lento nei paesi tropicali (FAO, 1997; Houghton 2000), e, in alcune aree diboscate in Europa e in Nord America negli ultimi decenni è stata avviata una politica di riforestazione (FAO, 1997). Le foreste gestite e quelle rigenerate generalmente immagazzinano meno carbonio rispetto a quelle naturali, anche se aventi molti anni. Gli alberi nuovi captano rapidamente carbonio, ma tale assorbimento diminuisce all'aumentare dell'età degli arbusti, quando le foreste possono essere lievi fonti o pozzi (Buchmann e Schulze, 1999). Per usare le foreste nella captazione continua del carbonio, il legno dovrebbe essere raccolto e trasformato in prodotti duraturi e devono essere ripiantati nuovi alberi. Gli alberi possono anche essere usati per ricavare energia, per evitare emissioni future di combustibili fossili (Hall et al., 2000). L'analisi degli scenari per gli sviluppi futuri ha mostrato che l'aumento dell'uso di energia derivante da biomassa potrebbe ridurre la velocità di aumento della CO<sub>2</sub> in atmosfera (IPCC 1996b; Leemans et al, 1996; Edmonds et al, 1996; Ishitani et al, 1996; IPCC, 2000a). L'IPCC (1996b) sostiene che rallentando il disboscamento, promuovendo la rigenerazione naturale delle foreste e il rimboschimento si potrebbero aumentare gli stoccaggi di carbonio approssimativamente da 60 a 87 PgC nel periodo che va dal 1995 al 2050, soprattutto ai tropici (Brown et al, 1996).

#### *2.2.2.2 Savane e praterie - incendi e pascolo*

Le praterie e sistemi formati da un mix di erbe e alberi sono vulnerabili a cambiamenti ambientali e di gestione che possono portare alla rotazione della vegetazione (Scholes ed Archer, 1997; House e Hall 2001). Il bestiame al pascolo su queste terre è l'uso del

terreno che richiede la più grande estensione di area (FAO, 1993a). In delle aree è avvenuto il disboscamento estensivo di alberi (per espansione agricola). In altre aree , la soppressione degli incendi, l'introduzione di pascolo intensivo ed alberi ed arbusti esotici ha provocato un aumento di densità di piante boschive noto come abuso boschivo o addensamento arboreo (Archer et al, 2001). Questo processo è stato valutato per creare un pozzo di CO<sub>2</sub> che assorbisse valori di 0.17 PgC/yr negli Stati Uniti durante gli anni

ottanta (Houghton et al, 1999) e di almeno 0.03 PgC/yr in Australia (Burrows 1998). Gli ecosistemi di prateria hanno una produzione alta di radici ed immagazzinano la maggior parte del loro carbonio nel suolo dove il ricambio è relativamente lento, consentendo la possibilità di un miglioramento attraverso la gestione di tali suoli (e.g. Fisher et al, 1994).

#### *2.2.2.3 Torbiere e zone umide*

Le Torbiere e le zone umide sono grandi riserve di carbonio, in quanto le condizioni anaerobiche del suolo (nelle torbiere del Nord) e le basse temperature riducono la decomposizione e promuovono l'accumulo di materia organica. Il carbonio totale immagazzinato nelle torbiere del Nord è stato stimato essere circa 455 PgC (Gorham, 1991) con un tasso di assorbimento corrente per torbiere settentrionale di 0,07 PgC/yr (Clymo et al, 1998). La decomposizione anaerobica rilascia metano, che ha un potenziale di riscaldamento globale (GWP) circa 23 volte superiore a quello della CO<sub>2</sub>. Il bilancio tra il CH<sub>4</sub> rilasciato e la CO<sub>2</sub> assorbita e rilasciata è altamente variabile e mal compreso. Le torbiere drenanti usate in agricoltura hanno un maggiore rilascio di carbonio totale dovuto alla decomposizione, ma di questo solo poco è in forma di CH<sub>4</sub>. Le foreste coltivate su torbiere drenate possono risultare fonti o pozzi per la CO<sub>2</sub>, a seconda del bilancio di decomposizione e della crescita degli alberi (Minkinen e Laine, 1998).

#### *2.2.2.4 Terreni agricoli*

La conversione di vegetazione naturale in agricola è una fonte notevole di CO<sub>2</sub>, non solo a causa delle perdite di biomassa delle piante, ma anche, a causa dell'incremento di decomposizione dei suoli organici causata dal disturbo e dal costo dell'energia di varie pratiche agricole (e.g., fertilizzazione ed irrigazione; Schlesinger, 2000). Al contrario, l'uso di varietà di piante con alte produttività, fertilizzanti, irrigazione, gestione dei residui e ridotta lavorazione del terreno possono ridurre le perdite e migliorare la captazione di CO<sub>2</sub> in tali aree (Cole et al, 1996; Blume et al, 1998). Durante gli anni ottanta, questi processi hanno portato ad un aumento stimato di



carbonio in suoli agricoli negli Stati Uniti di 0.14 PgC/yr, (Houghton et al, 1999). L'IPCC (1996b) ha valutato che pratiche di gestione adatte potrebbero incrementare i pozzi di carbonio da 0.4 a 0.9 PgC/yr, o un contenuto di carbonio stoccato in 50 anni da 24 a 43 PgC; miglioramenti nell'efficienza energetica e produzione di energia da raccolti e residui dedicati darebbero luogo ad una mitigazione potenziale ulteriore da 0.3 a 1.4 PgC/yr, o un contenuto di carbonio stoccato da 16 a 68 PgC in 50 anni (Cole et al, 1996).

#### *2.2.2.5 Scenari*

Il Rapporto Speciale dell'IPCC sull'Uso del Terreno, sul Cambio di Uso del Terreno e sulla Selvicoltura (IPCC, 2000a) (in futuro SRLULUCF) ha proposto scenari per le emissioni derivanti dall'uso del terreno per il periodo 2008-2012. È stato stimato che un flusso di deforestazione di 1,79 PgC/yr rischia di essere compensato da rimboschimento e imboschimento con flusso compreso tra -0,20 e -0,58 PgC /yr, ottenendo un rilascio netto da 1,59 a 1,20 PgC / yr (Schlamadinger et al, 2000). Il potenziale per il deposito netto di carbonio di molte "attività supplementari", come una gestione migliore del terreno e altri cambi nell'uso del terreno, è stato valutato in un flusso terra-atmosfera di -1.3 PgC/yr nel 2010 e -2.5 PgC/yr nel 2040, non includendo lo stoccaggio nei prodotti del legno e la bioenergia (Sampson, et al, 2000).

### **2.2.3 Gli effetti del clima**

La radiazione solare, temperatura e l'acqua disponibile influenzano la fotosintesi, la respirazione delle piante e la decomposizione; in tal modo, il cambiamento climatico può portare a cambiamenti nella NEP. Una parte consistente della variabilità interannua della velocità di aumento della CO<sub>2</sub> è possibile che rifletterà le risposte della biosfera terrestre alla variabilità del clima. Il riscaldamento potrebbe aumentare la NPP in ecosistemi temperati e artici, dove è possibile aumentare la lunghezza dei cicli di crescita stagionali e giornalieri, ma potrebbe diminuire la NPP in ecosistemi acquatici stressati, a causa dell'aumento di perdite d'acqua. I processi

respiratori sono sensibili alla temperatura; è stato notato un aumento a breve termine della respirazione nel suolo e nelle radici all'aumentare del riscaldamento (Lloyd e Taylor, 1994; Boone et al, 1998), anche se esistono delle evidenze a lungo termine sugli impatti che sono conflittuali (Trumbore, 2000 ; Giardina e Ryan, 2000; Jarvis e Linder, 2000). I cambiamenti negli schemi delle precipitazioni influenzano la disponibilità di acqua per le piante e la lunghezza della stagione di crescita, in particolare nelle zone aride e semi-aride. La nuvolosità può essere vantaggiosa per la NPP in zone aride, con elevata radiazione solare, ma è dannosa in zone con scarsa radiazione solare. Il cambiamento climatico può influenzare anche la distribuzione delle piante e l'incidenza di disturbi come gli incendi (che potrebbero aumentare o diminuire a seconda del riscaldamento e del regime delle precipitazioni, eventualmente derivanti in alcune circostanze da una rapida perdita di carbonio), il vento, gli insetti e gli attacchi da parte di batteri patogeni, determinando cambiamenti nella NBP. L'equilibrio globale di questi effetti positivi e negativi del clima sulla NBP dipende fortemente dagli aspetti regionali dei cambiamenti climatici. La sensibilità climatica degli ecosistemi posti ad alte latitudini nord (tundra e taiga) ha ricevuto un'attenzione particolare a seguito della loro estensione, dell'alta densità di carbonio, e delle osservazioni sul riscaldamento eccessivo di queste regioni (Chapman e Walsh, 1993; Overpeck et al, 1997) . Gli ecosistemi posti ad alte latitudini contengono nel permafrost e nello strato di suolo stagionalmente scongelato circa il 25% del tutto il carbonio stoccato nel suolo. Questo stoccaggio di carbonio può essere influenzato da variazioni di temperatura e dalla profondità della falda freatica. Gli ecosistemi posti ad alte latitudini hanno una bassa NPP, dovuta in parte alle brevi stagioni di crescita, e al lento ciclo dei nutrienti a causa delle basse velocità di decomposizione in terreni freddi e saturi d'acqua. Dati telerilevati (Myneni et al, 1997) e osservazioni fonologiche (Menzel e Fabian, 1999), indipendentemente, indicano una tendenza all'aumento delle stagioni di crescita delle piante nelle zone boreali e temperate dell'Europa. Tale tendenza potrebbe essere

tradursi in un aumento annuale della NPP. Uno spostamento verso un precedente e più forte esaurimento di CO<sub>2</sub> atmosferica in primavera è stato osservato anche nelle stazioni del Nord, in linea con i precedenti inizi di crescita alle latitudini settentrionali medio-alte (Manning, 1992; Keeling et al, 1996a; Randerson, 1999). Tuttavia, recenti misurazioni del livello di flusso in singoli siti ad alte latitudini hanno generalmente fallito nel trovare variazioni sensibili della NEP (Oechel et al, 1993; Goulden et al, 1998; Schulze et al, 1999; Oechel et al, 2000). Questi studi suggeriscono che, almeno a breve termine, nessun effetto diretto del riscaldamento sulla NPP può essere più che compensato da un aumento della respirazione di carbonio del suolo causata dall'aumento della profondità di disgelo del suolo. L'aumento di decomposizione, può tuttavia anche far aumentare la mineralizzazione di nutrienti e quindi indirettamente stimolare la NPP (Melillo et al, 1993; Jarvis e Linder, 2000; Oechel et al, 2000). Vaste zone dei tropici sono aride e semi-aride e la produzione di colture è limitata dalla disponibilità di acqua. Ci sono prove che anche le foreste tropicali umide sempreverdi mostrano una ridotta GPP durante la stagione secca (Malhi et al, 1998) e possono diventare una fonte di carbonio durante gli anni de "El Niño" caratterizzati da tipiche condizioni calde e secche. Con una superficie dell'oceano più calda, e quindi in generale con un aumento delle precipitazioni, seguendo la tendenza a livello mondiale, ci potrebbe aspettare nei tropici un aumento della NPP, ma il cambio di regime delle precipitazioni potrebbe portare alla siccità, alla riduzione della NPP e all'aumento della frequenza di incendio nelle regioni colpite.

#### **2.2.4 Effetto dell'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub>**

La CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> competono per l'accesso ai siti di reazione di un enzima fotosintetico fissatore di carbonio, la Rubisco (ribuloso carbossilasi-ossigenasi). L'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera ha due effetti sulle reazioni di tale enzima: fa aumentare la velocità di reazione con la CO<sub>2</sub> (carbossilazione) e fa diminuire

la velocità di ossigenazione. Entrambi gli effetti fanno aumentare la velocità di fotosintesi, in quanto l'ossigenazione è seguita da una fotorespirazione che rilascia CO<sub>2</sub> (Farquhar et al, 1980). Con l'aumento della fotosintesi, le piante possono o svilupparsi più rapidamente, raggiungendo la stessa dimensione finale in meno tempo, oppure aumentare la loro massa finale. Nel primo caso, aumenta la velocità globale di produzione di rifiuti e quindi si ha un aumento di stoccaggio di carbonio del suolo; nel secondo caso, aumenta lo stoccaggio di carbonio sia sottoterra che in superficie. Sono stati osservati entrambi i tipi di risposta di crescita in seguito all'aumento di CO<sub>2</sub> (Masle, 2000). La forza della risposta della fotosintesi all'aumentare della concentrazione di CO<sub>2</sub> dipende dal percorso fotosintetico utilizzato dalla pianta. Piante con un percorso fotosintetico noto come C<sub>3</sub> (tutti gli alberi, quasi tutte le piante di climi freddi, e la maggior parte delle colture agricole come grano e riso) in genere mostrano un aumento del tasso di fotosintesi in risposta ad aumenti della concentrazione di CO<sub>2</sub> al di sopra del livello attuale (Koch e Mooney, 1996; Curtis, 1996; Mooney et al, 1999). Piante con la via fotosintetica C<sub>4</sub> (molte erbe tropicali e temperate, alcuni arbusti del deserto, e alcune colture tra cui il mais e canna da zucchero) hanno già un meccanismo che concentra la CO<sub>2</sub> e quindi o non mostrano alcuna risposta fotosintetica diretta, o ne mostrano una meno accentuata rispetto alle piante C<sub>3</sub> (Wand et al, 1999). Inoltre, è stato riportato che in alcuni casi ad un aumento di concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera corrisponda una minore velocità di respirazione (Drake et al, 1999), anche se tale effetto è stato messo molto in discussione. Una maggiore concentrazione di CO<sub>2</sub> consente la chiusura parziale degli stomi, limitando la perdita di acqua durante la traspirazione e di conseguenza, producendo un aumento del rapporto guadagno di carbonio/perdite di acqua ("efficienza nell'uso di acqua", WUE) (Field et al, 1995a; Drake et al, 1997; Farquhar, 1997; Körner, 2000). Questo effetto può prolungare la durata della stagione di crescita negli ecosistemi con stagioni secche e può aumentare la NPP sia in piante C<sub>3</sub> che C<sub>4</sub>. Inoltre, in generale, all'aumentare dell'input di carbonio, vi è anche

un miglioramento nell'efficienza d'uso dell'azoto, in quanto le piante possono variare il rapporto tra carbonio e azoto nei tessuti e richiedendo concentrazioni più basse di enzimi fotosintetici, al fine di effettuare la fotosintesi ad una determinata velocità; per questo motivo, basse disponibilità di azoto non limitano in maniera consistente le risposte delle piante in presenza di un aumento di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera (McGuire et al, 1995; Lloyd e Farquhar, 1996; Curtis e Wang, 1998; Norby et al, 1999; Körner, 2000). L'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> può inoltre stimolare la fissazione dell'azoto (Hungate et al, 1999; Vitousek e Field, 1999). Cambiamenti nella composizione dei nutrienti nei tessuti si ripercuotono anche sugli erbivori e sui decompositori, anche se studi sulla decomposizione a lungo termine hanno dimostrato che, a tale riguardo, l'effetto di una concentrazione elevata di CO<sub>2</sub> è probabile che sia poco rilevante (Norby e Cortufo, 1998), in quanto le variazioni nel rapporto C/N nelle foglie non generano necessariamente una variazione del rapporto C/N nelle foglie secche a causa della ritraslocazione dell'azoto (Norby et al., 1999). Il processo di "fertilizzazione" della CO<sub>2</sub> comporta quindi effetti diretti sulla assimilazione di carbonio ed effetti indiretti, come quelli dovuti al risparmio idrico e alle interazioni tra i cicli del carbonio e dell'azoto. L'aumento di CO<sub>2</sub> può quindi portare a cambiamenti strutturali e fisiologici nelle piante (Pritchard et al, 1999) e può ulteriormente incidere sulla concorrenza tra le piante e sui loro schemi di distribuzione a seconda delle reazioni delle diverse specie. Gli studi sul campo indicano che la stimolazione relativa della NPP tende ad essere negli anni di bassa produttività, suggerendo che il miglioramento nell'efficienza di utilizzazione dell'acqua e dei nutrienti l'efficienza degli usi è più importante della stimolazione diretta della NPP (Luo et al, 1999). Sebbene la stimolazione della NPP non si riflette automaticamente sull'aumento della biomassa vegetale, ci si aspetta che entri dell'altro carbonio nel suolo, tramite ontogenesi accelerata, la quale riduce la durata della vita e si traduce quindi in una più rapida morte dei germogli, o in un miglioramento nel ricambio delle radici

o in essudazione (Koch e Mooney, 1996; Allen et al, 2000). Dato che le comunità microbiche del suolo sono generalmente limitate dalla disponibilità di substrati organici, l'aumento di carbonio labile nel suolo tende ad far aumentare la respirazione eterotrofa, a meno che essa non sia inibita da altri fattori come la basse temperature (Hungate et al, 1997; Schlesinger e Andrews, 2000). Gli studi sul campo hanno indicato un aumento della materia organica del suolo, e un aumento della respirazione nel suolo di circa il 30%, in presenza di alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> (Schlesinger e Andrews, 2000). Il ruolo potenziale del suolo come un serbatoio di carbonio, in presenza di un alta concentrazione di CO<sub>2</sub> atmosferica, anche se non ancora sufficientemente compreso, è di fondamentale importanza per la comprensione della NEP e delle dinamiche del carbonio a lungo termine, (Trumbore, 2000). Le piante C<sub>3</sub> mostrano un aumento medio della NPP di circa il 33% in presenza di un raddoppio della CO<sub>2</sub> atmosferica (Koch e Mooney, 1996). Studi legati al pascolo e alla coltivazione mostrano un incremento medio del 14% della biomassa, con un'ampia gamma di risposte diverse nei singoli studi (Mooney et al, 1999). In climi freddi, le basse temperature limitano le reazioni fotosintetiche in presenza di elevate concentrazioni di CO<sub>2</sub>. Nelle praterie tropicali e nelle savane, sono dominanti piante di tipo C<sub>4</sub>, per cui è stato ipotizzato che gli alberi e le piante C<sub>3</sub> avrebbero potuto avere un vantaggio competitivo con alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> (Gifford, 1992; Collatz et al, 1998). Ciò è supportato da prove sugli isotopi del carbonio derivanti dall'ultima grande glaciazione, che suggeriscono che basse concentrazioni di CO<sub>2</sub> favoriscono le piante C<sub>4</sub> (Street-Perrott et al, 1998). Tuttavia, esperimenti sul campo delineano un quadro più complesso con casi in cui le piante C<sub>4</sub> riescono a trarre maggiori vantaggi dall'aumento di CO<sub>2</sub> rispetto alle piante C<sub>3</sub> a causa di una migliore WUE a livello di ecosistema (Owensby et al, 1993; Polley et al, 1996). Ecosistemi forestali altamente produttivi hanno il maggiore potenziale di un aumento in assoluto in termini di produttività per effetti derivanti dall'aumento di CO<sub>2</sub>. Studi in campo a lungo termine su alberi giovani hanno tipicamente

dimostrato una stimolazione della fotosintesi di circa il 60% per un raddoppio delle emissioni di CO<sub>2</sub> (Sax et al, 1998; Norby et al, 1999). Un esperimento FACE in una giovane pineta a crescita rapida ha mostrato un aumento del 25% della NPP per un aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera a valori di 560 ppm (Delucia et al, 1999). Una parte di questa ulteriore NPP è assegnata al metabolismo delle radici e dei microbi associati; l'aumento di efflusso di CO<sub>2</sub> dal suolo, restituisce una parte di NPP all'atmosfera (Allen et al, 2000). Non vi sono ancora prove sperimentali circa la risposta delle foreste con alberi di una certa età agli aumenti di concentrazione di CO<sub>2</sub> atmosferica; tale risposta potrebbe essere differente da quella delle foreste più giovani per vari motivi, compresi sia i cambiamenti del rapporto C/N nelle foglie che le risposte degli stomi ai deficit di vapore acqueo (Curtis e Wang, 1998; Norby et al, 1999). Se la concentrazione di CO<sub>2</sub> è già alta, non ci può essere un ulteriore aumento della fotosintesi continuando ad aumentare tale concentrazione (Farquhar et al, 1980), se non attraverso un ulteriore chiusura degli stomi, che può produrre il continuo aumento della WUE in ambienti in cui l'acqua è limitante. La forma della curva di risposta della NPP a livello mondiale per concentrazioni di CO<sub>2</sub> superiori a quella attuale è incerta, in quanto la risposta a livello di scambio di gas è modificata da processi delle piante e processi a livello di ecosistema non ancora completamente conosciuti (Luo et al, 1999). Basandosi sulla fisiologia fotosintetica, è probabile che il carbonio supplementare possa essere captato a livello globale attraverso la fotosintesi rafforzata, come diretta conseguenza della crescente concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera sia per piccoli valori, sia per concentrazioni atmosferiche superiori a 800-1000 ppm. Studi sperimentali indicano che alcuni ecosistemi mostrano di poter ridurre notevolmente l'aumento di CO<sub>2</sub> a concentrazioni più basse di quelle citate in precedenza (Körner, 2000).

### **2.2.5 Effetti della deposizione dell'azoto antropogenico**

La disponibilità di azoto è un vincolo importante per la NPP (Vitousek et al., 1997), anche se il fosforo e il calcio possono essere le principali sostanze nutritive limitanti in molte regioni tropicali e subtropicali (Matson, 1999). L'azoto reattivo viene rilasciato nell'atmosfera sotto forma di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) durante la combustione di biomassa e di combustibili fossili e sotto forma di ammoniaca emessa da complessi industriali, da animali da pascolo e inseguito all'uso fertilizzanti. L'azoto viene poi depositato nei pressi della sorgente, e può fungere da fertilizzante per le piante terrestri. Vi è stato un rapido aumento nella deposizione di azoto reattivo nel corso degli ultimi 150 anni (Vitousek et al, 1997; Holland et al, 1999). Molte prove in campo sugli effetti della fertilizzazione con azoto per le piante (ad esempio, Chapin, 1980; Vitousek e Howarth, 1991; Bergh et al, 1999) sostengono l'ipotesi che la deposizione di azoto supplementare si tradurrà in un aumento della NPP, compresa la crescita degli alberi in Europa (Spiecker et al, 1996). Ci sono anche elementi che provano (Fog, 1988; Bryant et al, 1998) che questa fertilizzazione azotata aumenti la formazione e la modifica della materia organica del suolo e quindi aumenti il tempo di permanenza del carbonio nel suolo. Esperimenti con aggiunta di isotopi stabili come tracciante forniscono indicazioni a breve termine in merito al destino del deposito dell'azoto reattivo (Gundersen et al, 1998). Da questi esperimenti risulta chiaro che la maggior parte dell'azoto aggiunto alla superficie del suolo è mantenuta nel ecosistema, piuttosto che essere dilavata dal trasporto di acqua o essere restituito all'atmosfera in forma gassosa (come  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_3$ ). Tali studi hanno anche dimostrato che il tracciante tende inizialmente a rimanere nel suolo (Nadelhoffer et al, 1999), ma dopo pochi anni viene assorbito dalla vegetazione (Clark 1977; Schimel e Chapin, 1996; Delgado et al, 1996; Schulze, 2000). Esiste un limite superiore di azoto che si può aggiungere al suolo per stimolare la crescita delle piante. Questo limite si pensa che sia stato raggiunto nelle regioni altamente inquinate in Europa. Con la saturazione dell'azoto, gli ecosistemi non sono più in grado



di rispondere alla deposizione di azoto in arrivo, e vi può anche essere un effetto dannoso dovuto delle sostanze inquinanti associate, come l'ozono ( $O_3$ ) e l'alluminio, e un effetto dovuto agli squilibri nutrizionali (Schulze et al, 1989; Aber et al , 1998).

### **2.2.6 Impatti addizionali del cambiamento della composizione chimica dell'atmosfera**

Le attuali concentrazioni di  $O_3$  troposferico in Europa e in Nord America provocano lesioni evidenti alle foglie su una vasta gamma di colture e specie arboree e hanno dimostrato, in studi sperimentali, di ridurre la crescita e la produttività delle colture e degli alberi giovani. Gli effetti a lungo termine di  $O_3$  sulla produttività delle foreste sono meno certi, ma sono state riportate significative associazioni negative tra l'esposizione all'ozono e la crescita delle foreste in Nord America (McLaughlin e Percy, 2000) e in Europa centrale (Braun et al, 2000). L' $O_3$  è captato attraverso gli stomi, ma la diminuzione della conduttanza stomatica derivante da concentrazioni di  $CO_2$  elevate potrebbe ridurre gli effetti dell' $O_3$  (Semenov et al, 1998, 1999). Ci sono anche prove di interazioni significative tra  $O_3$  e disponibilità idrica del suolo, e crescita dei fusti e NPP, derivanti da studi condotti in campo (e.g, McLaughlin e Downing, 1995) e da studi di modellistica (ad esempio, Ollinger et al, 1997). L'impatto regionale dell' $O_3$  sulla NPP di altre parti del mondo è incerto, anche se sono stati segnalati impatti significativi sulle foreste nei pressi di grandi città. Fowler e altri nel 2000 stimarono che la percentuale delle foreste a livello mondiale esposte a concentrazioni di ozono potenzialmente dannose passerà dal 25% circa del 1990 a circa il 50% nel 2100. Altri possibili effetti negativi dell'inquinamento generato dalle industrie sulla crescita delle piante includono gli effetti di acidificazione del suolo causati dalla deposizione di  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ . È stato osservato un forte degrado nelle foreste nelle regioni con elevata deposizione di solfati, per esempio, in alcune parti dell'Europa orientale e meridionale della Cina. Gli effetti più ampi sono meno certi e dipendono dalla sensibilità del suolo. Fowler e altri nel 2000 stimarono che l'8%

della copertura forestale del pianeta ha ricevuto una deposizione annuale di solfato superiore alla soglia limite stimata per gli effetti sui suoli acidi sensibili, e che questa aumenterà al 17% nel 2050. L'effetto più significativo a lungo termine della continua deposizione di acido, che andrà ad influenzare la produttività delle foreste, si avrà attraverso la riduzione dei cationi basici, con il risultato di un aumento della velocità di lisciviazione e una diminuzione delle concentrazioni nelle foglie (McLaughlin e Percy, 2000), anche se il legame tra questi cambiamenti nei cicli dei nutrienti e la NPP deve essere ancora quantificata.

### **2.2.7 Ulteriori vincoli per l'assorbimento di CO<sub>2</sub> da parte dell'ecosistema terrestre**

È molto probabile che ci siano limiti massimi per lo stoccaggio del carbonio negli ecosistemi a causa di vincoli meccanici e di risorse nella biomassa superficiale, e di limiti fisici alla quantità di carbonio organico che può essere trattenuto nel suolo (Scholes et al, 1999). Inoltre, è generalmente previsto che l'aumento della NPP superficiale (produzione di foglie e arbusti) sarà in qualche misura controbilanciato da un aumento della velocità di ricambio della biomassa quando ci si avvicinerà ai limiti massimi.

## **Capitolo 3**

### **Proprietà fisiche del biochar**

#### **3.1 INTRODUZIONE**

Le proprietà fisiche del biochar sono alla base del suo uso come strumento di controllo ambientale. Tali proprietà possono essere direttamente o indirettamente correlate alle modifiche che il biochar induce nei suoli. I suoli hanno, in generale, delle loro proprietà dipendenti principalmente dalla natura dei minerali, della frazione organica, dal loro rapporto relativo e dal modo con cui esse sono associate. (Brady e Weil, 2008). Una volta addizionato il biochar ad un suolo, esso influisce significativamente sulle proprietà del sistema, influenzando la profondità, la tessitura, la struttura, la porosità e la consistenza attraverso il cambiamento dell'area superficiale apparente, grandezza e distribuzione dei pori, densità e impaccamento. Gli effetti dell'addizione di biochar nei suoli potrebbero avere un impatto diretto sulla crescita delle piante, dato che la penetrazione profonda e disponibilità di aria e acqua all'interno della zona delle radici sono principalmente collegate alle proprietà fisiche degli orizzonti dei suoli. La presenza di biochar, influenzando le caratteristiche fisiche del suolo, influenzerà anche l'affinità del suolo stesso con l'acqua, la sua aggregazione, la lavorabilità durante la preparazione del suolo stesso, il rigonfiamento-ritiro dinamico e la permeabilità, nonché la capacità di ritenzione dei cationi e la sua risposta ai cambiamenti di temperatura. Inoltre vari aspetti di natura biologica, circa la fertilità del suolo, possono essere dedotti da tali proprietà fisiche, come la correlazione fisica dei siti disponibili per le reazioni chimiche e la costruzione di habitat protettivi per i microbi del suolo (Brady and Weil 2008).

### **3.2 ORIGINE DELLA STRUTTURA DEL BIOCHAR**

Le caratteristiche fisiche del biochar dipendono non solo dalla materia organica di partenza (biomassa), ma anche dai sistemi di carbonizzazione o pirolisi, con cui il biochar viene prodotto, incluse tutte le operazioni pre e post trattamento della biomassa e del biochar. Il grado di alterazione delle strutture originali della biomassa, attraverso riarrangiamenti microstrutturali, attriti durante il processo e formazione di fratture, dipendono principalmente dalle condizioni dei processi a cui essa è esposta.

Dato che biochar è un termine usato per indicare solidi ad alto contenuto di carbonio formati come risultato di un processo di pirolisi della materia organica, tale materiale può essere originato da una vasta gamma di biomasse. La struttura originale di partenza di molti tipi di biomasse rimane impressa anche sul biochar prodotto (Laine et al, 1991; Wildman e Derbyshire, 1991) e ha un'influenza determinata sulle proprietà fisiche e sulle caratteristiche strutturali. Durante i processi di pirolisi, vi è una perdita di massa (principalmente composti organici volatili) e un restringimento disomogeneo di volume. Quindi, durante le conversioni termiche, lo scheletro di carbonio e minerali formati conservano una porosità rudimentale e la struttura originale del materiale. La struttura cellulare di origine, che può essere identificata nel biochar prodotto da legno e carbone di tutti i tipi, contribuisce alla maggior parte della macroporosità presente (Wildman e Derbyshire, 1991). Ciò è stato confermato da un'analisi microscopica di carbone fisicamente attivato, in cui la presenza di una porosità dell'ordine di 10µm, con gruppi di strutture a nido d'ape, era riconducibile allo scheletro carbonioso delle strutture capillari biologiche dei materiali di partenza (Laine et al, 1991). Tali strutture di pori di ampie dimensioni sono il punto di partenza per la formazione di una struttura di meso e micropori (Fukujama et al, 1991; Martinez et al, 2006; Zabaniotou et al, 2008).

Anche la composizione chimica della biomassa di partenza gioca un ruolo importante sulla natura fisica del biochar prodotto. Fino alla temperatura di circa 120 °C la materia organica inizia a subire delle

decomposizioni termiche che portano alla perdita di umidità “chimica”. Nell’intervallo tra 200°C e 260°C viene degradata l’emicellulosa, la cellulosa tra 240°C e 350°C e la lignina tra 280°C e 500°C (Sjöström 1993). Pertanto, la proporzione tra questi componenti, influenzerà il grado di reattività e quindi il grado con cui la struttura fisica verrà modificata durante i processi termici. Inoltre è da ricordare che è presente una frazione di componenti inorganiche (ceneri) che avrà implicazioni sulla struttura finale del biochar. Alcune condizioni di processo possono generare fusione o sinterizzazione delle ceneri, che rappresentano il peggior cambiamento nella composizione fisica e strutturale del biochar.

I principali parametri di processo da tenere in considerazione durante la pirolisi, a causa del loro stretto legame con le proprietà finali del biochar sono: la velocità di riscaldamento, la più alta temperatura di trattamento (HTT), la pressione, il tempo di residenza delle reazioni, il recipiente di reazione (orientazione, dimensioni, regime di miscelazione, catalisi, ecc.), pre-trattamenti (essiccamento, comminuzione, attivazione chimica, ecc.), la portata delle componenti accessorie (azoto, CO<sub>2</sub>, aria, vapore ecc) e post-trattamenti (frantumazione, setacciatura, attivazione, ecc).

Tra tutti questi parametri citati quello da tener in maggior considerazione è la HTT in quanto è proprio la temperatura ad influenzare maggiormente i cambiamenti fisici fondamentali che avvengono nella materia (rilascio di volatili, formazione di intermedi sciolti e rilascio di tali intermedi). Il range di temperatura a cui avvengono questi fenomeni dipende dal tipo di biomassa. In secondo ordine bisogna considerare la velocità di riscaldamento e la pressione dato che, ad una data temperatura, sono i parametri che controllano il passaggio fisico di massa in fase volatile (Antal e Grønly, 2003; Biagini e Tognotti, 2003, Lua et al, 2004, Boateng 2007).

Lua e altri nel 2004 hanno valutato l’importanza relativa della temperatura, tempo di residenza, portata di azoto e velocità di riscaldamento fornita durante la pirolisi, valutando la deviazione standard e i coefficienti di variazione di diversi parametri fisici

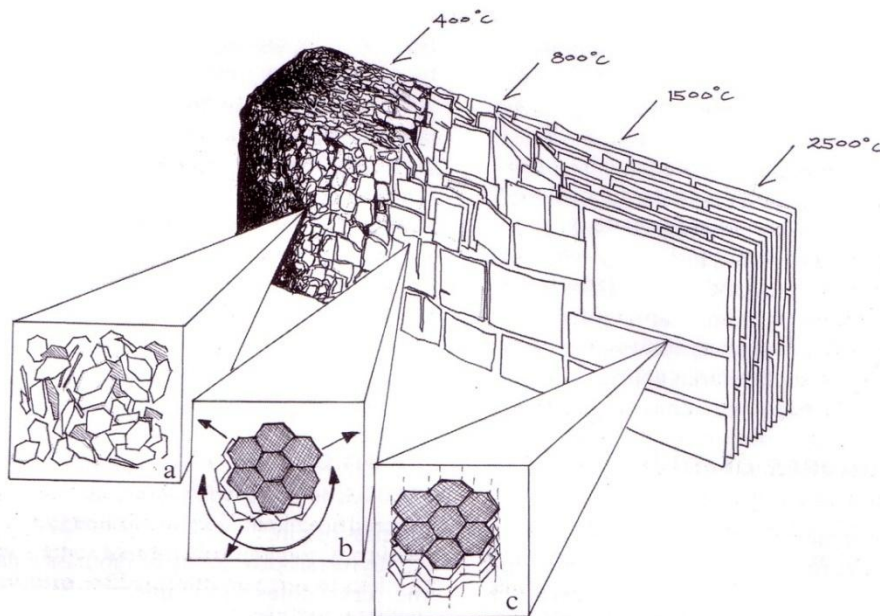
(BET surface area, produzione e superficie dei micropori). Essi scoprirono che il ruolo principale è giocato dalla temperatura di pirolisi, e in misura minore dalla velocità di riscaldamento. La portata di azoto e il tempo di residenza giocano un ruolo minore. D'altro canto si è visto che l'area superficiale BET di un nucleo di un biochar generato a partire da legni di ulivo aumenta all'aumentare delle perdite di massa (burn off), indipendentemente dalla temperatura di attivazione (Zabaniotou e al, 2008). Ciò indica che con sistemi caratterizzati da una gassificazione fortemente ossidativa, il burn off del carbonio fissato ha un ruolo fondamentale sull'incremento di area superficiale (Zabaniotou e al, 2008).

Un altro parametro da tenere in considerazione guardando alla complessa struttura del biochar è la presenza di fratture. Il biochar è tipicamente caratterizzato da macro fratture che possono dipendere sia dalla biomassa di partenza, sia dai processi termici subiti da quest'ultima (Byrne e Nagle, 1997). Il biochar prodotto a partire dal legno è generalmente rotto e fratturato a causa della diversa velocità con cui decompone il materiale (più velocemente all'esterno e più lentamente all'interno). Brown e altri nel 2006 conclusero che la area superficiale è controllata principalmente dalla fatturazione a basse temperature (<450°C) e in second'ordine dai riarrangiamenti microstrutturali ad alte temperature (1000°C). Tramite vari esperimenti loro scoprirono che le fratture che si formano durante i processi termici sono troppo larghe e numerose da poter essere sigillate dai cambiamenti strutturali nella carbonizzazione ad alte temperature. Per ovviare a ciò Byrne e Naglee misero a punto nel 1997 vari metodi di preparazione per biochar derivante da legno. Tali metodi tenendo conto delle caratteristiche della biomassa di partenza, come densità e deformabilità, erano in grado di generare un biochar esente da fratture.

### **3.3 INFLUENZA DELLA STRUTTURA MOLECOLARE DI PARTENZA SULLA MORFOLOGIA DEL BIOCHAR**

La struttura molecolare del biochar determina sia l'area superficiale, che la porosità. I materiali solidi carboniosi come carbone, carboncini, coke ecc. contengono al loro interno particelle cristalline (cristalliti) con diametri dell'ordine dei nanometri, composte da strati simili a quelli della grafite, ma non allineati (Warren 1941. Warren et al, 1942). Da una diffrazione a raggi X si può notare come la struttura del biochar sia in generale amorfa, ma con all'interno alcune strutture cristalline (Quadeer et al, 1941) formate da componenti aromatici altamente coniugati. Le aree cristalline possono essere visualizzate come pile di fogli di composti aromatici (grafene) con collegamenti incrociati di tipo casuale. Come la grafite tali strutture sono buoni conduttori nonostante le loro piccole dimensioni (Carmona e Delhaes, 1978). Perciò le microcristalliti sono spesso chiamate fase conduttiva. Le altre parti non conduttive che completano la struttura del biochar sono composti organici alifatici e aromatici di struttura complessa (compresi residui volatili) e componenti inorganici (ceneri inorganiche) (Emmerich et al, 1987). Tale struttura è completata dai vuoti presenti nei pori (macro, meso e micro pori) e da fratture e morfologie delle cellule della biomassa di origine.

Il processo di pirolisi allarga le cristalliti e favorisce un loro ordinamento spaziale. Temperature di trattamento sempre più elevate favoriscono ulteriormente questi aspetti. Lua e altri nel 2004 hanno per esempio dimostrato, analizzando la pirolisi di bucce di pistacchio, che con temperature comprese tra 250°C e 500°C la BET surface area aumenta a causa di un incremento di composti volatili che favoriscono un aumento dei pori. Aumentando la temperatura, i fogli di composti aromatici con collegamenti incrociati di tipo casuale tendono a disporsi in modo parallelo rimando però più o meno ruotati gli uni rispetto agli altri (Emmerich et al, 1987) e la distanza tra i vari fogli è molto simile a quella misurata nella grafite (Emmerich et al, 1987; Laine e Yunes, 1992).



*Figura 17: Ideale sviluppo della struttura del biochar all'aumentare della temperatura: a) incremento della frazione di composti aromatici, struttura amorfa altamente disordinata, b) accrescimento dei fogli di idrocarburi aromatici coniugati, arrangiamento turbostratico, c) la struttura diventa grafite anche nella terza dimensione*

Nonostante la struttura sembri simile a quella della grafite, si parla comunque di materiali non grafatici in quanto non vi è riscontro di una struttura cristallina in tutte e tre le dimensioni, ma sono presenti molte strutture cristalline bidimensionali variamente ordinate (Emmerich e Luengo, 1996). Per primo Franklin nel 1951 dimostrò che molti dei composti non grafatici possono essere convertiti in grafatici durante la pirolisi. La pirolisi di tutte le biomasse porta alla produzione di grafite a temperature attorno ai 3500°C. Tuttavia alcune biomasse riescono ad essere convertite in grafite con HTT anche inferiori a 2000°C (Setton et al, 2002).

La superficie dei composti non grafatici, come il biochar da legno, consiste in un insieme di facce e spigoli di fogli ordinati (Boemh, 1994, 2002). Questo tipo di struttura di cristalliti, detta turbostratica, lascia casualmente dei vuoti (pori di varie dimensioni); Tali micropori possono essere generati da vuoti tra i piani esagonali



(Bourke et al, 2007). Possono essere presenti eteroatomi nella struttura, come l'ossigeno, allocati principalmente ai margini dei fogli ordinati, come componenti di vari gruppi funzionali (Boemh, 1994, 2002). Tali gruppi funzionali non permettono di arrivare ad una distanza tra i fogli paragonabile a quella della grafite (0.335 nm) con una pirolisi normale ( $T < 1000^{\circ}\text{C}$ ), in quanto attraverso effetti elettronici e sterici impediscono la chiusura delle pile di fogli (Laine e Yunes, 1992).

I pori, di qualsiasi origine, possono essere riempiti con catrami (composti volatili condensati) e altri prodotti amorfi di decomposizione, che possono parzialmente bloccare la microporosità creata (Bansal et al, 1998). I catrami creati dalla decomposizione della biomassa carboniosa ostacolano la continuità dei pori a basse temperature. Tali pori però ritornano liberi allorquando si raggiunge la temperatura di volatilizzazione di tali catrami (Pulido-Novicio e al, 2001). I pori possono essere inoltre occlusi da materiale minerale.

### **3.4 PERDITÀ DI COMPLESSITÀ STRUTTURALE DURANTE LA PIROLISI**

Sotto prefissate condizioni di processo, alcuni gruppi di ricerca hanno rilevato forti perdite di complessità strutturale nel biochar prodotto dovute spesso a deformazioni plastiche, fusioni o sinterizzazioni. Alte velocità di riscaldamento, incrementi di pressione, alte HTT, alti contenuti di ceneri (o basso punto di fusione delle ceneri) e lunghi tempi di ritenzione (accoppiati ad alte temperature), possono essere tutte cause di perdita di area superficiale e di porosità.

Ad esempio Rodriguez, Mirasol e altri nel 1993 hanno studiato la carbonizzazione di lignina da eucalipto (ovvero lignina Kraft ottenuta come sottoprodotto nel processo di estrazione della cellulosa) a differenti temperature, riportando le varie strutture microporose che si producevano nel biochar. Essi trovarono che la parziale fusione e rigonfiamento era collegato alle ceneri

inorganiche contenute nel materiale di partenza. Per prevenire ciò, realizzarono un pretrattamento che portasse alla rimozione di tali sostanze: lavarono con soluzioni acide diluite la biomassa. Quindi alti contenuti di ceneri sono spesso la causa di una perdita di complessità strutturale.

La mancanza di struttura nel biochar prodotto con alte velocità di riscaldamento può essere spiegata con lo scioglimento delle strutture cellulari e con trasformazioni plastiche (Biagini e Tognotti, 2003; Boateng, 2007). Cetin e altri nel 2004 riportarono che a basse velocità di riscaldamento ( $20^{\circ}\text{C/s}$ ) la naturale porosità della segatura di pino consentiva un rilascio di composti volatili senza grandi cambiamenti morfologici, mentre con velocità di riscaldamento di ( $500^{\circ}\text{C/s}$ ) la struttura cellulare veniva distrutta dalla volatilizzazione.

Alte HTT, coincidenti con il punto di fusione di molte ceneri di varie biomasse, causano un decremento della complessità strutturale. Per i gusci di pistacchio, Lua e altri trovarono che incrementando la HTT da  $500^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$  vi era un decremento dell'area superficiale BET. Ciò venne attribuito alla decomposizione e al rammollimento di alcune frazioni volatili che andavano a formare intermedi sciolti nella struttura del biochar.

Anche incrementando il tempo di ritenzione si hanno deformazioni rilevanti nella struttura del biochar. Comunque, ciò può essere il risultato di una velocità di trasferimento del calore troppo bassa per far raggiungere al solido un'alta HTT. Guo e Lua nel 1998 trovarono che a  $900^{\circ}\text{C}$  l'ampia area superficiale del biochar da nocciolo di palma cala all'aumentare del tempo di ritenzione della reazione. Loro attribuirono questo fenomeno ad un insieme di processi di sinterizzazione, seguiti da un restringimento del biochar e da un successivo riallineamento con il risultato di un abbassamento della porosità. Da tali studi ottennero che il massimo dell'area superficiale si aveva ad una temperatura di  $800^{\circ}\text{C}$  con un tempo di ritenzione di 3 ore.

A tale studio c'è da aggiungere i risultati di Lewis (2000) secondo cui non vi è però un collasso dei pori come suggerito da Guo e Lua

ma un occlusione degli stessi che può sempre essere invertita, ad esempio con un processo di attivazione con CO<sub>2</sub>. Temperature più alte porteranno alla chiusura dei pori.

### **3.5 AREA SUPERFICIALE DEI SUOLI E BIOCHAR**

L'area superficiale è una caratteristica molto importante per un suolo, dato che influenza tutti gli aspetti legati alla fertilità del suolo stesso, come contenuto d'acqua e d'aria, cicli dei nutrienti e attività microbica. Ad esempio la bassa capacità dei suoli sabbiosi di trattenere acqua e nutrienti è parzialmente collegata alla bassa area superficiale di tali suoli (Throe e Thompson, 2005). Le sabbie grossolane hanno una superficie specifica molto bassa (circa 0,01 m<sup>2</sup>/g), mentre le sabbie fini hanno una superficie specifica più alta (circa 0.1 m<sup>2</sup>/g). Le argille si aggirano su valori che vanno dai 5 m<sup>2</sup>/g della caolinite a 750 m<sup>2</sup>/g della Na-Montomorillonite. I suoli contenenti un'ampia frazione di argille potrebbero avere un'ampia capacità di trattenere l'acqua, ma magari una bassa areazione (Throe e Thompson 2005). Alti contenuti di materiale organico si sono dimostrati risolutivi per problemi sia di bassa ritenzione nelle sabbie che di alta ritenzione nelle argille (Throe e Thompson 2005). Esistono indicazioni su come il biochar potrebbe migliorare la qualità dei suoli dando molti più benefici di una semplice aggiunta di materiale organico. L'aggiunta di biochar (che possiede una superficie specifica paragonabile a quella di un'argilla) andrà ad aumentare la superficie specifica del terreno.

### **3.6 NANO-POROSITÀ DEL BIOCHAR**

La distribuzione e la dimensione dei pori di un carbone attivato è ampiamente riconosciuta come un importante fattore da valutare per applicazioni industriali. È ovvio che questa caratteristica fisica del biochar sarà fondamentale per garantire un giusto comportamento dello stesso come additivo di un suolo. Come mostrato dalla Figura 18, la relazione tra area superficiale totale e dimensione dei pori è

molto semplice. L'aumento di temperatura favorisce il formarsi di strutture ordinate secondo piani. La distanza fra i piani diminuisce all'aumentare dell'ordine della struttura.

I micropori (diametro < 2nm) influiscono molto sull'area superficiale del biochar e sono responsabili dell'alta capacità di adsorbimento su molecole di piccole dimensioni come gas e comuni solventi (Rouquerol et al, 1999). È da notare che per gli scienziati dei suoli si intendono micropori, i pori con diametro inferiore a 200nm. Per quanto concerne questa trattazione chiameremo micropori i pori con diametro minori di 2 nm, mesopori i pori con diametri compresi tra 2 nm e 50 nm e macropori i pori con diametro superiore a 50 nm. Raccogliendo vari dati in letteratura si può giungere alla relazione che lega l'area superficiale al volume dei micropori.

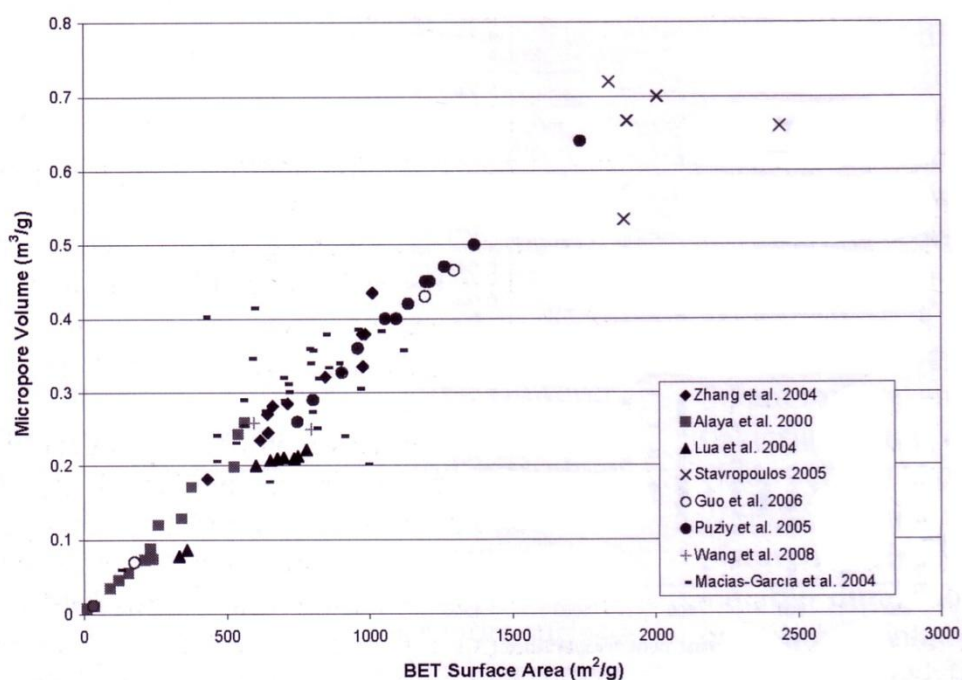


Figura 18: Relazione tra area superficiale del biochar e dimensione dei pori

Da ciò si può notare come siano effettivamente i micropori a dare un grande contributo all'area superficiale totale. È stato dimostrato che alte temperature e alti tempi di ritenzione tendano a generare un

alto numero di micropori. Le alte temperature forniscono l'attivazione delle reazioni e il ungo tempo di residenza permette di avere tempo sufficiente affinché le reazioni si completino, giungendo ad un miglior ordine delle strutture. Ciò è stato provato da Zhang e altri nel 2004: considerando un carbone attivato con CO<sub>2</sub> prodotto da gusci di granturco, si nota che la frazione di porosità dovuta ai micropori è superiore se il carbone è preparato a 800°C piuttosto che a 700°C.

L'utilizzo delle isoterme di assorbimento di un gas è uno dei metodi per ricavare l'area superficiale di un materiale carbonioso. Il range di adsorbimento, il regime di degassamento, temperatura, pressione e algoritmi usati differiscono tra vari autori, ma è possibile trovare delle tendenze comuni che rendano confrontabili i dati in letteratura.

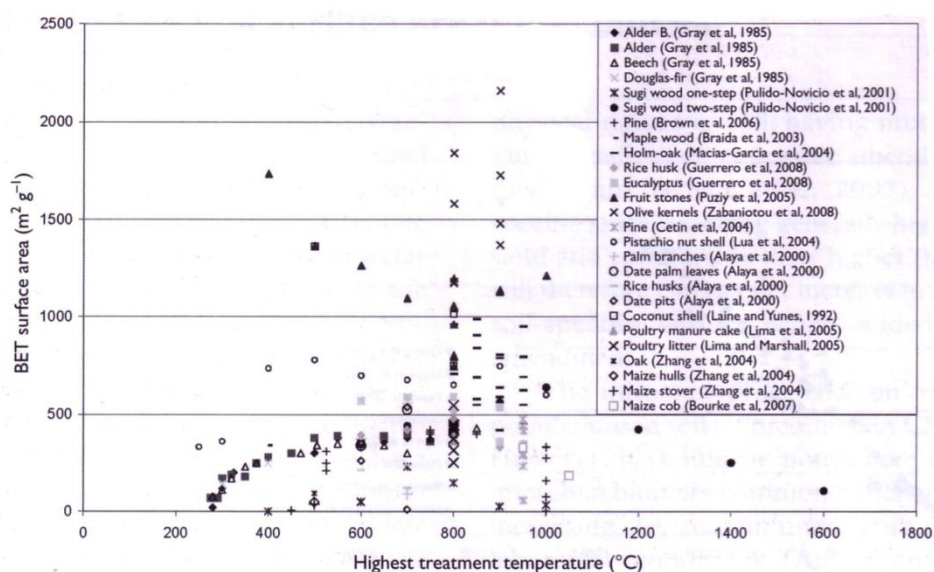


Figura 19: Relazione tra BET surface area e HTT nel biochar

L'area superficiale aumenta in generale all'aumentare della temperatura fino a quando non si raggiungono temperature tali da innescare reazioni di deformazione che creano un decremento dell'area superficiale. Un esempio di ciò può essere trovato nel

lavoro di Brown e altri nel 2006. Venne prodotto biochar da pino in un forno da laboratorio epurato con  $N_2$  con un intervallo di temperature variabile tra  $450^\circ C$  e  $1000^\circ C$  e con una velocità di riscaldamento variabile da  $30^\circ C/h$  a  $1000^\circ C/h$ . Si vide che indipendentemente dalla velocità di riscaldamento, il massimo dell'area superficiale, misurata con la BET( $N_2$ ), si realizzava a  $750^\circ C$ . A  $450^\circ C$  è stata trovata una superficie specifica di  $10\text{ m}^2/g$  mentre ad una temperatura tra  $600^\circ C$  e  $750^\circ C$  è stato registrato un valore di  $400\text{ m}^2/g$ .

Sotto certe condizioni, l'alta temperatura può generare la rottura delle pareti tra pori adiacenti, con il risultato di un aumento delle dimensioni dei pori. Questo processo crea una diminuzione dei micropori, ma un aumento del volume totale dei pori. Nel precedente caso del biochar prodotto dai gusci di granturco Zhang e altri nel 2004 trovarono che la microporosità era sensibilmente maggiore dopo un ora di attivazione fisica che dopo due ore. Loro proposero che la frazione di pori che venivano creati era superiore a quelli che venivano distrutti (a causa dell'allargamento e del collasso dei pori) nella fase iniziale e viceversa nella fase finale. Inoltre la velocità di riscaldamento influenza la dimensione dei pori. Un esempio di ciò è il lavoro di Cetin e altri nel 2004: venne trovato che il biochar generato a pressione atmosferica con basse velocità di riscaldamento era principalmente composto da micropori. Lo stesso biochar preparato con un'elevata velocità di riscaldamento era ricco di macropori. Nel biochar sono anche presenti mesopori; tali pori sono importanti nell'adsorbimento solido-liquido in molti processi. Ad esempio il biochar prodotto da Lua e altri nel 2004 con le bucce di pistacchio aveva al suo interno un mix di micropori e mesopori, con micropori dominanti, e poteva benissimo essere usato in applicazioni concernenti sia adsorbimento di gas che di liquidi.

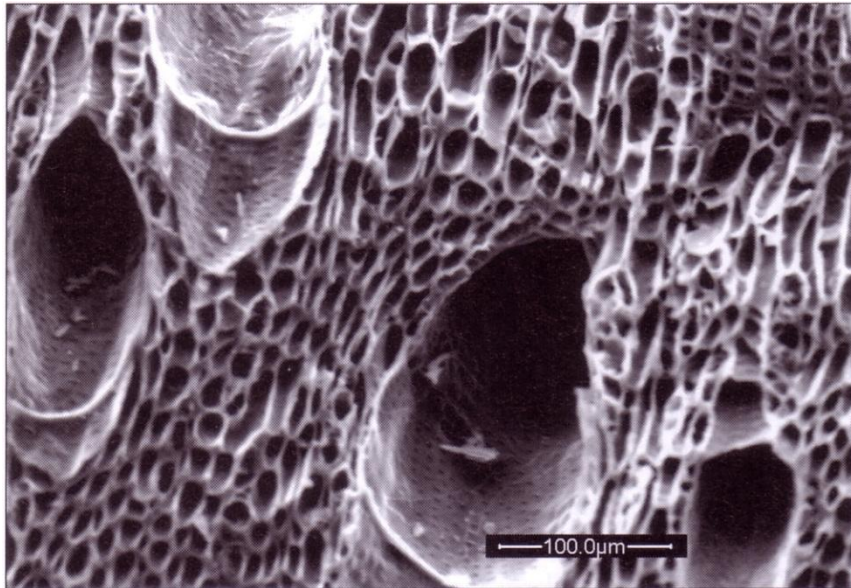
### **3.7 MACROPOROSITÀ NEL BIOCHAR**

In passato il biochar e i carboni attivati erano conosciuti principalmente per il loro ruolo come adsorbenti e i macropori

erano considerati importanti in quanto pori di alimentazione per il trasporto di molecole da adsorbire nei meso e micropori (Wildman and Derbyshire, 1991). Perciò i macropori sono molto importanti per la vita di un suolo, in quanto svolgono funzioni di aerazione e funzioni idrologiche (Throe e Thompson, 2005). Inoltre i macropori svolgono un ruolo rilevante nel movimento della radici delle piantagioni nel suolo e sono l'habitat di uno svariato numero di microbi del suolo. Siccome l'area superficiale dei micropori è comunque molto superiore rispetto a quella dei macropori, il volume dei macropori può essere più grande di quello dei micropori.

	<b>Area superficiale (m<sub>2</sub>/g)</b>	<b>Volume (cm<sup>3</sup>/g)</b>
Micropori	750-1360	0.2-0.5
Macropori	51-138	0.6-1.0

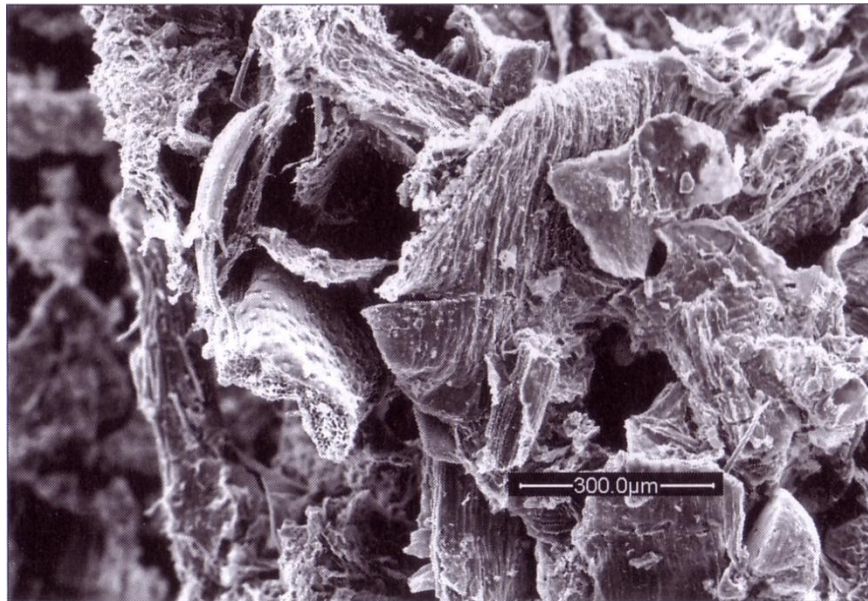
Come abbiamo visto in precedenza la struttura del biochar è fortemente collegata alla struttura della biomassa di partenza, quindi, la distribuzione della grandezza dei macropori sarà più simile ad una distribuzione discontinua che ad una continua (Wildman e Thompson, 1991). Tale concetto è ben visibile nella Figura 20.



*Figura 20: Scansione con microscopio elettronico (SEM) della struttura del biochar derivante da legno con una pirolisi lenta*

Come già detto i macropori sono un habitat ideale per i microbi del suolo. Infatti ciò è dovuto alle dimensioni dei microbi stessi: le cellule microbiche si aggirano intorno a dimensioni che vanno dagli 0.5µm ai 5µm per di batteri, funghi, attinomiceti e licheni, mentre le alghe vanno dai 2 µm ai 20µm (Lal 2006). Se comunque riduciamo il dettaglio ci accorgiamo che i macropori arrivano a raggiungere dimensioni ragguardevoli (500 µm) (Figura 21).





*Figura 21: Scansione con microscopio elettronico che mostra la macroporosità nel biochar prodotto con una pirolisi lenta da deiezioni di pollami*

Studi a questa scala di dettaglio sono però poco presenti nella letteratura. La struttura del suolo è definita in termini di aggregati (peds), i quali sono arrangiamenti della particelle primarie dei suoli, e spesso la porosità è definita come gli spazi vuoti tra questi aggregati (Thro e Thompson, 2005). L'interazione e l'accatastamento tra le particelle eterogenee di biochar e i peds all'interno dei suoli andrà a generare quindi la struttura finale del suolo arricchito.

### **3.8 DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE**

La dimensione delle particelle di un biochar derivante da pirolisi di materiale organico è fortemente dipendente dalla biomassa di partenza. A causa del restringimento e degli attriti durante la pirolisi, la dimensione delle particelle della biomassa di partenza è verosimilmente più grande di quella del biochar che verrà realizzato. In alcuni casi delle particelle possono formare

agglomerati. La presenza di tali agglomerati è stata attestata dai lavori di Cetin e altri nel 2004. Durante il processo vi può essere un certo grado di attrito tra le particelle della biomassa a causa dell'intensità meccanica di un processo di pirolisi. Ciò risulta specialmente vero nei casi di post trattamento che si rendono necessari quando il biochar prodotto presenta proprietà di friabilità molto superiori di quelli della biomassa originale. La dipendenza della dimensione delle particelle della biomassa di partenza può essere visualizzata in Figura 22.

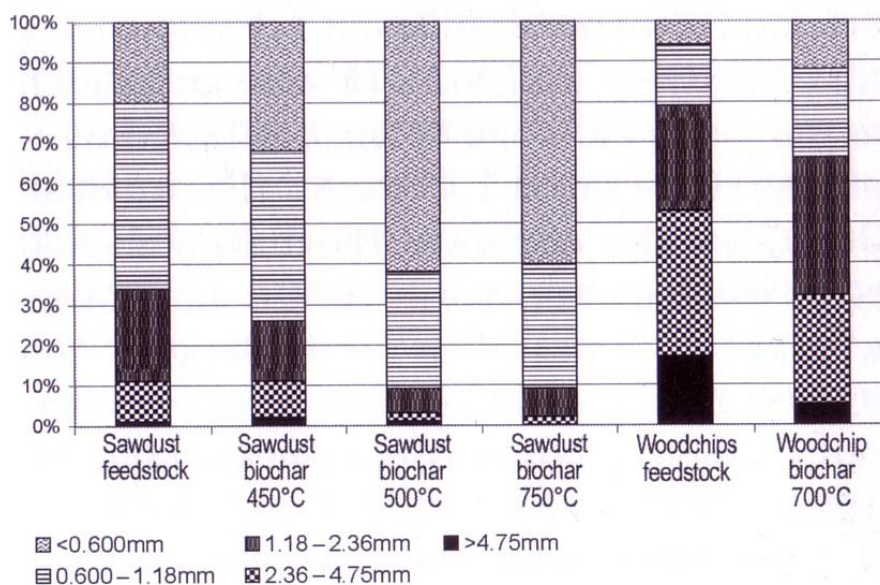


Figura 22: Influenza dei pretrattamenti nella biomassa e della HTT sulla distribuzione della dimensione delle particelle in vari biochar

È da notare come si siano ottenuti risultati diversi se si considera il biochar prodotto da segatura rispetto a quello prodotto da trucioli. La causa di ciò sta nel fatto che tali prodotti del legno prima di diventare biochar subiscono dei pretrattamenti differenti che come si è visto influenzano il risultato finale. Si può inoltre notare come all'aumentare della temperatura del trattamento di pirolisi si ottengano frazioni sempre più fini: ciò può essere spiegato col fatto che all'aumentare della temperatura il materiale ha tempo di

completare le proprie reazioni con il risultato complessivo di una diminuzione della resistenza a trazione, che equivale a dire una minore resistenza d'attrito.

La biomassa di partenza subirà dei pretrattamenti a seconda del processo di pirolisi impiegato. Per pirolisi molto veloci è necessario che le dimensioni delle particelle siano abbastanza piccole, per permettere il trasferimento di calore e massa durante le reazioni di pirolisi. Ovviamente si otterrà un biochar molto fine. Se invece utilizziamo un processo di pirolisi lenta continuata (velocità di riscaldamento compresa tra 5 °C/min e 30°C/min) possiamo tollerare dimensioni della biomassa di pochi centimetri. Nei processi batch tradizionali che impiegano pure delle settimane è possibile utilizzare anche rami e tronchi.

Inoltre Cetin e altri nel 2004 sono arrivati a scoprire che anche il tipo di reattore usato nella pirolisi influenza la dimensione delle particelle. Loro dimostrarono che anche la pressione di pirolisi ha influenza sulle dimensioni delle particelle prodotte. All'aumentare della pressione di pirolisi (da atmosferica a 5 bar, 10 bar e poi 20 bar) si ottengono particelle via via più grandi. Secondo loro ciò è dovuto alla formazione di cluster di particelle inseguito a processi di scioglimento e successiva fusione delle particelle.

### **3.9 DENSITÀ DEL BIOCHAR**

Sono state studiate due tipi di densità: la densità solida e la densità apparente (bulk). La densità del solido è la densità a livello molecolare, collegata al grado di stoccaggio delle strutture di carbonio, mentre la densità apparente è quella del materiale comprendente anche i vuoti. Spesso quando vi è un aumento della densità del solido, vi è un abbassamento della densità apparente, a causa dell'evoluzione della porosità durante la pirolisi. Guo e Lua nel 1998 hanno dimostrato la relazione tra queste due densità: venne registrato un aumento della densità apparente quando vi era un aumento della porosità da 8,3% al 24% a una temperatura di pirolisi superiore a 800°C. Tuttavia aumentando la temperatura di

pirolisi sopra i 900°C, la densità apparente del biochar aumenta mentre la porosità diminuisce a causa di processi di sinterizzazione. La perdita di composti volatili e condensabili dalla fase “disorganizzata” del biochar e il relativo aumento della fase organizzata (cristalliti) genera un aumento della densità del solido confrontabile con quella della biomassa di partenza (Emmerich e al 1987). La massima densità del reticolo carbonioso del biochar è stata valutata tramite diffrazione a raggi X in un valore compreso tra 2.0 g/cm<sup>3</sup> e 2.1 g/cm<sup>3</sup> (Emmet,1948). Questo valore è leggermente più basso di quello della grafite (2.25g/cm<sup>3</sup>). Tuttavia la densità del solido della maggior parte dei biochar è più bassa del valore riportato, a causa della porosità residua che si ha tra le strutture turbostratiche (Oberlin 2002). Tale valore è compreso tra 1,5 g/cm<sup>3</sup> e 1,7 g/cm<sup>3</sup> (Jukowska et al, 1991; Oberlin 2002). La densità del biochar dipende comunque da quella della biomassa di partenza (Pandolfo et al 1994) e dipende inoltre dalla temperatura di pirolisi. Infatti come già detto con l'aumentare della temperatura si passa da strutture di carbonio disordinate a bassa densità a strutture di carbonio turbostratiche ad alta densità.(Byrne, 1996; Kercher e Nagle, 2002). Basso contenuto di composti volati (con peso molecolare inferiore a quello del carbonio fissato) e basso contenuto di ceneri sono indice di più alte densità del solido nel biochar (Jukowska et al, 1991). Inoltre come mostrato dalla Figura 23, la densità del solido è dipendente principalmente dalla temperatura finale di pirolisi e non dalla velocità di riscaldamento fornita. (Brown et al, 2006).

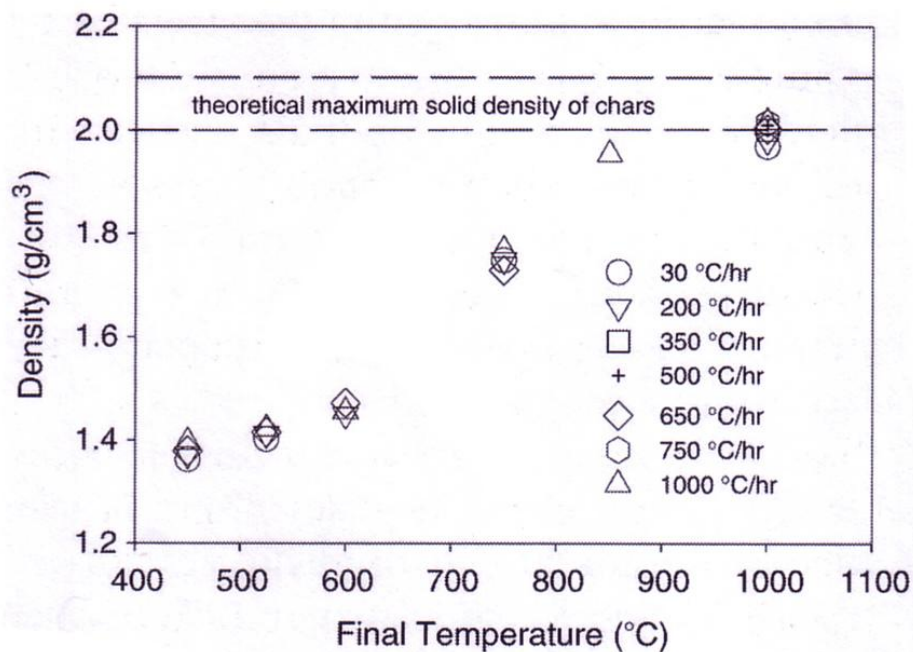


Figura 23: Relazione tra densità del solido misurata tramite elio e HTT

Da ciò Brown e altri nel 2006 capirono che la densità del solido del biochar può essere collegata alla storia termica del biochar stesso soprattutto in funzione della massima temperatura di pirolisi raggiunta. Tale relazione può essere ad esempio usata per andare a caratterizzare il biochar di interesse archeologico come la Terra Preta, in modo da avere informazioni circa la sua creazione.

Anche la densità apparente del biochar è molto importante. Pastor-Villegas e altri hanno scoperto che la densità apparente del biochar prodotto con vari tipi di legni e con vari tipi di forni si colloca in un range che va da  $0,30 \text{ g/cm}^3$  a  $0,43 \text{ g/cm}^3$ . Per confronto diciamo che i valori classici di densità apparente per un carbone attivato utilizzato per adsorbimento di gas si collocano nel range che va da  $0,40 \text{ g/cm}^3$  a  $0,50 \text{ g/cm}^3$ , mentre per un carbone attivato usato per la decolorazione siamo su valori compresi tra  $0,25 \text{ g/cm}^3$  e  $0,75 \text{ g/cm}^3$  (Rodriguez-Reinoso, 1997). Inoltre Byrne e Nagle nel 1997 stabilirono una corrispondenza lineare tra la densità apparente del

legno e quella del biochar prodotto da tale legno, valida per un'ampia gamma di forni.

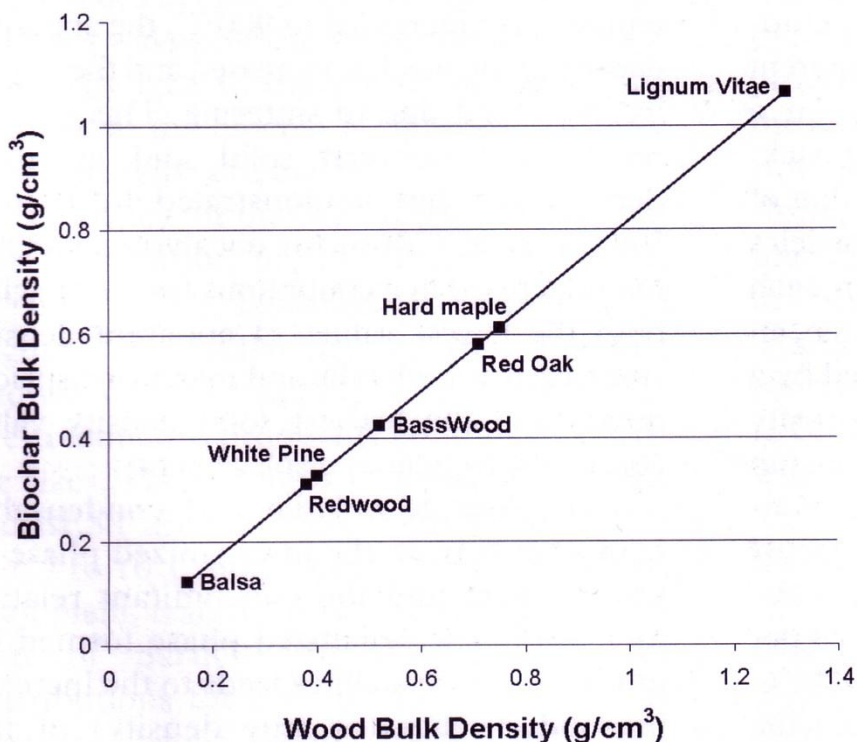


Figura 24: Relazione tra densità apparente del biochar e tipo di biomassa utilizzata

### 3.10 RESISTENZA MECCANICA

La resistenza meccanica del biochar è collegata alla densità del solido. Quindi, l'incremento di ordine nella struttura solida dato dall'aumento di temperatura durante la pirolisi crea un aumento della resistenza meccanica nel biochar rispetto al materiale di partenza. La resistenza meccanica è un indice per definire la qualità di un carbone attivato soprattutto in relazione alla resistenza all'usura e alla rottura per uso prolungato. Ad esempio il carbone attivato prodotto da rifiuti agricoli come noccioli di frutta e gusci di frutta è molto pregiato a causa della sua alta resistenza meccanica e della sua durezza. Cioè è dovuto ad una presenza molto alta di

lignina accoppiata ad un basso contenuto di ceneri (Aygün et al. 2003)





## **Capitolo 4**

### **Proprietà microchimiche**

#### **4.1 INTRODUZIONE E SCOPI**

Il biochar, essendo derivato da un vasta gamma di biomasse, presenta al suo interno una grande variabilità in termini di composizione chimica. Causa di questa ampia eterogeneità di composti presenti sono sicuramente i processi termici che sono alla base del processo di produzione del biochar. Ciò si traduce allora nel seguente concetto: ogni biochar che viene creato da una certa biomassa di partenza, seguendo determinati processi, avrà una propria miscela fasi e di microambienti, che danno luogo ad un unico set di proprietà chimiche. Per certi versi, la complessità chimica del biochar rivaleggia con quella iniziale dei suoli.

#### **4.2 FORMAZIONE E COMPOSIZIONE APPARENTE**

Quando della biomassa è degradata termicamente con concentrazioni di ossigeno inferiori al valore stechiometrico vi è la formazione di un residuo solido.

Per produrre biochar possono essere usati un ampio numero di materie prime e di processi termici. Fra le potenziali materie prime troviamo materiale di origine biologica come: concimi, rifiuti sciolti e biomassa ligno-cellulosica. In particolare quest'ultima categoria è la materia prima principe nella produzione del biochar a causa della sua abbondanza in natura. Fra i processi termici troviamo conversione idrotermale, torrefazione, pirolisi lenta, pirolisi veloce, gassificazione e varie permutazioni. Tali processi sono principalmente distinti per la presenza o l'assenza di acqua libera, tempo di residenza delle materie prime, disponibilità di ossigeno atmosferico, velocità di riscaldamento, gas ambientali (come  $N_2$  o vapore), temperatura e pressione usata. La conversione idrotermale si verifica quando la biomassa immersa in acqua viene portata ad una temperatura compresa tra i  $180^\circ C$  e  $250^\circ C$  in un recipiente

sigillato a pressione autogena (da 0.5 MPa a 1 Mpa) per un periodo che può andare da poche ore ad una giornata intera (Titirici et al, 2007). La torrefazione prevede il riscaldamento delle materie prime a temperatura comprese tra 200°C e 300°C con velocità di riscaldamento basse (< di 50 °C/min) in ambiente anossico come pressioni vicine a quella atmosferica (Tito Ferro et al, 2004, Bergaman e Kiel, 2005). Tuttavia il processo da tenere in maggiore considerazione quando si parla di aspetti chimici è la pirolisi, dato che essa induce una forte degradazione termica nella materia prima scelta per la produzione di biochar. La pirolisi di materiali ligneo celluloseccati procede seguendo tre percorsi principali paralleli:

1. Percorso con produzione di biochar e formazione di gas
2. Percorso con produzione di liquido e tar
3. Percorso di carbonizzazione e gassificazione

La competizione tra questi percorsi, determinata in larga parte dalla HTT, velocità di rimozione dei composti volatili, tempo di residenza delle particelle all'interno dei processi, controlla l'abbondanza relativa dei prodotti della degradazione termica.

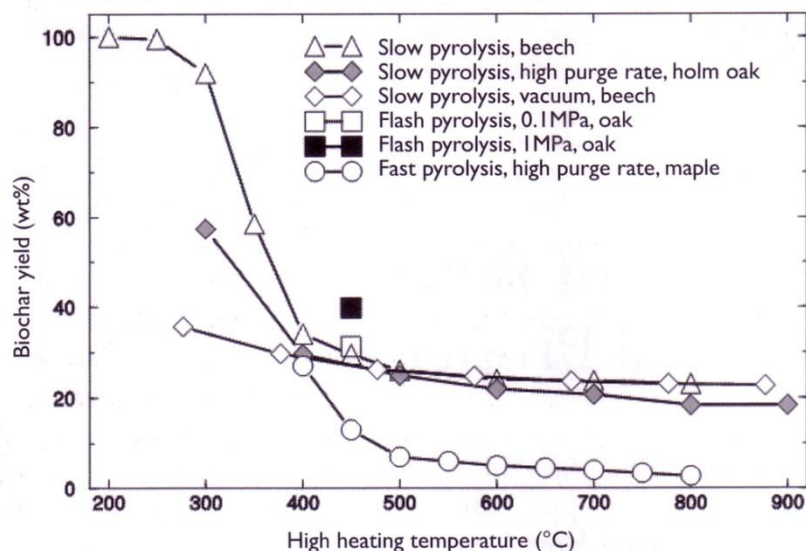


Figura 25: Biochar prodotto da differenti biomasse con differenti condizioni di pirolisi

La degradazione della lignocellulosa inizia a temperature superiori a 120 °C ed è dominata dalla formazione di gas e biochar con massime temperature di trattamento inferiori a 300°C. Si pensa che tale percorso sia dominato da processi che coinvolgono radicali liberi generati da rotture omolitiche dei legami. I radicali liberi che guidano i processi sono inizialmente formati dall'azione termica sull'ossigeno strutturale e inorganico e sulle impurità presenti nella materia prima. Un'altra fonte di radicali liberi può essere ricercata nell'ossigeno atmosferico che potrebbe essere presente nelle fasi iniziali della pirolisi. I gruppi carbonilici e carbossilici sono formati e successivamente distrutti dalla CO<sub>2</sub> e dal CO creati (Shafizadeh 1982; Brenna et al, 2001). L'acqua è rilasciata come risultato di processi di disidratazione. Per ultimo, alcuni radicali liberi si ricombinano tra loro o con il substrato formatosi come residuo del biochar.

Se utilizziamo massime temperature di trattamento comprese tra 300°C e 600°C lo scenario con formazione di liquido e tar comincia a diventare predominante. Come risulta, si ha un decremento

significativo della produzione di biochar oltre tale intervallo termico. Dalla cellulosa viene prodotto il tar che è principalmente composto da zuccheri anidri come il levoglucosano che è meno reattivo dei radicali liberi di cui si è parlato in precedenza (Shafizadeh 1982). A causa di quest'incremento di velocità di riscaldamento e di trasferimento di massa caratteristici di queste HTT, vi è la possibilità che gli anidro zuccheri volatilizzino con il risultato di un abbassamento del potenziale per la formazione di biochar. Inoltre, oltre alla volatilizzazione, gli anidro zuccheri possono essere degradati da reazioni di deidratazione e fissione che sono promosse da catalizzatori acidi e basici. Successivamente la rottura dei legami omolitici dei prodotti secondari produce biochar. La quantità di radicali liberi presenti nel biochar (misurata tramite spettroscopia con risonanza elettronica paramagnetica (EPR)) aumenta con l'aumentare della HTT, per un tempo di residenza fissato, e raggiunge un massimo con HTT comprese tra 500 e 600°C (Bradbury e Shafizadeh, 1980; Degroot e Shafizadeh, 1983; Feng et al, 2004). Il risultato che si ha è che il biochar prodotto in tale range di temperature è estremamente reattivo nei confronti delle ossidazioni, spesso fino al punto di essere piroforico. In generale il biochar prodotto HTT comprese tra 300°C e 600°C è minore di quello prodotto con HTT minori. Ciò è dovuto principalmente alle velocità relative di volatilizzazione e degradazione degli anidro zuccheri presenti nel tar. Quando la velocità di riscaldamento e di trasferimento di materia (ad esempio quella di volatilizzazione) crescono, si ha un decremento del biochar prodotto.

Con HTT superiori a 600°C le velocità di riscaldamento e di trasferimento di massa sono sufficientemente alte da far dominare la componente di gas forming e la formazione di biochar e liquido va al minimo. Il biochar formatosi inizialmente, così come il substrato che viene riscaldato, viene carbonizzato; con tali processi si realizza l'estrazione della maggior parte dell'ossigeno presente nella struttura, dell'idrogeno, dello zolfo e del azoto tanto che si realizzano strutture contenenti carbonio per più del 90% in peso.

Anche il numero di radicali liberi intrappolati misurati in precedenza con EPR cala. La causa di ciò potrebbe essere imputata a difetti di ricottura ad alte temperature (Bradbury e Shafizadeh, 1980; Feng et al, 2004), sebbene alcune evidenze suggeriscano che tale calo è causato dalla presenza sulla superficie del biochar di una grande quantità di radicali liberi, generati dove vi è la possibilità di reazione con l'ossigeno chimicamente adsorbito, che creano un'attenuazione del segnale dell'EPR (Degroot e Shafizadeh, 1983;). Ritornando ai tre scenari precedenti è da chiarire che non solo la HTT influisce sullo scenario che si andrà a delineare durante la pirolisi. Infatti anche la velocità di riscaldamento (inversamente proporzionale al tempo di residenza), la velocità di allontanamento del gas, la pressione e la biomassa di partenza influiscono sul delinearsi di uno piuttosto che un altro scenario. In generale riusciremmo ad ottenere alte produzioni di biochar utilizzando basse HTT, basse velocità di riscaldamento e di allontanamento di gas, alte pressioni e alte concentrazioni di lignina nelle materie prime.

#### **4.3 FASI SOLIDE E LORO DISTRIBUZIONI**

Come descritto in precedenza, parametri di processo come temperatura e velocità di riscaldamento possono far in modo che una quantità significativa di materiali carboniosi iniziali vengano rilasciati come vapori oleosi e vapori di tar durante le degradazioni termiche. Con basse HTT (ad esempio inferiori a 500°C) alcuni di questi vapori condensano nei pori del biochar, generando sostanze in fase multipla, anche se la maggior parte di essi è comunemente recuperata come bio-olio tramite vapore usando una colonna di distillazione. Composti inorganici presenti nella biomassa di partenza subiscono simili processi: alcuni vengono volatilizzati durante processi termici, mentre la maggior parte permane o come fase minerale separata o come parte della struttura carbonacea residua (Wornat et al, 1995).

### 4.3.1 Fase Carboniosa

Alcune ricerche hanno descritto l'evolversi della natura di un residuo carbonioso ottenuto da biomasse ligneo cellulose degradate termicamente sotto varie condizioni (Antal e Grønli, 2003; Kercher e Nagle, 2003; Paris et al, 2005; Skodras et al, 2006; Strevos et al, 2007). Come descritto da Paris e altri nel 2005, se ci poniamo in condizioni non idrotermali, possiamo osservare 4 stadi: disidratazione, pirolisi, nucleazione di grafeni e carbonizzazione. Se utilizziamo una velocità di riscaldamento bassa ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) e pressione vicina a quella ambiente gli stacchi tra le varie fasi si verificano a  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  e  $600^{\circ}\text{C}$ . Se utilizziamo velocità di riscaldamento più elevate tali stacchi termici si verificheranno a temperature più alte a causa delle limitazioni nel trasporto di massa e di calore. Nel primo stadio ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ) la biomassa va incontro a una deidratazione e ad una lieve depolimerizzazione della cellulosa. Le perdite di massa osservate sono molto basse. Tra i  $250^{\circ}\text{C}$  e i  $300^{\circ}\text{C}$  vi è la depolimerizzazione (pirolisi) completa della cellulosa, accompagnata da forti perdite di massa da volatilizzazione e conseguente formazione di una struttura carboniosa amorfa. Intorno a  $330^{\circ}\text{C}$  iniziano a comparire i primi composti aromatici e a  $350^{\circ}\text{C}$  i fogli poliaromatici di grafene iniziano ad accrescere la struttura carboniosa amorfa. Sopra i  $600^{\circ}\text{C}$  inizia la carbonizzazione in cui vengono rimossi la maggior parte di atomi non di carbonio e i fogli di grafene continuano la crescita lateralmente eventualmente coalescendo. Dal punto di vista della composizione, durante la disidratazione e la pirolisi vi è l'allontanamento dei costituenti principali della biomassa: C, H e O. In particolare H e O lasciano la biomassa nella primo stadio come acqua, poi come idrocarburi, vapori di tar,  $\text{H}_2$ , CO e  $\text{CO}_2$  (Antal e Grønli, 2003). Ovviamente H e O hanno in proporzione tassi di allontanamento molto superiori a C. Infatti, escludendo i biochar ad alto contenuto di ceneri inorganiche, il contenuto di carbonio in peso passa da un 40-50% nella biomassa iniziale, a un 70-80% dopo la fase di pirolisi e a più del 90% dopo la carbonizzazione (Antal e Grønli, 2003).

### 4.3.2 Minerali Trascinati

Due fattori influenzano la distribuzione delle sostanze di natura minerale nel biochar: la biomassa di partenza e le condizioni di processo. Come mostrato dalla Tabella 5 sottostante vi è un'ampia variabilità per quanto riguarda il contenuto di ceneri minerali all'interno della biomassa.

*Tabella 5: contenuto di ceneri e composizione elementare delle materie prime principali e del biochar derivante da rovere*

Feedstock	Ash content (wt %)	Al	Ca	Fe	Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	Na	K	P	Si
Bagasse	2.9	— <sup>a</sup>	1500	130	6300	90	2700	280	17,000
Coconut coir	0.8	150	480	190	530	1800	2400	50	3000
Coconut shell	0.7	70	1500	120	390	1200	2000	90	260
Coir pith	7.1	1700	3100	840	8100	11,000	26000	1200	13,000
Maize cob	2.8	—	180	20	1700	140	9400	450	9900
Maize stalks	6.8	1900	4700	520	5900	6500	30	2100	13,000
Cotton gin waste	5.4	—	3700	750	4900	1300	7100	740	13,000
Groundnut shell	5.9	3600	13,000	1100	3500	470	18,000	280	11,000
Millet husk	18.1	—	6300	1000	11,000	1400	3900	1300	150,000
Rice husk	23.5	—	1800	530	1600	130	9100	340	220,000
Rice straw	19.8	—	4800	200	6300	5100	5400	750	170,000
Subabul wood	0.9	—	6000	610	1200	90	610	100	200
Wheat straw	11.2	2500	7700	130	4300	7900	29,000	210	44,000
Olive kernel	2.6	18,000	97,000	24,000	20,000	7900	—	—	—
Almond shell	3.4	5000	80,000	6100	14,000	5500	—	—	—
Forest residue	1.2	4900	130,000	10,000	19,000	4200	—	—	—
Saw dust	0.44	9800	170,000	29,000	27,000	10,000	—	—	—
Waste wood	8.8	4900	130,000	10,000	19,000	4200	—	—	—
Willow wood	1.1	20	3900	30	360	150	1400	340	—
Demolition wood	1.9	480	3600	350	420	670	750	60	—
Straw	17.7	5800	8600	3400	3700	3200	22000	600	—
Meat and bonemeal	10.4	7600	260,000	4900	13,000	5800	23,000	100,000	—
Oak wood biochar	0.27	1000	350,000	3400	16,000	6400	98,000	5400	4200

Note: a No data reported.

Source: Raveendran et al (1995); Skodras et al (2006); and Bourke et al (2007) (oak biochar)

Biomasse derivanti da legno hanno in genere contenuti bassi di ceneri minerali (<1% in peso), mentre in genere erba, paglia e bucce di grano, aventi alto contenuto di silicati, possono avere contenuti di ceneri inorganiche anche del 24% in peso (Raveendran et al, 1995). La maggior parte del contenuto di minerali della

biomassa rimane nel biochar prodotto, aumentando anche il proprio rapporto in peso sul totale a causa dell'allontanamento di H e O durante la disidratazione e la pirolisi. Il biochar prodotto da letame e rifiuti sciolti ha tipicamente un altro contenuto di ceneri minerali. L'effetto delle ceneri minerali presenti nella biomassa di partenza ha un effetto incerto sul biochar prodotto.

Ad esempio l'aggiunta di catalizzatori solidi come carbonati alcalini e NaCl alla cellulosa aumenta la quantità di biochar prodotto (Feng et al, 2004). Lo stesso vale per l'aggiunta di ferro (Fe) a biomasse ligneo cellulose (Eyde et al, 1993). La demineralizzazione della biomassa di partenza tramite pretrattamenti con soluzioni acide, basiche o chelanti, ha un effetto negativo in termini di quantità sul biochar prodotto (Reevendran et al, 1995). Ciò sembra suggerire che all'aumentare del quantitativo di ceneri inorganiche all'interno della biomassa si ha un aumento in termini di biochar prodotto; quello che è da dire è che non esistono, per le biomasse non trattate chimicamente (con catalizzatori), delle correlazioni tra quantitativo di ceneri minerali presenti e quantità di biochar prodotto.

Come già detto in precedenza oltre al tipo di biomassa cioè che influenza il quantitativo di ceneri minerali sono i parametri di processo, e cioè principalmente la HTT, ma anche la pressione parziale dell'O<sub>2</sub>, del vapore e della CO<sub>2</sub> (Bridgwater e Boocock, 2006). Durante i processi di degradazione termica ioni molto mobili come quelli di potassio e di cloro iniziano a passare in fase vapore a temperature relativamente basse (Yu et al, 2005). Il calcio (Ca) è principalmente localizzato nelle pareti cellulari legato ad acidi organici (Marschner, 1995). Il silicio è presente nelle pareti cellulari come silicati o fitoliti di opale. Sia il calcio che il silicio sono rilasciati a temperature molto più alte rispetto a quelle a cui sono rilasciati K e Cl. Il magnesio è legato sia covalentemente che ionicamente a molecole organiche e può essere vaporizzato solo ad alte temperature. Il fosforo e lo zolfo sono associati a composti organici molto complessi nelle cellule e sono relativamente stabili alle degradazioni a basse temperature. L'azoto è associato ad un alto numero di molecole organiche ma può essere rilasciato a



temperature relativamente basse (Schnitzer et al, 2007b). Altri elementi come ferro e manganese sono presenti sia in molte molecole organiche che in forma inorganica all'interno della biomassa, e sono per lo più conservati durante il processo di formazione del biochar. Per quanto riguarda la distribuzione dei metalli pesanti nel biochar e la loro stabilità non sono ancora stati pubblicati lavori di ricerca. Si sa solo che il biochar con alto contenuto di ceneri inorganiche (soprattutto biochar da letame e carboni attivati) è noto che adsorba metalli pesanti (Swiatkowsky et al, 2004; Lima e Marshall, 2005).

Anche per quanto riguarda la distribuzione delle ceneri minerali nei vari tipi di biochar non sono stati pubblicati numerosi lavori di ricerca. Degli elementi inorganici che comprendono le ceneri minerali, si crede che molti siano presenti come fase separate rispetto alla struttura carboniosa del biochar. In alcuni biochar, tuttavia, K e Ca sono interamente distribuiti nella matrice, dove tali elementi possono formare fenossidi (K, Ca), o semplicemente essere intercalati tra i fogli di grafene (K) (Wornat et al, 1995).

Per quanto riguarda i minerali presenti nel biochar, tra questi sono stati trovati: silvite (KCl), quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), silice amorfa, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), Idrossiapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), e altre fasi minori come Calcio Fosfato, anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ), vari nitrati e ossidi e idrossidi di Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Zn o Fe. La silice amorfa è di particolare interesse dato che è presente in forma di fitoliti che contengono e proteggono il carbonio planare dalla degradazione (Wilding et al, 1967; Krull et al, 2003; Smith and White, 2004; Parr e Sullivan, 2005; Parr 2006). La silice cristallina è anch'essa importante in quanto è stata trovata in alcuni biochar, e come si sa, essa è responsabile di problemi respiratori.

La morfologia e la distribuzione dei pattern di minerali all'interno dei vari tipi di biochar è mostrata nelle figure che seguono. In particolare Figura 26 mostra un range di morfologie, e fa vedere che alcune fasi minerali sono composte da più minerali e non sempre da uno solo. La Figura 27 mostra un'analisi con microsonda degli stessi tipi di biochar, da cui si può vedere che vi è una variazione

molto ampia del contenuto di minerali all'interno del biochar. Inoltre da tale figura si può notare la disposizione di metalli e non metalli al confine dei grani di un biochar da legno.

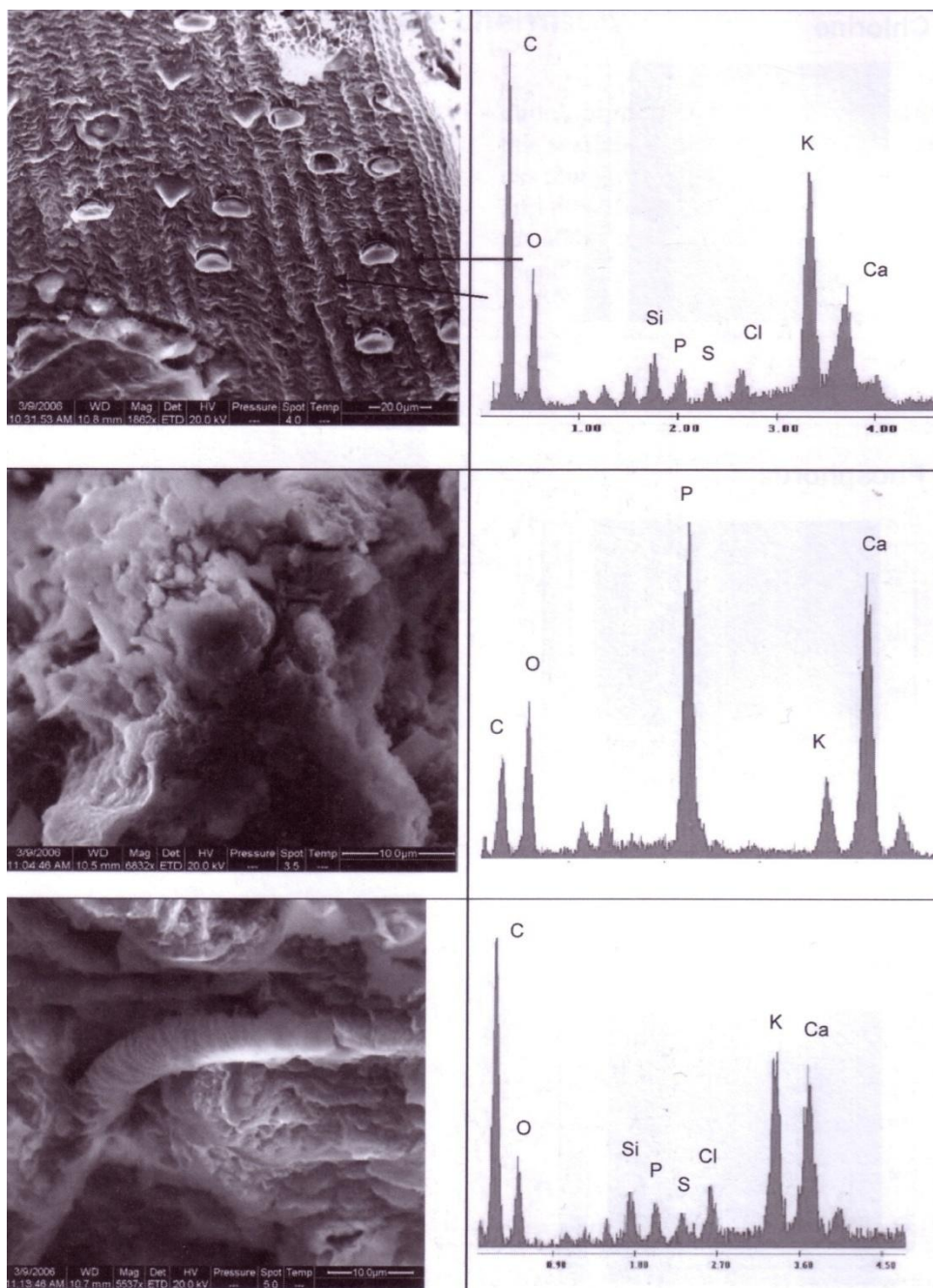
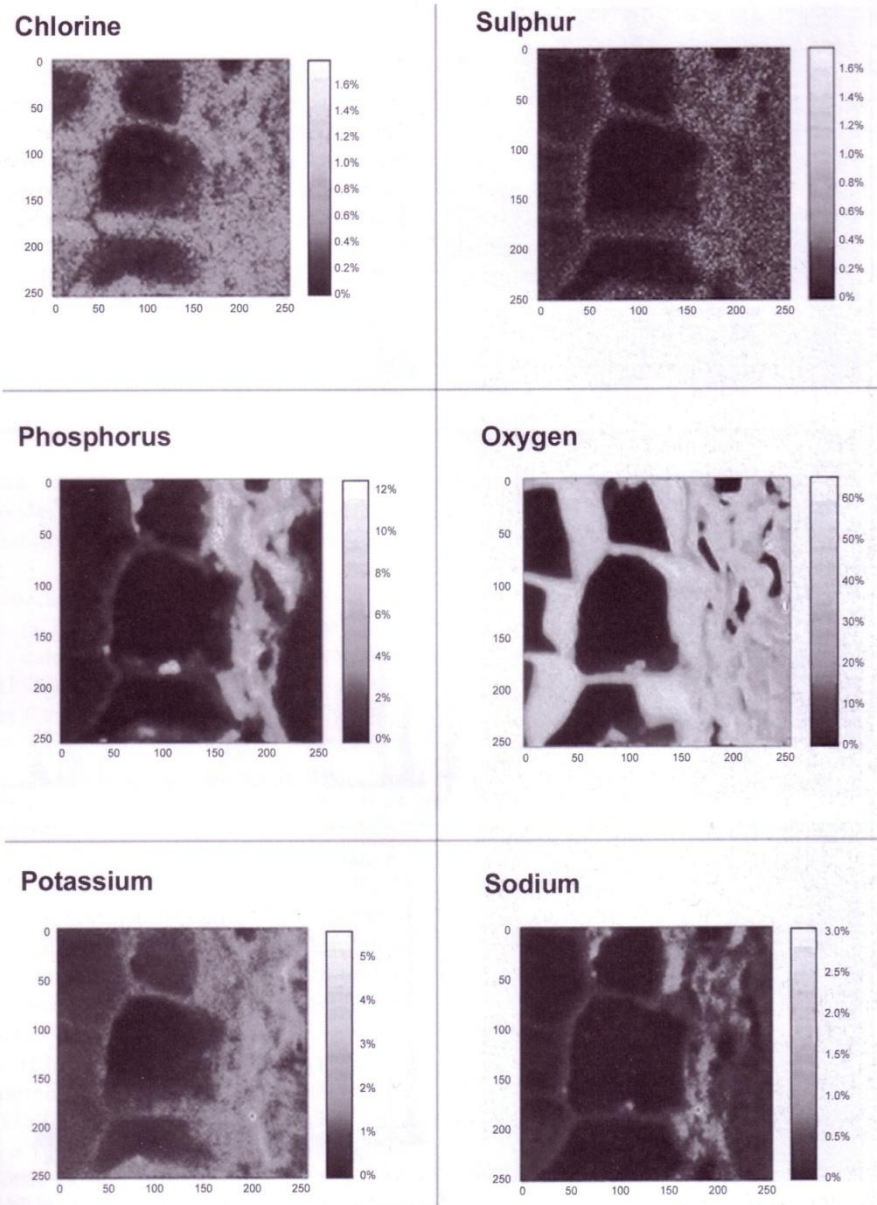


Figura 26: micrografie eseguita con scansione con microscopio elettronico delle differenti fasi minerali nel biochar prodotto (a 450°C per mezzora) da deiezioni di pollame e spettri eseguiti con Spettroscopia elettronica per perdita di energia a raggi X



Note: all distances in microns

*Figura 27: Distribuzione degli elementi principali sulla superficie di biochar da legno (prodotto a 450°C per mezzora), ricavata con analisi con microsonda*

#### **4.4 OLI ASSOCIATI E LORO DISTRIBUZIONI**

I bio-oli associati al biochar sono rilasciati durante la fase di pirolisi. Poche analisi sono state condotte sulle molecole organiche che rimangono sulla superficie. Schnitzer e altri nel 2007 effettuarono un'analisi di dettaglio sul bio-olio residuale di un biochar derivante da una pirolisi veloce di letami di pollo. Trovarono che i composti presenti potevano essere raggruppati in sei classi di composti

1. N-eterocicli
2. Furani sostituiti
3. Fenoli e fenoli sostituiti
4. Benzene e benzeni sostituiti
5. Carbocicli
6. Alifatici

Tra gli N-eterocicli i più importanti nel bio-olio troviamo pirroli metil- ed etil-sostituiti, piridine, pirimidine, pirazine e pteridine. Gli alcani e alcheni presenti sono quelli presenti in generale nei bio-oli e sono gli alcani che vanno da n-C<sub>7</sub> a n.C<sub>8</sub> e gli alcheni che vanno da C<sub>7:1</sub> a C<sub>19:1</sub>. Alcuni di questi composti (Butenolide) sono ritenuti importanti nella germinazione di specie indigene (Dixon, 1998). Altri hanno trovato che tali composti (e.g sesquiterpeni) sono fondamentali nella crescita di microrganismi (Akiyama and Hayashi, 2006). Altri hanno trovato che alcuni di questi composti hanno proprietà biocide (i cosiddetti smoke vinegar)(Guan, 2004).

#### **4.5 CHIMICA DELLA SUPERFICIE**

La chimica della superficie del biochar, come c'era da aspettarsi dalla sua composizione eterogenea, è alquanto ricca e varia. La superficie del biochar mostra proprietà idrofiliche, idrofobiche, acide e basiche; il contributo relativo di tali proprietà alla reattività del biochar, dipende dalla biomassa di partenza e dai trattamenti termici subiti da quest'ultima nel processo produttivo del biochar.

### 4.5.1 Fase Carboniosa (Gruppi funzionali)

Evidenze sperimentali mostrano che sulla superficie dei fogli di grafene vi è presente una certa varietà di gruppi funzionali (Brennan et al, 2001). Idrogeno, azoto, ossigeno, fosforo, zolfo sono incorporati all'interno degli anelli aromatici come eteroatomi. Brennan e altri nel 2001 stabilirono che la presenza di eteroatomi crea una certa eterogeneità nella chimica della superficie, causata principalmente dalla differenza di elettronegatività degli eteroatomi rispetto a quella del carbonio.

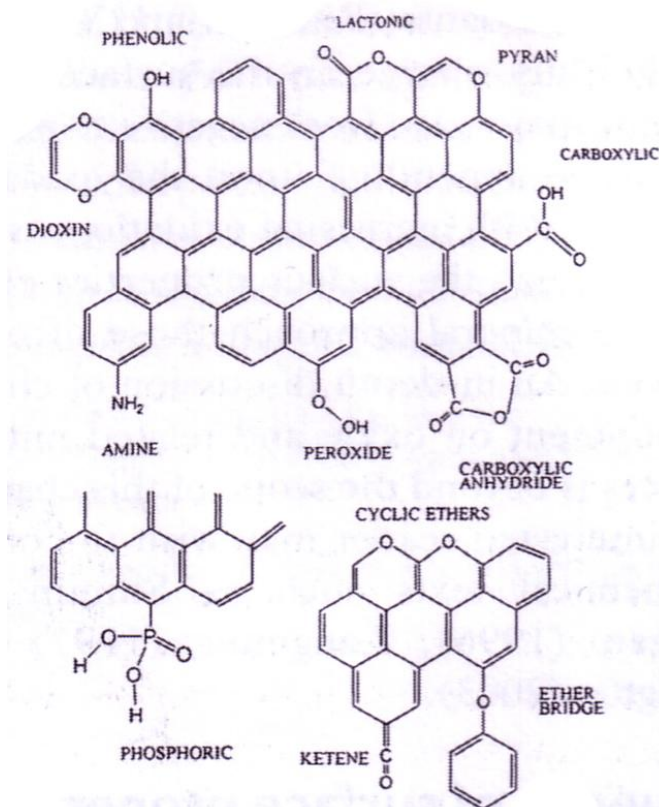


Figura 28: Eteroatomi e gruppi funzionali comunemente presenti nei carboni attivati

Gruppi come OH, NH<sub>2</sub>, OR o O(C=O)R sono classificati come elettroni donatori, a causa della presenza di elettroni  $\alpha$  e  $\pi$ . Gruppi come (C=O)OH, (C=O)H o NO<sub>2</sub> sono classificati come elettroni accettori a causa della presenza di orbitali vuoti. I gruppi carbossilici sono acidi di Brønsted forti; gruppi acidi meno forti

sono i gruppi carbonilici e i gruppi fenolo. Cromeni e pironi sono gruppi funzionali basici. Come si può vedere dalle che seguono, vi è una grande differenza nelle sostanze minerali e nella composizione della superficie del biochar.

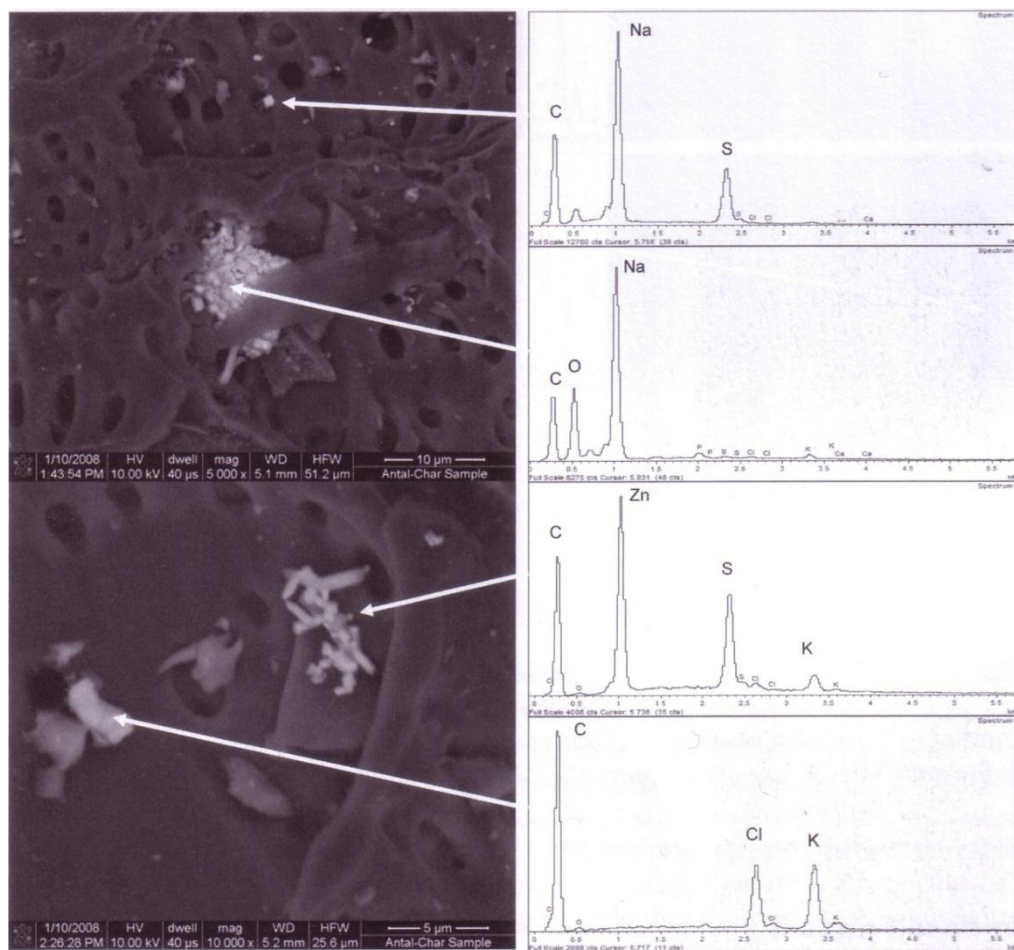
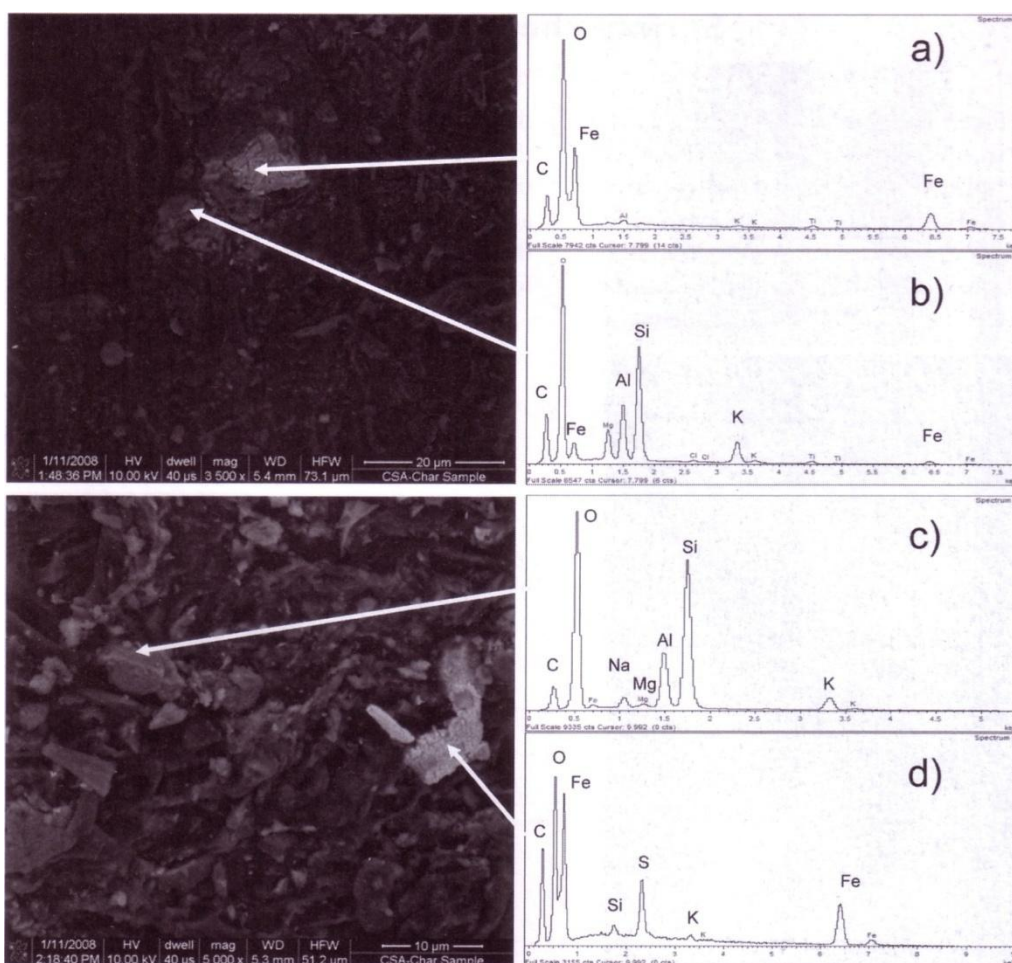
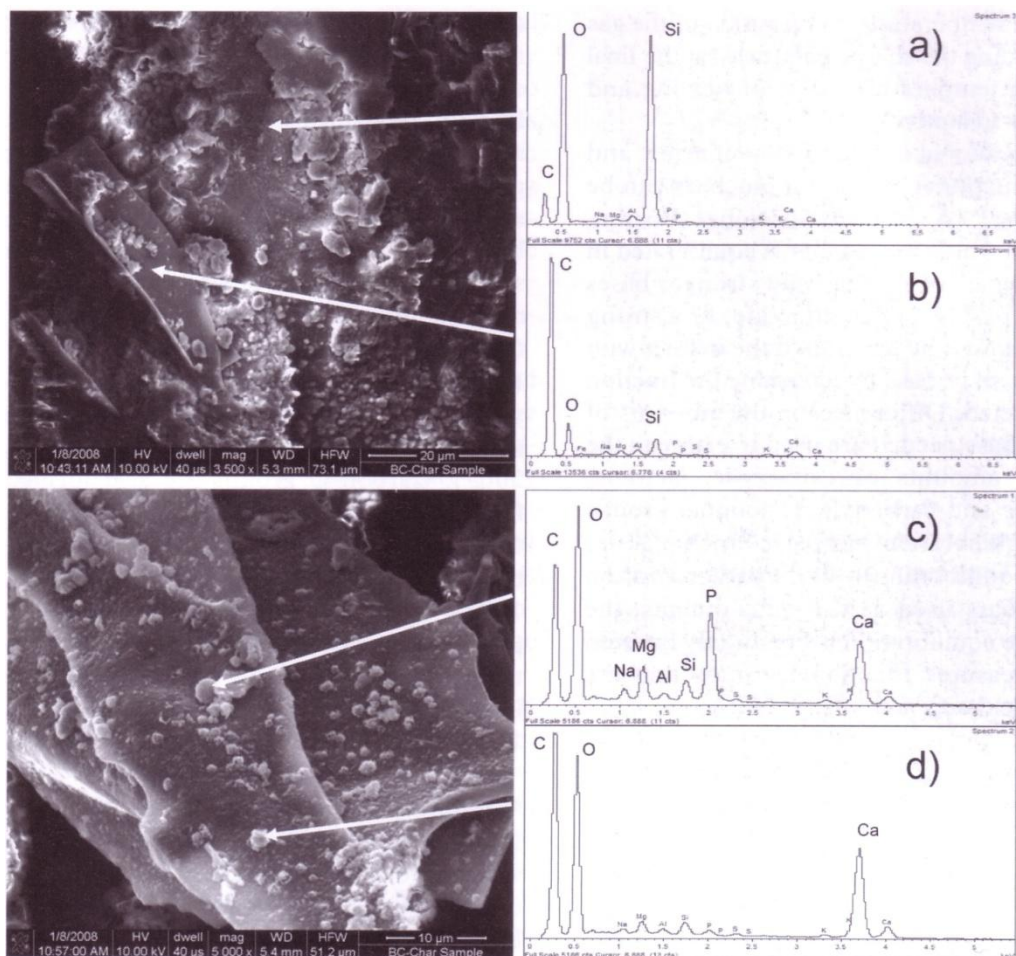


Figura 29: Micrografia SEM e relativi Spettri EDS per la fase minerale del biochar prodotto da pannocchie di granturco con pirolisi flash; i minerali probabilmente presenti sono a)  $\text{Na}_2\text{S}$ ; b)  $\text{Na}_2\text{O}$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; c)  $\text{ZnS}$ ; d)  $\text{KCl}$



*Figura 30: Micrografia SEM e relativi Spettri EDS per la fase minerale del biochar prodotto da legno di rovere bianco con pirolisi veloce; i minerali probabilmente presenti sono: a)  $Fe_2O_3$ ; b) layer di silicati deidrossilati o un mix di ossidi di Si, Al, Mg e K; c) layer di silicati deidrossilati o un mix di ossidi di Si, Al, Mg e K; d)  $FeS$ ,  $FeCO_3$ , S e  $Fe_2O_3$*





*Figura 31: Micrografia SEM e relativi Spettri EDS per la fase minerale del biochar prodotto da legno di pioppo tramite una combustione facilitata; i minerali probabilmente presenti sono: a)  $\text{SiO}_2$  amorfa; b) tracce di silicati deidrossilati; c)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ; d)  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$*

Tale differenza si manifesta alla scala dei micrometri. Così, sia siti acidi che siti basici possono coesistere gli uni con gli altri a livello micrometrico sulla superficie esterna del biochar e nei pori delle particelle. Nei biochar con alti contenuti di ceneri inorganiche è molto probabile che alcuni dei gruppi funzionali contengano metalli. Schintzer e altri nel 2007 e Koutcheiko e altri nel 2007 individuarono un certo numero di gruppi funzionali bastati su N- e S- all'interno del biochar prodotto con letame di pollo. Dati raccolti

da vari studi (e.g. Elizalde-Gonzales et al, 2007) dicono che la concentrazione relativa dei vari gruppi funzionali dipende dalla composizione della biomassa di partenza, temperatura finale di reazione, composizione del gas che circonda le particelle in fase di carbonizzazione (alla temperatura finale di reazione), velocità di riscaldamento e qualsiasi post trattamento.

La determinazione operativa dei gruppi funzionali acidi e basici può essere seguita attraverso la Boehm Titration (Boehm 1994) in cui il biochar è equilibrato con basi via via più forti ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , etossido) o con acidi via via più forti, e successivamente viene tritato l'estratto contenente acidi o basi forti per determinare la frazione che ha reagito. Differenze nella quantità di acido o di base necessari sono utilizzati per stimare la quantità relative di gruppi carbossilici, lattonici, carbonilici e fenolici (equilibratura basica), o gruppi funzionali basici (equilibratura acida). Per la caratterizzazione del biochar usato per l'arricchimento dei suoli, l'equilibratura con etossido è comunemente omessa in quanto misura gruppi che sono dissociati solo a pH molto alti.

La Boehm Titration funziona molto bene per biochar idrofilici, ma incontra grosse difficoltà quando sono presenti quantità significative di bio-oli sulla superficie. In queste circostanze, l'analisi spettroscopica potrebbe essere risultare utile.

#### **4.5.2 Ossigeno**

Il biochar reagisce facilmente con l'ossigeno atmosferico, portando all'intrappolamento dell'ossigeno nei gruppi funzionali sulla superficie (Shafizadeh, 1982; Bourke et al, 2007). Tali gruppi sono alteranti anche da reazioni con gas ossidanti come ozono, ossido nitrico e  $\text{CO}_2$  nonché da reazioni con soluzioni ossidanti (Marsh et al, 1997). Swiatkowski e altri nel 2004 notarono che i siti pironici potrebbero essere il risultato dell'assorbimento di ossigeno molecolare in forma di ione superossido  $\text{O}_2^-$  e dell'ossigeno assorbito in maniera dissociata, come  $\text{O}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ .

### 4.5.3 Azoto e Zolfo

Nel biochar derivato da letami, fanghi di depurazione e rifiuti sciolti, i gruppi funzionali dell'azoto e dello zolfo saranno più abbondanti che nei biochar di derivazione ligneo cellulosica. Aree con alti contenuti di N sono centri di alta basicità. Koutcheiko e altri nel 2007 hanno preparato un biochar da letame di pollo con riscaldamento fino a 360°C in un unità di pirolisi veloce. Il biochar è stato poi riscaldato a 800°C e attivato con CO<sub>2</sub>. I principali gruppi funzionali contenenti azoto erano per le basse temperature gruppi pirrolici o ammine piridiniche, mentre ad alte temperature vi era la stessa quantità di gruppi piridinici e gruppi quaternari.

*Tabella 6: sintesi dei gruppi funzionali relativi allo zolfo e all'azoto in biochar prodotto da pollina*

Sample	Peak	Functional groups	Binding energy (eV)	Content (percentage of total signal)
Raw biochar	N 1s	Pyridinic	398.4–398.8	31
		Pyrrolic or pyridonic, amine	399.4–400.5	69
		Quaternary N	≥401.4	–
Activated carbon 800°C, CO <sub>2</sub>	S 2p	Thiophenic, sulphidic, pyrite	163.7–164.6	31
		Sulphonic and sulphates	≥168.0	69
		Pyridinic	398.4–398.8	39
Activated carbon 800°C, CO <sub>2</sub>	N 1s	Pyrrolic or pyridonic <sup>a</sup>	399.8–400.3	24
		Quaternary N	≥401.4	37
		Thiophenic, sulphidic	164.3–165.5	100

Source: Koutcheiko et al (2007)

Begreev e altri nel 2001 notarono un trend simile quando esaminarono il biochar prodotto da fanghi di depurazione con riscaldamento da 450°C a 900°C in reattore a letto fisso. A basse temperature prevalevano gruppi funzionali amminici, mentre ad alte temperature composti di tipo piridinico.

Sempre Koutcheiko e altri nel 2007 identificarono anche i gruppi funzionali dello zolfo nel loro biochar da letami di pollo. A basse temperature, i principali gruppi funzionali erano per lo più solfonati e solfati, mentre ad alte temperature prevalevano gruppi

tiofene e gruppi solfuro (come mostrato nella Tabella 6). Knudsen e altri nel 2004 notarono che nel biochar da paglia di grano, o lo zolfo rimane come solfato fino a circa 500°C e poi a partire da questa temperatura iniziano reazioni che trasformano lo zolfo in solfuri insolubili (e.g. CaS e K<sub>2</sub>S) nella matrice del biochar, o la superficie del biochar diventa reattiva a causa dell'addizione dello zolfo ai siti insaturi, o vi è una sostituzione dell'ossigeno da parte dello zolfo negli ossidi superficiali. Queste forme dello zolfo insolubili in acqua e biologicamente poco disponibili

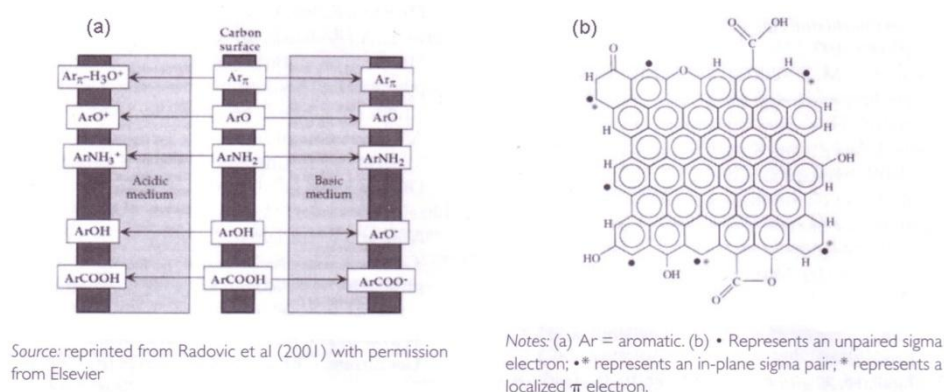
#### **4.6 FASE MINERALE**

A priori si potrebbe pensare che i gruppi funzionali presenti sulla superficie della fase minerale trascinata siano simili a quelli presenti sulla fase minerale libera non associata con il biochar. Specificatamente, esistono siti anfoteri sulla superficie di ossidi che la fanno caricare a seconda del pH della soluzione. Così, in condizioni acide, la superficie tende a caricarsi positivamente, mentre in condizioni basiche si carica negativamente. La superficie basale (e le gallerie interne) dei layer di silicati offrono un sito permanentemente carico negativamente, in aggiunta a i siti posti sugli spigoli che sono anfoteri. Tuttavia molti layer di silicati che potrebbero essere presenti nella biomassa originale sono irreversibilmente alterati da processi di deidrossilazione quando i processi termici superano i 500°C, e vengono così trasformati in ossidi. La superficie dei carbonati minerali, in generale, si comporta in modo simile agli ossidi a causa della presenza di O nell'anione carbonato. I minerali solforati, d'altra parte, mostrano un certo numero di comportamenti quando vengono a contatto con soluzioni acquose, in quanto l'atomo di zolfo sulla superficie può rilasciare fino a sette elettroni quando la superficie minerale è ossidata da acqua o altri ossidanti disciolti (Rimstid e Vaughan, 2003). Così, la superficie dei solfati potrà essere carica o negativamente o positivamente o essere neutra a seconda dello stato di ossidazione di S. Con l'aumentare dell'ossidazione, come ci si potrebbe aspettare,

le proprietà della superficie dei minerali solforati si avvicina sempre più a quella degli ossidi minerali.

#### 4.7 INFLUENZA DELLE PROPRIETÀ DELLA SUPERFICIE SULL' ADSORBIMENTO

La presenza di vari gruppi funzionali sulla superficie del biochar influenza le proprietà di adsorbimento, in relazione alla carica che tali gruppi conferiscono alla superficie e alla presenza di elettroni  $\pi$ . Come per gli ossidi di superficie, la carica dei gruppi funzionali può cambiare a seconda del pH della soluzione, influenzando così il comportamento dell'adsorbimento. Un esempio di questi cambiamenti e dei gruppi funzionali coinvolti è mostrato nella figura sottostante.



*Figura 32: a) rappresentazione macroscopica semplificata delle caratteristiche della chimica della superficie del carbonio per la comprensione dei fenomeni di adsorbimento in fase acquosa. b) rappresentazione microscopica dei gruppi funzionali per la comprensione per i fenomeni di adsorbimento in fase acquosa.*

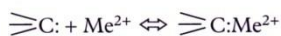
Inoltre, come risulta ovvio, anche la natura dell'adsorbato influenza la capacità di assorbimento. I metalli non di transizione, per esempio, sono adsorbiti rigorosamente tramite forze elettrostatiche, mentre i metalli di transizione che espongono elettroni  $\pi$  possono creare legami con gli elettroni  $\pi$  sul piano dei fogli di grafene, in aggiunta ai legami elettrostatici con i siti ossidati agli spigoli di tali

fogli. Molti di questi metalli sono anfoteri, anche se in realtà il loro comportamento in processi di adsorbimento è più complesso. Per i metalli di transizione, è possibile che si verifichi un adsorbimento semplicemente col meccanismo degli elettroni  $\pi$  se riescono ad essere vinte le forze di repulsione. Swiatkowsky e altri nel 2004 hanno elencato alcuni modi in cui i metalli possono essere adsorbiti sul biochar. Prendiamo come esempio un catione bivalente qualsiasi che chiameremo  $Me^{2+}$ :

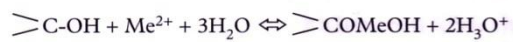
Reazione con base di Lewis



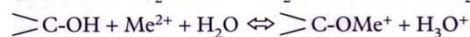
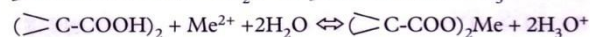
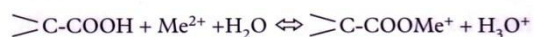
Interazione catione- $C\pi$



Per siti Basici



Per siti acidi Ossidati



Anche molti adsorbati organici come fenoli, aniline e altre molecole aromatiche con gruppi funzionali mostrano un comportamento anfotero e, come per i metalli di transizione anfoteri, devono trovare un equilibrio tra meccanismi di assorbimento di tipo elettrostatico e meccanismi di adsorbimento che coinvolgono elettroni  $\pi$ . In generale queste molecole tendono ad essere assorbite maggiormente quando il pH è vicino alla condizione di carica nulla.

## **Capitolo 5**

### **Proprietà organo-chimiche del biochar**

#### **5.1 INTRODUZIONE**

Attraverso informazioni derivanti da analisi spettroscopica NMR della fase solida carboniosa e dal rapporto fra gli elementi chimici costituenti il biochar è possibile esplorare i cambiamenti che avvengono in termini di tipo e distribuzione alle principali biomolecole che costituiscono la materia organica naturale durante il processo di carbonizzazione. Questi cambiamenti sono valutati rispetto ad una specifica temperatura di combustione, presenza o assenza di ossigeno, biomassa di partenza. In termini di struttura chimica, il biochar può essere considerato come un composto altamente aromatico, contenente pile di layer grafittici all'interno, disposte in maniera casuale. Come già detto, nel 1951 Franklin capì che la struttura del biochar era dipendente dalla temperatura di carbonizzazione e dalla biomassa di partenza. La composizione chimica, come scoperto da Schmidt e Noack nel 2000, è funzione dell'umidità del combustibile e dei parametri di combustione. Per quanto riguarda quest'ultimo parametro, la temperatura "tipica" di produzione del biochar non è ben definita. Ad esempio, Emrich nel 1985 considerava biochar il residuo da materiale organico generato alla temperatura di circa 300°C in assenza di ossigeno. Tuttavia molti studi di laboratori sulla produzione del biochar scelgono un range di temperature, dato che il processo di carbonizzazione non avviene ad una specifica temperatura.

#### **5.2 RAPPORTO FRA GLI ELEMENTI**

Il rapporto H/C del materiale combustibile di partenza, come cellulosa e lignina è di circa 1,5. Kuhlbusch and Crutzen (1996) usarono un rapporto molare tra gli stessi due elementi  $\leq$  di 0,2 per definire il "Black Carbon". Graetz e Skjemstad nel 2003 conclusero che la temperatura a cui la biomassa bruciava era sensibilmente

maggiore di 400°C (combustioni fumanti) e il carbone formatosi a questa temperatura ha un rapporto  $H/C \leq 0,5$ . Risulta quindi utile per la produzione del biochar tener d'occhio i cambiamenti nella composizione elementare di C,H,O e N e i rapporti ad essi associati. In particolare i rapporti tra H/C e O/C sono utilizzati per la misura del grado di aromaticità e il grado di maturazione, come è spesso illustrato nei diagrammi di Krevelen (E.G. Baldock e Smernik, 2002; Braadbaart et al, 2004; Hammes et al, 2006). Un'analisi di dati di lettura sulla produzione di biochar, in natura e in laboratorio, mostra che la composizione chimica di questi prodotti di combustione è molto vari. La Tabella 7da riprova di ciò:

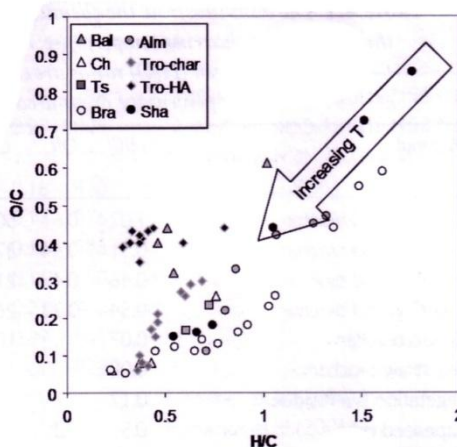


*Tabella 7: I dati illustrano i cambiamenti chimici che si verificano durante il processo di carbonizzazione e l'influenza della temperatura di carbonizzazione*

Material	H/C	O/C	C/N	H/O	OC (mg g <sup>-1</sup> )	Reference
200°C wood biochar	1.02	0.61	500	1.67	525	Baldock and Smernik (2002)
250°C wood biochar	0.51	0.44	370	1.15	610	Baldock and Smernik (2002)
300°C wood biochar	0.46	0.4	214	1.12	628	Baldock and Smernik (2002)
350°C wood biochar	0.54	0.32	269	1.7	673	Baldock and Smernik (2002)
Wood biochar	0.07		105		540	Fernandes et al (2003)
Pea-straw biochar	0.08		25		430	Fernandes et al (2003)
Vegetation fire residue	0.17		40		40	Fernandes et al (2003)
Rapeseed cake	0.5	0.3	11		550	Özçimen and Karaosmanoglu (2004)
350°C wood biochar		0.2	119		830	Cheng et al (2006)
Charred grass	0.6	0.2	20		180	Haumaier and Zech (1995)
Soot	0.59	0.3	19		650	Haumaier and Zech (1995)
Charred barley straw	0.73	0.2	76		680	Haumaier and Zech (1995)
Hardwood biochar	0.23	0.06			908	Cheng et al (2008)
Pyrolysed sewage sludge	0.06		7.3		470	Bridle and Pritchard (2004)
Rice straw biochar	0.726	0.2325	37.3	0.2	493	Tsai et al (2006)
Sugar cane bagasse biochar	0.605	0.165	40.3	0.2	714	Tsai et al (2006)
Coconut shell biochar	0.605	0.165	73.8	0.2	693	Tsai et al (2006)
Soybean cake biochar	0.605	0.39	7.52	0.1	588	Uzun et al (2006)
Peas 190°C	1.61	0.59	10.21	0.17	480	Braadbaart et al (2004)
Peas 220°C	1.49	0.55	20.80	0.17	520	Braadbaart et al (2004)
Peas 235°C	1.36	0.44	10.00	0.19	550	Braadbaart et al (2004)
Peas 250°C	1.06	0.26	9.85	0.25	640	Braadbaart et al (2004)
Peas 270°C	1.03	0.23	10.82	0.28	660	Braadbaart et al (2004)
Peas 290°C	0.92	0.18	10.94	0.31	700	Braadbaart et al (2004)
Peas 310°C	0.87	0.16	10.29	0.35	720	Braadbaart et al (2004)
Peas 340°C	0.77	0.13	11.21	0.36	740	Braadbaart et al (2004)
Peas 370°C	0.69	0.14	11.90	0.31	750	Braadbaart et al (2004)
Peas 400°C	0.65	0.11	11.69	0.37	760	Braadbaart et al (2004)
Peas 440°C	0.55	0.12	14.53	0.29	770	Braadbaart et al (2004)
Peas 500°C	0.45	0.11	17.02	0.25	800	Braadbaart et al (2004)
Peas 600°C	0.30	0.05	13.08	0.35	850	Braadbaart et al (2004)
Peas 700°C	0.22	0.06	20.71	0.23	870	Braadbaart et al (2004)
Cellulosic biochar 300°C	1.76	0.85		0.13	440	Shafizadeh and Sekiguchi (1983)
Cellulosic biochar 325°C	1.52	0.72		0.13	479	Shafizadeh and Sekiguchi (1983)
Cellulosic biochar 350°C	1.05	0.44		0.15	599	Shafizadeh and Sekiguchi (1983)
Cellulosic biochar 400°C	0.74	0.18		0.25	765	Shafizadeh and Sekiguchi (1983)

<i>Material</i>	<i>H/C</i>	<i>O/C</i>	<i>C/N</i>	<i>H/O</i>	<i>OC</i> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>Reference</i>
Cellulosic biochar 450°C	0.66	0.16		0.25	788	Shafizadeh and Sekiguchi (1983)
Cellulosic biochar 500°C	0.54	0.15		0.23	804	Shafizadeh and Sekiguchi (1983)
Peat biochar at 350°C:						Almendros et al (2003) and Knicker et al (2005)
0 sec	1.32	0.47	35	0.18	420	
60 sec	1.26	0.45	36.00	0.17	576	
90 sec	1.07	0.42	33.22	0.16	598	
120 sec	0.86	0.33	34.21	0.16	650	
150 sec	0.81	0.22	32.59	0.23	717	
180 sec	0.71	0.11	29.81	0.39	805	
Barbecue char	0.48		343.0		823	
Wood biochar	0.7	0.3	690			Hammes et al (2006)
Grass biochar	0.7	0.3	49			Hammes et al (2006)
<i>Themeda</i> biochar:						Krull and Skjemstad (unpublished data)
250°C			97.60		488	
400°C			56.50		565	
600°C			69.13		553	
860°C			93.83		563	
<i>Phalaris</i> biochar:						
250°C			115.75		463	
400°C			66.22		596	
600°C			67.26		565	
860°C			65.36		549	
Cocksfoot biochar:						
250°C			32.44		519	
400°C			34.00		612	
600°C			49.57		694	
860°C			30.18		510	
Ryegrass biochar:						
250°C			12.29		467	
400°C			11.10		466	
600°C			13.87		484	
860°C			19.15		452	
Kikuyu grass biochar:						
250°C			22.00		462	
400°C			19.44		525	
600°C			18.15		530	
860°C			23.63		482	

Material	H/C	O/C	C/N	H/O	OC (mg g <sup>-1</sup> )	Reference
<i>Eucalyptus saligna</i> biochars						
300°C	0.69	0.30	479		688	Trompowsky et al (2005)
350°C	0.6	0.26	439		714	
400°C	0.46	0.19	582		769	
450°C	0.45	0.15	511		806	
500°C	0.41	0.07	631		883	
550°C	0.36	0.06	541		900	
<i>E. grandis</i> biochars						
300°C	0.63	0.29	705		692	Trompowsky et al (2005)
350°C	0.58	0.27	662		709	
400°C	0.46	0.21	630		759	
450°C	0.43	0.17	629		795	
500°C	0.38	0.08	777		876	
550°C	0.37	0.1	624		860	
<i>E. saligna</i> humic acids:						
300°C	0.80	0.44	21.8		585	Trompowsky et al (2005)
350°C	0.44	0.44	23.4		599	
400°C	0.38	0.41	26.5		618	
450°C	0.37	0.40	28.3		621	
500°C	0.37	0.35	28.6		649	
550°C	0.59	0.40	29.4		619	
<i>E. grandis</i> humic acids:						
350°C	0.41	0.43	22.6		601	Trompowsky et al (2005)
400°C	0.33	0.43	26.9		606	
450°C	0.28	0.39	27.9		631	
500°C	0.37	0.42	27.9		612	
550°C	0.32	0.40	27.7		624	



Source: Bal: Baldock and Smernik (2002); Ch: Cheng et al (2006); Ts: Tsai et al (2006); Bra: Braadbaart et al (2004); Alm: Almendros et al (2003); Tro (char and humic acids): Trompowsky et al (2005); and Sha: Shafizadeh and Sekiguchi (1983)

Figura 33: Diagrammi di Van Krevelen dei rapporti H/C e O/C per biochar prodotti a differenti temperature (dati presi dalla tabella precedente)

Infatti tali dati mostrano che mentre alcuni biochar hanno il rapporto H/C inferiore a 0,5, altri hanno tale rapporto superiore a 0,5, e quindi tale numero non può essere sistematicamente applicato a tutti i biochar. Tali osservazioni riflettono le conclusioni prese da Schmidt e Noack nel 2000 sulle caratteristiche del “Black Carbon” (che include anche il biochar): “il Black Carbon rappresenta un continuum che va da materiale parzialmente carbonizzato, a grafite e fuligine senza presentare degli stacchi netti fra le varie componenti”. Di conseguenza, questo continuum negli stati di carbonizzazione può essere esteso alla composizione caratteristica associata a questi stati di ossidazione crescenti. Come mostrato dalla Figura 33 e dalla tabella, il rapporto H/C e O/C tende a essere più alto in biochar prodotti a basse temperature, con parti di piante parzialmente carbonizzate e in biochar prodotti con tempi di residenza bassi. Per contro rapporti H/C bassi sono riscontrati in carbone da legno prodotto naturalmente, in residui di incendi di vegetazione, in biochar prodotto in laboratorio ad alte temperature e con lunghi tempi di residenza. In generale i rapporti H/C e O/C nel biochar prodotto sperimentalmente diminuiscono all’aumentare della temperatura (Shindo, 1991; Baldock e Smernick, 2002) e aumentano all’aumentare del tempo di residenza (Almerndros et al, 2003) (Tabella 7 e Figura 34).

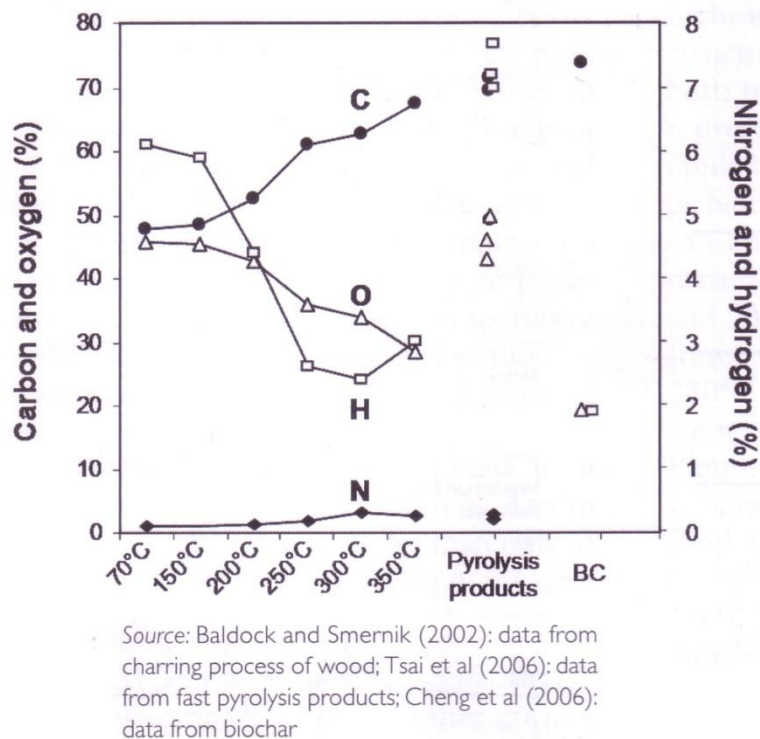


Figura 34: Cambiamenti nella composizione elementare all'aumentare della temperatura durante il processo di carbonizzazione del legno

In aggiunta Knicker e altri nel 2005 discussero la possibilità di utilizzare il rapporto H/C del materiale organico per dedurre informazioni sull'assetto dei legami. Per esempio un rapporto H/C di 1,3 (torba, Tabella 7), suggerisce che molti atomi di C sono o direttamente legati ad atomi di H, o connessi attraverso gruppi OH. Knicker nel 2005 concluse ulteriormente che un rapporto H/C compreso tra 0,4 e 0,6 per la porzione aromatica del biochar indica che due terzi degli atomi di carbonio sono legati ad atomi di C. La fuliggine e la lignite, per contro, spesso hanno un rapporto H/C minori di 0,1, indicando la presenza di strutture simili alla grafite. Trompowsky e altri nel 2005 osservarono che l'acido humico, estratto da biochar prodotti a differenti temperature, aveva un rapporto H/C uguale o leggermente inferiore di quello del biochar stesso. Tuttavia, il rapporto O/C risultò molto più alto di quello del

biochar prodotto; secondo gli autori dello studio ciò era dovuto al fatto che l'estrazione con acido nitrico dell'acido humico aveva introdotto su quest'ultimo dei gruppi funzionali contenenti ossigeno. Da tali evidenze sperimentali risulta che il trattamento chimico del biochar può alterare le sue caratteristiche chimiche e quindi è bene prestare attenzione ai cambiamenti realmente indotti dalle condizioni di carbonizzazione e a quelli indotti da cambiamenti chimici o estrazioni.

Cheng e altri nel 2008 trovarono che il biochar prodotto artificialmente, tramite invecchiamento attraverso incubazione, risultava avere, per quanto riguarda un'incubazione a 70°C, un contenuto di carbonio organico (OC) molto più basso di uno incubato a 30°C. Per contro, prove di riscaldamento di legno, piselli, cellulosa e torba in condizioni povere di ossigeno, mostrano un incremento della percentuale di OC in funzione dell'aumento di temperatura o del tempo di residenza (tabella precedente e Figura 33, Figura 34). Tuttavia, per il materiale erbaceo di confronto, l'OC è risultato inferiore durante tutto il trattamento termico (fatta eccezione per la temperatura di inizio decomposizione della cellulosa) e tendeva al decremento attorno ai 600°C.

Queste variazioni riflettono non tanto variazioni chimiche ma un diverso contenuto di ceneri. Il contenuto di ceneri nel residuo di combustione dipende dal contenuto di ceneri della biomassa di partenza. Per esempio, l'alto contenuto di carbonio del biochar da legno (68.2%) comparato con quello del biochar da materiale erbaceo (58.6%), prodotti entrambi in laboratorio sotto identiche condizioni, può essere attribuito alla differenza in contenuto di ceneri inorganiche tra il legno (<0,1%) e quello del materiale erbaceo (7,7%) (Hammes et al, 2006). Anche l'efficienza di combustione o carbonizzazione sono rilevanti: maggiore efficienza si traduce in un incremento del contenuto di ceneri nel residuo.

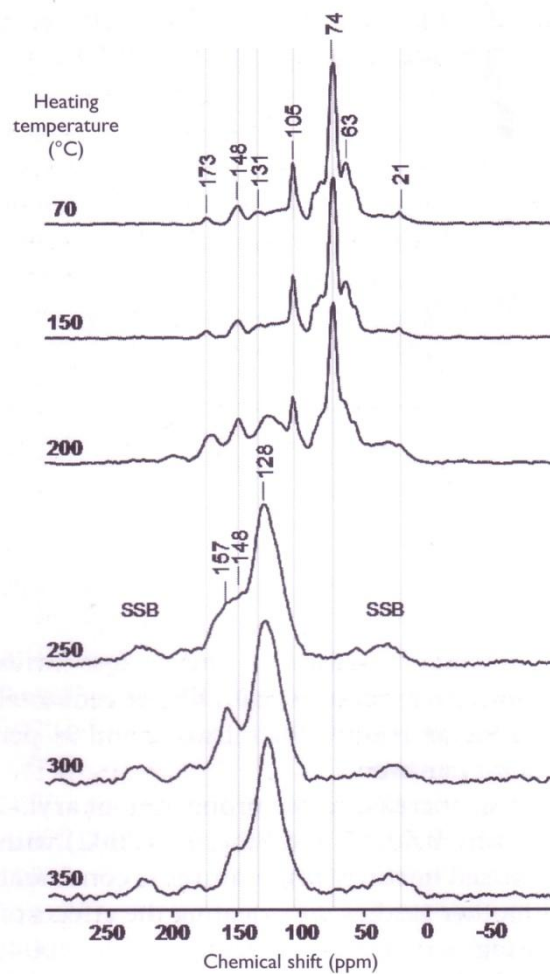
Tuttavia residui da incendi di vegetazione in natura, quindi prodotti in condizioni ricche di ossigeno, di solito hanno bassi contenuti di OC rispetto a biochar prodotti in laboratorio o per commercio che sono creati con alte temperature e basse concentrazioni di ossigeno

rispetto a quella atmosferica. È da sottolineare che in generale il biochar è considerato un materiale ad alto contenuto organico (>> di 500mg/g); tuttavia, i residui prodotti da incendi naturali di materiale erbaceo potrebbero contenere meno di 100mg/g di OC (Krull et al, Greatz e Skjemstad, 2003).

### **5.3 SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR) SUL CARBONIO**

Alcuni studi hanno focalizzato l'attenzione sulla determinazione della struttura chimica e composizione del biochar prodotto naturalmente e in laboratorio. Ad esempio, Baldock e Smernik nel 2002 hanno studiato i cambiamenti chimici che avvengono nel legno riscaldato in un forno a muffola a temperature di 150°C, 200°C, 250°C, 300°C e 350°C . Fino a 150°C non si hanno cambiamenti nella concentrazione di C o N; a temperature superiori a 150°C, la concentrazione di carbonio aumenta progressivamente, mentre quella di N diventa massima a 300°C. Gli Autori trovarono che il rapporto O/C diminuiva per temperature inferiori a 250°C, mostrando una progressiva perdita di O e H rispetto a C (Tabella 7, Figura 33e Figura 34). Il decremento del rapporto H/C può essere giustificato con la formazione di strutture contenenti carbonio insaturo, come anelli aromatici. Per capire come questi cambiamenti nel rapporto tra gli elementi si riflettono a livello molecolare all'interno della struttura del biochar loro ottennero degli spettri <sup>13</sup>C-NMR di ciascun biochar, prodotto a differenti temperature.

Come ci sia aspettava, i cambiamenti nei rapporti tra gli elementi alle varie temperature di trattamento, erano accompagnati da cambiamenti nei gruppi funzionali, come mostrato dalla variazione di intensità delle distribuzioni degli spettri <sup>13</sup>C-NMR (Figura 35).



Source: redrawn from Baldock and Smernik (2002)

*Figura 35: Cambiamento nella chimica dei gruppi funzionali. i dati sono stati ottenuti con spettroscopia NMR a temperature crescenti. i valori sopra i picchi sono i chemical shift position. SSB è lo spinning side band*

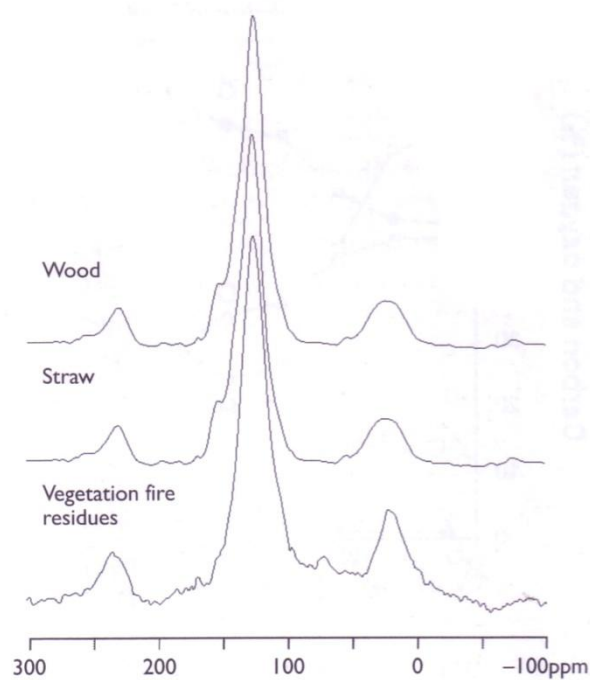
A 200°C, l'intensità del segnale associato con la struttura della cellulosa e dell'emicellulosa ( $O-C_{\text{alchilico}}$  e  $O-C_{\text{alchilico}}-O$ ) diminuisce, mentre il segnale di intensità della lignina cresce ( $C_{\text{arilico}}$  and  $O-C_{\text{arilico}}$ ). Aumentando il riscaldamento fino a 250°C aumenta il segnale di intensità dell'  $C_{\text{arilico}}$  al 64%, mentre in concomitanza si ha un decremento del segnale dell'  $O-C_{\text{alchilico}}$  e  $O-C_{\text{alchilico}}-O$  a meno



del 10%. Ciò indica una conversione delle strutture O-C<sub>alchilico</sub> in strutture ariliche. È da sottolineare che tali cambiamenti nei gruppi funzionali avvengono in modo molto rapido e con perdite di massa che devono comunque essere prese in considerazione.

Baldock e Smernick nel 2002 hanno riportato perdite di massa dal 3% all'81% (comparate col materiale di partenza) con un incremento di temperatura da 150°C a 300°C. In maniera analoga, Czimeczik e altri nel 2002 riportarono fondamentali incrementi nelle perdite di massa all'aumentare della temperatura, con l'85% di massa persa a 1000°C per legno soffice e 91% per legno duro. L'incremento di proporzione del C<sub>arilico</sub> trovato da Baldock e Smernick nel 2002 all'aumentare della temperatura è in accordo con altri studi sugli effetti del riscaldamento nel legno (Solum et al, 2004; Czimeczik et al, 2002), nella cellulosa (Shafizadeh e Sekiguchi, 1983, Pastrova et al, 1994; Fonseca et al, 1996; Maroto-Valer et al, 1998)), nell'acido umico e fulvico (Almendros et al, 1990,1992) e in altri materiali ligneo cellulosici (Knicker et al, 1996; Maroto-Valer et al, 1996; Freitas et al, 1999,2001).

Almendros e altri nel 2003 hanno studiato i processi che avvengono durante la carbonizzazione di materiale torbico, usando sia la C- che la N-NMR. Basandosi sui dati derivanti dalla perdita di massa e dall'NMR, capirono che come diretta conseguenza del riscaldamento si formavano composti aromatici ed eterociclici contenenti strutture di azoto. Essi inoltre suggerirono che ciò segue un particolare meccanismo: trasformazione di composti labili in forme recalcitranti per l'ambiente, che hanno importanti implicazioni biochimiche a causa della loro stabilità. Uno studio sulla composizione chimica di alcuni biochar prodotti con materiali differenti, condotto da Fernandez e altri nel 2003, mostrò che la composizione chimica del materiale di partenza e il tipo di processo di combustione influenzavano la composizione del residuo di carbonioso ottenuto. Essi analizzarono il residuo prodotto a 450°C utilizzando paglia e legno in un forno a muffola e il residuo di una combustione naturale di materiale vegetale usando NMR allo stato solido (CP) <sup>13</sup>C-MNR. (Figura 36).



Source: Fernandes et al (2003)

*Figura 36: Spettri (CP) NMR del biochar derivante da legno ( *Eucalyptus camldulendis*), biochar derivante da pisello da paglia (*Pisum stivum*) (Biochar prodotto in laboratorio con forno a muffola a 450°C) e residui di incendi di vegetazione in un incendio naturale*

Gli spettri NMR del biochar prodotto da paglia e legno e dal carbone derivante da incendi naturali sono simili a quello a temperatura più alta dell'esperimento di Baldock e Smernick mostrato in Figura 35; ciò conferma che in tali biochar sono predominanti strutture altamente aromatiche. Mentre molti studi si sono occupati del biochar prodotto da legno, Krull e Skjemstad (dati non pubblicati) hanno studiato i cambiamenti che si verificano in differenti erbe (kikuyu, loglio, *Phalaris*, erba mazzolina e *Themeda*), riscaldate a differenti temperature. I materiali erbosi sono stati riscaldati in forni a muffola per un ora a temperature di 250°C, 400°C, 600°C e 800°C e sono stati ottenuti gli spettri CP-NMR per tutte le erbe ma solo a 800°C. Altri studi hanno riportato

la difficoltà di ottenere buoni spettri NMR per biochar prodotti ad alte temperature. Questi problemi si verificano proprio a queste alte temperature a causa della conduttività elettrica associata all'allineamento dei fogli di composti aromatici (Freitas et al 1999). Incrementando il riscaldamento si verifica uno spostamento del picco nella regione arilica da una media di 129ppm nel materiale vegetale a una media di 127 ppm nel biochar prodotto a 400°C e 600°C. Allo stesso modo, Balbock and Smernick nel 2002 osservarono uno spostamento nella risonanza nel carbonio arilico da 131 ppm a 127 ppm durante i loro esperimenti di riscaldamento. Freitas et al (1999, 2001a, 2001b) osservarono uno spostamento simile nel biochar prodotto con vari materiali di partenza con un massimo di 11ppm per il biochar prodotto da torba. Essi attribuirono tale spostamento a correnti diamagnetiche prodotte dalla delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  nelle strutture aromatiche estese o nelle microcristalliti simili alla grafite, le quali producono un effetto di schermatura globale o uno spostamento di poche parti per milione (Freitas et al, 2001a). Spostamenti di picco sono stati ulteriormente osservati con la spettroscopia NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure), dove il carbonio aromatico è spostato a più basse energie sotto i 285eV, mostrando però un picco caratteristico a 286,1 eV; ciò indica la presenza di anelli aromatici fusi sostituiti con pochi atomi di H e O (Lehmann et al 2005).

Negli studi condotti da Krull e Skjemstad, la biomassa originale derivante da materiale erbaceo era dominata da O-C<sub>alchilico</sub>; tuttavia, c'erano differenze considerando le quantità relative di O-C<sub>alchilico</sub>, C<sub>alchilico</sub> e Carbonili presenti nella biomassa iniziale. Per esempio, in ordine decrescente, loglio (22.4%), erba mazzolina (17%), kikuyu (15,4%) hanno alte quantità di carbonio alchilico nelle loro strutture biologiche, mentre la Themeda e la Phalaris hanno contenuti minori del 10% di carbonio alchilico. Il carbonio alchilico è rappresentativo di strutture vegetali come lipidi e cutani, che sono noti per essere molto resistenti alla biodegradazione e possono accumularsi come composti recalcitranti nei suoli (e.g. Poirer et al, 2000, 2006; Krull e Skjemstad, 2003). Il biochar prodotto da loglio,

erba mazzolina e kikuyu a 400°C possiede un più alto contenuto di carbonio alchilico se confrontato con quello degli altri biochar (Figura 37).

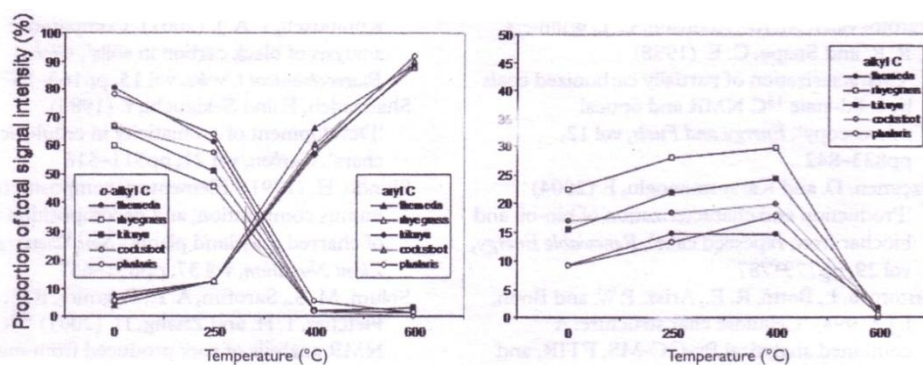


Figura 37 Cambiamento nella proporzione di O-C<sub>alchilico</sub>, C<sub>alchilico</sub> e C<sub>arilico</sub> nel biochar prodotto da vari materiali erbosi a differenti temperature

Questi materiali hanno anche il rapporto C/N più basso se confrontato con quello delle altre erbe (sia nella biomassa di partenza che nel biochar prodotto a 250°C e a 400°C). Il biochar prodotto a 600°C sarà dominato dal carbonio arilico, con minor contributo di O-C<sub>arilico</sub>, solo poche quantità di carbonili, O-C<sub>alchilico</sub> e C<sub>alchilico</sub>. Questi dati suggeriscono che la composizione della biomassa d'origine andrà a influenzare quella della biochar prodotto a temperature sotto i 500-600°C. Questo potrebbe avere effetti sui tipi di C e N rilasciati durante processi di deterioramento e sulla resistenza al deterioramento stesso.

I dati NMR da Baldock e Smernik nel 2002 e da Krull e Skjemstad mostrano il progressivo cambiamento nella composizione all'aumentare della temperatura. Questi dati possono essere usati per dedurre la temperatura approssimativa a cui il biochar è stato prodotto e per fare deduzioni circa la stabilità del biochar. La Figura 38 mostra la distribuzione dell'intensità di segnale dei principali gruppi funzionali per un biochar prodotto in laboratorio da legno e da foglie di varietà provenienti dall'Australia (oil mallee wood e redwood gum) a temperature non riportate, in confronto con il biochar degli studi di Baldock e Smernik e di Krull e Skjemstad.

Queste varietà hanno mostrato il grado più alto di conversione da biomassa a biochar, se riferiti alla media dei materiali erbacei maggiormente alterati termicamente a 600° (Figura 37). Confrontando il biochar ottenuto da foglie di oil mallee si nota ancora la presenza di altri gruppi funzionali come C<sub>alchilico</sub> e O-C<sub>alchilico</sub>, ancora presenti nel legno prodotto a 250°C e in misura minore a 350°C.

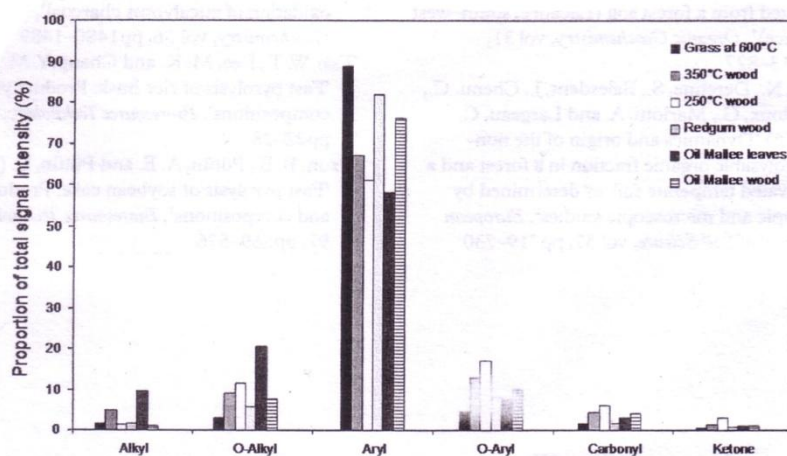


Figura 38: Confronto tra le proporzioni di intensità di segnale totale dalla CP C-NMR dei biochar prodotti a temperature sconosciute con quelli prodotti a temperature conosciute



## **Capitolo 6**

### **Proprietà nutritive del biochar e loro accrescimento**

#### **6.1 INTRODUZIONE**

Nonostante il recente interesse circa l'impiego del biochar in agricoltura, il suo utilizzo è in realtà ancora limitato. In termini di sviluppo del mercato, se il biochar potesse essere usato come additivo per aumentare la qualità del suolo e incrementare la produttività, vi sarebbe sicuramente un crescente interesse verso un suo utilizzo (Day et al, 2004). A tal proposito uno dei punti di forza del biochar è proprio il suo valore dal punto di vista dei nutrienti forniti, o direttamente alle piante come nutrimento, o indirettamente come aumento della qualità del suolo, con un conseguente miglior uso dei fertilizzanti. Come misura del diretto valore nutrizionale del biochar è meglio considerare la disponibilità di nutrimento, piuttosto che il contenuto totale; infatti quest'ultimo non è un buon indicatore della reale disponibilità degli stessi per la captazione da parte delle piante (Keeney, 1982). Un esempio indiretto del valore nutritivo del biochar è la sua abilità nel trattenere i nutrienti nel suolo e, quindi, nel ridurre le perdite per lisciviazione, con il risultato di incrementare l'assorbimento di nutrienti da parte delle piante. In accordo con Glaser et al (2001), una delle ragioni della riuscita dei suoli amazzonici di Terra Preta, che sono caratterizzati da un alto contenuto di un carbone pirogenico simile al biochar, è la loro capacità di trattenere nutrienti. Un altro esempio indiretto del valore nutrizionale del biochar è la rimozione dei vincoli che limitano la crescita e la produttività delle piante (e.g. l'uso di calce per aumentare l'acidità del suolo, con il risultato di un aumento dell'efficienza dei fertilizzanti e quindi nell'incremento di produttività delle coltivazioni).

## **6.2 PROPRIETÀ NUTRITIVE DEL BIOCHAR E RISPOSTE DELLE COLTURE PRODOTTE**

Dato che il biochar è prodotto a partire da biomassa, ci si aspetta che sia composto prevalentemente da carbonio, ma che contenga un certo numero di macro e micro nutrienti vegetali. La composizione del biochar dipende molto dalla natura della biomassa di partenza e dalle condizioni di pirolisi. Una revisione dei dati di letteratura ha rivelato che le informazioni circa i valori nutrizionali del biochar sono scarse. La maggior parte della ricerca sulla pirolisi si è concentrata principalmente nel campo dell'energia e della qualità dei combustibili (Horne e Williams, 1996; Tsai et al, 2006) e più raramente sul biochar come additivo dei suoli. Spesso il quest'ultimo è visto come combustibile per una produzione ulteriore di energia o come prodotto da dover essere migliorato per l'uso nei processi di depurazione (Horne e Williams, 1996). Per di più le informazioni sul contenuto di nutrienti e proprietà nutritive del biochar usate negli studi agronomici non sono sempre state incluse nei risultati degli esperimenti, rendendo difficile l'attribuzione al biochar di eventuali proprietà agronomiche. La Tabella 8 riassume dati da vari studi sulla composizione elementare totale (C, N, P, azoto minerale), nonché sul pH del biochar stesso.



Tabella 8: contenuto di nutrienti, pH e contenuto di carbonati di vari biochar

Biochar feedstocks	pH	C (g kg <sup>-1</sup> )	N (g kg <sup>-1</sup> )	C/N	P (g kg <sup>-1</sup> )	K (g kg <sup>-1</sup> )	P <sup>a</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Nmin <sup>b</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	CO <sub>3</sub> <sup>c</sup> (%)	Production conditions	References
Wood	– <sup>d</sup>	708	10.9	65	6.8	0.9	–	–	–	By local farmers	Lehmann et al (2003b)
Green wastes	6.2 <sup>e</sup>	680	1.7	400	0.2	1.0	15	<2	<0.5	450°C	Chan et al (2007b)
Poultry litter	9.9 <sup>e</sup>	380	20	19	25.2	22.1	11,600	2	15	450°C	Chan et al (2007b)
Sewage sludge	–	470	64	7	56	–	–	–	–	450°C	Bridle and Pritchard (2004)
Unknown	9.6 <sup>f</sup>	905	56.4	16	2.7	51	–	–	–	Unknown	Topoliantz et al (2005)
Broiler litter	–	258	7.5	34	48	30	–	–	–	700°C and steam activated	Lima and Marshall (2005)
Broiler cake	–	172	6.0	29	73	58	–	–	–	700°C and steam activated	Lima and Marshall (2005)
Bark of <i>Acacia mangium</i>	7.4 <sup>f</sup>	398	10.4	38	–	–	31	–	–	260°C–360°C	Yamato et al (2006)
Rice straw	–	490	13.2	37	–	–	–	–	–	500°C	Tsai et al (2006)
Sugar cane bagasse	–	710	17.7	40	–	–	–	–	–	500°C	Tsai et al (2006)
Coconut shell	–	690	9.4	73	–	–	–	–	–	500°C	Tsai et al (2006)
Oil mallee tree after oil extraction	8.4	340	12	28	1.2	7.0	–	–	–	'Moki' method	Blackwell et al (2007)
Soybean cake	–	590	78.2	7.5	–	–	–	–	–	550°C	Uzun et al (2006)
<i>Eucalyptus deglupta</i>	7.0 <sup>g</sup>	824	5.73	144	0.6	–	49.5	–	–	350°C	Rondon et al (2007)
Range from to	6.2 9.6	172 905	1.7 78.2	7 400	0.2 73	1.0 58	15 11,600	0 2	<0.5 15		
Mean	8.1	543	22.3	67	23.7	24.3	–	–	–		
Percentage CV <sup>h</sup>	18	40	110	152	118	96	–	–	–		

Notes: a Plant available P.

b Mineral N (extractable nitrate plus ammonium).

c Carbonate content as a percentage of oven dry weight of biochar.

d Data not available.

e pH measured in 0.01 M CaCl<sub>2</sub>.

f pH measured in 1 M KCl.

g pH measured in de-ionized water.

h CV = coefficient of variation

Di questi dati limitati e sfortunatamente incompleti, la caratteristica più importante è l'alta variabilità di tutti i parametri, con l'eccezione del pH. Per il caso del pH, i dati mostrano che il biochar utilizzato come additivo dei suoli nelle ricerche precedenti è solitamente alcalino (pH>7.0). Tuttavia, quest'ultimo può essere

prodotto pressoché a tutti i pH compresi tra 4 e 12 (Lehmann, 2007) e tale pH può essere se necessario portato al valore di 2.5 dopo un piccolo periodo di incubazione a 70°C (Cheng et al, 2006). Il contenuto di carbonio si può posizionare nell'intervallo tra 172 g/kg e 905g/kg (coefficiente di variazione, CV=106,5%). Per quanto riguarda l'azoto totale il range va da 1,8 g/kg a 56 g/kg, mentre per il fosforo totale va da 2,7 g/kg a 480 g/kg e il potassio totale va da 1 g/kg a 58 g/kg, tutti con CV  $\geq$ 100% (Tabella 8). Tale variabilità può essere attribuita alla variabilità nelle materie prime e alla varie condizioni con cui il biochar viene prodotto. La variabilità nelle materie prime è particolarmente evidente nel caso del fosforo totale dove il più alto contenuto è presente nei biochar prodotti da materie prime di origine animale (fanghi di depurazione e pollina disidratata) rispetto a quello prodotto con materie prime di origine vegetale (legno). Similmente, il contenuto totale di azoto nel biochar prodotto da fanghi di depurazione (64 g/kg; Bridle e Pritchard, 2004) e da pannelli ottenuti dalla pressatura dei semi di soia (dop estrazione dell'olio) (78.2 g/kg; Uzun et al, 2006) risulta essere molto più alto che nella biomassa di partenza. Comparato con altre forme di additivi organici comunemente usati in agricoltura (Tabella 9), sia il contenuto di N che di P del biochar copre intervalli che sono più ampi di quelli riportati per un ampio spettro di fertilizzanti organici.

*Tabella 9: Contenuto tipico di N,P eK dei comuni fertilizzanti organici*

Organic fertilizer/compost	N (%)	P (%)	K (%)	Nmin <sup>1</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	References
Poultry manure	3.1	2.5	1.6	– <sup>2</sup>	Burgess (1993)
Cow manure	1.5	0.5	1.2	–	Burgess (1993)
Blood and bone	5.3	5.2	1.6	–	Burgess (1993)
Green waste compost – unblended	1.0	0.16	–	16	Chan et al (2007a)
Green waste compost – blended	1.2	0.38	–	202	Chan et al (2007a)
Biosolids	2–8	1.5–3.0	0.1–0.6	–	Cogger et al (2006)

Notes: 1 Mineral N (extractable nitrate plus ammonium).

2 Data not available.

È importante notare che da materie prime molto diverse vengono prodotti biochar molto differenti. Per esempio, Chan e altri nel 2007 hanno riportato un contenuto totale di azoto di 20g/kg per un biochar prodotto da letami di pollo in confronto ad un contenuto di 7.5 g/kg e 6.0 g/kg per due biochar prodotti da Lima e Marshall nel 2005 entrambi a partire da pollina. Quindi l'ampia differenza sull'azoto totale sarà dipendente o dalla qualità della materia prima di partenza o dai processi di pirolisi. Ciò non può essere accertato perché l'informazione non è data in modo da poter trarre delle conclusioni. È da dire inoltre che Lima e Marshall usarono una temperatura più alta (700°C) rispetto a quella di Chang (450°C). Questa informazione potrebbe suggerire che le condizioni operative durante un processo di pirolisi, determinano in modo significativo il contenuto di azoto, con perdite di azoto crescenti all'aumentare della temperatura. È importante far notare che tutti gli elementi contenuti in molti nutrienti (specialmente i composti organici dell'azoto e dello zolfo), non necessariamente risultano veramente disponibili per le piante. In letteratura sono presenti pochi dati circa la disponibilità dei nutrienti nel biochar. Dai pochi dati disponibili risulta che l'azoto minerale è scarso, mentre il fosforo disponibile è altamente variabile (Tabella 8). Nonostante un alto contenuto di azoto totale del 6,4%, il biochar prodotto da fanghi di depurazione risultava avere un contenuto di azoto minerale (azoto ammoniacale e azoto da nitrati) trascurabile, anche dopo 56 giorni di incubazione (Bridle e Pritchard, 2004). Per contro, la quantità di potassio disponibile all'interno del biochar risulta essere tipicamente elevata e come è stato frequentemente documentato, vi è un aumento dell'assorbimento di potassio da parte delle piante dopo la miscelazione di biochar al suolo (Lehmann et al, 2003b; Chan et al, 2007c).

Il rapporto C/N del biochar varia ampiamente tra 7 e 400, con una media di 67 (Tabella 8). Questo rapporto è spesso usato come indicatore dell'abilità di un substrato organico di mineralizzare e rilasciare azoto inorganico quando esso è applicato ai suoli. Generalmente, un rapporto C/N di 20 del substrato organico è usato

come limite critico al disopra del quale si verifica un immobilizzazione dell'azoto da parte di microrganismi. Quindi, l'azoto applicato al substrato risulta non disponibile per le piante (Leeper e Uren, 1993). Sullivan e Miller nel 2001 suggerirono che composti con rapporto C/N sopra 25-30 immobilizzano l'azoto organico. Basandoci su questi valori, dato l'alto valore del rapporto C/N da parte dei biochar, ci si potrebbe aspettare che vi sia un immobilizzazione dell'azoto e che ci possa essere un deficit di azoto nelle piante quando il biochar è applicato come unico additivo ai suoli. Tuttavia, c'è un grado di incertezza se lo stesso criterio usato per i substrati organici possa essere applicato anche al biochar. il rapporto C/N dei suoli di Terra Preta era generalmente più alto di quelli Ferralsol adiacenti; ma i suoli di Terra Preta tendevano ad avere una disponibilità di azoto maggiore (Lehmann et al, 2003b). Dato che la massa del biochar è principalmente composta da carbonio organico altamente recalcitrante, non facilmente mineralizzabile, ci aspettiamo che l'immobilizzazione dell'azoto sia trascurabile o transitoria, nonostante l'alto rapporto C/N. Come mostrato in molti studi, l'applicazione del biochar, potrebbe sicuramente portare a più bassi assorbimenti di N da parte delle piante. (Lehmann et al, 2003b; Rondone et al, 2007). È verosimile che ciò sia causato dalla presenza di una piccola porzione di biochar fresco che è facilmente mineralizzabile, ma potrebbe causare l'immobilizzazione dell'azoto a causa del suo alto rapporto C/N. Tuttavia, la rimanente massa di carbonio organico (con anche più alto rapporto C/N) non causa reazioni di mineralizzazione-immobilizzazione, a causa dell'alto grado di recalcitranza biologica del carbonio stesso.

Per 16 biochar prodotti da differenti biomasse vegetali, venne trovato fosforo estraibile con bicarbonati nel intervallo che va da 15 mg/kg a 11,600 mg/kg (Chan et al, 2007b).

Un livello significativamente alto di fosforo disponibile è stato riscontrato nel biochar prodotto sia da pollina poultry litter che da biomassa vegetale. Per quanto riguarda gli elementi contenuti nel biochar in piccolissime concentrazioni non si hanno molte

informazioni. Per quanto riguarda i metalli pesanti è da dire che alte concentrazioni sono state riscontrate in biochar prodotti da varie materie prime (e.g. fanghi di depurazione, e rifiuti da conceria) (Muralidhara, 1982; Bridle e Pritchard, 2004). Bridle e Pritchard nel 2004 riportarono alte concentrazioni di rame, zinco, cromo e nichel nel biochar prodotto da fanghi di depurazione. Nel biochar prodotto da scarti di conceria venne riscontrata un'alta concentrazione di cromo, dato che già la concentrazione nel rifiuto secco era del 2% in peso (Muralidhara, 1982). Il cromo all'interno della struttura del biochar tende a formare una struttura trivalente molto complessa con la materia organica, ma può essere recuperato utilizzando una lisciviazione con acido solforico diluito (Muralidhara, 1982). Si sa poco circa la disponibilità di questi potenziali metalli tossici. Alcuni biochar hanno una concentrazione abbastanza alta di carbonati (Tabella 8) che può essere valutata dal materiale di calcinazione che si ha superando l'acidità del suolo (Van Zwiiten et al, 2007). Chan e altri (2007b) hanno riportato un contenuto di carbonati da meno dello 0,5 al 33% per un range di biochar prodotti da differenti materie prime e condizioni di pirolisi. Non è stata trovata una relazione fra il valore di calcinazione e il pH del biochar. Il biochar è tuttavia un materiale molto variabile in termini di nutrienti totali e disponibilità degli stessi e data anche la grande variabilità in contenuto dei componenti stessi, potremmo aspettarci da parte dei suoli risposte completamente diverse in seguito all'aggiunta al suolo di vari biochar. Dai dati disponibili, non può essere ottenuto un range di ottimalità per l'applicazione del biochar, proprio a causa di questa ampia variabilità nelle proprietà. Infatti Glaser e altri nel 2002 e l'FFTC nel 2007 conclusero che i parametri ottimali per l'applicazione del biochar dovevano essere decisi caso per caso sia per quanto riguarda il suolo da migliorare che per quanto riguarda le colture che si andavano a produrre.

## **6.3 RISPOSTA DELLE PIANTE IN RELAZIONE ALLE PROPRIETÀ DEL BIOCHAR**

### **6.3.1 Prove dirette del valore nutritivo del biochar**

Responsi positivi, e in misura minore negativi, circa l'applicazione del biochar ai suoli sono stati riportati per varie colture e piante in varie parti del mondo (Tabella 10).

*Tabella 10: Risposi nella resa delle colture in relazione alle proprietà rilevanti del biochar*

Feedstock for biochar and rate of application	Crops/plants	Responses	Reasons for responses given by authors	References
Unknown wood (0.5t ha <sup>-1</sup> )	Soybean	Biomass increased by 51%	Water-holding capacity and black colour on temperature	Iswaran et al (1980)
Unknown wood (5t ha <sup>-1</sup> and 15t ha <sup>-1</sup> )	Soybean	Yield reduced by 37 and 71%	pH-induced micro-nutrient deficiency	Kishimoto and Sugiura (1985)
Wood for charcoal production, unknown rates	Vegetation in charcoal hearth and non-hearth areas compared after 110 years	Tree density and basal area were reduced by 40%	Negative responses due to changes in soil properties	Mikan and Abrams (1995)
Wood for charcoal production (2t ha <sup>-1</sup> )	Trees ( <i>Betula pendula</i> and <i>Pinus Sylvestris</i> )	Affected only <i>B. pendula</i> and only in substrates high in phenolics	Increased N uptake by countering the effect of phenolics	Wardle et al (1998)
Bamboo, unknown rate	Tea tree	Height and volume increased by 20 and 40%	Retained fertilizer and maintained pH	Hoshi (2001)
Secondary forest wood (68t C ha <sup>-1</sup> –135t C ha <sup>-1</sup> )	Rice, cowpea and oats	Biomass of rice increased by 17%, cowpea by 43%	Improved P,K and possibly Cu nutrition	Lehmann et al (2003b), Glaser et al (2002)
Bark of <i>Acacia mangium</i> (37t ha <sup>-1</sup> )	Maize, cowpea and peanut at two sites	Response only at one site (less fertile) with 200% increase (fertilized)	Increase in P and N availability and reduction of exchangeable Al <sup>3+</sup> ; arbuscular mycorrhizal (AM) fungal colonization	Yamato et al (2006)
Secondary forest wood (11t ha <sup>-1</sup> )	Rice and sorghum	Little response with biochar alone, but with a combination of biochar and fertilizer yielded as much as 880% more than plots with fertilizer alone	Not stated	Steiner et al (2007)
Rice husk (10t ha <sup>-1</sup> )	Maize, soybean	10–40% yield increases	Not clearly understood, dependent upon soil, crop and other nutrients	FFTC (2007)
Green waste (0–100t ha <sup>-1</sup> )		No positive effect with biochar up to 100t ha <sup>-1</sup> , but with added N fertilizer, 266% increase in dry matter	Indirect effect of improving physical properties of hard-setting soil	Chan et al (2007c)
Paper mill sludge (10t ha <sup>-1</sup> )	Wheat	Increase in wheat height by 30–40% in acid soil but not in alkaline soil	Mainly liming value	Van Zwieten et al (2007)

I tentativi eseguiti per collegare la risposta delle piante al contenuto di nutrienti del biochar usato negli esperimenti sono stati limitati dal fatto che in molti studi, il contenuto di nutrienti del biochar o il

rapporto di applicazione non erano spesso forniti. Tra gli studi riportati nella Tabella 10 solo uno attribuisce le risposte positive nelle piantagioni ai nutrienti forniti direttamente dal biochar (Lehmann et al, 2003). Quest'ultimo riporta che con l'uso del biochar da legno con rapporti da 68 tC/ha a 135 tC/ha vi è un incremento di produttività delle colture di riso del 17% e un incremento della produttività delle colture di fagiolini del 43% in un esperimento in vaso (in assenza di lisciviazione). Gli autori dello studio attribuiscono questa crescita positiva all'aumento della disponibilità di potassio e fosforo e forse al rame fornito dall'applicazione del biochar.

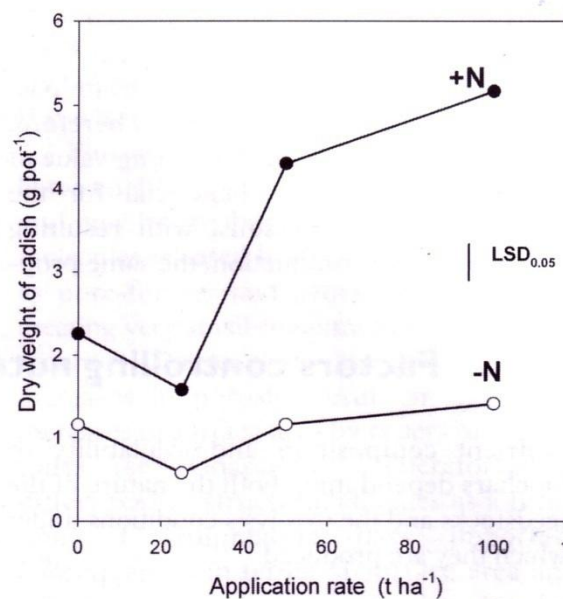
### **6.3.2 Prove indirette del valore nutritivo del biochar**

Alcuni studi attribuiscono la positiva risposta delle piante ad altri effetti che il biochar induce sulla disponibilità di nutrienti, piuttosto che ad un aumento diretto dei nutrienti stessi ( Iswaran et al, 1980; Wardle et al, 1998, Hoshi, 2001; Lehmann et al 2003b; Chan et al, 2007c; Wan Zwieten et al 2007). La risposta positiva data dall'applicazione del biochar è data da un "risparmio" di nutrienti (parlando di fertilizzanti) o da un miglioramento dell'efficienza dei fertilizzanti (maggiore produttività per unità di fertilizzante applicato). Ciò può essere visto come una sorta di valore indiretto del biochar in termini nutritivi. Hoshi nel 2001, Yamato e altri nel 2006, Rondon e altri nel 2007 e Van Zweiten e altri sempre nel 2007 attribuirono la risposta delle piante all'abilità del biochar applicato di incrementare o mantenere il pH del suolo. Hoshi nel 2001 suggerì che il 20% di incremento in peso e il 40% di incremento in volume degli alberi di the erano parzialmente dovuti all'abilità del biochar di mantenere il pH del suolo. Questa abilità è collegata al valore di calcinazione del biochar. In un esperimento in vaso, Van Zwieten e altri nel 2007 hanno riportato un incremento dell'altezza del frumento di circa il 30-40%, quando il biochar prodotto da rifiuti tritati di carta è applicato con un rapporto di 10 t/ha in suoli acidi e non neutri. la presenza di calce (così come i carbonati) nel biochar promuove la crescita del grano fino al



superamento della soglia tossica per l'alluminio scambiabile dei suoli acidi.

Un altro effetto dell'applicazione del biochar, non collegato col diretto apporto di nutrienti, è quello legato alla neutralizzazione delle tossine (Wardle et al, 1998), al miglioramento delle proprietà fisiche del suolo (e.g. incrementando la capacità di trattenere l'acqua) (Iswaran et al, 1980) e alla riduzione della resistenza meccanica del suolo (Chan et al, 2007c). Quest'ultimo autore trovò un responso non positivo circa l'aridità del suolo in un esperimento in vaso condotto su ravanelli in cui il biochar prodotto da rifiuti verdi era applicato solo a con rapporti superiori a 100 t/ha. Tuttavia, la materia secca veniva incrementata del 266% quando il fertilizzante azotato (100 kg N/ha) veniva aggiunto in assenza di biochar (Figura 39).



Note: LSD = least significant difference.

Source: Chan et al (2007c)

Figura 39: produzione di materia secca di ravanello in funzione del rapporto di applicazione del biochar con (+) o senza (-) l'applicazione di fertilizzante azotato

Il risultato di ciò è che l'applicazione di biochar aumenta l'efficienza dell'uso del fertilizzante azotato nella coltivazione dei ravanelli; gli autori attribuirono ciò al miglioramento delle condizioni fisiche (riducendo la resistenza del suolo e aumentando la capacità del suolo) dei suoli coesi per loro natura. In aggiunta Lehmann e altri nel 2003 dimostrarono l'abilità del biochar nel trattenere i fertilizzanti applicati dal dilavamento, con il risultato di un incremento dell'efficienza dell'uso del fertilizzante. Quest'abilità è collegata alla carica e alle proprietà dell'area superficiale del biochar. Oltre a questi aspetti di carattere nutrizionale per le piante è bene ricordare che vi sono anche dei benefici in campo ambientale circa l'applicazione del biochar al suolo in quanto la capacità di trattenere i fertilizzanti si traduce con una riduzione dell'inquinamento dovuto al dilavamento dei fertilizzanti stessi.

### **6.3.3 Responsi negativi nelle colture prodotte in seguito all'applicazione del biochar**

Koshimoto e Sugiura (1985) riportarono decrementi nella produttività di soia del 37% e del 71% quando veniva aggiunto biochar rispettivamente in rapporto 5t/ha e 15 t/ha; gli autori attribuirono ciò al decremento di micronutrienti indotti dall'aumento del pH che si è registrato con l'aggiunta del biochar. Quest'effetto negativo causato dall'aumento del pH è stato riscontrato anche da Mikan e Abrams nel 1995 che osservarono significativi ritardi in specie di piante calcifughe in terreni carboniosi già da 110 anni e attribuirono ciò agli elevati livelli di pH e calcio rimasti dall'attività passata dei terreni carboniosi. Tuttavia, mentre la natura alcalina e il valore di calcinazione del biochar potrebbero portar benefici a suoli acidi, portando ad un aumento della produttività, per alcune specie di piante queste proprietà potrebbero essere deleterie. Queste osservazioni mettono in evidenza la specifica natura di alcuni valori del biochar come additivo per i suoli, la limitazione di un po' di questi valori sotto

certe condizioni dei suoli e l'importanza di conoscere bene le proprietà dei differenti biochar.

#### **6.4 FATTORI CHE CONTROLLANO LE PROPRIETÀ DI NUTRIENTI NEL BIOCHAR**

La composizione di nutrienti e la loro disponibilità dipendono sia dalla natura della materia prima, sia dalle condizioni del processo di pirolisi con cui il biochar viene prodotto.

##### **6.4.1 Natura della materia prima**

Attraverso un processo di pirolisi è possibile convertire una ampia gamma di materie prime in biochar. Tra queste troviamo biomassa vegetale ma anche materiale di rifiuto come pollina e fanghi di depurazione. Di recente, la conversione di questi materiali in biochar ha proposto un'altra alternativa nella gestione di una ampia gamma di rifiuti organici (e.g. Bridle e Pritchard, 2004; Shinogi, 2004; Hospido et al, 2005; Lima e Marshall, 2005). Data la grande differenza in proprietà delle potenziali materie prime, il biochar può avere un contenuto di nutrienti molto ampio e disponibilità molto variabile, come discusso prima.

##### **6.4.2 Condizioni di processo nella produzione del biochar: temperatura, velocità di riscaldamento e tempo di residenza delle materie prime**

Per le stesse materie prime, il biochar prodotto è altamente dipendente dalle condizioni con cui viene condotta la pirolisi. Tali condizioni sono principalmente la temperatura, la velocità di riscaldamento, la durata delle reazioni e dimensione delle particelle (Shafizadeh, 1982; Williams e Besler, 1996; Demirbas e Arin, 2002; Uzun et al, 2006; Tsai et al, 2007). Mentre è ben documentato che il biochar prodotto diminuisce all'aumentare della temperatura e che la relazione tra biochar prodotto e temperatura varia al variare delle materie prime (Guha et al, 1986; Horne e Williams, 1996; Williams e Besler, 1996; Tsai et al, 2006), molta

meno attenzione è stata prestata per i cambiamenti associati alle proprietà del biochar, in particolare al contenuto totale di nutrienti nonché alla loro disponibilità.

La pirolisi è una degradazione termica della biomassa in assenza di ossigeno, il cui risultato è la produzione di un residuo solido (Biochar), liquido e gassoso (Demirbas e Arin, 2002). In accordo con Shafizadeh (1982), la pirolisi della cellulosa a temperature minori di 300°C comporta una riduzione del peso molecolare (decarbossilazione e decarbonilazione), allontanamento di acqua, CO<sub>2</sub> e CO, nonché formazione di biochar. Passando dalla temperatura di 300°C a 500°C, le molecole sono depolimerizzate rapidamente a unità di anidroglicosio che successivamente reagiscono per formare un prodotto di di pirolisi di consistenza catramosa. A temperature più alte i composti di anidro zuccheri subiscono reazioni di scissione, deidratazione, disproporzionamento e decarbossilazione per formare una miscela di composti gassosi e volatili a basso peso molecolare, nonché residuo di biochar.

I complessi e vari cambiamenti che subisce la biomassa durante i processi termici sono responsabili sia della struttura chimica che della composizione del biochar, con significative implicazioni per il contenuto di nutrienti e specialmente per la loro disponibilità per le piante. Tecniche di caratterizzazione molecolare, utilizzate per capire i cambiamenti che avvengono nella composizione del biochar durante i processi di pirolisi della materia organica, indicano una diminuzione della quantità di OH e CH<sub>3</sub>, e un incremento di C=C con l'aumento di temperatura (da 150°C a 500°C), suggerendo un passaggio da strutture alifatiche a strutture aromatiche nel biochar. Da 550°C, molte bande infrarosse (IR), tranne quelle causate dall'allungamento del CH aromatico e OH, scompaiono, con il risultato di avere un biochar principalmente aromatico. Questa trasformazione è confermata dall'analisi dei rapporti H/C e O/C del biochar che diminuiscono all'aumentare della temperatura. Quindi, i biochar preparati ad alte temperature (da 500°C a 700°C) sono ben carbonizzati, come indica il basso rapporto H/C e il basso contenuto di ossigeno (<10%), e hanno

anche un'alta area superficiale. Per contro i biochar prodotti a basse temperature (da 300°C a 400°C) sono parzialmente carbonizzati, con un alto rapporto H/C, un alto contenuto di ossigeno, e hanno una bassa area superficiale. Come conseguenza di ciò i biochar prodotti a basse temperature hanno sulla superficie una grande quantità di gruppi acidi e basici rispetto a quelli prodotti ad alte temperature. Quindi incrementando la temperatura durante il processo di pirolisi si modifica la composizione molecolare del biochar, nonché le proprietà di carica della superficie. I biochar prodotti a basse temperature hanno una grande quantità di ceneri inorganiche e hanno anche una maggiore concentrazione di difetti superficiali e all'interno dei grani rispetto agli stessi biochar prodotti ad alte temperature. Le ceneri minerali nei biochar a basse temperature si dissolvono più facilmente dato che questi difetti sono spesso sede di reazioni con liquidi e gas. Questi cambiamenti potrebbero avere importanti effetti sul contenuto di nutrienti, nonché sulla loro disponibilità. La conversione delle strutture alifatiche in aromatiche comporta una riduzione del rapporto di mineralizzazione del carbonio. Questa riduzione nella mineralizzazione del carbonio organico, suggerisce una diminuzione della disponibilità di nutrienti nel biochar, a causa del fatto che N, P e S vengono legati in strutture aromatiche.

La porosità del biochar subisce un incremento significativo passando da 400°C a 600°C e ciò potrebbe essere attribuito ad un incremento delle molecole d'acqua rilasciate per deidrossilazione che agiscono come formatrici di pori o da agente attivante, così da creare pori di dimensioni nanometriche (Bagreev et al, 2001). Questo incremento di porosità si traduce in un incremento della area superficiale. Quindi, le differenze strutturali, come funzioni della temperatura, hanno importanti conseguenze in termini di area superficiale e carica caratteristica nel biochar prodotto in diverse condizioni. Questi cambiamenti, a loro volta, potrebbero avere importanti effetti su proprietà legate a i nutrienti (e.g. l'abilità dei nutrienti di trattenere cationi e anioni nel biochar dipende dalla

capacità, da parte del biochar, di scambio di cationi (CEC) e di anioni (AEC)).

Sicuramente, è stato riscontrato in biochar prodotti a basse temperature che la CEC è bassa, al contrario di quelli prodotti ad alte temperature (Lehmann, 2007). Finora, inoltre, il biochar appena prodotto ha comprovato la sua bassa CEC rispetto alla materia organica dei suoli (Cheng et al, 2006, 2008; Lehmann, 2007). Dall'altro canto l'AEC del biochar appena prodotto è significativa a bassi pH e il biochar ha un alto punto di carica netta nulla (Cheng et al 2008). Sono state esplorate strategie per aumentare la CEC del biochar. Una volta che il biochar viene esposto ad acqua e O<sub>2</sub>, avvengono reazioni di ossidazione spontanea che sono molto simili a reazioni di arricchimento da parte di microrganismi, con il risultato di un forte aumento della CEC (Cheng et al, 2006, 2008; Liang et al, 2006).

### **6.4.3 Azoto**

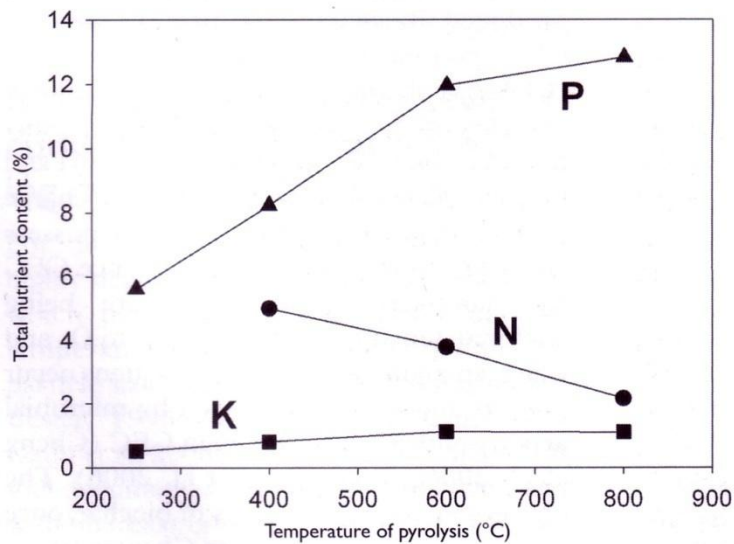
Lang altri nel 2005 monitorarono i cambiamenti nel contenuto di C, H, O, S e N per varie materie prime di partenza (quattro tipi di biomasse da legno, quattro tipi di biomasse erbacee e due tipi di carbone) durante un processo di pirolisi da 275°C a 1100°C. Tutte le biomasse perdevano almeno la metà del loro contenuto di azoto, come composti volatili, a partire da 400°C. Durante la pirolisi di fanghi di depurazione il contenuto totale di azoto ha subito un decremento dal 3,8% a 400°C a 0,94% a 950°C (Tabella 11) a causa della perdita di composti volatili (Bagreev et al, 2001). In maniera analoga, Shinogi nel 2004 riportò decrementi del contenuto di azoto, sempre per fanghi di depurazione, dal 5,0% a 400°C al 2,3% a 800°C (Figura 40). Le perdite di azoto ad alte temperature sono anche accompagnate dal cambiamento della struttura chimica del rimante azoto del biochar. In accordo con Bagreev e altri (2001), l'azoto organico, probabilmente presente come gruppo funzionale amminico, viene gradualmente trasformato in composti tipo piridinico che incrementano la basicità della superficie a partire da temperature di 600°C. Questo cambio ha anche l'effetto di

ridurre la disponibilità dell'azoto presente nel biochar. Questa conversione, che avviene tra 400°C e 600°C, porta come elemento aggiuntivo un aumento di 3,8 punti per il pH, è il risultato di reazioni di deidrossilazione (Tabella 11). Dai pochi dati presenti, si può dire che la disponibilità dell'azoto nel biochar prodotto è molto bassa. Per il biochar prodotto da fanghi di depurazione, nonostante il l'alto contenuto relativamente alto di azoto (6.4%), uno studio di incubazione con suolo in laboratorio e la capacità di campo indicano che anche dopo 56 giorni la quantità di azoto minerale trovata era trascurabile (Pritchard, 2003); questo indica che nel biochar da fanghi di depurazione l'azoto presente è fortemente resistente alla mineralizzazione e alla decomposizione.

Tabella 11: effetto della temperatura del tempo di residenza sul quantitativo di C e N e sul pH (misurato in fanghi acquosi) del biochar prodotto da fanghi di depurazione

Temperature (°C)	Holding time (minutes)	C (mg g <sup>-1</sup> )	H (mg g <sup>-1</sup> )	N (mg g <sup>-1</sup> )	pH
400	30	282	20.4	38.3	7.7
600	60	271	11.4	31.9	11.5
800	60	264	4.2	16.1	11.3
950	60	249	3.5	9.4	11.0

Source: adapted from Bagreev et al (2001)



Source: adapted from Shinogi (2004)

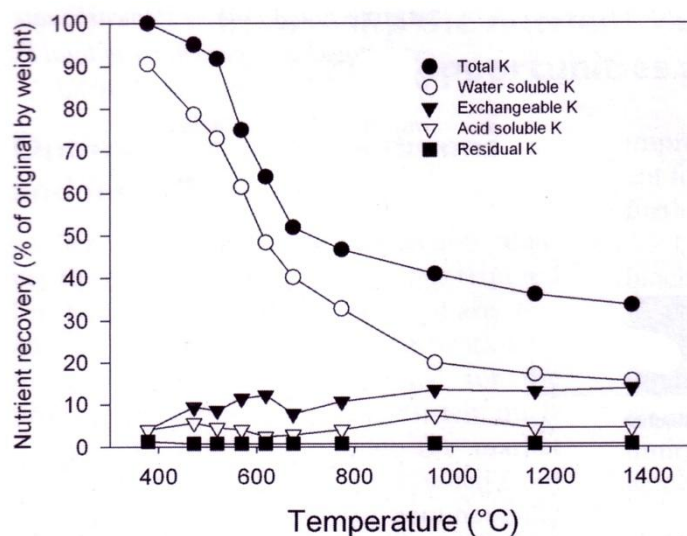
Figura 40: cambiamenti nella concentrazione totale di N, P e K nel biochar prodotto da fanghi di depurazione a differenti temperature

#### 6.4.4 Cationi Basici

Yu e altri nel 2005 studiarono le forme chimiche e i rilasci di K e Na durante la pirolisi di paglia da riso da 400°C e 1373°C. Tra 473°C e 673°C, circa metà del contenuto di metalli (rispettivamente 48% e 55% per K e Na) veniva perso per vaporizzazione, e arrivando alla temperatura di 1373°C, le perdite diminuiscono, ma in totale arrivano ad essere circa del 70%. Circa il 90% del contenuto totale di potassio nella paglia da riso, prima della pirolisi,



è in forma solubile in acqua e per questo è disponibile per le piante: questa è la forma del potassio che viene persa quando la temperatura supera i 673°C (Figura 41). Con un ulteriore aumento di temperatura (>600°C), una grande quantità del rimanente potassio è presente in forma scambiabile o in forma estraibile con acidi.



Source: Yu et al (2005)

Figura 41: cambiamenti nel contenuto di potassio nel biochar da paglia di riso in funzione della temperatura di pirolisi

Wornat e altri nel 1995 trovarono che il biochar derivante da pino e da panico verga (erba della famiglia delle graminacee), prodotto a 625°C, conteneva dal 15% al 20% di O, e usando la spettroscopia a energia dispersiva a raggi X (EDS), essi conclusero che sia il potassio che il calcio sono ben dispersi nella matrice del biochar e potrebbero essere legati all'ossigeno come fenossidi ionici (i.e. fenossidi di potassio o come intercalazioni di potassio). Tuttavia, più aumentiamo la temperatura, più aumentano le perdite di massa, nonché la possibilità che il potassio venga intrappolato in strutture di silicati, con una riduzione della biodisponibilità. Questi risultati sono supportati da quelli trovati da Shinogi nel 2004, che riportò, durante la pirolisi di fanghi di depurazione, una riduzione del

potassio biodisponibile dal 14 % a meno dell'1%, ma un raddoppio di concentrazione totale di potassio (da 0,51% a 250°C, a 1,12% a 600°C) (Figura 40)

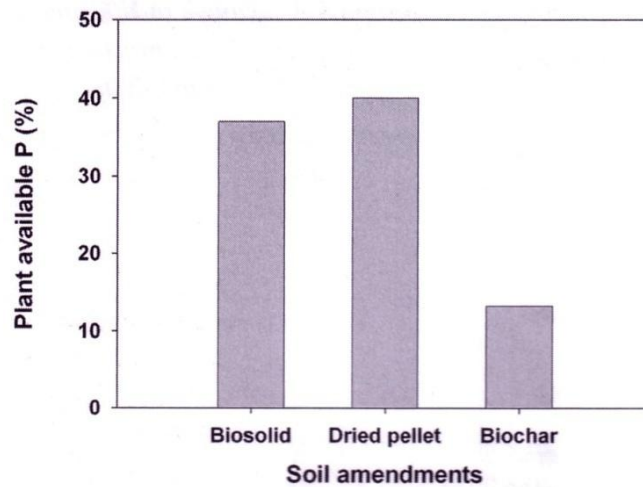
#### **6.4.5 Zolfo**

Più del 50% del contenuto di zolfo viene perso durante una pirolisi a 500°C per otto tipi di biomasse (Lang et al,2005). Knudsen e altri nel 2004 studiarono le trasformazioni dello zolfo durante una pirolisi di paglia di grano danese. Prima della pirolisi, il contenuto di zolfo è associato parzialmente ai solfati inorganici (40%-50% dello zolfo totale) e parzialmente alle proteine (50%-60%). I risultati indicano che una frazione che va dal 35% al 50% dello zolfo totale viene rilasciata in fase gas durante la pirolisi a 400°C come risultato delle decomposizioni termiche dello zolfo organico. Tali reazioni avvengono a temperature che vanno da 178°C a 283°C. A temperature più alte (da 500°C a 700°C), il contenuto residuo dello zolfo nel biochar non cambia significativamente. Tuttavia, le forme dello zolfo cambiano significativamente se siamo in condizioni altamente riduttive, come accade durante i processi di pirolisi. Tali condizioni portano alla scomparsa dei solfati inorganici (da 21.1% a 500°C a 3.1% a 800°C) o a causa reazioni che trasformano lo zolfo in solfuri insolubili (e.g. CaS e K<sub>2</sub>S) nella matrice del biochar, o la superficie del biochar diventa reattiva a causa dell'addizione dello zolfo ai siti insaturi, o vi è una sostituzione dell'ossigeno da parte dello zolfo negli ossidi superficiali. Queste forme dello zolfo insolubili in acqua e biologicamente poco disponibili.

#### **6.4.6 Fosforo**

Per quanto riguarda il fosforo sono disponibili minori informazioni circa le sue trasformazioni durante la pirolisi. Per il biochar da fanghi di depurazione, la concentrazione di fosforo aumenta all'aumentare della temperatura, dal 5.6% a 250° al 12,8% a 800°C (Figura 40). Secondo Bridle e Pritchard (2004), da un biochar prodotto da fanghi di depurazione a 450°C può essere recuperato il

100% del potassio, in confronto al 45% dell'azoto, che viene perso durante queste procedure. Tuttavia studi sull'incubazione in laboratorio indicano che di tutto il potassio, solo 13% risulta essere biodisponibile, molto meno di quello di biosolidi e pellet di biosolidi (30%-40%) (Figura 42) (Pritchard, 2003). Secondo Bridle e Pritchard nel 2004, quasi metà del fosforo totale del biochar è presente in forma estraibile con HCl (i.e come legami Ca fosforo inorganico) ed è meno disponibile per le piante, a differenza del caso del biosolido, che ha la maggior parte del fosforo in forma di resina e in forma estraibile. In maniera simile, i risultati di Shinogi (2004) indicano che il P disponibile (misurato come citrato estraibile di potassio) nel biochar da fanghi di depurazione decresce con l'aumentare della temperatura, dallo 0,98% a 250° allo 0,06 % a 800°C, nonostante l'aumento del fosforo totale.



Source: adapted from Pritchard (2003)

*Figura 42: percentuale di fosforo biodisponibile (estraibile con bicarbonato) rispetto al fosforo totale del biochar, confrontata con quella del biosolid e dei dried biosolid pellet*

## **6.5 MIGLIORAMENTO DEI VALORI NUTRITIVI DEL BIOCHAR: OPPORTUNITÀ DI RICERCA E SFIDE**

### **6.5.1 Condizioni ottimali di pirolisi e ottime materie prime**

Per quanto riguarda la scelta delle condizioni migliori di pirolisi al fine di ottenere un biochar che presenti le migliori caratteristiche per essere usato come additivo dei suoli, sono state compiute ancora poche ricerche. La ricerca di tali condizioni al fine di ottenere un additivo ottimo sono alla base per lo sviluppo del mercato del biochar. Per quanto riguarda composti prodotti a partire da verde organico, un'indagine sui prodotti disponibili in commercio ha rivelato un'alta variabilità di contenuto di nutrienti, e questo è visto come un intoppo per lo sviluppo del mercato in Australia (Chan et al 2007a). Per quanto detto prima, la condizione di pirolisi che maggiormente influenza la quantità, il tipo e la disponibilità di nutrienti e la temperatura massima di pirolisi. Ma anche altri fattori come la velocità di riscaldamento e la dimensione delle particelle della biomassa possono risultare importanti. Dal punto di vista della conservazione delle risorse, sarebbe meglio cercare di mantenere la quantità maggiore possibile di nutrienti nel biochar prodotto. Tipicamente, una grande quantità di nutrienti come N, K e S sono persi ad alte temperature per volatilizzazione durante la pirolisi. A titolo puramente esemplificativo, basandoci sui precedenti dati di letteratura, più del 50% di N, K e S sono generalmente persi quando la temperatura supera i 500°C. Per di più, vi sono evidenze che suggeriscono che i nutrienti rimanenti risultano sempre meno disponibili all'aumentare della temperatura. Un esempio di ciò può essere il fosforo: anche se la perdite totali sono minime, la biodisponibilità diminuisce enormemente all'aumentare della temperatura. Quindi per cercare di mantenere la maggior quantità di nutrienti è bene non portare la temperatura di pirolisi sopra i 400°C-500°C. Inoltre è da ricordare che le condizioni ottimali di pirolisi cambiano al cambiare della materia prima, ed è quindi necessario eseguire ricerche e monitoraggio per le varie biomasse. È possibile, tuttavia, ottenere un biochar con specifiche proprietà nutrizionali

utilizzando una co-pirolisi di varie biomasse. Per esempio, miscelare biomassa vegetale con poultry litter potrebbe portare ad avere un biochar con una grande quantità di fosforo biodisponibile e un più alto valore di calcinazione rispetto all'uso delle sole biomasse vegetali.

### **6.5.2 Disponibilità di nutrienti e metalli pesanti**

È necessario capire bene la disponibilità dei diversi nutrienti nel biochar, in particolare per quanto riguarda l'azoto. Mentre il biochar è generalmente povero di azoto minerale (principalmente nitrati e azoto ammoniacale), non è ben chiaro se il biochar con differente contenuto totale di azoto, prodotto da differenti materie prime (Tabella 8), produce differenti effetti in termine di azoto fornito quando è applicato ai suoli. La disponibilità, incluso il grado di mineralizzazione dell'azoto organico presente nel biochar, quando viene aggiunto al suolo, sarà determinata come se fosse un fertilizzante azotato a lento rilascio. Questa informazione è anche necessaria per prendere decisioni circa il grado di applicazione del biochar, nonché in situazioni in cui debbano essere prese decisioni sull'applicazione di fertilizzanti azotati. In generale ci aspettiamo che il grado di mineralizzazione del biochar diminuisca all'aumentare della stabilità del biochar stesso. Quindi, i rilasci e i benefici dell'azoto da decomposizione di biochar stabile sono verosimilmente minimi se si considera il tempo di crescita delle piante. Per capire ciò è possibile analizzare studi sull'incubazione, sia in campo che in laboratorio, che comparano il potenziale di mineralizzazione dei vari biochar (Drinkwater et al, 1996). Visto l'interesse corrente di utilizzare rifiuti organici di varia natura come materie prima per produrre biochar (Bridle e Pritchard, 2004; Shinogi, 2004), vi è una preoccupazione in merito all'eccessivo livello di metalli pesanti che saranno presenti nel biochar, ma soprattutto alla loro biodisponibilità. Alcuni di questi rifiuti organici (e.g. Biosolid) potrebbero avere un contenuto alto di metalli pesanti (come Cd, Cu e Zn) (Hospido et al, 2005). Gli autori precedentemente citati hanno condotto una valutazione del ciclo di

vita dei diversi trattamenti del biosolid, inclusa la digestione anaerobica e la pirolisi, e hanno visto che sono proprio i metalli pesanti ad avere il più alto impatto ambientale. Di particolare interesse è il cambio di disponibilità dei diversi metalli pesanti; tuttavia di recente sono state intraprese poche ricerche in questo campo. Si ritiene quindi necessaria un aumento di interesse in questo campo per assicurare al biochar prodotto con tali materiali un alto grado di sicurezza ambientale.

### **6.5.3 Miglioramento delle qualità del biochar**

Recentemente Day e altri (2004, 2005) si sono interessati della produzione di biochar arricchito con azoto. Il nuovo sistema produce biochar e gas di sintesi ( $H_2$  e  $CO_2$ ) a partire da biomassa e viene prodotto  $NH_4HCO_3$ -biochar, quando l'ammoniaca si combina con biochar, acqua e anidride carbonica a temperatura e pressione atmosferica. Nel processo di carbonatazione dell'ammoniaca ( $CO_2 + H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4HCO_3$ ) (Li et al, 2003) il biochar agisce da catalizzatore e l'ammonica richiesta può essere prodotta o da  $H_2$  (co-prodotto nella formazione del biochar), o introdotta da fonte esterna. Ciò che si ottiene è un biochar arricchito di azoto, in cui sono presenti depositi fibrosi di carbonato di ammoniaca all'interno della struttura fine di pori del biochar (Day et al 2005). L'efficacia di tale prodotto è simile a quelle di un fertilizzante a lento rilascio di azoto, anche se non sono stati fatti test in campo circa la produttività delle colture e circa le perdite per lisciviazione. Tuttavia il valore della lignina arricchita di azoto, usando reazioni chimiche tra la matrice ligneo cellulosa e l'ammoniaca, come fertilizzante a lento rilascio d'azoto è stato provato da Ramirez e altri nel 1997. Inoltre venne riportato che nel suolo il fertilizzante di lignina arricchita con azoto mostrava più basse concentrazioni di nitrati nell'acqua di percolazione, rispetto ad un fertilizzante inorganico (ammonio solfato). Nella fabbricazione del biochar arricchito con azoto, Day e altri nel 2004 indicarono che il biochar prodotto a temperature più basse di  $400^\circ C$ - $500^\circ C$  era molto più efficace sull'adsorbimento dell'ammoniaca, rispetto ad uno

prodotto a temperature più alte (1000°C). In maniera analoga, Asada e altri nel 2002 analizzarono il biochar prodotto da bamboo a 500°C, 700°C e 1000°C e trovarono che solo quello prodotto a 500°C era efficace nell'adsorbimento dell'ammoniaca. Loro attribuirono ciò alla presenza di gruppi funzionali acidi, come carbossili, formati come risultato della degradazione termica della cellulosa e della lignina a temperature comprese tra 400°C e 500°C. Inoltre Day e altri nel 2004 proposero di usare il biochar per pulire i combustibili fossili esausti delle centrali elettriche a carbone in combinazione con l'ammoniaca idrata. In tale processo le emissioni di CO<sub>2</sub>, ossidi di azoto e ossidi di zolfo sono direttamente catture nelle ciminiere, con il risultato di una riduzione dell'inquinamento dell'aria e dell'emissione di gas serra. Il biochar è convertito nel processo in un prezioso fertilizzante contenente N e S con un alto valore di carbonio sequestrato. Tuttavia, come sottolineato da Asada e altri nel 2002, l'efficacia della cattura di gas da parte del biochar dipende dalla temperatura di pirolisi, che è differente per i vari elementi nutritivi.





## **Capitolo 7**

### **Proprietà Biologiche del Biochar**

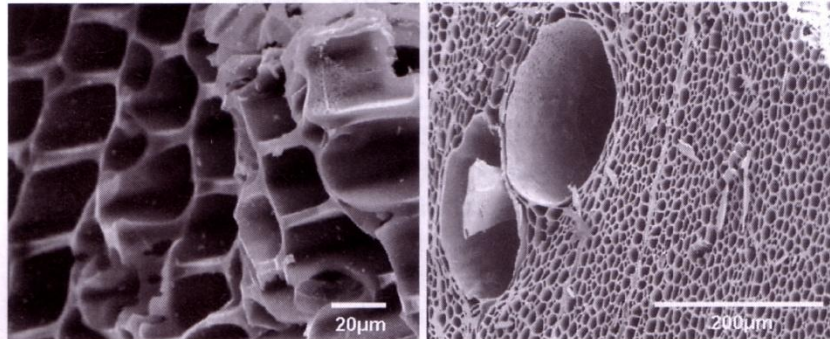
#### **7.1 INTRODUZIONE**

Decenni di studi in Giappone e recenti studi negli Stati Uniti hanno mostrato che il biochar stimola l'attività di una grande varietà di microrganismi del suolo di interesse per l'agricoltura e potrebbe avere molta influenza sulle proprietà microbiologiche del suolo stesso (Ogawa et al, 1983; Pietikäinen et al, 2000). La presenza, ma soprattutto la distribuzione delle dimensioni, dei pori nel biochar fornisce un habitat ideale per molti microrganismi proteggendoli dalla predazione e della siccità, fornendo molti nutrienti minerali e composti carboniosi da cui ricavare energia. (Saito e Muramoto, 2002; Warnock et al, 2007). Con lo scopo di promuovere l'uso del biochar come mezzo per aumentare la fertilità dei suoli, sono stati condotti molti studi per capire come il biochar modifichi le proprietà fisiche e chimiche del suolo e la sua opportunità come habitat per i microrganismi. Dato che gli organismi che vivono nel suolo forniscono una miriade di servizi all'ecosistema, capire come l'aggiunta di biochar influenzi l'ecologia del suolo, è un punto critico per garantire che la qualità del suolo stesso e l'integrità del sottosistema suolo siano mantenute. Tra i servizi che compiono i microrganismi del suolo vi è la degradazione della materia organica, svolgimento dei cicli e immobilizzazione dei nutrienti inorganici, filtrazione e processamento dei contaminanti del suolo, repressione e causa di malattie per le piante, produzione e rilascio di gas serra, aumento della porosità del suolo, aggregazione e infiltrazione d'acqua (Coleman, 1986; Thies e Grossman, 2006; Paul, 2007). Il modo con cui batteri, funghi, protozoi e nematodi interagiscono con le piante nella rizosfera, influenzerà enormemente l'abilità di quest'ultime nell'acquisire micro e macro nutrienti. Ciò potrebbe avvenire sia come diretto risultato di una associazione mutualistica tra radici delle piante e microorganismi, sia come associazione tra le radici delle piante e arbuscolar

mycorrhizal (AM) funghi, sia come associazione tra batteri azoto fissatori della rizosfera e radici delle piante, o attraverso interazione trofica risultante dall'escrezione dei nutrienti da parte di attori secondari come protozoi e nematodi. Chiaramente l'attività microbica influenza fortemente le funzioni del suolo e, conseguentemente, la crescita delle piante prodotte. Le condizioni fisiche e chimiche del biochar, potrebbero alterare molte delle funzioni biologiche, discusse in precedenza. La natura e la funzione delle comunità microbiche dei suoli cambiano in funzione di molti fattori edafici, climatici e di gestione, specialmente per quanto riguarda l'aggiunta di materia organica (Thies e Grossman, 2006). La modifica di un suolo con biochar non fa eccezione. Quindi il modo con cui quest'ultimo modifica l'ecosistema del suolo, potrebbe essere differente rispetto a quello indotto da altri tipi di additivi organici, in quanto la stabilità del biochar fa di quest'ultimo una fonte improbabile di energia o carbonio organico, dopo che la quantità di bio olio presente sia stata decomposta. Il biochar cambia le condizioni chimiche e fisiche del suolo, che saranno, a loro volta, determinate dalle caratteristiche e dal comportamento dell'ecosistema del suolo.

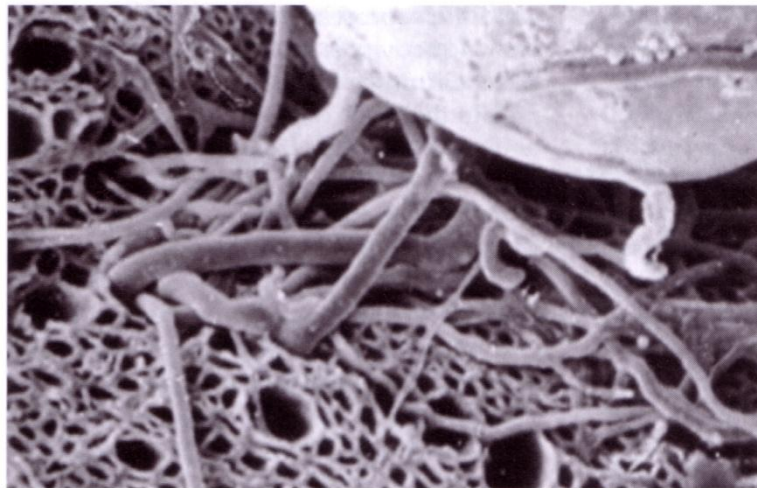
## **7.2 BIOCHAR COME HABITAT PER I MICRORGANISMI**

La struttura porosa del biochar (Figura 43) a causa della sua alta area superficiale, abilità nell'adsorbire materia organica, gas e nutrienti è verosimilmente l'habitat migliore per ospitare la colonizzazione, la crescita e la riproduzione dei microrganismi, in particolare per batteri, attinomiceti e arbuscolar mycorrhizal (AM) funghi (Figura 44).



Source: (left photo) S. Joseph; (right photo) Yamamoto, with permission

*Figura 43: la struttura porosa del biochar favorisce la colonizzazione microbica*



Source: Ogawa (1994)

*Figura 44: ife derivanti da germinazione di spore di AM funghi nei pori del biochar*

Alcuni membri di questi gruppi potrebbero colonizzare la superficie in funzione delle caratteristiche fisiche e chimiche dei differenti biochar discusse in precedenza. Lo spazio poroso della biomassa pirolizzata, aumenta durante la carbonizzazione di diverse migliaia di volte ed è legato alla più alta temperatura di pirolisi (HTT) e al tipo di biomassa di partenza. Una stima dell'area superficiale dei diversi tipi di biochar potrebbe andare dalla decina, alle poche centinaia di metri quadri per grammo. In funzione delle grandezza

dei pori, i microbi potrebbero avere o no accesso allo spazio interno. Vari autori hanno suggerito che i pori del biochar potrebbero agire come rifugio o micro habitat per la colonizzazione; in tale habitat i microbi sarebbero protetti dai loro naturali predatori (Saito e Muramoto, 2002; Warnock et al, 2007), e microbi che sono meno competitivi nel suolo, potrebbero trovare giovamento da una posizione più riparata (Ogawa 1994). La variazione della dimensione dei pori osservata in particelle di biochar prodotti da varie materie prime e condizioni di pirolisi è tale che la microflora potrebbe, sicuramente, crescerci ed essere protetta dai predatori, specialmente nei pori più piccoli (Tabella 12). L'alta porosità del biochar potrebbe anche permettere di trattenere più umidità.

*Tabella 12: diametro dei pori nel biochar da legno e bamboo confrontato con l'intervallo di diametri dei vari microrganismi del suolo*

	Diameter ( $\mu\text{m}$ ) Range	Mode
Bamboo biochar – pores	0.001–1000	0.1
Wood biochar	10–3000	1495
Bacteria	0.3–3	0.5
Fungi	2–80	8.0
Protozoa	7– 30	20.0
Nematodes	3– 30	16.0

Pietikäinen e altri nel 2000 riportarono che due biochar, uno preparato da humus e uno preparato da legno, avevano un alta capacità di trattenere l'acqua (WHC) (2,9 ml/g materia secca) rispetto ai carboni attivati (1,5 ml/g materia secca) o rispetto alla pomice (1,0 ml/g materia secca). Un incremento della WHC del biochar potrebbe tradursi in un aumento della WHC del suolo a cui esso viene aggiunto. Per i biochar con un alto contenuto di ceneri minerali, la porosità continuerà a crescere dato che le ceneri minerali vengono nel tempo dilavate; Perciò, la capacità di trattenere l'acqua da parte del biochar, fornisce ai microbi una superficie da colonizzare e i vari elementi e composti che vengono adsorbiti nel tempo fungono da nutrimento per la crescita di questi ultimi. I pori più piccoli attrarranno e trattengono l'acqua capillare

in misura maggiore rispetto ai pori più grandi (più grandi di 10-20  $\mu\text{m}$ ) sia nel biochar che nel suolo. L'acqua è il solvente biologico universale e la sua presenza nei pori del biochar aumenta la probabilità che quest'ultimo venga colonizzato da microrganismi. In aggiunta all'acqua, una varietà di gas, tra cui anidride carbonica e ossigeno, sono, o disciolti nei pori saturi d'acqua, o occupano lo spazio dei pori pieni d'aria, o sono assorbiti chimicamente sulla superficie del biochar (Antal e Grønly 2003); quest'ultimo caso avviene a causa di difetti strutturali presenti sulla struttura amorfa e sui reticoli di micrografene. Il rapporto tra pori riempiti d'aria e pori riempiti d'acqua influenzerà ciò che ci sarà nei pori del biochar in termini di concentrazioni relative dei gas, loro velocità di diffusione, estensione della superficie di assorbimento, e predominanza di condizioni aerobiche o anaerobiche. Dove vi è  $\text{O}_2$  a sufficienza sarà dominante il metabolismo aerobico e quindi avremo principalmente gas generati da tale metabolismo ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Quando cala la concentrazione di  $\text{O}_2$ , gli organismi aerobi facoltativi potranno usare la respirazione anaerobica fino a che saranno disponibili gli accettori di elettroni idonei. I prodotti finali della respirazione anaerobica variano a seconda dell'accettore finale di elettroni; i principali sono: ossido nitrico (NO), ossido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ), acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Quindi la diffusione dell' $\text{O}_2$  all'interno dei pori e la presenza di accettori finali di elettroni, usati durante i processi di respirazione microbica, determineranno in larga parte la composizione dell'atmosfera rimanente nei pori e quanto tale ambiente risulta ospitale per essere colonizzato da microrganismi. Umidità, temperatura, e pH sono i fattori ambientali che maggiormente influenzano l'abbondanza, l'attività e la diversità dei batteri presenti (Wardle, 1999). In studi incrociati tra i continenti, Fierer e Jackson (2006) trovarono che la diversità e la ricchezza di comunità di batteri nei suoli differivano a seconda del tipo di ecosistema, ma che queste differenze erano largamente spiegate dal pH del suolo, con una diversità batterica alta nei suoli neutri e una più bassa nei suoli acidi. Infatti l'attività delle popolazioni batteriche è fortemente influenzata dal pH: sia

sotto condizioni acide che basiche le proteine iniziano a denaturarsi e l'attività degli enzimi è inibita, bloccando molti processi metabolici. Vari biochar presentano pH molto differenti a seconda della materia prima e delle della temperatura di pirolisi; tale pH sarà anche funzione delle comunità microbiche che prolifereranno all'interno del biochar e attorno ad esso. In presenza di pH bassi, probabilmente, avremo una predominanza di funghi a causa del loro ampio range di tolleranza del pH, mentre la maggior parte dei batteri preferisce un pH neutro. Aggiungendo il biochar al suolo, sia esso acido o basico, si introducono cambiamenti significativi nella composizione delle comunità di microrganismi del suolo, e cambierà quindi il rapporto batteri/funghi, nonché la predominanza dei differenti generi all'interno di queste popolazioni. Inoltre l'introduzione di biochar nel suolo potrebbe alterare significativamente le funzioni di quest'ultimo incidendo sulle attività degli enzimi e quindi sull'attività dei microrganismi. L'influenza del pH del biochar sulle colonie batteriche e sul loro metabolismo sarà un'interessante area di ricerca per il futuro. I batteri e i funghi puntano sui loro enzimi extracellulari per degradare le macromolecole presenti nell'ambiente, in modo da ottenere degli intermedi che possano essere processati all'interno delle cellule per scopi metabolici (Thies e Grossman, 2006; Paul 2007). Quindi, tali organismi sono molto attenti nel rimanere in prossimità delle zone in cui vengono secreti tali enzimi. Le superfici diventano molto importante a tale riguardo indipendentemente che esse sino degli aggregati dei suoli, radici di piante, particelle di argilla, materia organica o biochar. L'attività degli enzimi extracellulari sarà regolata da come il substrato interagisce con la superficie del biochar. Se il sito attivo dell'enzima è ben esposto, funzionante e libero di interagire con il suo substrato, si avrà un incremento dell'attività. Tuttavia se il sito attivo è oscurato, ci potrebbe essere una diminuzione di attività. Potrebbe accadere che alcune classi di enzimi siano più o meno attive a seconda di come tali molecole interagiscono con la superficie del biochar in relazione alla loro composizione

molecolare e alle loro caratteristiche di ripiegamento. Si sa ancora poco circa l'interazione degli enzimi microbici extracellulari al variare della composizione del biochar e si rimanda perciò a sviluppi di ricerca futuri.

### **7.3 BIOCHAR COME SUBSTRATO PER I MICRORGANISMI DEL SUOLO**

Il carbonio organico dei suoli gioca un ruolo importante nel ciclo dei nutrienti e nel miglioramento delle riserve d'acqua disponibili per le piante, nella capacità di accumulo delle sostanze nel suolo e nella struttura del suolo stesso (Howart, 2007). Ricerche hanno catalogato il biochar come una sostanza relativamente inerte che viene alterata con il passare del tempo solo da pochi processi chimici o biochimici (Nicholas et al, 2000). Tuttavia le proprietà della superficie cambiano nel tempo dato che essa è lentamente mineralizzata dopo lunghi periodi di tempo. Anche se il biochar non è strettamente inerte, le velocità di decomposizione sono molto basse rispetto a quelle della materia organica non carbonizzata. Per esempio, negli studi di Liang e altri nel 2006 venne usata la spettroscopia NEXAFS sul Carbon Black prelevato da diverse Terre Nere dell'Amazzonia per mappare la distribuzione spaziale delle forme di carbonio sulle sezioni sottili delle particelle, con una risoluzione superiore a 50 nm. Per tutte le particelle vi è una similitudine tra le forme di carbonio presenti nei centri di queste ultime, indipendentemente dall'età del sito; tuttavia, ciascuna tipologia di terra, a seconda dell'età, differiva per la quantità di ossidazione superficiale, mostrando un po' di degradazione superficiale, su tempi molto lunghi. Questi dati supportano l'ipotesi di recalcitranza del Carbon Black e indicano che le particelle sono stabili per tempi che vanno dalle centinaia alle migliaia di anni. Perciò, le particelle del biochar non sembrano apparire come un substrato per il metabolismo microbico. Invece, i bio oli residui presenti sulle particelle e i composti adsorbiti sulla superficie del biochar, sembrano essere l'unica fonte di substrato disponibile, in tempi brevi, per supportare la crescita microbica. Le popolazioni

microbiche dei suoli potrebbero essere influenzate sia dalla qualità che dalla quantità di biochar aggiunto al suolo. Le qualità del biochar dipendono sia dalle materie prime con cui quest'ultimo viene prodotto, sia dalle condizioni di pirolisi. La Carbonizzazione Flash (McClellan et al, 2007) e alcune condizioni di pirolisi a basse temperature lasciano bio oli residuali e altri derivati ricondensati sulla superficie del biochar (Steiner et al, 2008). In base alla composizione di questi oli residuali, essi, potrebbero fungere da substrato per la crescita e per il metabolismo microbico, come proposto da Ogawa nel 1994 e da Steiner e altri nel 2008; tuttavia come mostrato McClellan e altri nel 2007 tali bio oli potrebbero però essere tossici per le piante e anche per alcuni microbi. Le popolazioni microbiche che si stabiliranno sulla superficie del biochar saranno quelle che riusciranno a sviluppare enzimi capaci di degradare i substrati presenti. Più complesso e inusuale è il substrato, più ristretta sarà la popolazione in grado di usarlo effettivamente come fonte di energia e di carbonio, e più lunghi saranno i tempi affinché tale substrato sia metabolizzato. È possibile che gli organismi che colonizzano la superficie del biochar fresco, che possiede composti condensati sulla sua superficie, sia sostanzialmente diversa da quella che si stabilisce sulla superficie del biochar dopo che tali composti siano stati metabolizzati. Inoltre è stato mostrato che sul biochar è possibile un co-metabolismo batterico per lunghi periodi di tempo (Harner et al, 2004), e che il substrato carbonioso e i nutrienti inorganici che sono adsorbiti sulla superficie del biochar, dopo che i prodotti condensati e/o le ceneri sono scomparse, fungeranno da substrato per la colonizzazione degli organismi. La natura dell'altra materia organica aggiunta, tipo di suolo e tessitura, piante coltivate e frequenza di incendio (in sistemi tipo foresta; e.g. Zackrisson et al, 1996), tra gli altri fattori, influenzeranno la natura dei composti adsorbiti sulla superficie del biochar e i tipi di organismi che saranno in grado di colonizzare tale superficie. Quindi, ci sarà sicuramente una successione di colonizzazioni da parte degli organismi nel tempo al cambiare delle caratteristiche ambientali



della superficie. Bio-oli, ceneri, e acidi pirolignici (PAs) (Steiner et al, 2008) e sostanze volatili (VM) tra le altre, sono termini dati da vari ricercatori come responsabili della varietà dei residui rimanenti sulla superficie del biochar nei momenti successivi alla pirolisi. I composti condensati che aderiscono alla superficie possono includere composti solubili in acqua come acidi, alcool, aldeidi, chetoni e zuccheri che sono facilmente metabolizzati dai microbi del suolo. Tuttavia, a seconda della biomassa di partenza e delle condizioni di pirolisi, potremmo avere anche composti come idrocarburi policiclici aromatici, cresoli, xileni, formaldeide, acroleina e altri composti carbonilici tossici che potrebbero avere effetti battericidi e fungicidi (Painter, 2001). Ogawa nel 1994 e Zackrisson e altri nel 1996 hanno mostrato che queste sostanze, possono e vengono utilizzate come fonte di energia e di carbonio da microbi selezionati. Il tempo di ricambio di questi composti è sicuramente dell'ordine di una due stagioni, e quindi non risulta possibile valutare la composizione delle comunità per ogni arco di tempo. Smith e altri nel 2002 suggerirono che la variabilità nell'assorbimento dinamico di nutrienti e substrati contenenti carbonio dal biochar potrebbero alterare le interazioni competitive tra i microbi e i cambi di struttura e di dinamica delle loro comunità nel tempo. Pietikäinen e altri nel 2000 indagarono l'abilità del biochar prodotto da *Empetrum Nigrum*, del biochar prodotto da humus, dei carboni attivati e della pomice nell'assorbire il carbonio organico disciolto (DOC) e nel supportare le popolazioni microbiche. Questi quattro materiali sono stati aggiunti ad un mesocosmo in laboratorio. Humus non riscaldato è stato posto in cima ad ogni materiale assorbente e il mesocosmo è stato irrigato con un estratto di foglie secche. I carboni attivati hanno rimosso la quantità più alta di DOC mentre la pomice ha dato il risultato peggiore, con i biochar che hanno dato un risultato intermedio rispetto ai due trattamenti precedenti. Tutti i materiali assorbenti sono stati colonizzati da microbi dopo un mese, ma l'attività respiratoria era maggiore nel caso dei due biochar. I profili degli acidi grassi fosfolipidici (PLFA) e gli schemi caratteristici di

utilizzazione del substrato (I.e. Biologic Ecoplate<sup>®</sup>, Hayward, CA) dimostrano che all'interno dei vari materiali assorbenti si sviluppano differenti comunità microbiche. I principali componenti dell'analisi PLFA mostrano che le comunità che si sviluppano nei due biochar sono molto simili tra di loro e che tali comunità sono molto diverse rispetto a quelle delle degli altri due casi (pomice e carbone attivato) (Pietikäinen e altri nel 2000). Quindi il tipo di nutrienti e la loro disponibilità nei substrati associati a ciascun assorbente hanno portato alla formazione di diverse comunità microbiche. Differenze nelle comunità che colonizzano la superficie, a loro volta, genereranno, nei suoli in cui vengono addizionati questi assorbenti, differenze nella disponibilità di nutrienti per le piante e nel ciclo dei nutrienti stessi.

#### **7.4 QUESTIONI METODOLOGICHE**

Quando le analisi delle comunità biologiche diventano molte e varie, potrebbero insorgere questioni legate alle metodologie di analisi. Molte di queste questioni saranno associate alla capacità del biochar di adsorbire un ampio range di molecole organiche e non. Molti dei test tipicamente usati per rilevare l'abbondanza dei microrganismi del suolo (i.e biomassa microbica) o la loro attività (e.g. adenosina trifosfato (ATP) come misura della carica energetica del suolo e CO<sub>2</sub> come indicatore dell'attività respiratoria del suolo) possono essere alterati a causa di un forte assorbimento delle molecole che devono essere estratte o monitorate e misurate come surrogati per i processi specifici coinvolti. La capacità di assorbimento del biochar pertanto indurrà sicuramente incertezze nei metodi più usati per determinare l'abbondanza, l'attività e la diversità dei batteri del suolo, inclusa l'estrazione del DNA dal suolo e la successiva analisi molecolare. Dato che il biochar può adsorbire molti nutrienti inorganici (e.g. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) e DOC, nonché CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, la nostra abilità di estrarre completamente questi composti (o misurare i gas rilasciati) è probabile che sia compromessa; quindi, bisognerà quasi sicuramente stimare molti

dei valori derivanti dalla maggior parte dei test condotti sul biochar come additivo per i suoli. L'assorbimento può influenzare sia test semplici, come la misura del contenuto dell'azoto inorganico (tipicamente un'estrazione con KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ma anche test più complessi come l'uso del contenuto del carbonio cellulare liberato dalla fumigazione per stimare la biomassa microbica, e la misura della CO<sub>2</sub> catturata nello spazio di testata dei campioni per calcolare l'attività respiratoria del suolo. Consideriamo il caso di studio sulla capacità di assorbimento di un suolo minerale ad Auburn (New York), a cui è stato aggiunto un biochar prodotto da granturco nella quantità di 12t/ha. L'abilità di estrarre i DOC aggiunti al suolo era significativamente ridotta dalla presenza del biochar, indicando che la capacità del suolo modificato di assorbire i DOC era molto alta (Figura 45).

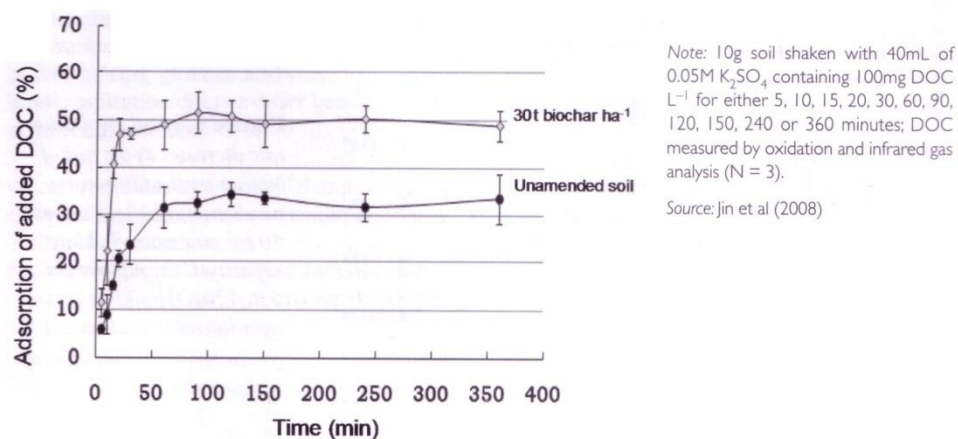


Figura 45: Tempo trascorso per l'assorbimento dei DOC in fanghi di suolo con biochar aggiunto in proporzione di 30t/ha rispetto al suolo non modificato

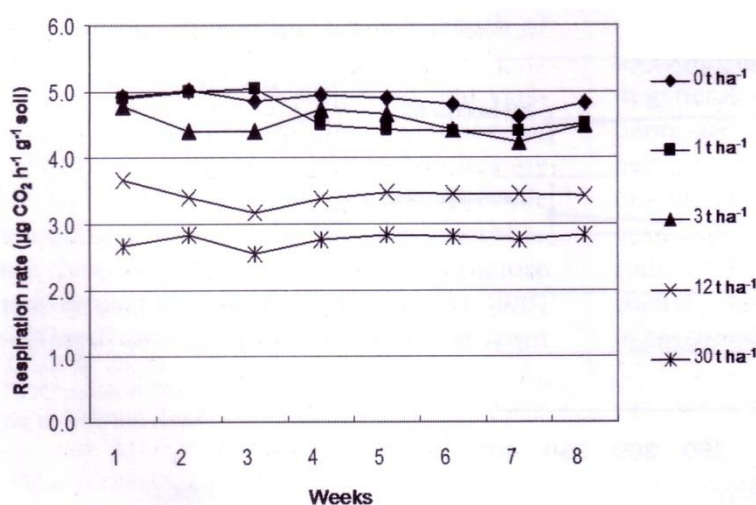
Questi risultati preliminari illustrano che le nostre stime della biomassa microbica, derivate dall'estrazione di DOC dal suolo, potrebbero essere fortemente più basse, così come la percentuale (e probabilmente il tipo) di biochar aggiunta per migliorare il suolo. L'uso di standard interni, come specifiche molecole traccianti e stima del loro recupero, sarà necessario per fare stime dei parametri microbici che sono basati sull'estrazioni. In termini pratici, questo

significa che i valori derivati dalla maggior parte dei test sui microbi saranno sottostimati quando queste variabili misurate sono derivate da estrazioni dal suolo o da misurazioni sui gas negli spazi di testa dei campioni studiati. Pertanto, la cautela nell'interpretazione dei dati ottenuti da questo tipo di analisi è chiaramente giustificata.

## **7.5 EFFETTI DEL BIOCHAR SULL'ATTIVITÀ DEI BATTERI DEL SUOLO**

Nelle Dark Earth dell'Amazzonia (ADE) che sono ricche di biochar, l'attività delle comunità microbiche, la biomassa e la composizione, sono significativamente differenti da quelle dei terreni adiacenti in cui non è presente biochar (Thies and Suzuki, 2003). Vari studi sulle ADE, hanno mostrato che questi suoli, in confronto con quelli adiacenti, hanno una più alta biomassa microbica con una maggiore percentuale di batteri e funghi, ma una più bassa attività respiratoria, e quindi una più alta efficienza metabolica (O'Neill, 2007; Liang, 2008). Per esempio Liang nel 2008 misurò la CO<sub>2</sub> sviluppata dopo 532 giorni per quattro ADE di varie età e per i loro territori adiacenti che contenevano poco biochar. Indipendentemente dall'età del sito, l'attività microbica delle 4 ADE era simile, ed era dal 61% all'80% ( $p < 0,05$ ) più bassa di quella dei suoli adiacenti normalizzata allo stesso contenuto di C. Tuttavia la quantità di biomassa microbica era più alta ( $p < 0,05$ ) per le quattro ADE di una quantità che va dal 43% al 125% rispetto ai suoli adiacenti. quindi il quoziente metabolico (rapporto tra CO<sub>2</sub> sviluppata e biomassa microbica presente) è significativamente più basso nelle ADE, indicando una più alta efficienza metabolica della comunità microbica. Questa riduzione di CO<sub>2</sub> sviluppata, da parte delle comunità microbiche, può essere la causa che porta ad un incremento di ritenzione e di stabilità della materia organica nelle ADE nel tempo, in riferimento al tipico impoverimento dei suoli altamente dilavati nella regione amazzonica. In studi in campo, condotti ad Aurora nello stato di New York, i suoli minerali sono

stati miscelati secondo vari rapporti (0,1 t/ha, 3 t/ha, 12 t/ha e 30 t/ha) con del biochar derivante da granturco. I suoli sono stati campionati alla fine del primo anno di raccolta e la respirazione in tali suoli è stata misurata dopo un periodo di otto settimane (Jin et al, 2008). La respirazione totale e il rapporto di respirazione diminuivano con l'incrementare del biochar aggiunto (Figura 46), proprio come osservato da Liang nel 2008 nelle ADE.



Source: Jin et al (2008)

Figura 46: la velocità di respirazione diminuisce all'aumentare della quantità di biochar aggiunto al suolo; incubazioni di 20g con 50% di capacità di trattenere l'acqua, CO<sub>2</sub> catturata in 0,5M di NaOH e quantificazione della conducibilità elettrica come misura della CO<sub>2</sub> intrappolata (N=3)

Il decremento nell'attività di respirazione osservato, in relazione all'aggiunta di biochar, potrebbe indicare che quest'ultimo sia un inibitore dell'attività dei microrganismi che colonizzano il biochar stesso, cambiando il rapporto batteri/funghi (o la struttura delle popolazioni), incremento l'efficienza dell'uso del carbonio, e facendo diminuire l'abbondanza delle popolazioni o combinazione di questi parametri. Cambiamenti potrebbero anche risultare dall'assorbimento chimico della CO<sub>2</sub> derivante dalla respirazione da parte delle superficie del biochar. Infatti se la CO<sub>2</sub> derivata della respirazione non fosse recuperata nei test, a causa di tale

assorbimento, si avrebbe una sottostima dell'attività di respirazione microbica. Quale di questi scenari sia il principale meccanismo di guida per la riduzione CO<sub>2</sub> rilasciata dal biochar miscelato col suolo, è ancora da capire. Evidenze dai suoli ADE (O'Neill, 2007; Liang 2008) e le misurazioni sull'aumento della biomassa microbica nell'esperimento di Aurora, suggeriscono che l'abbondanza microbica aumenta nei suoli ricchi di biochar. Quindi, il decremento della biomassa non è tra i meccanismi guida. Ciò è sostenuto dai risultati di Zaricksson e altri nel 1996, i quali investigarono gli effetti del biochar sulle proprietà dei microbi del suolo in sei siti. Loro trovarono che la biomassa microbica era fortemente rafforzata nell'humus quando questo era posto adiacente a particelle di biochar. Steiner e altri nel 2008 studiarono l'effetto dell'aggiunta di differenti combinazioni di biochar, caolino e PA sulla respirazione indotta da substrato (SIR) di comunità microbiche in suoli altamente dilavati su altopiani dell'amazzonia. In un esperimento con tre mesocosmi separati, la respirazione basale venne misurata da 11 a 18 ore prima dell'aggiunta di glucosio e della misurazione SIR. La respirazione basale non differiva tra i trattamenti composti da:

- Vari rapporti di biochar da legno aggiunto
- Varie combinazioni di caolino e biochar da legno aggiunti
- Varie combinazioni di biochar, acqua e PA (un potenziale del substrato microbico) aggiunte al mesocosmo suolo

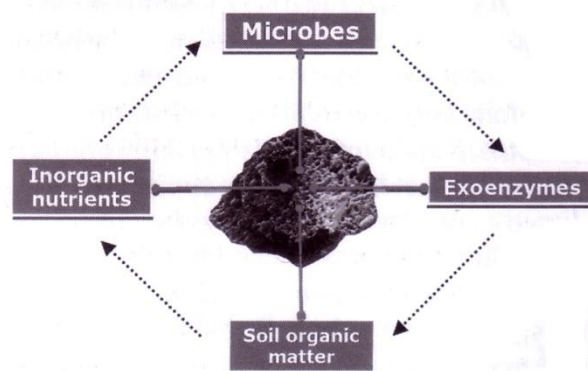
Quando venne aggiunto il glucosio, tuttavia l'attività della respirazione su substrato indotto dei microbi del suolo, come misura dell'evoluzione della CO<sub>2</sub> totale nelle successive 34 ore, aumentava all'aumentare del quantitativo di biochar (0,50g/kg, 100 g/kg, e 150 g/kg) aggiunto al suolo, con e senza la sostituzione con caolino. Aggiungendo solo acqua al biochar non vi era incremento della respirazione microbica. Perciò quando viene aggiunta al suolo della materia facilmente metabolizzabile (glucosio) l'attività microbica nel suolo aumenta esponenzialmente nel corso di un periodo di 15

ore. Modificando il suolo contemporaneamente con biochar, acqua e PA vi è un incremento della attività microbica per un periodo breve (10 ore) prima che essa ritorni ai valori della respirazione basale. Quando viene aggiunto glucosio a questo trattamento vi è un incremento esponenziale dell'attività microbica per un periodo superiore a 15 ore, ma, la velocità di respirazione è significativamente più alta che nel trattamento Biochar+acqua+glucosio. Perciò il PA aggiunto sembra essere un substrato metabolizzabile per le comunità microbiche. Steiner e altri nel 2008 usarono questi dati della SIR per calcolare la biomassa microbica e conclusero che il PA stimolava maggiormente la crescita microbica, rispetto all'aggiunzione di solo biochar. Perciò in generale il PA deve contenere un substrato facilmente metabolizzabile tale da supportare la colonizzazione microbica. La SIR è stata usata come un mezzo per calcolare la biomassa presente nel suolo in molti suoli agricoli (Anderson e Domsch, 1978). Tuttavia, la possibilità che il biochar possa assorbire chimicamente la CO<sub>2</sub>, o che la CO<sub>2</sub> possa essere fissata da associazioni chemiolitotrofe con le particelle del biochar, non sono state prese molto in considerazione. La riduzione dell'attività respiratoria registrata in alcuni suoli temperati arricchiti con biochar (Figura 46) e nei suoli ADE dei tropici (Liang 2008) contrastano con i risultati della respirazione osservati da Steiner e altri nel 2008 nel caso dell'aggiunta di glucosio, suggerendo che la riduzione dell'attività respiratoria nei suoli arricchiti con biochar potrebbe, in parte, essere causata dai cambiamenti nella qualità del substrato o nella sua disponibilità.

### **7.5.1 Effetti dell'assorbimento chimico nell'attività biotica del suolo**

La presenza del biochar nel suolo rafforza l'adsorbimento dei DOC (Figura 45), dei nutrienti inorganici e di vari gas, ma anche di composti potenzialmente tossici, come pesticidi, metalli pesanti e metaboliti secondari tossici, che possono influire sull'abbondanza, sulla diversità e sull'attività degli organismi del suolo. Per esempio Wardle e altri nel 1998 investigarono, in studi in serra, gli effetti a

breve termine sulla crescita delle piante e sulla biomassa microbica a seguito di un'aggiunta di biochar a suoli della foresta boreale. Trovarono che l'aggiunta del biochar all'humus raccolto da tre differenti sistemi boschivi, differenti nella vegetazione di sottobosco, incrementava la biomassa microbica del suolo e la crescita delle piante nei sistemi test. Loro suggerirono che il biochar agiva da adsorbente per i metaboliti secondari e fenoli che sono prodotti dalla decomposizione della vegetazione ericacea, con il risultato netto di un incremento nella disponibilità di nutrienti nel suolo. Se una sostanza chimica adsorbita è biodisponibile o no, e, quindi, se il suo adsorbimento incrementa o decrementa l'attività microbica, sarà dipendente dalle strutture molecolari della sostanza chimica, dai siti di legame della molecola, della superficie del biochar, dal tipo di biochar e dalle caratteristiche dei microrganismi in questione (Figura 47).



*Figura 47: potenziale adsorbimento simultaneo di microbi, materia organica del suolo, enzimi extracellulari e nutrienti inorganici sulla superficie del biochar. la disponibilità di carbonio, energia e nutrienti per la colonizzazione da parte di microrganismi, dipenderà dalla natura e dalla forza di tali interazioni e, nel caso degli enzimi, se l'adsorbimento influenza l'accesso ai siti attivi*

La forza del legame varierà anche in relazione del tipo di interazione dominante tra sostanza chimica e superficie (i.e. interazione idrofobica, legame covalente, forze di Van del Waals,



scambio di cationi o anioni, o sostituzione ionica). L'adsorbimento sia del substrato che dei microrganismi sulla superficie del biochar, potrebbe produrre una concentrazione più alta di substrato vicino alle cellule batteriche attaccate e, perciò, potrebbe incrementare l'uso del substrato (Ortega-Calvo and Sainz-Jimenez, 1998). Le purine, gli amminoacidi e peptidi che entrano nella regione tra i fogli di nelle argille espanse, come lo montomorillonite, potrebbero non avere effetti sul metabolismo microbico in quanto le cellule non riescono ad avere accesso al substrato. Non è ancora chiaro se l'adsorbimento dei composti sul biochar inibisca i microbi, aumenti l'immobilità dei nutrienti, o semplicemente fornisca ai microbi un sito protetto con adeguate risorse, lontano da organismi predatori (Pietikäinen et al, 2000; Warnock et al, 2007). Considerando la complessità dell'interazione nel suolo tra biochar, nutrienti inorganici, minerali e microrganismi, molte questioni rimangono ancora da risolvere relativamente ai meccanismi che governano gli effetti diretti del biochar sugli organismi del suolo (e.g interazione della superficie con le pareti o con le capsule cellulari) e gli effetti indiretti che possono risultare dai cambiamenti nell'adsorbimento della materia organica, dei nutrienti, delle argille e di altri minerali. Sono quindi necessarie altre ricerche per capire bene i benefici del biochar come ammendante del suolo.



## **Capitolo 8**

### **Tecnologie di produzione del biochar**

#### **8.1 INTRODUZIONE**

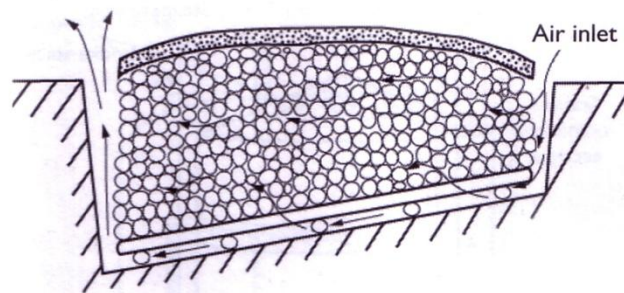
Le tecnologie di produzione del biochar non possono essere ben discusse senza prima parlare delle differenze tra biochar, carbone e il char. Tutte e tre queste forme di materiale carbonioso sono prodotte tramite pirolisi, un processo che prevede un riscaldamento del materiale carbonioso in assenza di ossigeno, che genera tra gli altri prodotti anche tali residui solidi. Per char si intende un qualsiasi residuo carbonioso di pirolisi, ma anche un qualsiasi residuo di incendi naturali; quindi char è il termine più generale per definire un residuo di pirolisi o incendio indipendentemente dalla natura del materiale di partenza. Il carbone viene prodotto in forni tramite una pirolisi di materie prime di origine animale o vegetale e il suo uso è legato al riscaldamento o alla cottura di cibi. Per biochar, invece, si intende un residuo carbonioso di pirolisi prodotto specificatamente per essere applicato ai suoli sia per uso agronomico, che di gestione ambientale. Non ci sono degli standard produttivi differenti tra biochar e carbone, quindi la distinzione deriva principalmente dall'uso. Tuttavia la comprensione dei miglioramenti che l'uso del carbone comporta nel settore agronomico, incoraggia tale distinzione. Dato che la maggior parte delle informazioni sulla produzione del biochar derivano da quella del carbone, è necessario soffermarci prima sulla produzione del carbone. Sebbene il principale costituente del carbone è il carbonio, la sua esatta composizione dipende dalle condizioni di pirolisi e dalla materie prime di partenza. Il carbone ha contenuti dal 65% al 90% di carbonio. mentre la restante parte è composta principalmente da materiale volatile e ceneri inorganiche (Antal e Grønli, 2003). In maniera superficiale, il carbone di origine antropica assomiglia a quello di origine naturale, che deriva anche da materiale vegetale. Tuttavia la distinzione tra questi due tipi di carbone non è solo derivante dai processi produttivi (industriali e

naturali), ma anche dalla composizione, porosità e reattività. Il carbone naturale è generalmente prodotto da incendi naturali, come incendi di foreste o di campi, tanto da essere disponibile già in tempi antichi, ma usato per abbellire caverne con disegni. Più in generale, ai nostri giorni, il carbone ha svariati usi in molti campi come: l'agricoltura, la medicina, la metallurgia, la pirotecnica e l'industria chimica. Le applicazioni principali sono legate alla produzione di combustibili poco fumanti per la cottura dei cibi, al riscaldamento delle abitazioni, alla fusione e alla fabbricazione dell'acciaio. Nei processi di produzione del carbone vengono rimossi la gran parte di composti volatili responsabili del fumo durante la combustione.

## **8.2 STORIA DELLA PRODUZIONE DEL CARBONE**

I primi forni per la produzione del carbone consistevano in dei pozzi o tumuli temporanei che avevano il loro pregio nella semplicità e nel basso impatto economico. Mentre questi metodi di produzione sono ancora presenti nei paesi in via di sviluppo, nei paesi più sviluppati la creazione di forni in mattoni, metallo e calcestruzzo ha rappresentato una forte innovazione nella produzione del carbone. Tutti questi forni operano in regime batch, quindi con un carico e uno scarico periodico del forno. Una recente innovazione nella produzione del carbone è stata rappresentata dai forni a cuore multiplo, che operano in regime continuo, offrendo efficienza energetica e prestazioni ambientali superiori rispetto ai forni batch. In generale nella produzione del carbone, la materia prima principe è il legno, ma qualsiasi biomassa può essere alimentata al forno. Nella produzione del carbone sono presenti vari stadi identificabili con il colore dei fumi prodotti: essiccazione (fumo bianco), pirolisi (fumo giallo) e processi di completamente (fumo blu). Tra le fonti principali di informazioni circa la realizzazione e la gestione dei forni troviamo il report della FAO del 1983. I forni a pozzo sono caratterizzati dalla più semplici strategie pensabili nella gestione del flusso d'aria e nella riduzione

delle perdite di calore durante la carbonizzazione; in pratica vi è della legna fumante seppellita nel terreno (FAO, 1983). I forni a pozzo possono anche essere molto piccoli con volumi di 1 m<sup>3</sup>. Inizialmente viene caricata della legna nel pozzo e viene prodotto un piccolo incendio che viene poi alimentato con altra legna fino a produrre un incendio di dimensioni maggiori. A questo punto viene aggiunta una copertura di foglie e rami in modo da dare sostegno ad un'ulteriore copertura di terra di circa 20 cm. La carbonizzazione si può protrarre per più di due giorni prima che venga tolta la copertura e scaricato il forno. I forni a pozzo possono avere volumi anche superiori ai 30 m<sup>3</sup> e produrre 6 t di carbone per carico. La situazione di un forno a pozzo è ben rappresentata dalla Figura 48.

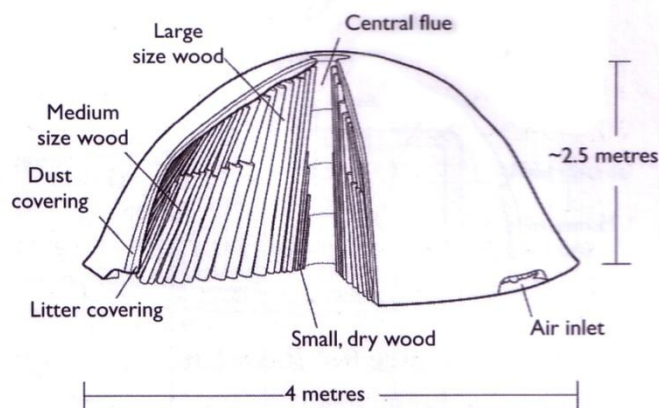


Source: adapted from FAO (1983)

*Figura 48 Forno a pozzo di grandi dimensioni*

I forni più grandi non hanno necessariamente una produttività superiore rispetto a quelli piccoli, ma garantiscono una migliore gestione del lavoro. I forni a pozzo devono essere continuamente controllati, aprendo e chiudendo i fori di sfogo nel terreno, in modo da creare un giusto equilibrio fra combustione e pirolisi. Tali forni sono ideali quando il suolo è ben drenato, profondo e argilloso. Anche se caratterizzati da semplicità, i forni a pozzo non sono caratterizzati, rispetto ad altri forni, da alte produttività, e non spiccano neanche per qualità del carbone prodotto, in quanto quest'ultimo risulta molto disuniforme per caratteristiche. Inoltre,

peccano anche dal punto di vista ambientale, dato che i composti volatili e il particolato prodotto vengono direttamente scaricati in atmosfera. I forni a tumulo sono essenzialmente una versione sopraelevata dei forni a pozzo. Sono caratterizzati da pile di legname coperte da uno strato di terra tramite cui vengono controllate le perdite di calore e si favorisce la circolazione dell'aria durante la carbonizzazione (FAO, 1983). I forni a tumuli sono da preferire a quelli a pozzo quando la falda acquifera è molto vicina alla superficie o il suolo risulta difficile da lavorare. Inoltre è preferibile avere dei siti di produzione che siano ubicati nei pressi di villaggi agricoli (che hanno maggiori risorse in termini di legname distribuito sul territorio) piuttosto che dei siti temporanei posizionati vicino a foreste. Un tipico forno a tumulo è alto circa 1-1,5 m con un diametro della base di 4m (Figura 49).



Source: adapted from FAO (1983)

*Figura 49 Forno a tumulo*

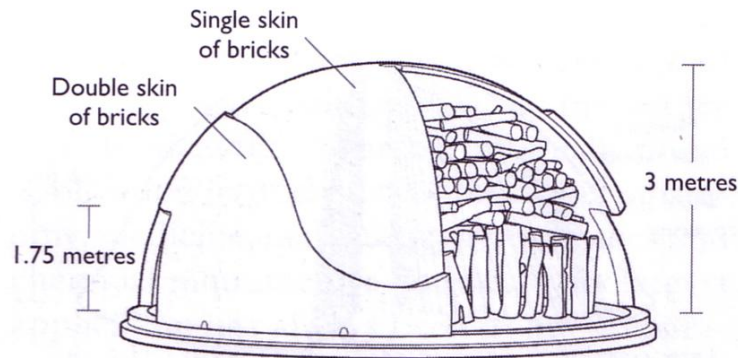
I pezzi di legname più alti sono posti al centro del tumulo, mentre quelli più corti sono posti ai lati. Il paletto centrale viene eliminato prima dell'accensione; tale spazio serve sia come punto per l'innesco, sia come tubo di scarico per l'uscita dei fumi dalla pila. Per favorire il controllo e la filtrazione dell'aria durante la carbonizzazione vengono posizionate da 6 a 10 prese d'aria alla base del tumulo. Anche tali forni, così come quelli a pozzo, hanno

basse produttività ma anche forti emissioni inquinanti specialmente in particolato come visibile dalla Figura 50.



*Figura 50 Forni a Tumulo: fumi emessi durante il processo di carbonizzazione*

Un'evoluzione dei forni e pozzo e dei forni a tumulo, sia in termini di produttività che di qualità del carbone prodotto, è rappresentata dai forni a mattone (FAO, 1983). Il costo del capitale è relativamente basso e il costo della manodopera moderato. Il forno è completamente costituito da mattoni che garantiscono un buon isolamento termico e la forma di tali forni è quella di una semisfera o di nido d'ape con diametri di circa 5-7 m; il tutto è poggiato su una fondazione di mattoni.

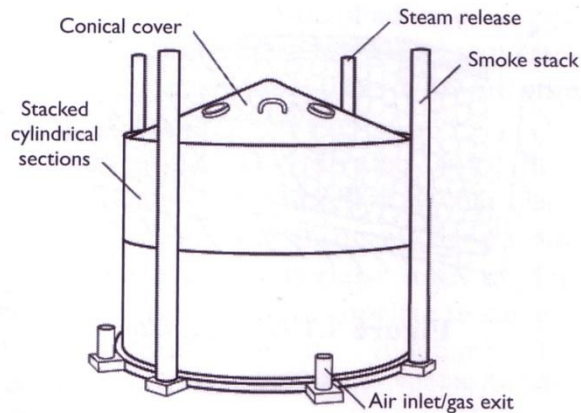


Source: adapted from FAO (1983)

*Figura 51: forno a mattone*

Il forno è provvisto di due aperture diametralmente opposte: una è utilizzata per caricare il forno e l'altra per scaricare il carbone. Queste aperture possono essere chiuse con porte d'acciaio o murate con mattoni, e sigillate con fango. Inoltre alla base del forno sono presenti delle prese d'aria per il controllo della ventilazione, mentre i fumi vengono convogliati in un buco presente nella parte superiore del forno. La carbonizzazione dovrebbe avvenire nel corso di 6-7 giorni, seguita da uno stadio di scarico di uno due giorni (in cui le prese d'aria alla base vengono sigillate) e da uno stadio di raffreddamento di tre giorni in cui viene anche chiuso lo scarico sulla testa del forno. I forni di metallo sono stati inventati in Europa negli anni '30 e poi diffusi nei paesi in via di sviluppo negli anni '60. Sebbene esistano numerosi modelli, i forni trasportabili in metallo sviluppati dalla Tropical Products Institute (TPI) (Whitehead, 1980) sono rappresentativi per il genere.

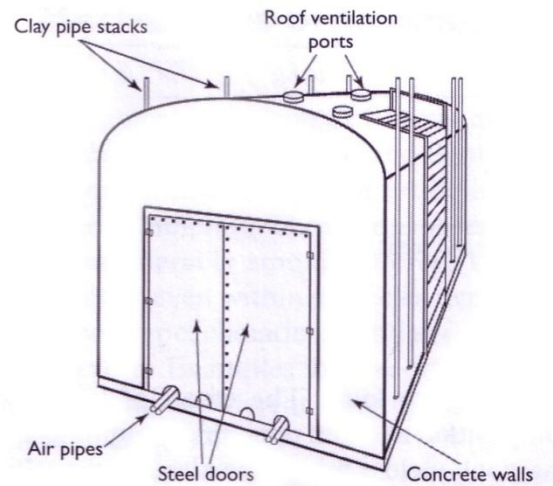




Source: adapted from Whitehead (1980)

*Figura 52: Forno in metallo trasportabile, Tropical Product Institute (TPI)*

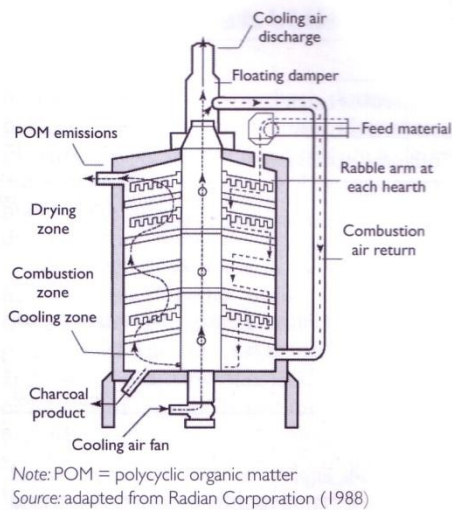
Come si può vedere nella Figura 52, il forno è composta da due parti cilindriche interconnesse con una parte terminale conica provvista di 4 sbocchi per il vapore. il forno è supportato su otto tubi sporgenti radialmente dal perimetro della sezione di base. Questi sono stati progettati per fungere da prese d'aria, o, quando forniti di ciminiera, per fungere da scarico per il fumi. Durante la carbonizzazione quattro di questi tubi fungono da scarico per i fumi. Il forno in metallo ha vari miglioramenti rispetto al fono in mattoni; il flusso d'aria entrante e il flusso di fumi uscente sono prontamente controllati, con il risultato di una migliore qualità del carbone prodotto. Il personale non specializzato può velocemente imparare ad operare con tali forni dato che questi ultimi richiedono molte meno attenzioni rispetto a quelli tradizionali. La carbonizzazione si conclude in 3 giorni e successivamente tutto il materiale può essere recuperato dal forno; tali forni possono essere utilizzati anche in aree caratterizzate da grandi precipitazioni. Tuttavia i forni in metallo non forniscono nessun miglioramento ambientale circa le emissioni. I forni in calcestruzzo, anche noti come forni Missouri, sono costituiti da una struttura rettangolare di calcestruzzo rinforzato e da porte di acciaio (Figura 53)



Source: adapted from Maxwell (1976)

*Figura 53 Forno Missouri*

Il forno è progettato per il carico e lo scarico meccanizzato del legno e del carbone; Un tipico forno Missouri è largo 7m, alto 4m e lungo 11m, con una capacità di carico di 180 m<sup>3</sup> di legname (circa il triplo dei forni a mattoni), e una produttiva di carbone di 16t in per ogni ciclo di 3 settimane. La produttività è più alta rispetto ai forni in metallo a causa del migliore isolamento, dato che viene esposta meno superficie in funzione del volume del forno. La presenza di termocoppie, inoltre, permette di migliorare la produttività correggendo, mediante la variazione del flusso d'aria, eventuali disuniformità termiche. Lo scarico per i fumi del forno Missouri si compone di otto tubi con diametro di 15 cm che fungono da ciminiere. Questi tubi possono essere collegati ad una centrale di trattamento fumi in modo da mitigare le emissioni di CO, composti organici volatili (VOC) e particolato (PM) (Yronwode, 2000). Tuttavia, essendo comunque forni batch, il controllo dei fumi risulta un po' difficoltoso in quanto non si riescono ad instaurare condizioni stazionarie. I forni a cuore multiplo sono dei contenitori d'acciaio a sviluppo verticale rivestiti con materiale refrattario, contenenti una serie di comparti o cuori supportati dalle pareti del forno (Figura 54).



*Figura 54: Forno a cuore multiplo*

Un albero rotante, attrezzato con braccia raschiatrici, è posto al centro del forno; tali braccia, spazzano lentamente il materiale all'interno dei cuori portandolo verso l'interno o verso l'esterno, in modo da farlo cadere nel livello successivo più in basso. Il flusso d'aria (ascendente) viene convogliato all'interno dell'albero rotante e distribuito ad ogni cuore. I gas e i vapori rilasciati dal legno durante la carbonizzazione viaggiano contro corrente rispetto al flusso della biomassa nel forno. I forni a cuore multiplo hanno una produttività di 2,5 t/h di carbone, ed essendo dei reattori a flusso continuo offrono un controllo superiore del tempo di carbonizzazione e del flusso dei gas, con il risultato di un alta qualità e quantità di carbone prodotto. Ovviamente i processi continui sono molto più controllabili da un punto di vista ambientale rispetto a quelli batch, quindi non c'è da stupirsi se l'abbattimento di CO, VOC e PM nei fumi arriva almeno all'80%. In generale i fumi derivanti da tali forni contengono oltre a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O anche CO, CH<sub>4</sub>, VOC e PM. Alcuni VOC hanno valore commerciale ed è quindi utile recuperarli tramite distillazione; La distillazione distruttiva del legno produce delle quantità significative dal punto di vista commerciale di acido acetico e metanolo (Sjostrom, 1993). Le emissioni sono generalmente

caratterizzate da CO, CH<sub>4</sub>, idrocarburi diversi da metano (NMHC), particolato totale sospeso (TSP), sebbene NMHC è una definizione impropria in quanto in tale termine vengono inclusi, metanolo, acido acetico, e altri composti organici ossigenati. La Tabella 13 mostra i range dei livelli di emissione per vari forni da carbone (Moscowitz, 1978). Chiaramente, il controllo in continuo fornisce dei miglioramenti enormi rispetto al trattamento batch.

*Tabella 13: emissioni in atmosfera per kg di biomassa per differenti tipi di forni*

	CO (g kg <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	NMHC <sup>1</sup> (g kg <sup>-1</sup> )	TSP <sup>2</sup> (g kg <sup>-1</sup> )
Uncontrolled batch	160–179	44–57	7–60	197–598
Low-control batch	24–27	6.6–8.6	1–9	27–89
Controlled continuous	8.0–8.9	2.2–2.9	0.4–3.0	9.1–30

Notes: 1 NMHC = non-methane hydrocarbons (includes recoverable methanol and acetic acid).

2 TSP = total suspended particulates.

Source: Moscowitz (1978)

Il rendimento percentuale di produzione del biochar di un forno è dato dalla seguente relazione:

$$\eta_{\text{char}} = \left( \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{bio}}} \right) \times 100$$

dove  $m_{\text{char}}$  è la massa secca di carbone prelevato dal forno e  $m_{\text{bio}}$  è la massa secca della biomassa caricata nel forno. Nella Tabella 14 sono riportati i range di rendimento per vari forni batch caricati con biomassa ligneo cellulosa non specificata.

*Tabella 14: percentuale di carbone prodotto (calcolata in base al peso secco) per differenti tipi di forni batch*

<i>Kiln type</i>	<i>Charcoal yield (%)</i>
Pit	12.5–30
Mound	2–42
Brick	12.5–33
Portable steel (TPI)	18.9–31.4
Concrete (Missouri)	33

*Source: Kammen and Lew (2005)*

Sebbene il range di rendimento per un dato forno è comunque ampio, in generale, i forni in metallo e in mattoni hanno un rendimento superiore rispetto a quelli a pozzo e a tumulo, e quelli in calcestruzzo hanno un rendimento superiore rispetto a tutti gli altri forni batch. Ancora non sono stati ben studiati gli effetti che si hanno sul rendimento al variare delle materie prime di partenza. Il biochar, essendo carbone, deriva da un processo di pirolisi, quindi una degradazione termica in assenza di O<sub>2</sub>. I processi di decomposizione non sono stati ancora perfettamente capiti, anche a causa dei composti polimerici altamente complessi che si creano durante il processo. Ovviamente oltre al biochar vengono generati dei coprodotti della pirolisi come vapori e gas. La quantità di questi prodotti dipende principalmente dalla biomassa di partenza e dalle condizioni di pirolisi (Shafizadeh, 1982). Un'idea dei differenti scenari, in termini di prodotti e quantità, che si generano dalla pirolisi è data dalla Tabella 15

*Tabella 15: tipiche rese nei prodotti per differenti metodi di pirolisi*

Mode	Conditions	Liquid (%)	Char (%)	Gas (%)
Fast	Moderate temperature ~ 500°C	75	12	13
	short vapour residence time ~ 1sec			
Moderate	Moderate temperature ~ 500°C	50	20	30
	Moderate vapour residence time ~ 10–20sec			
Slow	Moderate temperature ~ 500°C	30	35	35
	Very long vapour residence time ~ 5–30min			
Gasification	High temperature >750°C	5	10	85
	Moderate vapour residence time ~ 10–20sec			

Source: Bridgwater (2007)

### 8.3 MECCANISMI DI PRODUZIONE DEL BIOCHAR DA SUBSTRATO DI BIOMASSA

I costituenti delle biomasse fibrose sono principalmente la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina, con piccole quantità di estratti organici e minerali inorganici. Questi costituenti possono variare considerevolmente tra i vari tipi di biomasse o anche in funzione del tipo di suolo, condizioni climatiche e tempo di mietitura. A titolo di esempio nella Tabella 16 è riportata la composizione percentuale di varie materie prime:

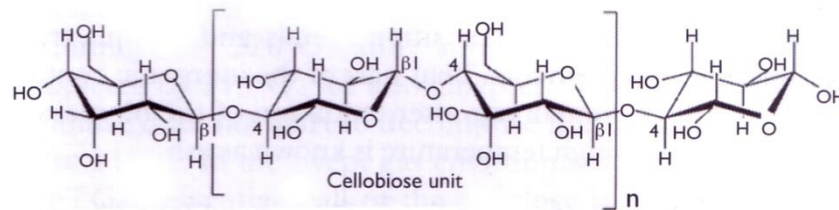
*Tabella 16 contenuti tipici per alcuni tipi di biomassa*

Mode	Conditions	Liquid (%)	Char (%)	Gas (%)
Fast	Moderate temperature ~ 500°C	75	12	13
	short vapour residence time ~ 1sec			
Moderate	Moderate temperature ~ 500°C	50	20	30
	Moderate vapour residence time ~ 10–20sec			
Slow	Moderate temperature ~ 500°C	30	35	35
	Very long vapour residence time ~ 5–30min			
Gasification	High temperature >750°C	5	10	85
	Moderate vapour residence time ~ 10–20sec			

Source: Bridgwater (2007)

La cellulosa è un polimero lineare di condensazione del  $\beta$ -(1-4)-D-glucopiranosio (O'Sullivan, 1997; ). Aggiungendo un'altra unità di cellulosa otteniamo il cellobiosio, un disaccaride composto da due unità di anidroglicosio. Il numero di unità di glucosio in una catena

di cellulosa è noto come grado di polimerizzazione (DP). Il grado medio di polimerizzazione per una cellulosa naturale è di circa 10000 unità. L'accoppiamento parallelo di molecole di cellulosa adiacenti a causa di ponti idrogeno o forze di Van Der Waals genera una struttura di tipo cristallino.



Source: adapted from Mohan et al (2006)

*Figura 55 Struttura chimica della cellulosa*

La cellulosa esiste come fogli, composti da anelli di glucopiranosio giacenti su un piano. Tali fogli possono andare a costruire una pila di fogli, più propriamente un aggregato di micro fibrille con larghezza cristallina da 4nm a 5nm. Questa struttura di micro fibrille dà alla cellulosa una resistenza alla degradazione termica maggiore rispetto all'emicellulosa. Per emicellulosa si intende un saccaride con struttura molecolare non definita. Tra i vari composti che la compongono troviamo un grande numero di etero polisaccaridi costruiti a partire da esosi (D-glucosio, D-mannosio e D-galattosio), pentosi (D-xilosio, L-arabosio e D-arabinosio) e deossiesosi (L-rhamnosio o 6-deossi-L-mannosio e raramente L-fucosio o 6-deossi-L-galattosio) (Sjostrom, 1993). Inoltre, sono presenti piccole quantità di acidi uronici (4-O-metil-D-acido glucuronico, D-acido galatturonico e D-acido glucuronico). I legni duri sono anche ricchi in xilani come O-acetil-(4-O-metilglucosano) xilano, e contengono piccole quantità di glucomannani. I legni soffici sono ricchi in glucomannani come O-acetil-galattoglucomannano e poche quantità di xilani come arabino-(4-O-glucorono) xilano. L'emicellulosa dei legni soffici ha molte unità di mannosio e di galattosio e poche unità di xilosio e gruppi idrossiacetilati rispetto all'emicellulosa dei legni duri. La differenza

con la struttura della cellulosa può essere vista dalla Figura 56 che mostra una struttura tipica di emicellulosa.

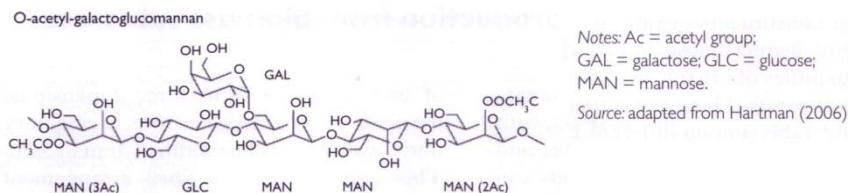
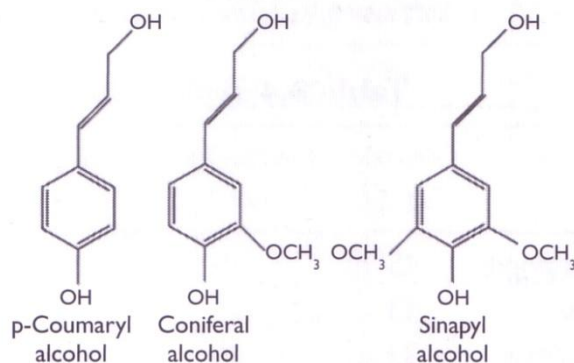


Figura 56: formula strutturale di una generica emicellulosa di legni soffici

La stabilità chimica e termica dell'emicellulosa è più bassa rispetto a quella della cellulosa a causa della mancanza di una struttura cristallina e del basso grado di polimerizzazione (solo 100-200 unità) (Sjostrom, 1993). La lignina, un polimero basato su unità di fenilpropano, è la frazione preponderante dopo quella di carboidrati nelle biomasse ligneo cellulose (Sjostrom, 1993). È costituita da tre monomeri: l'alcool coniferilico (alcool 4-idrossi-3-metossicinnamilico), l'alcool sinapilico (alcool 4-idrossi-3,5-dimetossicinnamilico) e l'alcool cumarilico (alcool 4-idrossicinnamilico), ciascuno dei quali ha un anello aromatico con differenti sostituenti (Figura 57)



Source: adapted from Mohan et al (2006)

Figura 57: monomeri di cui è costituita la lignina



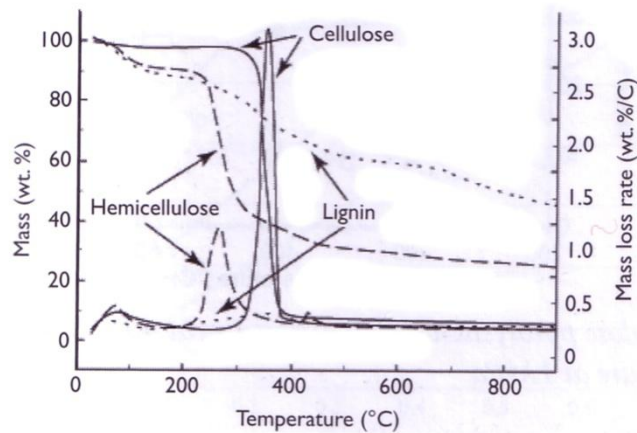
Nei legni soffici la lignina contiene un alta percentuale di unità di coniferil fenilpropano (lignina guaiacilica), mentre la lignina dei legni duri è un copolimero formato da unità di coniferil fenilpropano e sinapil fenilpropano (lignina guaiacilica-siringilica). La lignina ha una struttura amorfa che porta a un gran numero di possibili collegamenti interni tra unità individuali. Legami etere sono predominanti tra le unità di lignina, mentre tra lignina e polisaccaridi sono presenti legami covalenti. A differenza della cellulosa, la lignina non può essere depolimerizzata ai suoi monomeri originali. Fasci di fibrille di cellulosa elementare sono incastrati nella matrice dell'emicellulosa con uno spessore da 7nm a 30nm. La lignina è principalmente allocata all'esterno delle microfibrille dove, essa si lega covalentemente con l'emicellulosa (Klein e Snodgrass, 1993). La lignina impregnata nella parete cellulare, riduce le dimensioni dei pori, protegge i polisaccaridi e aumenta la recalcitranza della ligno cellulosa (Saxena e Brown, 2005). Il materiale vegetale contiene anche altri composti organici conosciuti con il nome di estratti. Tra questi troviamo resine, grassi e acidi grassi, fenoli e fitosteroli. Gli estratti vengono classificati in idrofilici e lipofilici, a seconda che essi siano solubili rispettivamente in acqua o in solventi organici. Il termine resine è spesso usato per descrivere gli estratti lipofilici con l'eccezione di sostanze fenoliche. Gli estratti possono modificare i profili delle emissioni gassose durante la pirolisi, ma non la quantità di biochar prodotti dato che essi sono contenuti in concentrazioni molto basse. I componenti inorganici della biomassa includono sia i nutrienti elementari come azoto, fosforo e potassio, ma anche piccole quantità di zolfo, cloro e silicio, metalli alcalino terrosi, metalli di transizione e tracce di altri elementi. Questa parte di componenti inorganici rimane dopo l'ossidazione della biomassa ad alte temperature ed è nota come ceneri. La cellulosa, l'emicellulosa, e la lignina hanno comportamenti distinti circa la decomposizione termica, dipendenti dalla velocità di riscaldamento. Come illustrato nella Tabella 17, aumentando la velocità di riscaldamento, la pirolisi inizia a temperature più alte (Gupta e Lilley, 2003).

*Tabella 17: influenza della velocità di riscaldamento della cellulosa in un analisi termogravimetrica in cui è usato azoto come gas di spurgo (portata non specificata)*

Heating rate (°C min <sup>-1</sup> )	Enthalpy of pyrolysis (J kg <sup>-1</sup> )	Onset temperature of pyrolysis (°C)	Temperature of maximum decomposition rate (°C)
5	+780	314	345
10	+498	337	360
30	+455	350	383
50	+440	362	396

Source: Gupta and Lilley (2003)

Con velocità di riscaldamento più basse, tipiche dei forni a muffola o dei forni tradizionali per la produzione del carbone, la decomposizione della cellulosa inizia a temperature inferiori a 250°C (William e Besler, 1996). La dipendenza dalla temperatura della decomposizione della cellulosa, dell'emicellulosa (xilani) e della lignina è rappresentata nella Figura 58 (creata utilizzando i dati ottenuti da yang e altri nel 2007 da un'analisi termo gravimetrica svoltasi con velocità di riscaldamento costante di 10°C/min, con una portata di azoto di 120 ml/min).



Source: adapted from Yang et al (2007)

*Figura 58: analisi termogravimetrica della pirolisi della cellulosa, dell'emicellulosa (xilani) e della lignina a velocità di riscaldamento costante di 10°C/min con una portata di 120ml/min di azoto*

L'emicellulosa è la prima a decomporsi, iniziando a 200°C e completando il processo a 315°C. La cellulosa non accenna a decomporsi prima dei 315°C. Nei gas di spurgo dell'analisi TGA, essenzialmente tutta la cellulosa è convertita in gas non condensabili, vapori organici condensabili e aerosol, una volta raggiunti i 400°C. Come verrà spiegato più avanti, la cellulosa potrebbe essere una fonte considerevole di biochar, a seconda delle condizioni operative. Sebbene la lignina inizi la decomposizione attorno a i 160°C, questo è un processo lento e continuo che si estende fino a 900°C che produce un residuo solido pari a circa il 40% in peso del campione originale. I prodotti di pirolisi dell'emicellulosa, includono gas non condensabili (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub>), composti organici a basso peso molecolare (acidi carbossilici, aldeidi, alcheni e eteri), e acqua (Rutherford et al 2004). Alcuni di questi composti possono essere recuperati in quantità significative per il commercio, come ad esempio l'acido acetico e il furfurolo derivanti da processi di degradazione di biomassa ricca di emicellulosa. D'altro canto, i composti ad alto peso molecolare (tarry) sono prodotti in quantità molto inferiori se confrontati con

quelli prodotti da biomasse ricche di cellulosa e lignina (Rutherford et al 2004). I prodotti di decomposizione della cellulosa possono variare marcatamente a seconda delle condizioni operative della pirolisi (Figura 59).

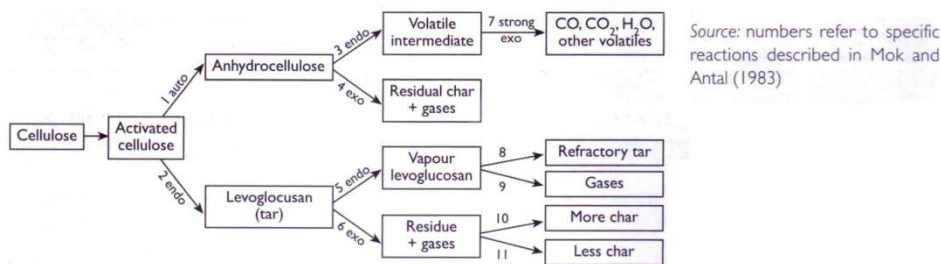
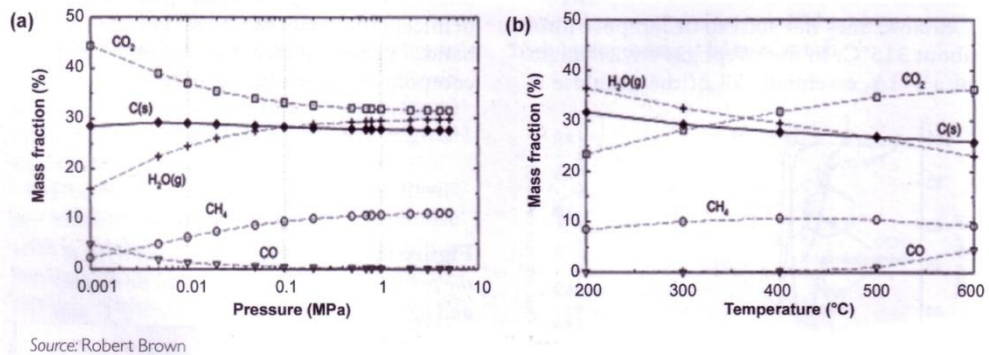


Figura 59: scenari nella decomposizione della cellulosa

La decomposizione della cellulosa ammette due vie, una esotermica, che genera anidro cellulosa, e una endotermica, che genera levoglucosano. L'anidrocellulosa genera a sua volta in condizioni esotermiche un residuo carbonio e gas (scenario poco frequente in quanto per verificarsi avrebbe bisogno di velocità di riscaldamento molto basse), o in caso endotermico degli intermedi volatili che potrebbero essere fortemente ossidati a CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e altri composti volatili. Nella via del levoglucosano (anidro glucosio) potremmo avere sempre altre due vie, una esotermica che può condurre alla produzione di gas di tar e una endotermica che porta alla produzione del residuo carbonioso. Una combinazione di temperatura, tempo di residenza, velocità di riscaldamento e presenza di catalizzatori nella biomassa determina il verificarsi di uno piuttosto che di un altro scenario. Dando tempo sufficiente, i prodotti di una pirolisi di cellulosa, all'equilibrio chimico, saranno principalmente carbonio solido (biochar), CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, con piccole quantità di CO e CH<sub>4</sub> (Antal e Grønli, 2003). Come mostrato dalla Figura 60 la pressione ha un effetto poco marcato sulla composizione all'equilibrio, specialmente sopra 0,1 MPa (pressione atmosferica), mentre incrementando la temperatura, diminuisce

lievemente la quantità di biochar prodotto e si attesta asintoticamente al 25% del peso della cellulosa di partenza.



Source: Robert Brown

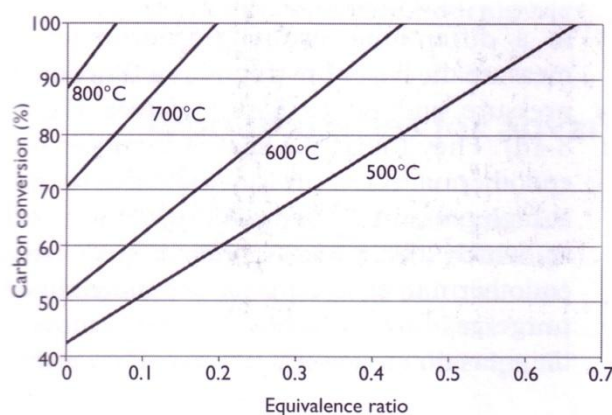
Figura 60: equilibrio chimico dei prodotti di decomposizione della cellulosa: a) effetto della pressione a 400°C b) effetto della temperatura a 1 MPa

La pirolisi della lignina produce gas non condensabili, vapori condensabili e aerosol liquidi, e biochar (Mohan et al, 2006). I gas non condensabili, che rappresentano il 10% in peso della lignina di partenza, sono principalmente CO, CH<sub>4</sub> ed etano (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). I vapori condensabili e gli aerosol liquidi sono recuperati come acido pirolignico e tar insolubile. L'acido pirolignico è una fase acquosa di metanolo, acido acetico, acetone e tar solubile. Il tar insolubile contiene composti fenolici omologhi derivati dalla rottura di eteri e legami C-C. La lignina è molto più difficile da deidratare rispetto alla cellulosa o all'emicellulosa e produce più residuo solido carbonioso. Fissata la temperatura e il tempo di residenza, le perdite di peso nella lignina sono tipicamente minori della metà rispetto alla cellulosa. Per quanto detto prima ci aspettiamo che l'efficienza di carbonizzazione sia funzione sia della composizione della biomassa di partenza, sia delle condizioni con cui il biochar viene prodotto. Sebbene il biochar prodotto possa essere calcolato dell'equazione precedente, tale relazione non è una misura esatta della quantità di carbonio prodotto, dato che non prende in considerazione la quantità di ceneri della biomassa di partenza e del biochar prodotto. Una misura più accurata dell'efficienza di

carbonizzazione è data dalla relazione che ci permette di calcolare la resa del carbonio fissato:

$$\eta_{fc} = \frac{m_{char} c_{fc}}{m_{bio} (1 - b_a)}$$

Dove  $c_{fc}$  è il contenuto di carbonio fissato del biochar misurato secondo la norma ASTM Standard 5142 (ASTM 2004), e  $b_a$  è il contenuto di ceneri della biomassa secca. Questa rappresenta la conversione della massa organica senza ceneri della materia prima, in carbonio senza ceneri (Antal et al, 2000). Un forno perfetto avrebbe una resa del carbonio fissato pari alla resa del carbonio solido, avendo come presupposto l'equilibrio termodinamico. Per esempio, la pirolisi della pirolisi a 400°C a 1MPa potrebbe avere una resa di carbonio fissato prodotto del 27.7%, come mostrato dalla Figura 61 (calcolata usando il software per l'equilibrio chimico STANJAN; Bishnu et al, 1996).



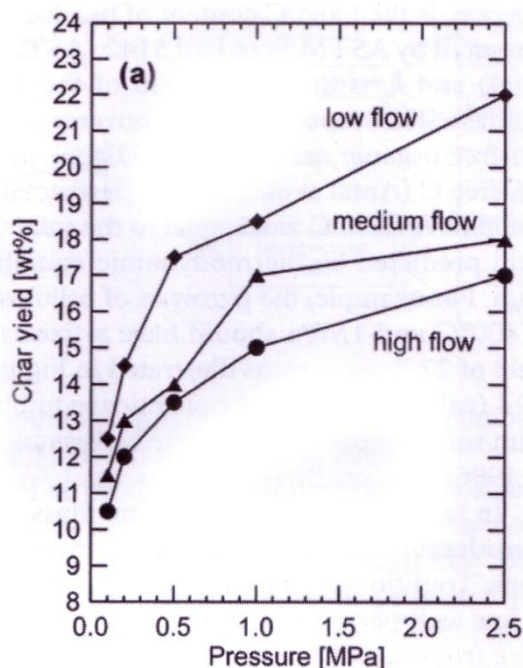
Source: Robert Brown

*Figura 61: conversione in carbonio per la gassificazione della cellulosa in funzione del rapporto di equivalenza ( frazione di O stechiometrico richiesto per la combustione teorica completa), calcolato con il software STANJAN*

Infatti, il biochar prodotto dalla biomassa è considerevolmente minore rispetto alle previsioni teoriche. I forni tradizionali possono avere efficienze molto basse pari all' 8% (FAO 1985). Ciò può

essere spiegato a causa delle infiltrazioni di  $O_2$  con l'aria nel forno, che favoriscono la gassificazione del biochar a CO e  $CO_2$ , e riducono fortemente la quantità di C all'equilibrio come mostrato dalla Figura 61. Anche in assenza di O, comunque, si possono ottenere bassi quantitativi di biochar prodotto se i vapori e i gas prodotti vengono allontanati dalla zona di reazione prima che venga raggiunto l'equilibrio. Sebbene si assuma spesso che il biochar è il risultato di reazioni della fase solida, in cui la biomassa volatilizzata lascia un residuo carbonioso (biochar primario), quest'ultimo viene anche formato dalla decomposizione dei vapori organici (tars) in una forma di coke (biochar secondario). Questo biochar secondario è chimicamente reattivo come il primario nonostante la differenza nella formazione (Chen et al, 1997). È probabile che la decomposizione di questi vapori sia catalizzata dal biochar primario (Radovic e Sudhakar, 1997). Inoltre, l'uscita dei vapori pirolitici, ostacola il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico da parte dei reagenti iniziali, il quale favorisce un'alta produzione di biochar. Varhegyi e altri nel 1988 e successivamente Suuberg e altri nel 1996, sono stati in grado di aumentare la resa del biochar da pochi punti percentuali a quasi il 20%, solamente controllando la portata dei vapori durante l'esperimento TGA. Klason nel 1914 riconobbe l'importanza delle reazioni primarie e secondarie nella produzione del biochar quasi cento anni prima, ma tali tematiche non sono ancora state ben esplorate. L'esistenza di reazioni primarie e secondarie nella produzione del biochar, ci aiuta a chiarire due fenomeni che sarebbero altrimenti di difficile comprensione. Stiamo parlando dell'effetto della pressione sulla resa del biochar e la relazione tra condizioni endotermiche e condizioni esotermiche durante la pirolisi del legno. In accordo con i calcoli termodinamici, la pirolisi della cellulosa o del legno non dovrebbe essere fortemente influenzata dalla pressione (Figura 60). Tuttavia, se consideriamo gli studi fatti in questo campo, compreso il lavoro pionieristico di Klason del 1914, ci accorgiamo che non tutti sono concordanti sulla precedente affermazione (e.g. Frolich et al, 1928). La questione venne tirata fuori da Mok e Antal, che nel

1983 dimostrarono come, in reattori a flusso tubulare, la resa di biochar aumentava da circa il 10% in peso ad anche il 20% in peso, incrementando la pressione da 0,1 MPa a 2,5 MPa. Essi inoltre scoprirono che l'effetto della pressione era dipendente dalla velocità con cui il reattore veniva epurato con gas inerti.



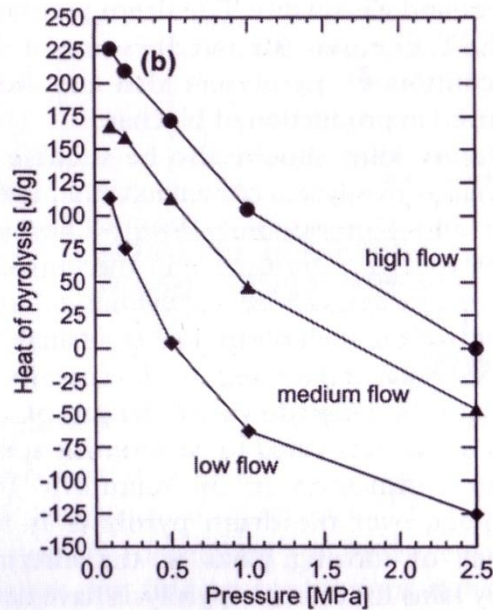
Source: Mok and Antal (1983)

Figura 62: effetto della pressione e della portata di gas di spurgo nella carbonizzazione della cellulosa

Quest'ultima osservazione, fece loro ipotizzare che la pressione ha senza dubbio un effetto cinetico piuttosto che termodinamico: alte pressioni allungano il tempo di residenza intra particellare dei vapori di pirolisi, nonché aumentano la velocità delle reazioni di decomposizione e ciò consente un approccio più attendibile rispetto a quello derivante dall'equilibrio termodinamico. I gas di spurgo rimuovono i vapori prima che essi abbiano l'opportunità di decomporsi e depositare biochar secondario. Varie ricerche hanno dimostrato che l'entalpia di pirolisi varia da endotermica (Kung e



Kalelkar, 1973) a esotermica (Roberts, 1970). Mok e Antal nel 1983 usarono un reattore a flusso tubolare incastrato in un calorimetro a scanner differenziale per misurare il calore di pirolisi in funzione della pressione e della portata dei gas di spurgo (Figura 63).



Source: Mok and Antal (1983)

*Figura 63: effetto della pressione e della portata dei gas di spurgo sul calore di pirolisi per la cellulosa*

Trovarono che il calore di pirolisi è endotermico a basse pressioni ed esotermico ad alte pressioni. Inoltre, la pressione a cui il processo passa da esotermico a endotermico è dipendente dalla portata dei gas di spurgo: basse portate implicano basse pressioni in cui si ha calore di pirolisi nullo. Loro attribuirono le condizioni endotermiche alla volatilizzazione del levoglucosano (reazione 5 in Figura 59), mentre le condizioni esotermiche alla carbonizzazione del levoglucosano (reazione 6 in Figura 59). Sia la Figura 62 che la Figura 63 suggeriscono che l'abilità nel controllare la pirolisi, non solo aumenta la resa di biochar, ma migliora le performance energetiche dei reattori. La porosità è un importante proprietà del

biochar. Sebbene la struttura vascolare della biomassa di partenza influenzi enormemente la dimensione dei pori di grandi dimensioni, la maggior parte dell'alta area superficiale del biochar deriva dai nano pori creati durante i processi termici. La porosità è una funzione molto complessa della temperatura di pirolisi, della velocità di riscaldamento e del tempo di residenza delle materie prime. In condizioni di pirolisi lenta, Rutherford e altri nel 2004 trovarono che durante la pirolisi il carbonio alifatico nella biomassa di partenza deve prima essere convertito in strutture aromatiche condensate, prima che si possa sviluppare la porosità. Per la cellulosa, questa trasformazione non avviene a temperature inferiori a 250°C, mentre per la lignina, che già contiene una quantità rilevante di carbonio aromatico, tali reazioni avvengono a temperature di circa 300°C. A temperature più alte, l'aromaticità del carbonio viene gradualmente persa e inizia a svilupparsi la porosità. Quindi, sembra che le strutture di anelli aromatici fusi forniscano una matrice entro cui possa avvenire la creazione di micropori. I materiali carboniosi porosi sono divisi in materiali carboniosi grafitici e materiali carboniosi non grafitici (Byrne e Marsh, 1995). In entrambe i casi, gli atomi di carbonio sono sistemati in anelli esagonali fusi impilati come piccole cristalliti. Tuttavia, aumentando la temperatura, le cristalliti e il carbonio graffitizzabile si riorientano in fogli paralleli formati da atomi di carbonio, noti come grafite, che distruggono la porosità del materiale. Nei materiali non grafitici, le cristalliti sono orientate in maniera casuale nello spazio e collegate fortemente in maniera incrociata le une alle altre, con il risultato che all'aumentare della temperatura, la struttura porosa viene meglio preservata. Il carbone derivante dalla pirolisi delle biomasse fa parte dei materiali non grafitici; si pensa che ciò sia dovuto alla forte presenza di ossigeno nel materiale di partenza (Franklin, 1951).

#### **8.4 OPPORTUNITÀ PER UN'EVOLUZIONE NELLA PRODUZIONE DEL BIOCHAR**

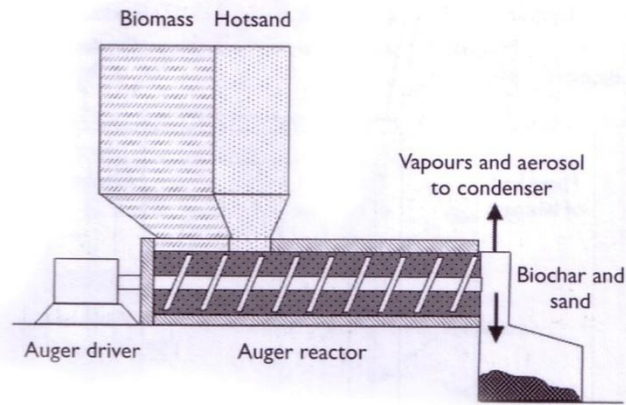
Le tecniche tradizionali per la produzione di carbone sono inefficienti sia dal punto di vista energetico che dal punto di vista dell'alto inquinamento. Un esame dei processi fisici e chimici associati alla pirolisi e alla carbonizzazione del legno, suggeriscono che possono essere compiuti miglioramenti significativi per entrambi gli aspetti. Potrebbe inoltre essere possibile controllare le proprietà del biochar per applicazioni dal punto di vista agronomico e per il sequestro della CO<sub>2</sub>. Infine, un migliore utilizzo dei co-prodotti della pirolisi, potrebbe migliorare le prospettive economiche per la produzione di biochar. Tra i vari traguardi da raggiungere nella produzione del biochar abbiamo:

- Una pirolisi alimentata in continuo per aumentare l'efficienza energetica e ridurre le alte emissioni di inquinanti caratteristiche dei forni batch;
- Operazioni esotermiche senza infiltrazioni d'aria per aumentare l'efficienza energetica e la resa di biochar;
- Recuperare i co-prodotti per ridurre le emissioni di inquinanti e migliorare i bilanci economici
- Controllare le condizioni operative per migliorare le caratteristiche del biochar e consentire un cambio nella resa dei co-prodotti
- Flessibilità di utilizzo delle materie prime, consentendo sia biomassa legnosa che erbacea (come residui di colture e materiale erboso)

•  
Alcune tecnologie potrebbero essere usate per raggiungere questi traguardi: forni a tamburo, forni rotativi, reattori di pirolisi ad elica, carbonizzazione flash, reattori a pirolisi rapida, gassificatori, reattori per processi idrotermali e stufe legno-gas. Ovviamente tutte queste tecnologie producono gas e liquidi, nonché biochar. Nei forni a tamburo, la biomassa viene mossa per mezzo di alcune pale

attraverso una carcassa esterna cilindrica riscaldata. Non vi è aria immessa intenzionalmente all'interno del tamburo, sebbene dell'aria entra nei vuoti tra le particelle della materia prima. Il processo può essere definito di pirolisi lenta, e la biomassa transita nel tamburo per vari minuti. Anche se si è parlato di pirolisi lenta c'è da dire che l'ordine temporale dei minuti è comunque corto se comparato con i metodi tradizionali. Il tempo di residenza dei vapori è abbastanza lungo da far avvenire le reazioni di crack che trasformano tali vapori, in vapori non condensabili, anche pensando che del tar rimanga nel gas. Alcuni di questi gas sono bruciati in un bruciatore al di sotto del tamburo, in modo da portare la biomassa alla temperatura di pirolisi. Quest'ultima viene seccata prima di entrare nel tamburo di pirolisi, per assicurare una buona qualità del biochar e del gas. Il pirolizzatore a tamburo della BEST Energies è uno dei pochi reattori di pirolisi continui che è stato impiegato per la produzione di biochar. I forni rotativi potrebbero essere adeguati come reattori di pirolisi in continuo (Arsenault et al, 1980; Bayer e Kutubuddin, 1988). Sono simili ai reattori a tamburo nell'impiego della carcassa cilindrica esterna riscaldata, a eccezione del fatto che tale carcassa è inclinata rispetto all'orizzontale, ed è ruotata per consentire alla gravità di muovere la biomassa lungo la lunghezza del forno. Ci si può aspettare che il tempo di residenza (da 5 min a 30 min) sia lo stesso. Il vantaggio rispetto ai forni a tamburo è che non vi sono parti in movimento all'interno del forno. Tali forni sono stati studiati a basse temperature (350°C) medie temperature (600°C) e alte temperature (900°C). Klose e Wiest nel 1999 hanno mostrato che per un forno rotativo variazioni nell'alimentazione della materia prima in ingresso e nelle condizioni operative della pirolisi consentivano un ampio controllo delle rese di vapori non condensabili e vapori condensabili, mentre la resa di biochar rimaneva più o meno costante nel range che va da 20% al 24%. La mancanza di controllo sulla resa del biochar suggerisce che il volume relativamente grande del forno rotativo (o a tamburo) non incoraggia la ricondensazione dei vapori di tar per produrre biochar

secondario. I reattori di pirolisi ad elica muovono la biomassa lungo la lunghezza del forno per mezzo di una coclea (Figura 64).

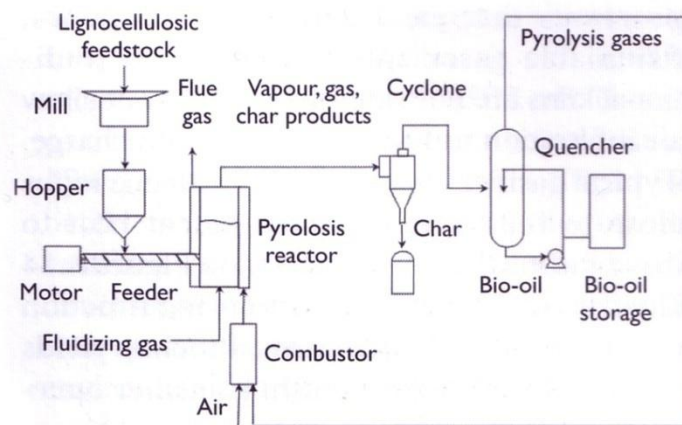


Source: Robert Brown

*Figura 64 Reattore ad elica che utilizza sabbia come vettore di calore*

Alcuni reattori ad elica sono riscaldati esternamente, mentre altri usano una fonte di calore come ad esempio la sabbia per scaldare la biomassa mentre essa si muove attraverso il reattore. I reattori ad elica sono molto interessanti per il loro potenziale nell'operare su scala relativamente ridotta. Uno dei primi reattori ad elica fu il reattore mixer a doppia elica Lurgi-Ruhrigas, sviluppato originariamente per la produzione di gas di città o olefine dal carbone, usando la sabbia come vettore di calore. Negli anni recenti è stato ben impiegato per convertire la biomassa in bio oli e biochar (Henrich, 2004). L'Haloclean Pyrolysis Reactor è un altro reattore ad elica originariamente sviluppato per trattare rifiuti elettronici, ma che trova applicazione anche nella pirolisi della biomassa (Haloclean, non datato). Tale reattore utilizza sfere di acciaio come vettore di calore. Se invece vogliamo avere un esempio di reattore ad elica riscaldato esternamente dobbiamo considerare quello sviluppato dalla Advanced Biorefinery Inc (ABRI, non datato). La Carbonizzazione Flash è stata sviluppata da Antal e altri nel 2003 all'Università delle Hawaii come modo per produrre biochar attraverso l'innesco di un flash fire ad elevate pressioni in un letto

pressato di biomassa. Gli autori riportarono una resa del carbonio fissato superiore al 100% del limite teorico in un tempo inferiore a 20-30 minuti; venne inoltre osservato un significativo aumento in termini di resa all'aumentare della pressione, e una ossidazione preferenziale dei gas combustibili rilasciati durante la pirolisi, sempre in relazione al biochar prodotto. Nella pirolisi veloce la biomassa e i vapori estratti vengono scaldati con lo scopo di produrre maggiormente bio oli piuttosto che gas e biochar (Mohan et al, 2006). Sebbene siano stati progettati molti reattori per la pirolisi veloce, l'alta velocità di trasferimento di massa e calore ottenibile nei reattori a letto fluido fa di essi i reattori principali per la produzione di bio oli (Figura 65)

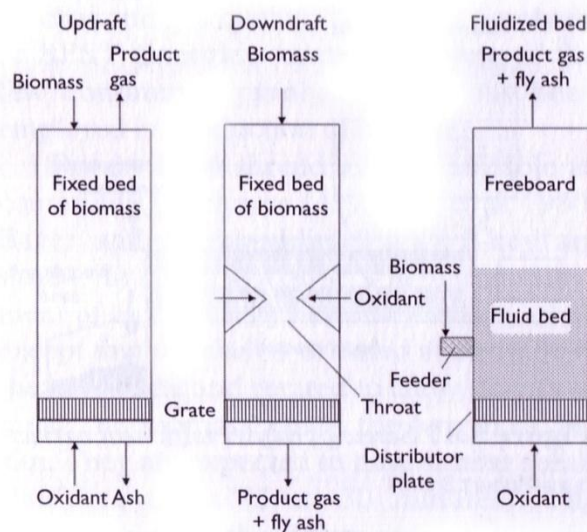


Source: Robert Brown

Figura 65: reattore a letto fluido per pirolisi veloce

Tipiche rese di tali reattori sono 60%-70% in peso di bio oli, 12%-15% in peso di biochar e 13%-25% in peso di gas non condensabili, per temperature di circa 450°C-500°C e per particelle triturate a circa 1mm-2mm di diametro (Mohan et al, 2006). La distribuzione dei prodotti viene sensibilmente alterata se vengono alterate la dimensione delle particelle, la temperatura di reazione, e la portata di gas attraverso il letto fluido. Data la portata relativamente alta di gas e il tempo relativamente basso di residenza del biochar nel letto

ci si potrebbe attendere la produzione di biochar con proprietà distinte rispetto al biochar prodotto con pirolisi lenta. Tuttavia non si sa se questo biochar abbia proprietà inferiori o superiori a quello prodotto con forni tradizionali. I gassificatori potrebbero sembrare una scelta inutile nella produzione del biochar, se si pensa che il loro scopo è quello di produrre gas (principalmente CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) rispetto a bio oli e biochar (McKendry, 2002). Infatti la funzionalità di un gassificatore è molto più simile a quella di un forno tradizionale per la produzione di carbone che a quella di reattore di pirolisi, ma la resa in biochar può essere superiore al 10% rispetto della biomassa gassificata (Reed, 1981). Secondo la definizione, la pirolisi avviene in totale assenza di O<sub>2</sub> e richiede una fonte esterna di calore per aumentare la temperatura. Per contro, nel gassificatore è ammessa la presenza di O<sub>2</sub> (o aria) per bruciare una parte della biomassa in modo da sopperire alla necessità di calore nelle reazioni endotermiche di volatilizzazione della biomassa che producono vapori condensabili, gas infiammabili e biochar. Nei forni tradizionali da carbone, non vi era una fonte di riscaldamento esterna ma il calore veniva preso dalla combustione di parte della biomassa in ingresso. Un tipico gassificatore opera con rapporto di equivalenza vicino 0,25 per garantire un calore sufficiente affinché si realizzino i processi di gassificazione. Come mostra la Figura 61, la conversione di carbonio è fortemente dipendente dalla temperatura di gassificazione. La resa in biochar potrebbe superare il 30% con temperature di gassificazione di 500°C e un rapporto di equivalenza di 0,25. Quindi, i moderni gassificatori, offrono prospettive per un'evoluzione nella produzione di biochar con la possibilità di vantaggi nel controllo del processo e delle emissioni inquinanti. La Figura 66 mostra tre tipi di gassificatori idonei alla produzione di gas e biochar: updraught, downdraught e a letto liquido (Brown, 2003)



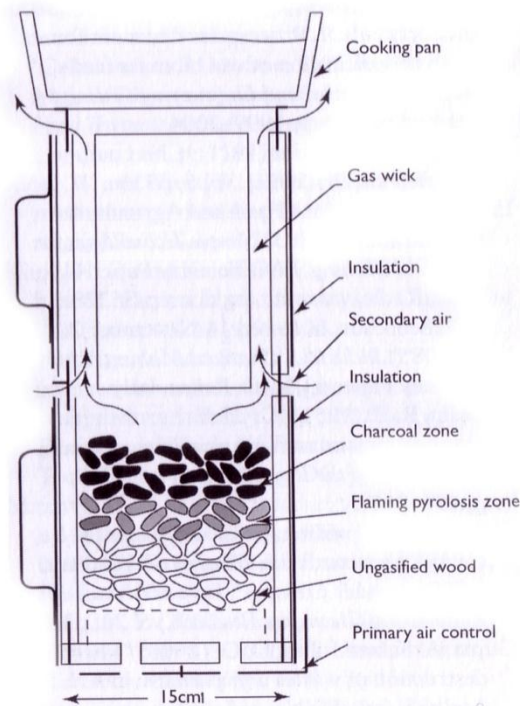
Source: Robert Brown

Figura 66: differenti tipi di gassificatori idonei per la co-produzione di gas e biochar

I gassificatori updraught sono molto simili ai forni usati nella produzione del carbone, eccezion fatta per il quantitativo di aria immessa che è superiore per favorire la gassificazione. Il combustibile triturato viene immesso dall'alto, mentre l'aria, in quantità non sufficienti a completare la combustione, viene immessa dal basso. I gas prodotti contengono una grande quantità di tar, che li rende non idonei per tutte le applicazioni; tuttavia il costo di produzione è relativamente basso. Per contro, nei gassificatori downdraught sia l'aria che la biomassa si muovo nella stessa direzione, con il vantaggio di far muovere i vapori di tar in zone in cui sono presenti carboni caldi e in cui vengono decomposti. I reattori più moderni prevedono la presenza di un ugello che immette aria o  $O_2$  direttamente nella regione nota come gola dove la combustione forma un letto di biochar caldo. I gas prodotti contengono quantitativi di tar molto bassi. Tra gli svantaggi di tale reattore troviamo la necessità di controllare strettamente le proprietà del combustibile e una tendenza alla sinterizzazione delle ceneri in zone ossidanti concentrate. In un gassificatore a letto



fluido, la corrente di gas passa verticalmente in regime ascensionale in un letto di particolato inerte in modo da formare un mix turbolento di gas e solidi. La biomassa iniettata nel letto viene velocemente scaldata e pirolizzata. I letti fluidi possono essere adattati a larga scala e sono in grado di processare una grande varietà di biomasse. Tra gli svantaggi abbiamo la potenza relativamente alta delle soffianti e gli alti carichi di particolato in uscita dal letto fluido. I processi idrotermali (HTP) sono trattamenti termici in cui da biomassa bagnata vengono prodotti principalmente carboidrati, idrocarburi liquidi o prodotti gassosi, a seconda delle condizioni di reazioni, con biochar come co-prodotto (Elliot et al, 1991, 2004; Allen et al, 1996). Aumentando la temperatura, è necessario adottare pressioni sempre più alte per evitare di raggiungere la temperatura di ebollizione nella biomassa bagnata. Quindi le condizioni di processo variano da acqua calda compressa a 200°C ad acqua supercritica sopra i 374°C. Sebbene non siano stati fatti studi sistematici sulla resa di biochar negli HTP, lo studio dell'equilibrio chimico suggerisce che la resa in biochar dovrebbe calare al calare della temperatura. Le stufe a legno-gas sono state progettate per essere applicate nei paesi in via di sviluppo in modo da garantire un metodo di cottura domestica efficiente utilizzando legname come combustibile (Kammen, 1996). Come mostrato dalla Figura 67, tali stufe sono essenzialmente dei gassificatori batch in miniatura con un monoblocco a combustione in cui i gas volatili forniscono calore per cuocere i cibi.



Source: Robert Brown

*Figura 67: Stufa gas-legno*

Il carbone rimanente alla fine della volatilizzazione della biomassa può essere bruciato in una stufa per produrre ulteriore calore, ma può anche essere recuperato come biochar con resa dal 20% al 25% in peso (La Fontaine e Reed, 1993). Sebbene la quantità prodotta per ogni batch è di 150g, l'uso giornaliero di centinaia o migliaia di tali stufe nei paesi in via di sviluppo potrebbe produrre quantità significative di biochar da utilizzare per scopi ambientali e agronomici. Nonostante ci siano vari modi per produrre biochar, nella letteratura sono presenti pochi lavori sulla resa e sulla qualità del biochar da utilizzare per usi agronomici e ambientali. Come detto in precedenza sia la resa che la qualità del biochar sono influenzate dalla composizione della biomassa di partenza, ma non si è ancora in grado di ottenere delle previsioni quantitative. Anche la possibilità di controllare le condizioni operative al fine di

aumentare l'efficienza dei processi di produzione non è ancora stata ben investigata a livello di ricerca. Miglioramenti nella produzione del biochar richiederanno sicuramente sia una ricerca di base per capire i meccanismi di formazione del biochar stesso che progetti volti a dimostrare la fattibilità tecnica ed economica della produzione di quest'ultimo su larga scala.



## **Capitolo 9**

# **Biochar, contabilità dei gas serra e mercato delle emissioni**

### **9.1 IL CAMBIAMENTO CLIMATICO**

Le concentrazioni di gas serra (GHG) nell'atmosfera hanno toccato livelli mai raggiunti prima e il cambiamento climatico non è più una mera considerazione teorica, ma una realtà. La concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera è passata dai 280 ppm (precedenti alla rivoluzione industriale) ai 379 ppm nel 2005 (Forster et al, 2007). La velocità di incremento tra il 2000 e il 2005 è stata del 3,3% annuo, a causa dell'espansione economica che ha generato un aumento delle emissioni di gas serra e ha abbassato la capacità di pozzo (riferita al carbonio) degli oceani e degli ecosistemi terrestri (Canadell, et al, 2007). Il quarto rapporto dell'IPCC del 2007 sottolinea chiaramente i principali impatti probabilmente responsabili del cambiamento climatico che potrebbero essere catastrofici anche prima che la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera si stabilizzi a valori uguali o inferiori di 550ppm. Il Protocollo di Kyoto, ratificato dalle varie parti in occasione della Conferenza COP3 della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) nel dicembre del 1997, vincola i paesi industrializzati (lista presente nel primo allegato del Protocollo) a rispettare gli obiettivi a livello legale per il periodo 2008-2012, con lo scopo di raggiungere una riduzione del 5% di emissioni rispetto all'anno di riferimento (1990). Comunque, si stima che un eventuale stabilizzazione a 550 ppm richiederebbe ai paesi sviluppati la riduzione delle loro emissioni del 60% rispetto a quelle dell'anno 2000, fino al 2050 (Defra, 2003). Data la potenzialità catastrofica del cambiamento climatico, in particolare le evidenze di non linearità e non reversibilità dei cambiamenti, alcuni contestano che una riduzione nelle emissioni non sia sufficiente ad abbassare il rischio di cambiamento dovuto alle alte concentrazioni di CO<sub>2</sub>, e propongono strategie per il sequestro di CO<sub>2</sub> per stabilizzarne il livello in

atmosfera più velocemente. La sfida da affrontare è molto ardua. Il rapporto Vattenfal (2007) stima che stabilizzando la CO<sub>2</sub> a 450 ppm sarà necessario il sequestro di una quantità pari a 27 Gt di CO<sub>2</sub> (considerato dal punto di vista equivalente) entro il 2030. La necessità per paesi industrializzati di incoraggiare la mitigazione delle emissioni per raggiungere gli obiettivi del Protocollo di Kyoto ha prodotto la necessità di creare degli schemi obbligatori di mercato delle emissioni, pur lasciando legittima l'adozione di schemi volontari, con lo scopo di migliorare ulteriormente la riduzione delle emissioni di GHG. La pirolisi della biomassa per produrre energia rinnovabile e biochar e l'uso di biochar come additivo per i suoli possono contribuire ad abbassare le emissioni di gas serra attraverso varie vie e potrebbero portare alla riduzione di tali emissioni entro gli schemi dei mercati delle emissioni.

## **9.2 MERCATO DELLE EMISSIONI DI GAS SERRA**

Le opzioni delle possibili politiche dei governi per la riduzione delle emissioni di gas serra spaziano da misure volontarie a schemi che prevedono tasse sul carbonio, come accaduto nel settore dei carburanti in Svezia (Joahansson, 2000) o nel mercato di emissioni. Lo scopo del mercato delle emissioni è quello di creare incentivi basati sul commercio per ridurre le emissioni: uno schema di commercio di emissioni impone un costo a coloro che rilasciano sostanze inquinanti e ricompensa chi applica misure di abbattimento. Ciò permette a coloro che sono riusciti a ridurre le emissioni di scambiare i propri diritti di emissione con altri che non sono riusciti a farlo, avendone così vantaggio economico, e permettendo perciò al mercato di identificare e implementare pratiche che permettano di raggiungere mitigazioni al minimo dei costi complessivi (e.g. Gehring e Streck, 2005). Le tasse sulle emissioni e il mercato delle emissioni hanno entrambi dei meriti (e.g. Productivity Commission 2007). In uno schema di mercato delle emissioni chiuso la quantità totale delle emissioni è fissata, ma il prezzo delle emissioni e quindi i costi per la società sono incerti .

Per contro, con una tassa sulle emissioni, l'aliquota d'imposta e i costi per l'economia sono fissi. Per questa ragione, le tasse sulle emissioni sono favorite più dei meccanismi di mercato secondo l'opinione di molti economisti (Productivity Commission 2007). Inoltre le tasse sulle emissioni non hanno virtualmente nessun supporto politico, a causa della non popolarità delle tasse (Thomas, 2008); a tal proposito fanno eccezione paesi come la Svezia, dove la comunità ha un forte senso di fiducia nel loro governo (Hammar e Jagers, 2006). Nonostante quanto detto prima, l'applicazione di tasse sulle emissioni non garantirebbe necessariamente il raggiungimento degli obiettivi fissati (Productivity Commission 2007). Il concetto del commercio delle emissioni non è nuovo, ma è stato usato con successo, per esempio, per il controllo delle emissioni di SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> negli Stati Uniti (e.g. Gehring e Streck, 2005; EPA, 2007). Il commercio delle emissioni di gas serra ha preso il via e i mercati di spostamento del carbonio si sono sviluppati sia sotto schemi sottoscritti che sotto programmi volontari. Il protocollo di Kyoto e lo European Union's Emissions Trading Scheme o il Regional Greenhouse Gas Initiative (RGGI) degli stati del Nord-Est degli USA, sono esempi di schemi sottoscritti. I mercati sottoscritti sono stati creati e regolati da regimi di riduzione obbligatori a livello regionale, nazionale o internazionale. Gli schemi obbligatori utilizzano spesso un approccio "cap-and-trade": L'autorità di governo emana licenze o indennizzi di commercio che permettono ai detentori dei permessi di emettere un volume determinato di gas serra. Tale limite nelle emissioni consente un'erogazione finita di permessi, determinata da negoziazioni politiche e regolamentari. Questi permessi non sono ne creati ne eliminati ma semplicemente scambiati tra i partecipanti. Questa erogazione finita crea una disponibilità limitata, generando quindi una domanda e un prezzo per i permessi (Kollmus et al, 2008). La totalità dei permessi rilasciati è scelta in base alla massima quantità di emissioni di gas serra che potrebbe essere emessa. Per esempio, il limite del protocollo di Kyoto è il raggiungimento della riduzione del 5% rispetto ai livelli del 1990.

Quelle parti che sono in grado di ridurre le loro emissioni sotto questo obiettivo possono vendere i diritti rimasti ad altri che non riescono a raggiungere l'obiettivo. D'altra parte, uno schema potrebbe operare attraverso un approccio "baseline-and-credit" come accade nel New South Wales Greenhouse Gas Reduction Scheme (NSWGGAS) e nel Chicago Climate Exchange (CCX). Negli schemi "baseline-and-credit" il diritto di emissione per ogni soggetto che aderisce è stabilita da una linea di base, che sarebbe centrata sulle emissioni storicamente fatte, o sul bench-mark dell'intensità delle emissioni; le parti aderenti che eccedono nel loro diritto di emissione devono acquistare permessi per portarsi al di sotto dei diritti di emissione posseduti; quelli che emettono meno dei loro diritti possono vendere i permessi non utilizzati. In uno schema "baseline-and-credit" non c'è un tetto massimo per la globalità delle emissioni, ma tale valore è dato dalla somma dei singoli contributi dati dalle linee di base individuali delle parti aderenti. Entrambe gli schemi potrebbero includere un mercato di quote dei diritti di emissione. Queste quote sono uno strumento finanziario che dovrebbe portare ad una riduzione delle emissioni di gas serra; settori non coperti da questi schemi possono partecipare creando quote che possono essere vendute alle parti soggette o aderenti ad uno schema. Le regolazioni dello schema di commercio determinano le riduzioni di emissioni necessarie per il raggiungimento degli obiettivi all'interno dei singoli paesi o dei settori industriali interessati, e quali quantità possono essere raggiunte con riduzioni in altri settori. Esistono dei mercati di quote volontari, che funzionano al di fuori dei mercati sottoscritti, che permettono alle compagnie o ai singoli di acquistare quote di carbonio su basi volontarie.

### **9.3 PROTOCOLLO DI KYOTO**

Il protocollo di Kyoto ha stabilito un mercato per la riduzione delle emissioni e la rimozione attraverso "meccanismi di pozzo", istituendo il mercato delle emissioni per i soggetti aderenti e



definendone i meccanismi base. Ad esempio in tali meccanismi rientrano il Clean Development Mechanism (CDM) e la Joint Implementation (JI), che permette alle parti di applicare i progetti di riduzione delle emissioni in altri paesi che hanno ratificato il protocollo (al tempo della sottoscrizione i paesi aderenti erano 181 inclusi gli Stati Uniti (UNFCCC, 2008)). Gli aspetti del Protocollo di Kyoto che sono rilevanti per la produzione e l'applicazione del biochar includono:

- Articolo 3.3, che permette di considerare le attività forestali (come imboscamento e rimboscamento a partire dal 1990 per terreni disboscati precedentemente al 31 dicembre 1989) come azioni a favore dell'impegno della riduzione delle emissioni. L'incremento di crescita per le foreste citate, durante il periodo 2008-2012, crea una certa quantità di emissioni evitate che possono essere scambiate con un equivalente quantità di emissioni derivanti da combustibili fossili. In tale quantità evitata sono considerate anche le variazioni di stoccaggio di carbonio nel suolo come biomassa.
- Articolo 3.4, che consente alle parti l'opzione di includere nei loro bilanci la quantità addizionale relativa al sequestro in piante e suoli attraverso la gestione dei terreni dedicati alle colture e al pascolo e terreni forestali (rimboschimento).
- Articolo 6, che consente alle parti elencate nell'allegato 1 di applicare progetti di riduzione di emissioni in altri paesi (sempre presenti nell'allegato 1) e conteggiare le quantità di emissioni evitate rispetto ai propri obiettivi. Questo meccanismo è conosciuto come Joint Implementation (JI)
- Articolo 12 che definisce il Clean Development Mechanism (CDM) attraverso cui le parti aderenti al protocollo possono ottenere riduzioni di emissioni certificate da progetti di riduzione delle emissioni applicati ai paesi non presenti nella lista dell'allegato 1.

- Articolo 17, che permette il trasferimento di diritti di emissione tra paesi che hanno ratificato il protocollo di Kyoto

Le caratteristiche del protocollo di Kyoto (incluso il quadro contabile e le regole che governano l'inclusione per i metodi delle attività di sequestro, per la stima delle emissioni e delle quantità rimosse) hanno avuto e continueranno ad avere una forte influenza sugli schemi nazionali del mercato delle emissioni che sta emergendo in molti paesi del mondo.

#### **9.4 MERCATO DELLE QUOTE DI EMISSIONE**

Sono presenti un numero sempre crescente di schemi per lo scambio delle quote di emissione di carbonio, e uno sviluppo corrispondente di standard designati per portare un controllo della qualità sul mercato delle quote. La revisione fatta da Kollmus e altri nel 2008 mette a confronto i meccanismi CDM con una serie di altri standard o protocolli di conteggio, includendo il Gold Standard (Gold Standard 2008), Voluntary Carbon Standard (VCS, 2007), Chicago Climate Exchange (CCX, 2007a), Climate Community and Biodiversity Standards (CCBA, 2005), e gli standard dell'International Organization for Standardization per le misure e le verifiche di gas serra (ISO 14064; ISO 2006) e il GHG Protocol for Project Accounting (WRI, WBCSD, 2005).

#### **9.5 CONCETTI RILEVANTI PER IL MERCATO DELLE EMISSIONI IN PRESENZA DI BIOCHAR**

##### **9.5.1 Permanenza**

È importante capire attraverso quali meccanismi il carbonio viene spostato, e successivamente per quanto tempo è trattenuto. Tra le strategie di sequestro di carbonio vi sono la riforestazione e la gestione dei pascoli; il carbonio sequestrato è soggetto a perdite nel tempo attraverso disturbi dati da eventi pianificati e non. Tra gli interventi pianificati troviamo il raccolto, la gestione del pascolo e

la coltivazione, mentre tra gli interventi non pianificati troviamo gli incendi, le malattie e gli attacchi di animali nocivi. Questa potenziale non permanenza deve essere gestita sia attraverso il mantenimento di un regime di gestione idoneo, sia attraverso un meccanismo di regolazione che assicuri che le future perdite siano compensate.

### **9.5.2 Copertura**

I diversi standard e gli schemi di mercato di emissioni di carbonio hanno come obiettivo settori diversi dell'economia, differenti pozzi di carbonio e differenti gas a effetto serra.

### **9.5.3 Incertezza**

Vi sarà sempre incertezza nella stima di abbattimento attribuibile ad un progetto di spostamento del carbonio. Alcuni schemi richiedono che i fornitori di crediti di emissione accertino uno specificato livello di precisione della stima, mentre in altri (e.g. NSW GGAS) i crediti subiscono una riduzione del valore in base all'incertezza della stima. D'altra parte, i meccanismi di mercato dovrebbero essere usati per gestire il rischio associato all'incertezza. Per esempio, il valore dei crediti dovrebbe essere ridotto se questi sono considerati incerti; polizze assicurative sono state usate per garantire che gli obiettivi e i pagamenti siano confrontabili con i risultati predetti per gli spostamenti. Per esempio, il Voluntary Carbon Standard (VCS) propone pagamenti per il carbonio stoccato nel suolo se la sua stabilità è provata nel tempo.

### **9.5.4 Addizionalità e linee di base**

Un progetto credibile di spostamento di carbonio deve dimostrare di poter raggiungere la mitigazione che altrimenti non sarebbe stata raggiunta (i.e. poiché il progetto è "addizionale"). Alcuni schemi richiedono che il progetto dimostri "l'addizionalità" finanziaria (i.e. che tali progetti non sarebbero stati perseguibili dal punto di vista finanziario, in assenza di mercato di emissioni). La mitigazione basata sui progetti è calcolata sulle riduzioni di emissioni misurate

rispetto alle “linee base”. Queste linee base non sarebbero altro che gli usi precedenti dei suoli al tempo di inizio del progetto. Alcuni schemi, comunque, richiedono misurazioni di uno scenario virtuale “senza progetto” che stimi le emissioni che si sarebbero avute per la durata di vita del progetto, se il mercato degli spostamenti non fosse esistito. Questa realtà ipotetica non può essere provata ed è sempre soggettiva. Tale scenario dovrebbe basarsi sulle pratiche storiche e sui più validi sviluppi futuri ipotizzati e sulla pratica in questa località. Ad esempio, le pratiche base appropriate per la gestione dei rifiuti vedrebbero la copertura delle discariche con sistemi di raccolta del metano e la combustione in torcia se questa fosse la migliore pratica raccomandata in loco, a prescindere dal fatto che la combustione di metano in torcia sia una pratica molto diffusa. Similmente, le emissioni spostate che derivano dalla generazione di elettricità dovrebbero essere riferite ad un tipo di impianto (i.e. il combustibile usato e l’efficienza energetica) costruito con le migliori tecniche disponibili per sopperire al bisogno, piuttosto che ad un impianto medio presente.

### **9.5.5 Limitazioni**

Per correttezza dovrebbero essere considerate le emissioni che sono indirettamente attribuibili al progetto e che si hanno al di fuori delle competenze del progetto. Inoltre, proponiamo un esempio: se della materia organica in forma di pacciame (strato di foglie secche che si accumula sotto gli alberi) è applicata al suolo, questa aumenterebbe solamente la quantità di carbonio stoccato nel suolo in quel sito, ma la quantità di carbonio del sito da cui è stato prelevato il pacciame verrà ridotta. Tali questioni inerenti lo stoccaggio di carbonio sono limitazioni che dovrebbe essere prese in considerazione nel calcolo degli impatti dell’attività.

## **9.6 COME IL BIOCHAR CONTRIBUISCE ALLA MITIGAZIONE DEI CAMBIAMENTI CLIMATICI**

### **9.6.1 Emissioni evitate rispetto all'uso convenzionale delle materie prime derivanti da biomassa**

La gestione convenzionale della biomassa porta spesso ad un rilascio di metano ( $\text{CH}_4$ ) o di ossido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), risultanti dalla decomposizione della biomassa in condizioni anossiche. Per esempio, i rifiuti verdi urbani (rifiuti da giardino e derivanti dalla potatura degli alberi) vengono portati in discariche, e lì rilasciano quantità significative di metano, mentre, i letami animali, ricchi sia di carbonio che di azoto, spesso decomponendosi rilasciano metano e ossido nitroso. Il metano e l'ossido nitroso sono gas serra con un potenziale di riscaldamento globale rispettivamente di 25 e 298 volte superiore di quello della  $\text{CO}_2$  (Forster et al, 2007). Le strategie di gestione per evitare queste emissioni possono inoltre contribuire significativamente alla mitigazione del cambiamento climatico. Molti rifiuti derivanti da biomassa sono materie prime adatte per la produzione di biochar. La quantità di emissioni evitate attraverso l'uso di rifiuti per creare biochar, dipenderebbe sia dalla composizione delle materie prime che dalle condizioni adottate per il processo produttivo.

### **9.6.2 Stabilizzazione del carbonio della biomassa**

Le discussioni sul sequestro al suolo di carbonio sono tipicamente centrate sulle questioni inerenti alla permanenza del carbonio nel suolo. Comunque, una questione più importante è se un incremento del carbonio stoccato nel suolo rispecchi effettivamente un cambiamento di gestione che comporta un incremento di biomassa stoccata, oppure no. Se un incremento di carbonio nel suolo deriva da un aumento di immissione di materia organica, senza che tale aumento di immissione sia il risultato di un aumento di produzione di materia organica (e.g. dovuto al miglioramento della produttività), allora, il rilascio netto di carbonio in atmosfera potrebbe non essere stato ridotto: l'incremento apparente del

carbonio al suolo risulta semplicemente dal trasferimento di materia organica da un punto ad un altro. Questo è un esempio delle limitazioni descritte in precedenza. Il carbonio al suolo deriva da materiale vegetale come foglie e in particolare, terriccio fine, e gioca un ruolo fondamentale nel ciclo del carbonio. Il pozzo di carbonio al suolo è molto vasto: globalmente si stima che sia capace di contenere 2500 Gt di carbonio, includendo 1550 Gt di materia organica del suolo, comparato con le 560 Gt di carbonio presente come vegetazione (Lal, 2008). Annualmente vengono catturate 120 Gt di carbonio attraverso la fotosintesi, di cui il 50% è trattenuto come biomassa, mentre il restante 50 % ritorna in atmosfera in seguito alla respirazione autotrofa. È stato inoltre stimato che il rilascio globale di carbonio dal suolo derivante dalla decomposizione del sottobosco eguaglia l'immissione di carbonio. Perciò, il flusso annuo di carbonio dal suolo è stimato essere di 55 Gt (Prentice et al, 2001). Il carbonio della biomassa aggiunto al suolo si decompone attraverso le azioni della fauna e dei microrganismi. In questo processo di mineralizzazione i microbi del suolo digeriscono la materia organica respirando il carbonio in atmosfera e simultaneamente rilasciando nutrienti per le piante. Gli aspetti della decomposizione della materia organica nel suolo e del rilascio associato di CO<sub>2</sub> possono essere così spiegati: le frazioni labili si decompongono rapidamente in un tempo che va da uno a cinque anni, le frazioni di materia organica più stabili si decompongono in decenni o in secoli; mentre le frazioni più recalcitranti si degradano in centinaia o migliaia di anni (Davidson and Janssens, 2006). Il risultato netto è che la massa di carbonio aggiunto come biomassa viene rilasciato rapidamente in atmosfera come CO<sub>2</sub>. Per esempio Jenkinson e Ayanaba nel 1977 trovarono che negli ecosistemi tropicali una quantità che va dall'80% al 90% (in funzione del tipo di suolo) di carbonio aggiunto al suolo come loglio e granturco è persa in cinque o dieci anni. Se attraverso un cambio di gestione si riuscisse ad aumentare la proporzione di materia organica resistente alla degradazione e con una velocità di rilascio di CO<sub>2</sub> molto bassa, ci sarebbe un ritardo nel rilascio di CO<sub>2</sub>

che può essere considerato come un'emissione evitata. Una strategia che è stata proposta da alcuni è il compostaggio per stabilizzare la materia organica in forme resistenti alla decomposizione. Comunque, l'evidenza che il carbonio contenuto nel compost si decompone entro dieci anni (Gerzabek et al, 1997) o venti anni (Lynch et al, 2005) suggerisce che il ricambio di carbonio stabilizzato nel compost è simile a quello di materia organica non compostata aggiunta al suolo. A differenza del compostaggio, la pirolisi di biomassa, crea un reale incremento di carbonio stoccato al suolo, perché tali processi stabilizzano il carbonio della biomassa e ritardano significativamente la decomposizione. La conversione di biomassa in biochar, fondamentale, altera le dinamiche di trasformazione del materiale vegetale nel suolo. La pirolisi rilascia immediatamente una porzione di carbonio contenuta nella biomassa e l'energia associata a questo rilascio di carbonio, può essere usata per la produzione di bioenergia. Questo rilascio iniziale è più rapido rispetto a quanto potrebbe accadere durante la decomposizione naturale. Comunque la maggior parte della porzione rimanente è probabilmente stabile per almeno centinaia di anni quando viene aggiunta al suolo. Lehmann nel 2007 ha stimato che quando la biomassa è convertita in biochar, lo stoccaggio potenziale netto di carbonio rappresenta il 20% del carbonio catturato attraverso la fotosintesi (GPP). Con un flusso globale della GPP di 120 Gt di carbonio (Prentice et al, 2001) questo equivarrebbe al potenziale teorico annuo di 24 Gt di carbonio (88 Gt di CO<sub>2</sub> equivalenti), qualora molta di questa biomassa non venga intaccata per la produzione di biochar. Il potenziale reale dei progetti di biochar dipenderà dall'abilità di accesso a materie prime a buon mercato e dal modo (dal punto di vista ambientale) di gestione dei processi. Lehmann e altri nel 2006 hanno stimato che il passaggio dalle pratiche correnti "taglia-e-brucia" alle pratiche "taglia-e-carbonizza" (cioè con pirolisi del materiale tagliato che altrimenti sarebbe stato bruciato nella foresta), potrebbe stabilizzare un ulteriore 0,2 Gt di carbonio, pari a 0,7 Gt di CO<sub>2</sub> equivalente a

livello globale. Inoltre il biochar derivante da rifiuti agricoli e da rifiuti derivanti da foreste (come residui di foresta, residui di segatura, materiale derivante da raccolti agricoli e rifiuti urbani), potrebbe stabilizzare in via conservativa 0,16 Gt di carbonio, pari a 0,6 Gt di CO<sub>2</sub> equivalente all'anno. A livello nazionale Evelein nel 2008 ha stimato che per la Gran Bretagna potrebbero essere stabilizzate annualmente, come biochar, delle quantità di carbonio comprese tra 0,5 Mt e 1 Mt (equivalenti a 1,8 Mt<sub>CO2e</sub> e 3,7 Mt<sub>CO2e</sub>), utilizzando materie prime derivanti da rifiuti e foreste. Lehmann nel 2007 ha stimato che potrebbero essere stabilizzate come biochar 4,5 milioni di tonnellate (equivalenti 16 Mt di CO<sub>2</sub>), negli Stati Uniti usando gli odierni rifiuti forestali e derivanti da raccolti agricoli, e utilizzando biomassa a crescita rapida che può essere piantata su suoli inutilizzati.

### **9.6.3 Emissioni evitate di N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> dal suolo**

Dato che CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O sono potenti gas serra, la riduzione delle loro emissioni dal suolo attraverso l'applicazione di biochar potrebbe contribuire significativamente alla mitigazione delle emissioni di gas serra, in particolar modo in situazioni in cui le emissioni di N<sub>2</sub>O sono forti, come nell'agricoltura intensiva con uso di fertilizzanti. I fertilizzanti azotati, la fissazione di azoto biologico da parte dei legumi, l'urina e il letame degli animali da pascolo sono tutte fonti potenziali di emissioni di N<sub>2</sub>O. L'ossido nitroso è prodotto al suolo durante la nitrificazione (cioè la conversione NH<sub>4</sub>-N a NO<sub>3</sub>-N) e attraverso la denitrificazione, per cui batteri eterotrofi aerobici denitrificanti causano la riduzione respiratoria del nitrato e del nitrito a N<sub>2</sub>O e azoto in condizioni anossiche (Wrage et al, 2005). Una ricerca recente ha mostrato che le emissioni di N<sub>2</sub>O e metano dal suolo verrebbero ridotte significativamente con l'applicazione di biochar. Rondon e altri nel 2005 hanno trovato che, quando il biochar viene applicato al suolo, le emissioni di metano venivano completamente soppresse e le emissioni di N<sub>2</sub>O venivano ridotte del 50%. Yanai e altri nel 2007 trovarono anche la possibilità di



soppressione delle emissioni di  $N_2O$ , sempre tramite aggiunta di biochar.

#### **9.6.4 Influenza del biochar sui fertilizzanti e sugli input agricoli**

L'uso del biochar può influire sull'uso dei fertilizzanti in due modi:

- Sostituendoli con altre fonti di fertilizzanti (e.g. dove il biochar è prodotto con materie prime ricche di nutrienti)
- Aumentando l'efficienza con cui i fertilizzanti vengono usati, a causa della proprietà del biochar che generano un aumento della ritenzione nel suolo

I processi di produzione dei fertilizzanti azotati sono caratterizzati da un alto impatto delle emissioni dovuto all'alto consumo di energia e al consumo di gas come idrogeno. Il range di emissioni, da  $3 \text{ kg}_{CO_2e}/\text{kg}_N$  a  $10 \text{ kg}_{CO_2e}/\text{kg}_N$ , è dipendente della tecnologia dei processi, dalle fonti di energia e dall'utilizzo dei co-prodotti (Wood e Cowie, 2004). Inoltre, dato che il biochar riduce la richiesta di fertilizzante, si potrebbe pensare di avere, in un bilancio del carbonio, una riduzione delle emissioni dovute a tali processi. Tuttavia non sono ancora del tutto chiari i processi con cui il biochar influenza le proprietà fisiche del suolo, anche se recenti evidenze mostrano che il biochar può influire sulle proprietà strutturali del suolo variando la resistenza di quest'ultimo e la sua capacità di trattenere l'umidità e le infiltrazioni. Chan e altri nel 2007 hanno riportato che l'incorporazione di biochar con un rapporto di 50 t/ha aumenta la capacità di ritenere l'umidità del suolo e riduce la resistenza meccanica di quest'ultimo. Il carburante usato nella coltivazione è direttamente legato alla resistenza meccanica del suolo (e.g. McKenzie and So, 1989); inoltre, in situazioni dove l'applicazione del biochar porta alla riduzione della resistenza meccanica del suolo, si avrà una riduzione dell'uso di carburante e delle relative emissioni associate. Il biochar migliora la capacità del suolo di trattenere l'umidità e migliora anche l'infiltrazione in alcuni suoli, e ciò potrebbe condurre alla riduzione

nella frequenza e nella durata dell'irrigazione. Inoltre l'applicazione di biochar a colture che richiedono irrigazione e pascoli potrebbe ridurre le emissioni associate all'uso di energia per l'irrigazione.

#### **9.6.5 Miglioramento dell'efficienza della resa agronomica**

Il biochar ha mostrato la possibilità di migliorare l'efficienza agronomica (che è la resa del prodotto raccolto per unità di fertilizzante utilizzato). In situazione di alta produttività questo beneficio potrebbe manifestarsi come un risparmio nell'uso di fertilizzanti, mentre in situazioni di bassa produttività potrebbe manifestarsi con una produttività aumentata. In situazioni dove la crescita maggiore delle piante deriva dall'applicazione di biochar, ci sarà un sequestro maggiore di carbonio nella biomassa cresciuta. Questo potrebbe generare un incremento nei ritorni di materia organica al suolo. Dato che questo rappresenta un aumento della cattura di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera, l'incremento risultante di carbonio nel suolo, rispecchia un sequestro netto di carbonio.

#### **9.6.6 Influenza sui combustibili fossili**

L'energia netta in uscita dalla pirolisi dipenderà dalle proprietà delle materie prime e dal processo di pirolisi utilizzato. I flussi di energia possono includere: gas di sintesi, bio oli e calore. Queste fonti di energia rinnovabili possono essere usate per sostituire fonti di energia fossili. Il beneficio di mitigazione dipenderà dall'applicazione (calore ed elettricità) che determina l'efficienza di conversione e dall'intensità delle emissioni evitate da combustibili fossili (e.g c'è un beneficio maggiore dalla sostituzione del carbone rispetto al gas naturale, dovuto alle più basse emissioni di quest'ultimo).

### **9.7 BENEFICI DI MITIGAZIONE ACQUISIBILI NELLA PIROLISI PER PROGETTI RELATIVI A BIOENERGIA E BIOCHAR**

I benefici della mitigazione del biochar possono essere conteggiati in vari modi; il principale ammette che la produzione di energia

rinnovabile possa essere conteggiata come una riduzione di emissioni di GHG per il settore energetico, nel conteggio di emissioni a livello nazionale. In sede di progetto, se il biochar è implementato al di fuori di un settore chiuso, potrebbe generare un credito per le emissioni di gas serra evitate, calcolate dalla sostituzione di energia da combustibili fossili. Il riconoscimento di crediti derivanti da una riduzione dell'uso di combustibili fossili, a favore delle energie rinnovabili, è una caratteristica comune degli schemi obbligatori e volontari di commercio di emissioni. Il credito potrebbe essere anche erogato per le emissioni evitate derivanti dal cambio nella gestione della biomassa, quando la gestione convenzionale porta ad emissioni di CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. Vari schemi riconoscono il beneficio delle emissioni evitate di CH<sub>4</sub> quando i rifiuti sono deviati dalla discarica (e.g. NSW GGAS) o quando viene migliorata la gestione del letame (e.g. da RGGI). L'aumento di carbonio stoccato nel suolo attraverso l'applicazione di biochar potrebbe essere classificato come un'attività di sequestro idonea. Secondo quanto stabilito negli articoli del Protocollo di Kyoto 3.3, 6 (JI) e 12 (CDM), se applicato alle foreste, o sotto l'articolo 3.4 se applicato ai suoli agricoli. Comunque, sarebbe necessaria la modifica delle metodologie standard per i suoli (IPPC 2006). A causa delle preoccupazioni legate alle questioni sulla permanenza e sull'addizionalità, i progetti di sequestro sono spesso soggetti a severi criteri governativi sull'idoneità, sulla stima e sull'acquisizione, che può aumentare i costi di transazione e diminuire la partecipazione. Le difficoltà di un monitoraggio accurato del carbonio nel suolo, dovuto alla variazione spaziale e temporale, ha fatto crescere barriere verso l'inclusione della gestione dei suoli agricoli nel commercio delle emissioni. Il VCS, ad esempio, propone un metodo che richiede il monitoraggio basato sul campionamento come riprova della permanenza del carbonio stoccato nel suolo nel tempo (VCS 2007). Comunque, in maniera differente, il CCX, ha monetizzato con successo il sequestro di carbonio nel suolo, usando metodi conservativi per la stima del sequestro basati sull'applicazione di pratiche di gestione idonee,

piuttosto che su cambiamenti derivanti dal monitoraggio di carbonio nel suolo (CCX 2007b). Il cambiamento nella stima del carbonio stoccato nel suolo, dovuto all'applicazione del biochar, potrebbe basarsi su una stima della quantità di carbonio applicata e sulla velocità di ricambio, che dovrebbe essere molto meno incentrata rispetto agli impatti stimati sul carbonio del suolo causati da pratiche di lavorazione del terreno e di pastorizia (Ogle et al, 2003). Un approccio alternativo coinvolge l'istituzione di crediti per il carbonio catturato e stoccato nel biochar: piuttosto che focalizzarsi sull'incremento di stoccaggio di carbonio nel suolo, il credito potrebbe basarsi sulle emissioni di carbonio evitate dovute alla stabilizzazione di materia organica. Comunque, questo approccio non si adatterebbe bene, nell'immediato, alle regole sulle quote degli schemi attuali, in quanto tali schemi non considerano le emissioni evitate di CO<sub>2</sub> da decomposizione della biomassa. Una possibile eccezione è data dal California Climate Action Registry, che riconosce gli stoccaggi di carbonio in corso nei prodotti derivanti dal legno. Sotto questo schema, si potrebbe stabilire un parallelismo tra gli stoccaggi di carbonio in corso nei prodotti del legno e lo stoccaggio di carbonio in corso nel biochar, con l'attribuzione di crediti in riferimento a quest'ultima pratica (questo non è stato ancora testato, e potrebbe essere applicabile solo dove il biochar sia creato a partire da legno derivante da foreste idonee). La riduzione delle emissioni in agricoltura risultanti dall'applicazione di biochar ai suoli agricoli è anche negoziabile. Sotto l'articolo 3.4 del Protocollo di Kyoto, l'aumento del sequestro nelle piante e nel suolo, risultanti dal miglioramento indotto dal biochar nella produttività, potrebbe essere credibile. In conclusione, questa valutazione sugli schemi indica che la pirolisi della biomassa per bioenergia e biochar potrebbe essere riconosciuta come strumento per la riduzione delle emissioni attraverso varie strade: il credito per bioenergia è ampiamente riconosciuto; il credito per l'aumento di carbonio stoccato al suolo, se il biochar è applicato ad una foresta idonea, è riconosciuto da molti schemi; le emissioni evitate in discarica e quelle evitate da letame potrebbero essere riconosciute

solo in pochi schemi; uno schema riconosce la gestione agricola del carbonio nel suolo e un altro riconosce lo stoccaggio a lungo termine nei prodotti derivanti dal legno. Entrambi questi ultimi schemi citati potrebbero prevedere l'emissione di crediti in caso di pirolisi per la produzione di materia organica stabilizzata.

### **9.8 ESEMPIO DI BILANCIO DI GAS SERRA PER UN SISTEMA DI BIOCHAR**

In precedenza si è sottolineato che le fonti di mitigazione di gas serra possono essere associate con la pirolisi di biomassa per creare biochar e bioenergia. Di seguito sono brevemente rielencate le forme di mitigazione:

- Cambiamenti nelle emissioni associate alla gestione di base delle materie prime
- Emissioni evitate con la sostituzione di combustibili fossili con bioenergia
- Stabilizzazione e stoccaggio di carbone nel biochar
- Riduzione delle emissioni agricole di  $N_2O$
- Risparmio del fertilizzante e di altre immissioni in agricoltura qualora il biochar sia applicato ai suoli agricoli
- Aumento delle stoccaggio nella crescita dei raccolti

Di seguito saranno presentate, in relazione alle fonti di mitigazione precedentemente elencate, le emissioni evitate, attraverso esempi di tipiche materie prime potenziali processate tramite tecnologie di pirolisi lenta adatte ad un ampio intervallo di raccolti per bioenergia e materiali di rifiuto. Inizialmente verranno calcolate le emissioni associate alla produzione di biochar (dovute alla stabilizzazione di carbonio come biochar e sostituzione dei combustibili fossili dovuti ai cambiamenti nella gestione delle materie prime potenziali tipicamente usate). In secondo luogo verranno calcolate le riduzioni nelle emissioni dovute all'applicazione di biochar come additivo per il suolo.

### **9.8.1 Emissioni evitate attraverso il cambiamento della gestione delle materie prime, dell'energia e della stabilizzazione del carbonio**

Verranno considerate tre materie prime che si sono dimostrate adatte alla pirolisi lenta (vale a dire, rifiuti verdi (steli e rami) entrambi deviati dalla discarica o dal compostaggio, letame di bovini da stalla (tipicamente stoccati come rifiuti solidi prima dello spandimento sui campi), e paglia da cereale). Di seguito sono proposte nella Tabella 18 le assunzioni fatte, e successivamente i metodi di calcolo utilizzati

*Tabella 18: Assunzioni per il calcolo delle emissioni evitate a seguito della gestione delle materie prime e della pirolisi (tabella 2)*

<b>Global warming potential</b>			Source
CH <sub>4</sub>		25	5
N <sub>2</sub> O		298	5
<b>Feedstock characteristics</b>			
	Energy density (GJ t DM)	Moisture content (% FW)	
Feedstock			
Green waste	18	35	1
Cattle manure	17	38	1
Wheat straw	18	10	1
<b>Pyrolysis process</b>			
	Biochar yield (% DM)	Energy yield (GJ t <sup>-1</sup> DM)	
Green waste	35	3.7	1
Cattle manure	42	2.5	1
Wheat straw	38	4.5	1
<b>Emission factors</b>			
Natural gas small-scale combustion	66	(kg CO <sub>2</sub> e GJ <sup>-1</sup> )	2
Natural gas-fired electricity	590	(g CO <sub>2</sub> e kW <sub>e</sub> h <sup>-1</sup> )	2
Black coal-fired electricity	981	(g CO <sub>2</sub> e kW <sub>e</sub> h <sup>-1</sup> )	2
<b>Emissions from landfill</b>			
Degradable organic C (green waste)	0.49		3
Fraction of DOC that is dissimilated	0.5		3
Fraction of landfill gas that is CH <sub>4</sub>	0.5		4
CH <sub>4</sub> correction factor (managed landfill)	1.0		4
CH <sub>4</sub> oxidation factor	0.1		4
<b>Emissions from compost</b>			
Methane emitted	1.47	(kg CO <sub>2</sub> e kg <sup>-1</sup> DM)	7
Nitrous oxide emitted	0.20	(kg CO <sub>2</sub> e kg <sup>-1</sup> DM)	7
<b>Emissions from wheat straw</b>			
Nitrous oxide emitted	0.03	(kg CO <sub>2</sub> e kg <sup>-1</sup> DM)	3
<b>Emissions from manure management system</b>			
CH <sub>4</sub> conversion factor (solid storage, dairy cattle, temperate climate)	0.04		3
CH <sub>4</sub> -producing capacity (solid storage, dairy cattle, North America and Europe)	0.16	(kg CH <sub>4</sub> kg <sup>-1</sup> volatile solids)	3
Nitrogen excretion rate (dairy cattle, North America)	0.05	(kg N kg <sup>-1</sup> volatile solids)	3
Direct N <sub>2</sub> O emission factor (solid storage)	0.005	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N excreted)	3
Indirect N loss, volatilization (dairy cattle, solid storage manure management)	0.3	(kg N kg <sup>-1</sup> N excreted)	3
Indirect N <sub>2</sub> O emission factor, volatilization	0.01	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N excreted)	3
Indirect N loss, runoff and leaching	0.2	(kg N kg <sup>-1</sup> N excreted)	6
Indirect N <sub>2</sub> O emission factor, runoff and leaching	0.0075	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N excreted)	3
<b>Emissions from manure application</b>			
Direct N <sub>2</sub> O emission factor (manure application)	0.01	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	3
Indirect N loss, volatilization	0.2	(kg N kg <sup>-1</sup> N applied)	3
Indirect N <sub>2</sub> O emission factor, volatilization	0.01	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	3
Indirect N loss, runoff and leaching	0.3	(kg N kg <sup>-1</sup> N applied)	6
Indirect N <sub>2</sub> O emission factor, runoff and leaching	0.0075	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	3

Source: 1 In confidence, 2008

2 Department of Climate Change (Australia) (2008)

3 IPCC (2006)

4 IPCC (2000)

5 Forster et al (2007)

6 EPA (2006)

7 Beck-Friis et al (2000)

### 9.8.2 Emissioni evitate da discarica

È possibile calcolare le emissioni in riferimento a vari rifiuti stoccati in discarica, con e senza la presenza di gas bruciato con torcia per ridurre le emissioni di metano, utilizzando un metodo “tier 1” per il bilancio di massa. Tale metodo è stato proposto sul “Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories” (Houghton et al, 1996) e sul “good practice guidance and uncertainly management in national greenhouse gas inventories” (IPCC 2000). Si ipotizza, inoltre, che il modello di decadimento del primo ordine produca un profilo dipendente dal tempo che ben si adatta agli effettivi schemi di degradazione. Per calcolare le emissioni evitate dalla derivazione di rifiuti da discarica, il bilancio di massa è adatto allo scopo; l’equazione di bilancio è:

$$\text{CH}_4 \text{ emesso (t/t}_{\text{biomassa secca}}) = \text{MGP} \times (1-R) \times (1-OX)$$

R è la frazione di CH<sub>4</sub> recuperata, OX è il potenziale di ossidazione (sempre espresso come frazione), e MGP è la generazione potenziale di CH<sub>4</sub> definita come:

$$\text{MGP} = \text{MCF} \times \text{DOC} \times \text{DOC}_f \times F \times (16/12)$$

MCF è il fattore di correzione del CH<sub>4</sub> (frazione), DOC è la frazione di composti organici degradabili, DOC<sub>f</sub> è la frazione di DOC che viene dissimilata, F è la frazione volumetrica di CH<sub>4</sub> nei gas di discarica. Le stime derivanti dal bilancio sono le seguenti: 0,147 t<sub>CH<sub>4</sub></sub> / t rifiuti verdi secchi, equivalenti a 3,7 t<sub>CO<sub>2e</sub></sub> / t rifiuti verdi secchi, considerando una percentuale di recupero pari a 0 (R=0), e 0,044 t<sub>CH<sub>4</sub></sub> / t rifiuti verdi secchi cioè 1,1 t<sub>CO<sub>2e</sub></sub>/t rifiuti verdi secchi, considerando una percentuale di recupero di metano del 70% (R=0,7). Le emissioni di ossido nitroso e CH<sub>4</sub> da compostaggio sono stimate in 0,2 kg CO<sub>2e</sub> / kg DM e 1,5 kg CO<sub>2e</sub> / kg DM, dove DM indica la materia secca, basandosi sui risultati trovati da Beck-Friis e altri nel 2000.



### 9.8.3 Emissione derivanti da letame

Le emissioni derivanti letame animale sono fortemente dipendenti dal tipo di animale che si considera, dalla dieta seguita e da come il rifiuto viene gestito. Per gli scopi di questo studio verranno considerate le emissioni derivanti da animali da latte nelle regioni temperate degli Stati Uniti (le emissioni sono più alte ai tropici e più basse nelle zone con climi freddi). Consideriamo che il letame abbia una consistenza compatta e che sia stoccato tipicamente per un periodo di alcuni mesi in delle pile non confinate o in mucchi (EPA, 2006). Questo metodo di stoccaggio è rappresentativo del sistema di gestione usato per la maggior parte del letame derivante da animali da latte negli Stati Uniti (IPCC, 2006). La metodologia di calcolo è basata sull'approccio sviluppato per l'US National green house gas inventory (EPA, 2006), basato sulla metodologia di calcolo dell'IPCC per le emissioni di CH<sub>4</sub>, nonché per le emissioni dirette e indirette dell'N<sub>2</sub>O (IPCC 2006). Sia l'IPCC che l'EPA prendono in considerazione molti tipi di animali come base per i loro calcoli. I metodi IPCC collegano le emissioni alla produzione di solidi volatili (VS). È stato usato un fattore di conversione di 1,087 per convertire i solidi volatili (VS) in materia secca (DM) basandosi sulle osservazioni di Pattey e altri nel 2005.

### 9.8.4 Produzione di Biochar ed Energia da pirolisi lenta

La quantità di biochar che verrà prodotta dipenderà dalla biomassa di partenza, così come il contenuto di carbonio finale (Tabella 18). È possibile assumere che il 75% del carbonio del biochar sia stabile per un periodo di dieci anni. Inoltre, anche l'energia prodotta dai processi di pirolisi dipenderà dal tipo biomassa di partenza (Tabella 18). Queste stime sono basate su considerazioni di carattere operativo derivanti da esperienze nel campo della pirolisi. Le emissioni complessive evitate, associate ai cambiamenti nella gestione delle materie prime, alla stabilizzazione del carbonio e alla sostituzione dei combustibili fossili variano nell'intervallo da 0,9 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>materia prima</sub> a 3,8 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>materia prima</sub> (Tabella 19a), che è equivalente all'intervallo 2,5 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> a 10,9 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub>. Il

fattore principale che contribuisce a queste variazioni è rappresentato dalle emissioni derivanti dalle attuali e convenzionali pratiche di gestione delle materie prime ( $0,03 \text{ t}_{\text{CO}_2\text{e}}/\text{t}_{\text{materia prima}} - 3,7 \text{ t}_{\text{CO}_2\text{e}}/\text{t}_{\text{materia prima}}$ ), che variano ampiamente tra le varie pratiche di gestione dei rifiuti, in funzione del grado di anaerobicità e delle quantità di  $\text{CH}_4$  catturato. Un modesto impianto di produzione di biochar per scopi commerciali è probabile che processi una quantità di materia prima di 2 tonnellate per ora, con un'operatività fino alle 8000 annue. Questo suggerisce che un singolo impianto da 2 tonnellate potrebbe generare una riduzione di emissioni dell'ordine da 14400 t di  $\text{t}_{\text{CO}_2\text{e}}/\text{yr}$  a 68000  $\text{t}_{\text{CO}_2\text{e}}/\text{yr}$  e che per dieci anni un impianto della stessa potenzialità eviterebbe emissioni comprese tra 0,14  $\text{Mt}_{\text{CO}_2\text{e}}$  a 0,68  $\text{Mt}_{\text{CO}_2\text{e}}$ . I dati effettivi dipenderanno in qualche modo dalla locazione, che influenzerà le emissioni attribuibili alla gestione della materia prima convenzionale e alla sostituzione dei combustibili fossili (che dipenderà dai decentramenti delle risorse di energia e dalla tecnologia), così come le altre emissioni del ciclo di vita come il trasporto e la costruzione dell'impianto. Comunque, gli studi di Gaunt e Lehmann del 2008 e di Cowie sempre nel 2008, i quali portano entrambi ad un approccio più completo del ciclo di vita, mostrano che i fattori considerati precedentemente dominano il bilancio di carbonio per un singolo impianto (l'inclusione di questi componenti riduce la mitigazione di emissioni per un fattore variabile tra il 4% l'8%).

*Tabella 19: emissioni nette associate all'uso di varie materie prime per pirolisi lenta espresse in relazione alla massa di prima usata (a) e in relazione al del biochar prodotto (b) (i valori positivi indicano le emissioni, mentre i valori negativi le emissioni evitate o le rimozioni)*

<b>(a) Emissions (t CO<sub>2</sub>e t<sup>-1</sup> feedstock)</b>										
Feedstock	Conventional management	Conventional feedstock management				Feedstocks pyrolysed for biochar and energy			Net emissions (biochar–conventional feedstock management)	
		Emissions			C stored in biomass	Net emissions from electricity; fossil fuel substitution			Replacing gas	Replacing coal
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	Total		Replacing gas	Replacing coal	C stabilized as biochar		
Green waste	Landfill – no CH <sub>4</sub> recovery	3.68	0	3.68	–0.90	–0.17	–0.30	–0.72	–3.67	–3.80
Green waste	Landfill – CH <sub>4</sub> recovery	1.10	0	1.10	–0.90	–0.17	–0.30	–0.72	–1.09	–1.23
Green waste	Compost	1.47	0.20	1.67	0.00	–0.17	–0.30	–0.72	–2.56	–2.70
Cattle manure	Solid storage, land spread	0.00	0.37	0.37	0.00	–0.09	–0.18	–0.58	–1.04	–1.13
Wheat straw	Decompose in field	0.00	0.03	0.03	0.00	–0.21	–0.37	–0.65	–0.90	–1.06

<b>(b) Emissions (t CO<sub>2</sub>e t<sup>-1</sup> biochar produced)</b>										
Feedstock	Conventional management	Conventional feedstock management				Feedstocks pyrolysed for biochar and energy			Net emissions (biochar–conventional feedstock management)	
		Emissions			C stored in biomass	Net emissions from electricity; fossil fuel substitution			Replacing gas	Replacing coal
		CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	Total		Replacing gas	Replacing coal	C stabilized as biochar		
Green waste	Landfill – CH <sub>4</sub> recovery	3.15	0	3.15	–2.57	–0.48	–0.86	–2.06	–3.12	–3.51
Green waste	Compost	4.20	0.58	4.78	0.00	–0.48	–0.86	–2.06	–7.32	–7.71
Cattle manure	Solid storage, land spread	0.00	0.88	0.88	0.00	–0.22	–0.43	–1.38	–2.47	–2.69
Wheat straw	Decompose in field	0.00	0.10	0.10	0.00	–0.58	–1.04	–1.82	–2.49	–2.95

## 9.9 EMISSIONI DERIVANTI DALL'APPLICAZIONE DI BIOCHAR AI SUOLI AGRICOLI

L'influenza del biochar sulle emissioni derivanti dall'agricoltura è incerta dato che i dati registrati in campo sono correntemente

limitati e i benefici variano in funzione delle condizioni agricole. Basandosi su assunzioni fatte a partire dai pochi dati posseduti, si è sottoposta ad un'analisi di sensibilità preliminare il potenziale di riduzione delle emissioni associate all'uso di biochar come ammendante agricolo. Per ognuno di questi fattori considerati sono stati ipotizzati vari scenari: uno basso, uno medio e uno alto. Quello medio dovrebbe corrispondere allo scenario più probabile; quello basso è lo scenario che profila riduzione delle emissioni minori (scenario pessimista), mentre quello altro è lo scenario che profila una riduzione delle emissioni maggiore (scenario ottimista). Queste assunzioni sono applicate per un intervallo di colture che hanno bisogno di una preparazione del terreno, richiesta di input e necessità di raccolta. Le assunzioni fatte sono elencate in Tabella 20

*Tabella 20: assunzioni fatte per il calcolo della riduzione delle emissioni dall'applicazione di biochar alle colture*

	Value	Unit	Source
Emission factor N fertilizer manufacture (urea, MAP)	5	(kg CO <sub>2</sub> e kg <sup>-1</sup> N applied)	1
Direct N <sub>2</sub> O emission factor (winter wheat – UK – maize)	0.01	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	2
Direct N <sub>2</sub> O emission factor (canola, wheat – Australia)	0.003	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	3
Direct N <sub>2</sub> O emission factor (broccoli)	0.021	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	3
Indirect N loss, volatilization	0.1	(kg N kg <sup>-1</sup> N applied)	2
Indirect N <sub>2</sub> O emission factor; volatilization	0.01	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	2
Indirect N loss, runoff and leaching (broccoli, wheat – UK – maize)	0.3	(kg N kg <sup>-1</sup> N applied)	2
Indirect N loss, runoff and leaching (canola, wheat – Australia)	0.0	(kg N kg <sup>-1</sup> N applied)	2
Indirect N <sub>2</sub> O emission factor; runoff and leaching	0.0075	(kg N <sub>2</sub> O-N kg <sup>-1</sup> N applied)	2
<b>Fuel use in cultivation</b>			
Canola	7	(L diesel ha <sup>-1</sup> )	4, 5
Broccoli	29	(L diesel ha <sup>-1</sup> )	4, 5
Winter wheat (UK)	46	(L diesel ha <sup>-1</sup> )	5
Maize	35	(L diesel ha <sup>-1</sup> )	5
Wheat (Australia)	3	(L diesel ha <sup>-1</sup> )	5
<b>Nitrogen fertilizer application rate</b>			
Canola	62	(kg N ha <sup>-1</sup> )	4
Broccoli	259	(kg N ha <sup>-1</sup> )	4
Winter wheat (UK)	180	(kg N ha <sup>-1</sup> )	6
Maize	120	(kg N ha <sup>-1</sup> )	6
Wheat (Australia)	67	(kg N ha <sup>-1</sup> )	4
<b>Crop yield (fresh weight harvested product)</b>			
Canola	2000	(kg ha <sup>-1</sup> )	4
Broccoli (two crops annually)	16,000	(kg ha <sup>-1</sup> )	4
Winter wheat (UK)	7800	(kg ha <sup>-1</sup> )	7
Maize (New York State, US)	7965	(kg ha <sup>-1</sup> )	8
Wheat (Australia)	3050	(kg ha <sup>-1</sup> )	4
<b>Harvest index</b>			
Canola (Australia)	0.33		9
Broccoli (Australia)	0.85		9
Winter wheat (UK)	0.50		10
Maize (New York State, US)	0.50		8
Wheat (Australia)	0.43		10
<b>Moisture content</b>			
Canola	10.0	(%)	9
Broccoli (two crops annually)	85.0	(%)	9
Winter wheat (UK)	14.5	(%)	7
Maize (New York State, US)	16.0	(%)	8
Wheat (Australia)	6.0	(%)	9

Note: MAP = monoammonium phosphate.

Source: 1 Wood and Cowie (2004); 2 IPCC (2006); 3 Department of Climate Change (Australia) (2008); 4 NSW Department of Primary Industries (undated); 5 Hunt (1983); 6 Gaunt and Lehmann (2008); 7 Defra (2008); 8 USDA (2007); 9 J. Ekman (NSW DPI, pers comm, 2008); 10 Hay (1995)

### **9.9.1 Tasso di applicazione del biochar e durata dei benefici**

Il tasso ottimale per l'applicazione del biochar ai suoli, e l'area di terreno che deve essere trattata non è stabilita a priori. Tipici rapporti di applicabilità variano nell'intervallo che va da 5  $t_{\text{biochar}}/\text{ha}$  a 50  $t_{\text{biochar}}/\text{ha}$ , e i tassi di applicazioni ottimali dipenderanno dal tipo di biochar, dal tipo di suolo e dalle specie che vogliamo coltivare. È probabile che benefici in termini di aumento delle performance agronomiche e la riduzione delle perdite di nutrienti dureranno per un certo numero di anni. Consideriamo per la seguente analisi che il biochar sia applicato con rapporto 5  $t_{\text{biochar}}/\text{ha}$  e che gli effetti citati durino 10 anni.

### **9.9.2 Riduzione delle emissioni derivanti da ossido nitroso**

Le emissioni di ossido nitroso dovute all'aggiunta di fertilizzante e letame nel suolo avvengono direttamente dal sito di applicazione e indirettamente attraverso traslocazione dell'azoto per volatilizzazione, lisciviazione e dilavamento superficiale. L'IPCC nel 2006 ha reso disponibile un metodo predefinito per il calcolo di queste perdite. In letteratura viene suggerito che le perdite di  $\text{N}_2\text{O}$  potrebbero essere ridotte in seguito all'applicazione del biochar. Rondon e altri nel 2005 trovarono che le emissioni di  $\text{N}_2\text{O}$  venivano ridotte del 50%, quando veniva aggiunto biochar in rapporto 20  $g_{\text{biochar}}/\text{kg}_{\text{suolo}}$  a colture di soia e dell'80% per colture erbose. Inoltre è stata testata la sensibilità di riduzione al 10%, 50% e 75 % nelle emissioni dirette e indirette di ossido nitroso a causa fertilizzanti applicati.

### **9.9.3 Aumento dell'efficienza agronomica**

È molto probabile che il biochar ridurrà i consumi di fertilizzanti contenenti azoto, potassio e fosforo richiesti a causa di una maggiore efficienza nell'uso dell'azoto (Steiner et al, in stampa). Dato che la produzione di fertilizzanti azotati produce molte più emissioni rispetto alla produzione di fertilizzanti contenenti fosforo e potassio (Wood e Cowie, 2004), verranno considerati solo gli impatti derivanti dalla richiesta di fertilizzanti azotati. Si assume

una riduzione del 10% o del 20% o del 30% nell'uso dei fertilizzanti azotati e sono state stimate le emissioni evitate associate a questo processo produttivo.

#### **9.9.4 Risparmi nell'uso di energia per operazioni agricole**

È ampiamente riconosciuto che vi è un'interazione tra le proprietà fisiche del suolo e l'energia usata nella coltivazione. Per esempio, i semenzai sono più semplici da preparare, dato che richiedono un impegno minore per la preparazione del suolo per la piantagione, quindi vi è un uso minore di carburante. Comunque, è difficile ottenere dati precisi al fine di correlare i livelli di materia organica nel suolo e l'energia usata nelle operazioni in campo. Beer e altri nel 2007 hanno riportato che l'incorporamento della stoppia di mais, in contrasto alla combustione di tali rifiuti di mietitura, conduce a significativi incrementi di carbonio nel suolo e a una riduzione del 30% di energia richiesta ai motori necessaria per l'aratura. Non sono stati compiuti studi in campo sul consumo di carburanti in presenza di biochar; Chan e altri nel 2007 hanno trovato una riduzione del 50% nello sforzo di trazione con presenza di biochar con rapporto di applicazione 50t/ha, ma per rapporti di miscelazione di 10t/ha sono stati registrati aumenti, anche se poco significativi (risultato dubbioso). Possiamo assumere una riduzione dell'uso di energia per la preparazione del terreno per i vari scenari rispettivamente di 5%, 15% e 30%.

#### **9.9.5 Carbonio stoccato nella biomassa**

Il biochar si è dimostrato un buon ammendante dei suoli, capace di aumentare la produttività delle colture espressa sia come un aumento dell'efficienza agronomica (i.e. unità di prodotto raccolto per unità di fertilizzante usato) dovuta alle riduzioni nell'uso di fertilizzanti nelle situazioni di alta resa, sia come aumento di raccolta nelle situazioni a bassa produttività. In questa analisi è stato ipotizzato un miglioramento della resa di 0,25% e 0,50%. In situazioni in cui, in seguito all'applicazione di biochar, si verifica una crescita maggiore delle colture, ciò sarebbe causato da un

ritorno di materia organica sia dalla superficie che dal sottosuolo. Dato che questo rappresenta un aumento della cattura di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera, l'incremento risultante del carbonio nel suolo rispecchia un sequestro netto di carbonio. In questa analisi è stato considerato solo il pozzo di carbonio superficiale, usando indici di raccolta (rapporto tra la resa del raccolto e la biomassa germogliata) per il calcolo della biomassa sottoterra al momento della raccolta. Il carbonio catturato è stimato come la differenza nello stoccaggio medio di carbonio tra la biomassa superficiale di campi ammendati con biochar e la biomassa di campi non ammendati. Questa differenza è mediata sulla vita attesa del progetto di sequestro del carbonio, che nel nostro caso è di dieci anni. I calcoli sulle emissioni evitate sono tesi a descrivere i limiti più probabili entro cui cadranno le reali emissioni evitate per ciascuna delle colture prese in considerazione. Tale intervallo è vasto e varia da 0,05 t<sub>CO<sub>2</sub>e</sub>/(t<sub>biochar</sub>×yr×ha) a 2,57 t<sub>CO<sub>2</sub>e</sub>/(t<sub>biochar</sub>×yr×ha) qualora il biochar sia applicato al suolo ad un tasso di 5 t/ha (Tabella 21).

*Tabella 21: emissioni nette t<sub>CO<sub>2</sub>e</sub>/(yr×ha) per il biochar applicato alle colture agricole con rapporto di 5t/ha (i valori positivi indicano le emissioni, mentre i valori negativi le emissioni evitate o le rimozioni)*

Crop	Avoided emissions (t CO <sub>2</sub> e ha <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> )														
	N <sub>2</sub> O emissions from soil			Field operations			Fertilizer savings			Carbon capture			Total		
	Low	Medium	High	Low	Medium	High	Low	Medium	High	Low	Medium	High	Low	Medium	High
	Low	Medium	High	Low	Medium	High	Low	Medium	High	Low	Medium	High	Low	Medium	High
Canola	-0.02	-0.04	-0.06	0.00	0.00	-0.01	-0.03	-0.06	-0.09	0.00	-0.11	-0.23	-0.05	-0.22	-0.39
Broccoli	-0.52	-1.10	-1.77	0.00	-0.01	-0.02	-0.13	-0.26	-0.39	0.00	-0.19	-0.38	-0.66	-1.56	-2.57
Wheat (UK)	-0.19	-0.39	-0.63	-0.01	-0.02	-0.04	-0.09	-0.18	-0.27	0.00	-0.28	-0.55	-0.28	-0.87	-1.49
Maize	-0.13	-0.26	-0.42	0.00	-0.01	-0.03	-0.06	-0.12	-0.18	0.00	-0.28	-0.55	-0.19	-0.67	-1.18
Wheat (Australia)	-0.03	-0.04	-0.07	0.00	0.00	0.00	-0.03	-0.07	-0.10	0.00	-0.14	-0.28	-0.06	-0.25	-0.45

Di queste emissioni evitate la riduzione delle emissioni di N<sub>2</sub>O e la cattura del carbonio da parte della biomassa sono le componenti maggiori. Come già detto, la cattura di carbonio rappresenta la differenza nello stoccaggio medio di carbonio tra una raccolta di base e una effettuata su suoli ammendati con biochar, per un tempo di 10 anni. Normalizzando i valori in riferimento ad una tonnellata



di biochar, l'abbattimento di emissioni su un periodo di 10 anni inseguito all'applicazione di biochar come additivo per i suoli va da 0,1 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> a 5,1 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> (vedi tabella5).

*Tabella 22: Emissioni totali evitate (t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub>) in un periodo di dieci anni, quando il biochar viene applicato con rapporti di 5t<sub>biochar</sub>/ha, assumendo un'influenza del biochar costante*

	Avoided emissions (t CO <sub>2</sub> e t <sup>-1</sup> biochar)		
	Low	Medium	High
Dryland rotation <sup>1</sup>	0.12	0.48	0.86
Broccoli	1.31	3.12	5.13
Winter wheat	0.57	1.73	2.97
Maize	0.38	1.34	2.36

Note: 1 Three-year rotation: wheat, wheat, canola, wheat, wheat, canola, etc.

Inoltre può essere considerata un'ulteriore riduzione delle emissioni, causata dalla pirolisi di biomassa per produrre biochar, variabile tra 2,5 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> e 10,9 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> (Tabella 19b). Quindi, in generale, la riduzione delle emissioni oscillerà tra 2,6 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> prodotto e 16 t<sub>CO2e</sub>/t<sub>biochar</sub> prodotto. Sono state presentate prove di come gli impianti di pirolisi lenta, che trattano un range di materie prime con velocità di 2 t<sub>DM</sub>/h, porteranno un potenziale di emissioni evitate su un periodo operativo di dieci anni variabile tra 0,14 Mt<sub>CO2e</sub> a 0,68 Mt<sub>CO2e</sub>. Un impianto che tratta 2t<sub>DM</sub>/h potrebbe produrre, in un periodo di attività di dieci anni, una quantità di biochar di circa 64000 t (assumendo che il 40% della materia prima secca sia convertita in biochar). L'uso di questa quantità di biochar come ammendante dei suoli porterà ad un abbattimento delle emissioni stimate tra 0,008 Mt<sub>CO2e</sub> a 0,3 Mt<sub>CO2e</sub>. Inoltre l'abbattimento totale raggiunto è stato stimato tra 0,15 Mt<sub>CO2e</sub> a 0,98 Mt<sub>CO2e</sub> per un singolo impianto su un periodo operativo di 10 anni.

## **9.10 QUESTIONI SUL MERCATO DELLE EMISSIONI BASATE SULLA PIROLISI PER LA PRODUZIONE DI BIOCHAR E BIOENERGIA**

In precedenza sono stati delineati i concetti chiave e gli spostamenti rilevanti, che devono essere considerati negli schemi di

commercio delle emissioni. Vediamo ora l'applicazione di questi principi ai progetti di biochar. Le questioni sulla permanenza sono meno importanti per i progetti di biochar rispetto ai progetti volti al sequestro di carbonio nella biomassa o nei suoli attraverso la gestione della produttività degli impianti dato che il biochar rappresenta una forma di carbonio stabilizzata che è resistente ad un'ulteriore decomposizione nei suoli. In riferimento alla copertura di gas e settori, la pirolisi per la produzione di bioenergia e biochar contribuisce attraverso vari modi possibili: evitando emissioni di CO<sub>2</sub> nel settore energetico, aumentando i pozzi di carbonio nel suolo e nella biomassa nel settore agricolo, e riducendo le emissioni di gas a effetto serra differenti da CO<sub>2</sub> sia per il settore dei rifiuti sia per il settore agricolo. In relazione alla bioenergia derivante dalla pirolisi, una volta che il progetto dell'impianto è redatto, l'incertezza della stima delle emissioni evitate, in riferimento alle problematiche citate prima sull'incertezza, si può dire che sarà bassa, dato che i processi che avvengono sono ben collaudati, a patto che l'impianto sia operativo secondo i parametri di progetto, e con le materie prime specificate. Un'incertezza maggiore deriva dalla stima delle emissioni evitate dovuta alla gestione delle discariche o del letame, dato che le conoscenze scientifiche su questi processi non sono così certe, anche a causa della variabilità delle materie prime, dei sistemi di gestione e dei dati meteorologici (IPCC 2006). La riduzione delle emissioni per il biochar applicato ai raccolti agricoli è particolarmente incerta data la scarsità di dati sperimentali, la comprensione limitata dei processi biologici coinvolti, e la variabilità intrinseca nelle emissioni di N<sub>2</sub>O, sia dal punto di vista temporale che spaziale, dovute all'influenza della variabilità dei fattori edafici e climatici. Con riferimento al paragrafo delle limitazioni, queste si riferiscono alle emissioni che sono indirettamente attribuibili al progetto e che avvengono al di fuori del contesto progettuale e che dovrebbero essere considerate. Per esempio, se il terreno agricolo è convertito rapidamente in una foresta a rotazione breve, per produrre biomassa per biochar, allora potrebbe avvenire un cambiamento indiretto derivante dall'uso del

terreno: la foresta nativa potrebbe essere abbattuta per fornire nuovo terreno per le colture. La perdita dello stoccaggio di carbonio nelle foreste native rappresenterebbe una limitazione che dovrebbe essere considerata nei calcoli dei benefici di spostamento del carbonio. I meccanismi attuali di monetizzazione dell'attività di spostamento dei gas a effetto serra sono tipicamente pensate per progetti singoli che sono strettamente legati tra loro. In alcune situazioni la pirolisi e i prodotti del biochar, potrebbero essere progettati per aderire all'approccio di progetti convenzionali. Secondo questo approccio la materia prima è usata per produrre biochar che viene utilizzato nel contesto del progetto o in una località lontana ma ben definita dall'impianto di pirolisi. Questo è il caso della riqualificazione di terreni acquitrinosi e siti degradati. Una questione chiave diventa come raggiungere la quantità di spostamento di carbonio in situazioni per cui il biochar è distribuito come un prodotto. Sono possibili almeno due approcci. Il primo è quello di consentire agli utilizzatori di sviluppare un progetto e affermare che gli spostamenti derivano dal loro uso di biochar. Questo richiederà informazioni sulla provenienza del biochar per assicurare che non ci siano limitazioni o doppi conteggi. Comunque il principale fattore limitante è probabilmente la fattibilità economica. Per esempio, basandosi sulle analisi precedenti, un coltivatore di broccoli che usa biochar potrebbe generare dalle 7,5 t<sub>CO<sub>2</sub>e</sub>/ha alle 25,5 t<sub>CO<sub>2</sub>e</sub>/ha di emissioni evitate su un periodo di 10 anni. Sul mercato della CO<sub>2</sub> questo corrisponderebbe ad una cifra che si aggira da 750 US \$ a 2500 US \$ di entrate sul progetto, dato che il prezzo di mercato è 100 US \$ /t<sub>CO<sub>2</sub>e</sub> (Stern 2007). Comunque anche a questo livello i costi di sviluppo e applicazione del progetto dovrebbero probabilmente prevalere sulle entrate, quindi la scala è incompatibile col mercato. Il secondo approccio consiste nel realizzare la mitigazione includendo il valore di spostamento dei gas serra all'interno del prezzo del biochar prodotto oppure attraverso meccanismi di fornitura simultanea per località limitrofe. Nel primo caso il coltivatore fa a meno dei crediti di carbonio, che andranno al distributore in una misura appropriata per il mercato del

carbonio. In cambio, la fattoria potrà acquistare il biochar ad un prezzo ribassato. In relazione a questo meccanismo, sarà il fornitore a dover dimostrare che l'uso del suo prodotto realizza le ipotesi sullo spostamento della quantità di carbonio. L'aggregazione sarebbe possibile nelle attività economiche verticalmente integrate (industrie del cibo, negozi, fattorie con certificazioni). Il responsabile delle parti per l'integrazione dovrebbe svolgere operazioni per indirizzare l'applicazione del biochar su specifiche aree adibite a coltura e il valore potrebbe rispecchiarsi nel prezzo pagato per la produzione agricola.

### **9.11 MONITORAGGIO E VERIFICA**

Saranno richiesti protocolli rigidi per giustificare le stime sulle emissioni evitate per ogni categoria. Per le componenti associate alle operazioni degli impianti di pirolisi (i.e. emissioni evitate associate alle fonti di materia prima, agli spostamenti di combustibili fossili e alla produzione e distribuzione di biochar), il calcolo è un esercizio di conteggio relativamente semplice. Vi sono preoccupazioni potenziali sui modelli predefiniti proposti dell'IPCC, semplicemente perché potrebbero condurre a risultati inaccurati (e.g. Crutzen et al 2008; Ximenes et al 2008), o per lo meno essere soggetti a incertezza significativa (IPCC 2006). In funzione del mercato in cui lo spostamento è stato monetizzato, esistono metodi per il monitoraggio e la verifica che possono essere usati. Come detto sopra, la definizione del contesto e la linea base del progetto sono i primi passi critici nel monitoraggio e nella verifica. Alcuni schemi richiedono un approccio tipo LCA, per cui il contesto del progetto deve comprendere tutte le fonti di emissione e di rimozione attribuibili al progetto stesso, mentre altri schemi permettono una definizione dell'ambito più ristretta. L'approccio precedente è appropriato in situazioni come quelle dei meccanismi CDM, dove le emissioni, che sono attribuibili indirettamente, o l'ulteriore controllo del committente del progetto, non saranno riportate da altre parti. La linea base come descritto

precedentemente rappresenta lo scenario senza progetto e potrebbe essere determinata dalla storia dell'uso del terreno e dagli sviluppi delle zone limitrofe. Il progetto allora necessiterà dell'applicazione di appropriati registri. Per esempio la pesatura dei camion potrebbe essere usata per dimostrare che la materia prima che deriva da una fonte precisa è stata consegnata. Inoltre potrebbe essere necessaria l'adozione di registri inerenti all'uso e al trasporto di energia basati su sistemi di metratura calibrata. Come detto in precedenza, gli aspetti chiave da verificare, in riferimento al biochar, sono:

- Produzione del biochar
- Fine vita del biochar
- Impatti del biochar sulle emissioni agricole

I sistemi di monitoraggio usati saranno commisurati alle diverse situazioni. Per esempio, i bisogni di monitoraggio saranno differenti per progetti dove il biochar è stato applicato in una piantagione limitrofa all'impianto e una dove il biochar è stato introdotto tramite un mercato al dettaglio, come prodotto di miglioramento delle proprietà del suolo. In aggiunta al monitoraggio (e fornendo mezzi di verifica) deve essere considerata la fine vita del biochar, data la mancanza attuale di prove a lungo termine sulla stabilità di quest'ultimo. I protocolli avranno bisogno di essere messi in opera al fine di dimostrare la stabilità del biochar nel tempo negli ambienti dove esso viene applicato. L'area più complessa per il monitoraggio e la verifica degli spostamenti inerenti il biochar sorgerà laddove un progetto cerca di affermare il credito per le emissioni evitate, proponendo l'uso di biochar in contesti agricoli. Attualmente la base delle prove a sostegno delle affermazioni è debole e molto specifica per ogni situazione, come già visto per gli aumenti della resa agricola (Lehmann e Rondon 2006). Prove sufficienti non sono ancora presenti per proporre modelli attendibili. Una volta che questi modelli saranno identificati, sarà relativamente semplice calcolare e confermare le affermazioni di abbattimento usando dati primari allo scopo di monitoraggio (e.g.

registri di fattoria per l'acquisto e l'uso di fertilizzante, crescita del raccolto e registri di vendite). Queste difficoltà non dovrebbero scoraggiare gli sforzi di monetizzazione degli spostamenti di gas a effetto serra derivati dalla pirolisi e dalla produzione di biochar. La maggiore parte del valore del mercato delle emissioni in molte situazioni si realizza probabilmente tramite le emissioni evitate dovute ai cambiamenti nella gestione della materia prima, nella sostituzione di combustibili fossili e nella stabilizzazione di carbonio. Una volta che verranno identificati dei modelli per le emissioni di N<sub>2</sub>O in agricoltura, questi potrebbero potenzialmente essere validati a posteriori laddove siano presenti appropriati registri. Il mercato di scambio delle emissioni si sta espandendo molto rapidamente e probabilmente continuerà a crescere quanto più i vari paesi introdurranno schemi obbligatori, e quanto più gli obiettivi di tali schemi saranno raggiunti in riferimento all'urgenza crescente di frenare le emissioni. Le parti aderenti al Protocollo di Kyoto hanno sottoscritto accordi per un secondo periodo di impegno che dovrebbe cominciare dopo il 2012 (UNFCCC, 2005). È probabile che le regole per l'inclusione degli spostamenti in agricoltura siano cambiate in riferimento al nuovo periodo di impegno. I dettagli degli obiettivi e la struttura di conteggio per il secondo periodo sarà negoziata negli anni successivi. L'applicazione futura delle politiche di cambiamento climatico potrebbe coinvolgere programmi a larga scala monitorati e verificati a scala nazionale nell'ordine di minimizzare i costi delle transazioni e le limitazioni. Gli stessi conducono a economie di scala per il monitoraggio, per la verifica e per la registrazione degli abbattimenti presenti nei mercati volontari. Tali sviluppi potrebbero aiutare nella riduzione dei costi di transazione e inoltre l'aumento dell'incentivo a partecipare al mercato delle emissioni potrebbe favorire i progetti inerti il biochar.

## 9.12 CONCLUSIONI

Attualmente non ci sono prove certe che permettano di stabilire un periodo di attività oggettivo, riguardo alla cattura di emissioni, attraverso l'uso biochar. La quantità di carbonio sequestrato al suolo, tipicamente, si riferisce al carbonio che è stoccato nel suolo come risultato di un cambiamento che incrementa il ritorno di biomassa al suolo o rallenta la sua decomposizione. Comunque questo sequestro è spesso oggetto di dibattito, come detto sopra, dato che vi sono questioni aperte sulla permanenza e sulle limitazioni. Per contro la pirolisi trasforma la biomassa e stabilizza il carbonio in biochar, che è una forma ampiamente resistente alle successive decomposizioni una volta addizionato al suolo. Dunque, si può affermare che è importante differenziare l'uso della pirolisi per la stabilizzazione del carbonio. Sono state presentate delle prove per dimostrare quantitativamente l'operatività di un singolo impianto di pirolisi lenta, che processa una quantità di materia prima con una portata di  $2t_{DM}/h$ . Questo porterà ad un potenziale di emissioni evitate tra  $0,1 Mt_{CO_2e}$  a  $1 Mt_{CO_2e}$  su un periodo di 10 anni. L'ampiezza di questo intervallo mette in luce la forte dipendenza dei meccanismi di sequestro di carbonio dalle materie prime e dai rapporti di applicazione del biochar, illustrando l'importanza di selezionare appropriate combinazioni di materia prima e di biochar applicato, se lo scopo è massimizzare la mitigazione del cambiamento climatico. Ciò mostra anche l'importanza del progetto (sia in termini di fonte di materia prima, sia nell'uso di biochar) se lo scopo è massimizzare la mitigazione del cambiamento climatico. Questa analisi rivela anche il prospetto stimolante che, con una sufficiente distribuzione di impianti per la pirolisi, il biochar, possa offrire un contributo significativo al cambiamento climatico sulla scala delle Gt. È necessario sviluppare una certa esperienza basata su studi di laboratorio e in campo ben strutturati svolti su una scala che permetta benefici in agricoltura e nell'ambiente e che prospettino vantaggi nell'uso di biochar tanto da essere esplorati o dimostrati. Questi studi devono essere pensati al fine di garantire la cattura di tutti i tipi di emissioni evitabili (i.e. dalla materia prima

alle emissioni agricole). Tali studi dovrebbero inoltre coprire una serie di situazioni rappresentative delle materie prime, delle installazioni di pirolisi, dei sistemi ambientali, e agricoli, e richiederanno una distribuzione del biochar a livelli che non sono ancora realizzabili, data la mancanza di impianti di pirolisi con un livello appropriato di controllo e capacità di processo tali da produrre biochar in quantità necessaria. Questo rimarrà probabilmente un vincolo fino a quando non verranno progettati impianti pilota di pirolisi a scala commerciale. Di almeno pari importanza, per stabilire i meccanismi effettivi per i crediti del mercato del carbonio generati dalle installazioni per la pirolisi, è stabilire un valore per il biochar come ammendante agricolo al fine di favorire uno sviluppo della domanda di mercato. La dimostrazione dei benefici in agricoltura e nell'ambiente sarà cruciale per la creazione della richiesta di biochar. Dato che questa discussione è centrata principalmente sulla mitigazione dei gas serra, altri benefici ambientali del biochar, come la gestione della qualità dell'acqua, potrebbero anche essere monetizzati in un mercato di servizi ambientali, una volta che i benefici siano stati dimostrati. Gli obiettivi ambientali possono essere perseguiti efficientemente ed efficacemente tramite varie politiche (Cowie et al, 2007). L'integrazione della politica del cambiamento climatico all'interno di misure più ampie per la gestione sostenibile del terreno consentirebbe benefici multipli per il biochar da riconoscere e perseguire. La pirolisi e i progetti inerenti il biochar sono probabilmente complessi e richiedono meccanismi di aggregazione di spostamenti del carbonio, attraverso una rete di installazioni per la pirolisi, e uso del biochar nella gestione agricola o ambientale. Questo richiederà un disegno innovativo di progetto e modelli economici sostenuti da approcci sui costi effettivi nel monitoraggio e nella verifica.



## **Capitolo 10**

# **Sistemi integrati di produzione e utilizzo del biochar e progetti di ricerca in Italia e nel mondo**

### **10.1 PRODUZIONE DI BIOCHAR E BIOENERGIA SU LARGA SCALA**

La produzione del biochar su larga scala trova come motivazione principale la produzione di bioenergia, ma anche la vendita di biochar attraverso distributori a livello regionale o interregionale. Vediamo ora uno studio che collega la produzione di bioenergia e biochar, con la produzione di cemento, che è uno dei processi caratterizzati da elevate emissioni di CO<sub>2</sub>. Tipicamente, sono rilasciati 800kg di CO<sub>2</sub> per ogni tonnellata di cemento prodotto, metà derivanti dal riscaldamento dei calcari in ambienti ricchi di O<sub>2</sub> e metà derivanti dall'uso di combustibili fossili per scaldare i calcari a 1400°C (Van Oss e Padovani, 2002).

Nella produzione del cemento vi è una portata elevata di calore residuo a 300°C circa, sia dal sistema di raffreddamento del clinker, che dagli scarichi finali del processo. Questo eccesso di calore può essere usato per seccare della biomassa per incrementare il suo potere calorifico. Possiamo considerare che vengano usati rifiuti verdi urbani puliti e fanghi di depurazione per la produzione di gas combustibile e biochar.

Vi sono molti vantaggi nell'utilizzare sistemi di pirolisi laddove il gas è utilizzato direttamente nei forni per la produzione di cemento. Innanzitutto, vi è una piccola contaminazione non voluta di metalli all'interno dei forni per la produzione del cemento. In secondo luogo, è molto più facile inserire un gas all'interno di un forno preesistente, piuttosto che materia solida che richiederebbe dei sistemi complessi per la movimentazione del materiale. Se i forni di pirolisi lavorano a temperature non troppo alte e il syngas grezzo ha un potere calorifico abbastanza alto, allora la temperatura di fiamma non sarà troppo bassa (da 1200°C a 1250°C), rispetto alla combustione di un combustibile primario (carbone, ma anche gas naturale).

Approssimativamente si può assumere che vengano trasportate 170000 tonnellate di rifiuti triturati umidi derivanti da verde urbano o da legname, o fanghi di depurazione, dal sito di stoccaggio ad un centro urbano posto a 50 km di distanza. Il costo di triturazione dei materiali legnosi, per un ampio range di biomasse, è di circa 25 US\$ per tonnellata. La composizione della biomassa usata come materia prima varierà molto a causa della stagionalità delle colture, ma è probabile che il potere calorifico della combinazione delle biomasse di alimentazione sarà compreso tra 16 MJ/kg e 18 MJ/kg (per forno tradizionale a secco), con un contenuto di ceneri variabile tra 3% e 10% (Warnker, 2001). Tutta la biomassa verrà setacciata per garantire che non entri nel forno del materiale di dimensioni eccessive, e la parte non passante al setaccio sarà ulteriormente trattata per adattarne le dimensioni. Parti metalliche, rocce e vetri vengono rimossi prima che la biomassa vada incontro al processo di essiccamento in forno, usando calore residuo derivante da impianti che producono cemento e calore residuo derivante da forni di pirolisi. Per provare a garantire un'uniformità nel biochar prodotto si può effettuare una miscelazione conforme con i principali standard collegati all'uso del biosolid e dei rifiuti urbani.

L'input ai forni di pirolisi è circa 100000 t/yr di materia secca. In questo processo di pirolisi la quantità di biochar è di circa 35000 t/yr, con un contenuto di carbonio compreso tra il 70% e il 80% e 65000 tonnellate di syngas. Si stima un risparmio di carbone compreso tra 19000 e 24000 tonnellate, pari a circa un risparmio di 1 milione di US\$ per anno e una riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> di 46000 tonnellate in un anno. Per lo scopo di questa trattazione, possiamo ipotizzare che il prezzo di 35 US\$ per una tonnellata di CO<sub>2eq</sub> sia una stima plausibile. Ci si aspetta che il biochar venga venduto in consorzi agrari ad un prezzo compreso tra 120 US\$ e 180 US\$ per tonnellata. Il prezzo sarà principalmente determinato dal contenuto di ceneri inorganiche. I biochar con altro contenuto di calcio, potassio e fosforo, hanno un più alto valore economico. Questi prezzi sono basati su valutazioni fatte dal Dipartimento delle

Industrie Primarie (New South Wales, Australia). Il costo fisso delle attrezzature per la movimentazione del materiale, dei forni di essiccamento e di pirolisi è stimato in 10000000-15000000 US\$. I costi operativi e di manutenzione annuali dipenderanno dalla qualità del rifiuto e dalla specifica configurazione del forno, ma si stima che tali costi ricadano nell'ordine di 500000 US\$. Una valutazione finanziaria decennale che usa i precedenti parametri, mostra un ritorno post-tasse superiore al 11%. In particolare, questa modellazione finanziaria considera la sensibilità delle variabili finanziarie di input. Indipendente dal portare a zero il valore attuale netto (VAN), il costo del capitale, il prezzo della CO<sub>2eq</sub>, il prezzo del biochar o dei materiali di rifiuto risulteranno al limite rispettivamente 22000000 US\$, 7 US\$/t, 83 US\$/t e 37 US\$/t. Lo scopo fondamentale di tale investimento è massimizzare la redditività dei flussi di denaro, specialmente la redditività del biochar. Un aspetto non finanziario importante, identificato da una modellazione, è l'incremento di complessità organizzativa associato con l'introduzione dei sistemi di pirolisi. In confronto a sistemi tradizionali a carbone o gas naturale, il sito richiederà una gestione dei seguenti input e rischi aggiuntivi:

- Un capitale di progetto di 15000000 US\$ per l'uso corrente di sistemi di pirolisi non commercializzati o non convenzionali
- Accordi commerciali e gestione delle forniture con molti fornitori di rifiuti e loro corrieri
- Gestione on-site delle nuove attrezzature e consegne derivanti da vari fornitori di rifiuti
- Gestione del rischio finanziario derivante dai prezzi futuri dei rifiuti e della CO<sub>2eq</sub>

## **10.2 PRODUZIONE DI BIOCHAR E BIOENERGIA A SCALA DI FATTORIA**

A livello di fattoria l'adozione sistemi integrati di produzione e utilizzo del biochar avrebbe come scopo principale la produzione di bioenergia, ma anche l'uso del biochar a livello di fattoria o esternamente ad essa. Consideriamo la fattoria Frye Puoltry Farm situata a Wardensville in West Virginia; tale fattoria ospita 99000 polli con sette cicli di allevamento per anno che generano annualmente una quantità di pollina compresa tra 125t e 600t (Pelletier et al, 2001, Flora e Riahi-Nezhad, 2006). La pollina viene alimentata ad un gassificatore a letto fisso che ha la capacità di 300 kg<sub>materia secca</sub> /hr (operante alla temperatura di circa 500°C) che produce calore per 3 pollai. Questo evita una fornitura annua di 114000 l di propano, con un risparmio di 66000 US\$ (prezzo di 2.2 US\$ per gallone di propano, aprile 2008). Sono stati notati effetti benefici sul peso dei volatili e sul tasso di sopravvivenza, come risultato dell'uso di un essiccatore d'aria che trattasse la corrente derivante dallo scambiatore comune con il sistema di pirolisi.

A seconda della condizioni di processo può essere prodotto un biochar con un contenuto di carbonio compreso tra il 10% e il 34%. Dalle 125t-600t di pollina si possono ottenere tramite pirolisi da 25t a 120t di biochar. Tale calcolo assume un recupero del 20% (15%-30%) dalla materia secca totale. Il parametro critico per il recupero del carbonio nel biochar, e quindi, per il bilancio di carbonio e per la quantità di biochar, è l'umidità della pollina: con basse umidità, aumentano la quantità di biochar e di carbonio recuperata. Il biochar prodotto è ricco in fosforo (da 1,7% a 3,2%) e in potassio (da 5,4% a 9,6%), e possiede anche un buon potere fertilizzante in aggiunta alla caratteristica di ammorbidire i suoli. Il biochar è stato venduto a 480 US\$/t a livello di fattoria, per essere applicato alla produzione di soia e fieno usando degli spargitori a rotazione. Il risparmio di fertilizzante è pari ad un 20% dell'azoto totale applicato e ci si aspettano valori del 100% per il fosforo e potassio.

La combinazione di produzione di energia e produzione di biochar dal letame animali è un sistema promettente che unisce varie esigenze:

- Energia per l'allevamento degli animali
- Riduzione dei flussi dei letame animale
- Aumento della produttività del suolo

La vicinanza fisica del luogo di produzione delle materie prime e il luogo di consumo dell'energia (sono all'interno della stessa fattoria) è la situazione ideale per mantenere bassi i costi di trasporto. L'alto valore fertilizzante del biochar prodotto dalla pollina ne incrementa il valore monetario; tuttavia, in questo caso, ciò non rappresenta l'incentivo primario per l'applicazione al suolo. Non sono stati considerati aspetti relativi al mercato delle emissioni.

### **10.3 PRODUZIONE DI BIOCHAR DA PIANTAGIONI DEDICATE PER L'AGRICOLTURA SOSTENIBILE**

Questo sistema integrato di produzione e utilizzo del biochar è motivato principalmente dalla necessità di migliorare la produttività del suolo attraverso il biochar e migliorare l'uso delle risorse all'interno della fattoria. La fattoria considerata è gestita dalla compagnia agricola DESA ed è situata a Santa Cruz nell'est della Bolivia, ha un'estensione territoriale di 24500 ha, con 14000 ha di colture, 6000 ha di foresta e 3500 ha di pianure frangivento. I prodotti delle colture includono limoni, soia, mais, girasoli, sorgo, grano, chia, fagioli, cotone e sesamo. I suoli sono alluvionali e Entisol limosi con un pH compreso tra 6,5 e 8, bassa frazione organica (da 0,9% a 1,4%) e capacità di scambio di cationi compresa tra 170 mmol/kg e 400 mmol/kg (da 0 a 0,25m). Dalle zone forestali e dai frangivento viene ottenuta annualmente una quantità di 10000 m<sup>3</sup> di rifiuti di legno che deve essere rimossa, di cui 2500 m<sup>3</sup> sono richiesti per pratiche di essiccazione. La rimanente biomassa viene utilizzata per produrre biochar, circa 3000 t l'anno. Il biochar può

essere prodotto in forni dedicati, con una capacità di 20t/d, operanti a 400°C senza cattura di energia. I costi di produzione del biochar ammontano a 35US\$-40US\$ per tonnellata di biochar, senza considerare costi di trasporto, ma includendo un investimento di capitale di 180000US\$, considerando un tempo di ritorno per l'investimento di 7 anni. Dato che tutte le operazioni di raccolta della materia prima, di produzione del biochar e di applicazione al suolo avvengono all'interno della stessa fattoria, le distanze di trasporto sono basse con una media di 20km per un'operazione completa. Il biochar è applicato con vari rapporti di miscelazione: 20 t/ha, 50 t/ha, 100 t/ha e 150 t/ha. Al corrente prezzo di mercato (2008), un incremento di produzione del 20% in girasoli e in soia coltivati a rotazione, potrebbe generare un guadagno netto compreso tra 128US\$ e 182 US\$ per ettaro all'anno. Il piano economico mostrato dalla DESA indica che con un rapporto di miscelazione di 25 t/ha, i costi iniziali di investimento dovuti all'applicazione del biochar possono essere recuperati in 6 anni.

#### **10.4 CONCLUSIONI SUI SISTEMI INTEGRATI DI PRODUZIONE E UTILIZZO DEL BIOCHAR**

L'ampia varietà di sistemi integrati che utilizzano il biochar mostra che sono possibili molte combinazioni differenti in termini di risorse di base, tecnologie di produzione e uso dei prodotti e che quindi è necessaria un'analisi differente a seconda dei sistemi che si vogliono produrre o integrare. Gli elementi critici sono la distribuzione delle risorse, la produzione e l'uso del biochar, che sono specifici per certe regioni. Dove i luoghi di produzione della materia prima, dell'energia e di applicazione del biochar sono spazialmente vicini, si avranno opportunità maggiori circa la riduzione delle emissioni con bassi investimenti a breve termine. In aggiunta alle brevi distanze di trasporto, la continuità di una quantità appropriata di materie prime per certi sistemi, e la bassa umidità di queste ultime, è centrale per la redditività dei sistemi integrati di produzione e utilizzo del biochar.

La produzione di energia, potrebbe avere, ma anche non avere, un ruolo all'interno dei sistemi integrati inerenti il biochar. In molti casi, la produzione di energia è critica per la redditività economica del progetto e migliora sempre il bilancio delle emissioni. L'opportunità di enfatizzare la produzione di energia, piuttosto che di biochar, che produrrà un cambiamento nel prezzo di ciascun prodotto (biochar ed energia), potrebbe offrire dei vantaggi.

L'approccio del biochar può essere scalabile, cioè le soluzioni per i sistemi inerenti il biochar possono attuarsi da una scala piccolissima (nucleo familiare) a scala globale. Tuttavia i sistemi una volta messi in opera non possono essere modificati per alterare la scala di influenza. In quest'ottica, parlare di approccio del biochar, potrebbe risultare ingannevole, anche se iniziano ad apparire sistemi ad approccio multiplo. Come già detto per i vari sistemi avremo scelte molto differenti sul tipo di biomassa da utilizzare, sui sistemi di pirolisi, e sull'utilizzazione del biochar e dell'energia.

In futuro, sarà necessario poter applicare un'analisi sulla locazione degli specifici sistemi, cosa che adesso è irrealizzabile. In parte la mancanza di una valutazione basata sui sistemi è dovuta alla mancanza di informazioni sufficienti sui parametri di processo in relazione alla scala del progetto che si vuole realizzare. Le informazioni relative alle varie scale del processo, saranno disponibili quando si avranno valutazioni significative a livello dei sistemi.

### **10.5 L'IBI: INTERNATIONAL BIOCHAR INIZIATIVE**

La IBI è la principale associazione che si occupa del biochar nel mondo.

La missione della IBI è quella di promuovere lo sviluppo dei sistemi integrati di produzione e utilizzo del biochar che seguono un approccio dalla culla alla tomba e le linee guida della sostenibilità. Nel perseguimento di ciò bisogna considerare:

- Un sostegno alla produzione, alla revisione e alla diffusione di informazioni su tutti gli aspetti del biochar
- L'elaborazione di linee guida di sostenibilità e, valutazione e monitoraggio dei progetti e dei sistemi inerenti il biochar in riferimento a tali linee guida

Il biochar sostenibile è una delle poche tecnologie relativamente poco costose, è ampiamente applicabile ed utilizzabile a tutte le scale di progetto. La IBI si concentra sulla necessità di creare standard di qualità, di sostenibilità e di garanzia nel settore emergente del biochar. La IBI incoraggia e mira a promuovere buone prassi nel settore per garantire la fiducia da parte del pubblico nelle organizzazioni coinvolte nella ricerca sul biochar, nel marketing e nella produzione, affinché tutti questi aspetti rispondano ad elevati standard etici, e i prodotti da esse realizzati siano sicuri e appropriati per l'uso. A tal fine, la IBI riunisce le varie parti interessate in gruppi di lavoro con lo scopo di produrre standard di sostenibilità e di classificazione, e sistemi di valutazione per la produzione e l'uso biochar.

L'International biochar Initiative (IBI) è stata costituita nel luglio 2006 in una riunione tenutasi parallelamente al World Congress Science of Soil (WSSC) a Philadelphia. Nel corso della riunione del 2006, le persone ed i rappresentanti di istituzioni accademiche, di imprese commerciali, di banche d'investimento, le organizzazioni non governative, i rappresentanti di agenzie federali, e l'arena politica da tutto il mondo hanno riconosciuto un interesse comune nel promuovere la ricerca, lo sviluppo, la dimostrazione, la distribuzione e la commercializzazione delle promettenti tecnologie di produzione del biochar.

La prima conferenza internazionale sul biochar è stata organizzata e si è svolta nel New South Wales, in Australia, nei mesi di aprile e maggio del 2007, ed ha attirato la partecipazione di 107 partecipanti provenienti da 13 paesi. Con il consenso unanime della Conferenza nel 2007, è stata creata l'International Biochar Initiative come un'associazione no-profit 501(c)3 negli Stati Uniti (la conferenza



del 2007 si è svolta sotto il nome di International Agrichar Initiative (IAI). In questa conferenza è stata presa una decisione unanime di cambiare il nome dell'organizzazione, e un sondaggio successivo ha portato alla nuova denominazione, International Biochar Initiative (IBI)).

Nel 2008 si è tenuta la seconda conferenza internazionale, "Biochar, sostenibilità e sicurezza in un clima che cambia", presso il Centro Civico di Newcastle a Newcastle, Regno Unito. La conferenza ha avuto oltre 225 partecipanti provenienti da 31 paesi diversi con oltre 70 presentazioni.

Alla IBI aderiscono vari gruppi di lavoro che operano a livello regionale e locale. I gruppi regionali danno supporto e aiutano la ricerca per progetti applicabili su scala locale. Questi gruppi regionali spesso tengono conferenze e riunioni, forniscono aggiornamenti sui progetti regionali riguardanti il biochar e i loro membri, si impegnano in progetti quali prove in campo e produzione biochar, sostengono la politica della IBI a livello locale e regionale, scrivono e pubblicano relazioni, generando una rete di persone che lavorano tutte in un'area geografica simile.

Inoltre, un altro scopo dei gruppi di lavoro è quello di coinvolgere il maggior numero possibile di parti interessate alla causa del biochar, in modo da lavorare in un ambiente sempre più collaborativo.

I gruppi regionali presenti ad oggi sono:

### **Europa**

- Biochar Europe
- The UK Biochar Research Centre (UKBRC)
- ICHAR Italian Biochar Association
- North Sea Region Biochar Initiative

### **Asia e Pacifico**

- Australia and New Zealand Biochar Researcher's Network
- New Zealand Biochar Network

- South East Asian Biochar Interest Group
- Thai Biochar Initiative (ThBI)
- Japan Biochar Association
- CAU-Biochar (China)
- Biochar Society of India
- UB International
- Mongolia Biochar Initiative (MoBI)

## **Nord America**

### **Canada:**

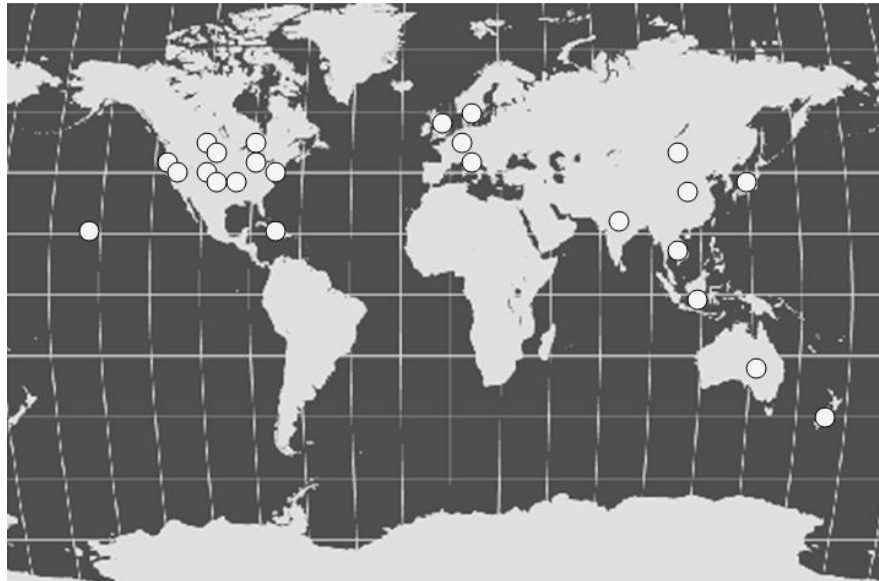
- Canadian Biochar Initiative
- Biochar-Ontario
- Prairie Biochar Initiative

### **Stati Uniti:**

- US Biochar Initiative
- Biochar Hawaii (United States)
- Rocky Mountain Biochar Initiative (United States)
- Pacific Northwest Biochar Initiative (United States)
- Northeast Biochar Association (United States)
- Central Illinois Biochar Group (United States)
- Seattle Biochar Working Group (SeaChar) (United States)
- Terra Preta at Michigan Technological University Working Group (United States)

### **Caraibi and America Centrale**

- Haiti Biochar Project



*Figura 68: distribuzione a livello mondiali dei vari gruppi di ricerca regionali*

## **10.6 PROGETTI INERENTI IL BIOCHAR IN 9 PAESI IN VIA DI SVILUPPO**

La IBI sta lavorando tramite organizzazioni e progetti in nove paesi in via di sviluppo per fornire un sostegno allo sviluppo economico e per una valutazione dei costi effettivi circa gli approcci che hanno come scopo l'introduzione diffusa del biochar. La IBI, anche se attualmente non elargisce finanziamenti, fornisce assistenza tecnica per gli obiettivi principali dei vari progetti, tra cui:

- L'introduzione di tecnologie di pirolisi per la produzione di biochar a livello domestico e di villaggio/quartiere, tra cui stufe per la produzione di biochar e unità di produzione su piccola scala.
- Sviluppo di programmi comuni per la valutazione delle prestazioni delle unità di produzione e delle stufe.
- Sviluppo di procedure comuni per l'analisi del biochar e per il monitoraggio dell'applicazione e della risposta in termini di crescita delle piante.

- Sviluppo di una metodologia per la valutazione dell'impatto ambientale, dei costi economici, dei benefici sociali e culturali derivanti dall'introduzione di tecnologie inerenti il biochar o di un'applicazione di biochar ai suoli.

I paesi citati in precedenza sono: Belize, Camerun, Cile, Costa Rica, Egitto, India, Kenya, Mongolia e Vietnam.

### **10.6.1 Belize**

Carbon Gold, in collaborazione con Toledo Carbon, una società affiliata della Toledo Cacao Growers Association (TCGA), sta conducendo un progetto inerente il biochar che inizialmente prevede la realizzazione di cinque unità di produzione. Due di queste unità saranno situate nella riserva Stream Golden, una riserva naturale dove lavorano 80 agricoltori di cacao in una zona ad elevata biodiversità ed elevato valore di conservazione. La biomassa totale a disposizione della zona, derivante dai 1200 agricoltori soci della cooperativa, è di circa 100000 tonnellate, con una produzione di 30.000 tonnellate di carbonio.

Lo scopo del progetto è quello di condurre studi in campo sul biochar prodotto da biomassa di scarto, derivante dall'agricoltura del cacao, da baccelli di riso, e da scarti di produzione di succhi d'arancia. I raccolti utilizzati per la sperimentazione comprenderanno mais, fagioli, cacao, riso e agrumi. Il TCGA è un licenziatario della Soil Association e utilizzerà la sua precedente esperienza in esperimenti in campo al fine di svolgere i controlli e le registrazioni con buoni risultati.

### **10.6.2 Camerun**

La Biochar Fund out of Belgium e la Key Farmers Cameroon, situata nella provincia sud-ovest del Camerun, stanno lavorando insieme ad un progetto per la creazione di strategie di gestione sostenibile del suolo in terreni agricoli del Camerun. Il progetto focalizza l'attenzione sui contadini che praticano agricoltura di sussistenza, che variano le colture nel tempo. I partner sono in

procinto di avviare un piccolo processo in campo con circa 50 agricoltori, ed un piano di espansione nel 2010 per sfruttare i mercati delle emissioni. L'area di progetto è vicina a foreste non contaminate, che sono a rischio deforestazione a causa della domanda di terreni agricoli dovuta all'aumento della popolazione. I partner intendono espandere il loro progetto esistente per studiare l'uso del biochar come mezzo per evitare la deforestazione, con la creazione di un "serbatoio" di biochar nel suolo che possa contribuire a proteggere la foresta ed i suoi servizi agli ecosistemi. In questo momento i 50 agricoltori hanno messo a disposizione i loro piccoli appezzamenti di terreno per esperimenti inerenti il biochar nel suolo. Un progetto più esteso potrebbe interessare un numero di agricoltori compreso tra 200 e 500 e territori a disposizione più ampi in cui miscelare il biochar con rapporti di 10-20 t/ha. Un progetto del genere richiederebbe quindi la produzione di circa 1000-10000 tonnellate di biochar. Il progetto si occuperà anche di unire piccoli progetti per i crediti potenziali di carbonio, di aumentare la produzione di energia centralizzata, di avviare corsi di formazione, e rilasciare finanziamenti futuri.

### **10.6.3 Cile**

L'Università di Tarapaca in Cile, nel contesto delle politiche del Convenio de Desempeño, si sta adoperando per istituire un tavolo di lavoro con le agenzie governative che hanno il ruolo di promuovere e facilitare le politiche che mirano a migliorare i suoli degradati nelle aree deserte, tramite l'aggiunta di biochar come tecnica fondamentale per aiutare la stabilizzazione e l'accumulo di salinità nel suolo, e per aumentare la ritenzione idrica del suolo stesso. L'Università sta lavorando per ampliare i propri progetti inerenti il biochar (preliminarmente selezionati per essere finanziati a livello cileno dalla Fundación para la Innovación Agraria), per promuovere il biochar come strumento innovativo e rispettoso dell'ambiente utile a migliorare i problemi agricoli della regione, capace di creare nuove opportunità di business non esplorate.

In particolare, il programma di lavoro comprende: inizialmente la creazione di una piccola unità di pirolisi che produrrebbe biochar in laboratorio, in modo da studiare la disponibilità e l'applicabilità delle materie prime locali per la produzione di biochar. Si procederà con la valutazione del biochar prodotto dall'unità di pirolisi e con la conduzione di prove in campo su piccole aree per determinare quali sono le migliori materie prime da impiegare nella produzione. Una volta che questo lavoro iniziale sarà completo, il progetto sarà attuato in piccole fattorie, in modo da condurre ulteriori studi in campo a tale scala. Successivamente, il progetto verrà attuato a scale sempre più grandi sia per quanto riguarda la scala geografica che d'impianto. Quando ogni fase del progetto sarà completata si arriverà a determinare la sua applicabilità su larga scala.

#### **10.6.4 Costa Rica**

Sulla penisola di Osa della Costa Rica, una delle regioni più ricche del mondo per biodiversità, l'agricoltura su piccola scala è relativamente improduttiva, con la conseguenza di avere bassi livelli di reddito nella maggior parte delle comunità rurali della zona. Forest Trends, un'organizzazione non governativa con sede a Washington DC e uffici in Costa Rica, sta lavorando ad un Business Development Facility (BDF) per coordinare l'attuazione di un insieme integrato di attività di diversi partner nazionali e internazionali volti a valutare la situazione socio-economica e tecnica circa la possibilità di utilizzare il biochar. I cinque punti principali dell'attività sono:

- Valutare la disponibilità di biomassa esistente che potrebbe essere utilizzata per produrre biochar e analizzare il biochar prodotto da tale fonte;
- Valutare le tecnologie per produrre e trasportare biochar e da tale valutazione, vedere se è necessaria la costruzione o l'acquisto di una unità di pirolisi;
- L'attuazione di impianti di produzione pilota a scala mini e a scala medio-piccola, comprese le procedure di monitoraggio;

- Istituire lotti di ricerca per il biochar per analizzare i costi, l'applicazione, i benefici, e le modifiche nella materia organica del suolo;
- Analizzare le potenziali entrate connesse con il biochar, quali crediti di carbonio, guadagni agricoli, e prezzo di biochar (se vendute a terzi);

### **10.6.5 Egitto**

In Egitto vengono prodotte ogni anno più di 2,8 milioni di tonnellate di paglia da riso, la maggior parte delle quali viene bruciata in campo dopo il raccolto. Tale pratica contribuisce all'aumento dell'inquinamento atmosferico, e le ceneri derivanti dalla combustione aumentano la salinità del suolo. Quindi, la paglia da riso è vista come un fastidio. I ricercatori dell'Università di Mansura in Egitto e dell'Università di Copenhagen stanno lavorando per risolvere questo problema tramite la costruzione di forni per la cottura del pane, alimentati dal syngas prodotto da un gassificatore che avrà in input paglia da riso e che produrrà anche biochar. Oltre a evitare l'utilizzo di costosi combustibili fossili, in genere necessari per far funzionare i forni, questo potrebbe ridurre i problemi inerenti la combustione della paglia da riso nei campi. Il biochar sarebbe miscelato ai campi agricoli per migliorare la fertilità del suolo e la gestione delle risorse idriche.

Il team costruirà forni per la cottura di pane azzimo in 5 diversi villaggi nella regione Dakahliya in Egitto. Questi forni verranno installati nei panifici esistenti se il fornaio accetterà il rischio di provare il nuovo forno. Il forno funzionerà con gas di sintesi derivante da un gassificatore e il gas supplementare potrà essere utilizzato per la produzione di energia. Si stima che, con un rendimento del 20% per la formazione biochar, si avrebbero circa 36 kg di biochar al giorno. I ricercatori hanno poi provato il forno e valutato le prestazioni di gassificazione e condotto prove in campo per valutare la condotta del biochar.

### **10.6.6 India**

RaGa LLC in collaborazione con due ONG e ARTI & Janadhar, sta sperimentando la produzione decentrata di biochar con forni di pirolisi modulare in villaggi e piccole città dell'India utilizzando risorse sostenibili come la biomassa di scarto, rifiuti solidi organici urbani (RSU) e bagassa (durante la stagione di vendemmia). Latur, una città di medie dimensioni in India occidentale, e le città vicine saranno luogo della loro prima operazione riguardante il biochar. Nella 1° fase, la tecnologia della ARTI (fabbricazione locale di forni e replica di sistemi che possono essere facilmente assemblabili e possono essere rapidamente messi in atto) convertirà i rifiuti organici in biochar. Janadhar gestirà, giorno per giorno, le operazioni degli impianti di produzione. Anche questi gruppi condurranno attività di formazione per gli agricoltori in modo da aiutarli a testare il biochar come ammendante del terreno ed eseguire prove in campo. Per la 2° fase, Raga LLC sta valutando altre tecnologie di pirolisi per la produzione massiccia del biochar. Inoltre, Raga LLC sta sviluppando applicazioni innovative per l'uso del biochar in agricoltura nelle regioni aride e per la bonifica ambientale.

### **10.6.7 Kenya**

Gli obiettivi primari del progetto sono quelli di valutare e sviluppare in maniera sostenibile e appropriata stufe per la pirolisi e sistemi integrati per la produzione di biochar, per le famiglie contadine rurali in Kenya. La ricerca relativa alla produzione e l'uso del biochar è attualmente in corso nel distretto di Nandi e negli altopiani del Kenya occidentale, dove si è avuta una collaborazione sempre crescente da parte della popolazione nel corso degli ultimi sei anni, tanto da istituire una struttura di lavoro. Il progetto proposto per il futuro, prevede la partecipazione di 1000 famiglie nella zona di Nandi.

Il progetto richiederà una valutazione completa e uno studio di fattibilità dei componenti del sistema, come ad esempio le risorse base, le attuali pratiche agricole e l'utilizzazione del suolo di base,



la capacità di ampliare o modificare questi aspetti di base, il sistema di trasporto locale, la locale ingegneria industriale, le competenze di base, i punti vendita, le reti di distribuzione e le infrastrutture energetiche e dei mercati. Oltre a questa valutazione, le famiglie rurali dovrebbero svolgere una parte dei più ampi obiettivi del progetto, che comprendono: l'identificazione e la disponibilità di materie prime per la produzione di biochar; l'identificazione del fabbisogno energetico per la cucina domestica; la preferenza di progettazione da parte degli utenti per le stufe di pirolisi, i test da attuare sulle stufe; la diffusione, l'adozione e la messa in opera delle stufe a pirolisi per la cottura dei cibi; il monitoraggio e la valutazione circa l'adozione delle stufe e l'uso biochar in questo campo; l'analisi delle opportunità economiche e dei vincoli; la necessità, nell'ambito del progetto, di vedere riconosciuti crediti da poter scambiare in schemi di mercato tipo CDM o in altri sistemi, compreso il mercato volontario; e la valutazione del potenziale regionale, continentale e globale delle stufe, utilizzando diversi approcci di modellazione.

#### **10.6.8 Mongolia**

Il lavoro in Mongolia si sta concentrando su progetti pilota per testare la fattibilità della produzione di biochar da parte di piccoli allevatori, ortolani, e in generale lavoratori che operano in ambito forestale a scala individuale e comunitaria, al fine di aumentare il reddito, migliorare i terreni, e combattere il riscaldamento globale. La MOBI (Mongolian Biochar Initiative) sta lavorando con particolare attenzione a livello familiare per la produzione di biochar (5-100 t/anno), in modo da utilizzare fonti di materie prime comuni derivanti dalle aree rurali della Mongolia. La MOBI esaminerà inoltre la possibilità di introdurre stufe che producono anche biochar, in famiglie rurali che attualmente utilizzano stufe tradizionali alimentate con legno e letame per il riscaldamento e la cucina; ciò permetterebbe quindi di utilizzare il biochar come additivo dei suoli in modo da favorire la ritenzione di acqua e nutrienti, così da combattere il problema della desertificazione.

Queste stufe, che non producono scorie, saranno introdotte anche in più contesti urbani, dove attualmente i fumi derivanti da stufe a legna provocano un grave inquinamento atmosferico, che si manifesta sotto forma di smog durante i mesi invernali.

Si stima che saranno inizialmente distribuite 200 stufe e 25 forni per la produzione di biochar, e quest'ultimo sarà utilizzato per prove in campo. La MOBI si occuperà, a livello delle singole comunità, di dare linee guida nell'utilizzo delle tecniche di pirolisi in cui vengono utilizzate più fonti di materie prime concentrate, comuni per le aree rurali della Mongolia. Inoltre studierà la possibilità potenziale di una commercializzazione cooperativa dei crediti di carbonio generati dalle singole unità e comunità. Partner locali della MOBI comprendono la NGOs People Centered Conservation in Mongolia (PCC), la Mongolian Women Farmers' Association (MWFA), e la Snow Leopard Conservation Fund (SLCF).

#### **10.6.9 Vietnam**

Il Soil and Fertilizer Institute di Hanoi in Vietnam lavorerà con il biochar per affrontare la questione della produzione agricola su suoli poveri. In questo momento, gli agricoltori delle zone vietnamite operano pratiche del tipo "taglia e brucia" nelle foreste per migliorare il suolo. Tali procedure funzionano per uno o due anni, ma alla fine tendono a produrre un suolo povero di nutrienti.

Si stima che 1,2 milioni di ettari di campi tendano a mantenere le pratiche di coltivazione "taglia e brucia". La combustione delle foreste rilascia anche carbonio e riduce la biodiversità in queste zone, lasciando deserti agricoli. I residui vegetali, vengono attualmente bruciati e lasciati in campo. In aggiunta, le colture sono spesso eccessivamente concimate con prodotti chimici o concimi freschi di origine animale, causando potenzialmente la contaminazione del suolo e altre questioni ambientali. Per lavorare con gli agricoltori in modo da migliorare i terreni esistenti e le correnti pratiche agricole, i membri del Soil and Fertilizer Institute e gli altri partner saranno formati sui corretti metodi di produzione

agricola e sullo sviluppo di una metodologia per valutare l'impatto ambientale, i costi economici, sociali e culturali, e i benefici dell'introduzione delle tecnologie riguardanti il biochar, nonché sul biochar stesso. Verranno applicate tecnologie inerenti il biochar a livello di nucleo familiare/villaggio e successivamente saranno sviluppate procedure per analizzare il biochar.

### **10.7 ICHAR: ASSOCIAZIONE ITALIANA BIOCHAR**

L'ICHAR è un'associazione no-profit a sostegno dei ricercatori italiani, di enti commerciali, di agenti di sviluppo, di agricoltori, e di tutti coloro che si siano impegnati a sostenere l'utilizzo sostenibile dei sistemi di biochar come mezzo per rimuovere il carbonio dall'atmosfera e migliorare i suoli del pianeta. L'Associazione è stata fondata da rappresentanti del Consiglio Nazionale sulla Ricerca CNR-IBIMET Istituto di Biometeorologia di Firenze e dell'Università degli Studi di Udine (Dipartimento di Agricoltura e Scienze Ambientali), da imprese commerciali con un interesse generale per la promozione della ricerca, dello sviluppo, della dimostrazione, dell'uso e della commercializzazione della potenziale tecnologia di produzione di biochar in Italia.

**ICHAR** è il riferimento italiano della International Biochar Initiative e conta ad oggi 55 iscritti appartenenti alle più diverse categorie: ricercatori, aziende, amministratori pubblici, ortolani, associazioni, studenti, certificatori ambientali e universitari.

#### **10.7.1 Attività di ricerca attuale sul biochar in Italia**

<b>Esperimento</b>	<b>Responsabile</b>	<b>Dove e quando</b>	<b>Biomassa originaria del biochar</b>
Valutazione dell'effetto del biochar sulla produzione di	CNR IBIMET – Franco Miglietta	CESPEVI Centro Sperimentale per il	Biomassa legnosa

grano in campo comparando le rese in campi con 0, 30 e 60 tonnellate di biochar ad ettaro.		vivaismo- Pistoia (PT) - 2009	
Valutazione dell'effetto del biochar sulle emissioni di gas serra (CO2 e N2O) di un suolo agricolo coltivato a grano.	CNR IBIMET – Franco Miglietta	CESPEVI Centro Sperimentale per il vivaismo- Pistoia (PT) - 2009	Biomassa legnosa
Valutazione dell'effetto del biochar sulla vigoria della vegetazione del vigneto e sulla qualità finale dell'uva	CNR IBIMET – Lorenzo Genesisio	Montepulciano (Siena) Tenuta La Braccasca (Antinori) - 2009	Residui di potatura di alberi da frutto
Valutazione dell'effetto del biochar sulla produzione di sostanza secca e granella di una coltura di pieno campo di grano duro	CNR IBIMET – Franco Miglietta	Empoli – Azienda Agricola Comparini - 2008	Biomassa legnosa
Valutazione dell'effetto del biochar sulla respirazione del suolo e sulla ripartizione della	Università di Bologna – Giustino Tonon –	Bologna : Azienda sperimentale di Cadriano2009	Residui di potatura di alberi da frutto

respirazione nelle componenti autotrofa ed eterotrofa in meleto			
Valutazione dell'effetto del biochar sulla lisciviazione di N in un meleto (prossimamente anche in SRF di pioppo)	Università di Bologna – Giustino Tonon –	Bologna : Azienda sperimentale di Cadriano2009	Residui di potatura di alberi da frutto
Valutazione dell'effetto del biochar sulla produttività e sul ciclo del carbonio in una SRF di pioppo	Università di Bologna – Giustino Tonon –	Poggio Renatico2009	Residui di potatura di alberi da frutto
Studi sperimentali sulle relazioni fra biochar e potenziale idrico dei suoli	DISTA Università di Bologna Prof. Bittelli	Centro sperimentale di Cadriano	Residui di potatura di alberi da frutto
Identificazione della concentrazione migliore di biochar da applicare ai suoli per massimizzare la produzione di Lolium Perenne – Esperimento di laboratorio	CNR IBIMET – Franco Miglietta	IBIMET CNR –Firenze – 2008	Biomassa legnosa



## Glossario

**Acido pirolegnoso:** sostanza acquosa ottenuta dalla condensazione dei vapori nella carbonizzazione del legno, costituita da una miscela contenete fra l'altro: acido acetico, alcool metilico e acetone, tutti in soluzione acquosa. NOTA: la parte che si separa dalla fase acquosa per sedimentazione è formata dai catrami

**AEC:** la capacità di scambio anionico (AEC) individua la quantità di anioni in mmol/kg che il suolo è in grado di assorbire per un determinato valore di pH, ovvero il numero totale di anioni scambiabili che il suolo può trattenere. L'AEC è, quindi, una stima della quantità di cariche positive superficiali del suolo.

**Albedo:** L'albedo di una superficie è la frazione di luce o, più in generale, di radiazione incidente che viene riflessa indietro. Esso indica dunque il potere riflettente di una superficie. L'esatto valore della frazione dipende, per lo stesso materiale, dalla lunghezza d'onda della radiazione considerata. L'albedo massima è 1, quando tutta la luce incidente viene riflessa. L'albedo minima è 0, quando nessuna frazione della luce viene riflessa. In termini di luce visibile, il primo caso è quello di un oggetto perfettamente bianco, l'altro di un oggetto perfettamente nero. Valori intermedi significano situazioni intermedie. L'albedo della neve fresca arriva fino a 0,9. Il carbone ha un'albedo molto bassa. Una lavagna ha un'albedo di circa 0,15. L'albedo si può anche misurare in percentuale, ponendo 1 uguale a 100%. La Terra ha un'albedo media di 0,37-0,39, o equivalentemente del 37%-39%.

**Analisi TGA:** L'analisi termogravimetrica, TGA, è la seconda tecnica più conosciuta per l'analisi termica. Tramite quest'ultima, infatti, è possibile determinare le variazioni di peso in un materiale in funzione della temperatura (o del tempo) sotto determinate condizioni di atmosfera controllata. La sua applicazione principale include la determinazione della stabilità termica e composizione dei

materiali. Le apparecchiature TGA sono normalmente utilizzate in tutte le fasi di ricerca come nel controllo qualità e l'analisi della degradazione termica del materiale polimerico, nella determinazione del contenuto di fibra e/o rinforzo in un materiale composito, nell'analisi del contenuto di umidità e nel contenuto residuo di solventi nei materiali. Lo strumento specifico lavora sia in ambiente inerte che in ambiente ossidativo, con valore massimo di temperatura raggiungibile pari a 1100°C. Sono a disposizione sia crogioli in platino che crogioli in materiale ceramico.

**Arbuscoral Micorrizal Funghi:** i funghi micorrizici arbuscolari sono organismi simbiotici obbligati e producono micorrize in quasi tutte le colture di importanza agraria delle zone temperate e tropicali. Le ife dei funghi AM che crescono al di fuori delle radici, colonizzano il suolo e rappresentano per la pianta ospite un'ulteriore struttura assorbente che ha maggiori potenzialità di sfruttamento del suolo soprattutto per gli ioni con una scarsa mobilità quali fosfato, ammonio, zinco e rame. Le piante micorrizzate hanno un maggiore rigore e un migliore regime nutrizionale e idrico.

**ASTM:** American Society for Testing and Materials International è un organismo di normazione oggi noto semplicemente come ASTM

**BET Surface Area:** Tecnica di caratterizzazione di solidi, ampiamente usata in tutti i laboratori del mondo, che ha l'acronimo derivato dagli autori (Brunauer, Emmett e Teller) della particolare equazione che permette di determinare un parametro di grande importanza nello studio dei solidi (per es. catalizzatori), ovvero l'area superficiale specifica (SS). Tale parametro esprime il rapporto tra la superficie complessiva del catalizzatore e il peso dello stesso e viene solitamente espresso in  $m^2/g$  (metri quadri di superficie su grammo di catalizzatore). La tecnica BET utilizza il principio dell'adsorbimento fisico di gas inerte (azoto) al variare del rapporto tra la pressione parziale dell'azoto e la sua tensione di



vapore alla temperatura dell'azoto liquido. La tecnica può essere condotta in modo statico o dinamico. Opportune procedure di calcolo permettono anche di determinare la distribuzione dei pori nel campo della mesoporosità.

**Biosolids:** Per Biosolidi, o fanghi, si intende un qualsiasi composto semi solido che rappresenta uno scarto di un processo o di un trattamento delle acque reflue

**Business Development Facility (BDF):** implementazione di schemi di partnership commerciali, tecniche, tecnologiche e/o industriali fra imprese dell'Unione Europea e dell'America Latina, attraverso l'organizzazione e il sostegno finanziario di brevi missioni individuali.

**Carbon Black:** Il nero di carbone (o nerofumo o carbon black) è un pigmento prodotto dalla combustione incompleta di prodotti petroliferi pesanti quali, catrame di carbon fossile, catrame ottenuto dal cracking dell'etilene, o da grassi ed oli vegetali. Il nero di carbone è una forma di particolato carbonioso ad alto rapporto superficie/volume come parametro importante per la resa colorimetrica, anche se lo stesso rapporto è basso rispetto al carbone attivo. E' dissimile dalla fuliggine sempre per un rapporto tra superficie e volume più alto, ed un trascurabile e non biodisponibile contenuto di PAH. Il maggior impiego è come pigmento per il rinforzamento della gomma e dei prodotti plastici.

**CCBA e CCBS:** la Climate, Community and Biodiversity Alliance (CCBA) è una partnership tra le aziende leader, le ONG e gli istituti di ricerca volta a promuovere soluzioni integrate per la gestione del territorio in tutto il mondo. Con questo obiettivo, la CCBA ha sviluppato standard (CCBS) volontari, per aiutare a progettare e individuare le attività di gestione del territorio, che allo stesso tempo riducano al minimo i cambiamenti climatici, e favoriscano lo sviluppo sostenibile e la conservazione della biodiversità.

**CCS (carbon (Dioxide) capture and Storage):** è un processo che consiste nella separazione del diossido di carbonio da risorse industriali o energetiche, nel trasporto in una località di stoccaggio, e in un isolamento a lungo termine nei confronti dell'atmosfera.

**CCX:** la borsa climatica di Chicago (CCX) è un'istituzione finanziaria finalizzata all'applicazione di innovazioni e incentivi finanziari alla promozione di obiettivi sociali, ambientali ed economici.

**CDM:** il meccanismo di sviluppo pulito (Clean Development Mechanism o CDM in inglese) è uno dei meccanismi flessibili previsti dal Protocollo di Kyōto (art. 12), che permette alle imprese dei paesi industrializzati con vincoli di emissione di realizzare progetti che mirano alla riduzione delle emissioni di gas serra nei paesi in via di sviluppo senza vincoli di emissione. Lo scopo di questo meccanismo è duplice: da una parte permette ai paesi in via di sviluppo di disporre di tecnologie più pulite ed orientarsi sulla via dello sviluppo sostenibile; dall'altra permette l'abbattimento delle emissioni lì dove è economicamente più conveniente e quindi la riduzione del costo complessivo d'adempimento degli obblighi derivanti dal Protocollo di Kyoto.

**CEC:** la capacità di scambio cationico (CEC) è definita come la quantità di cationi in mmol/kg che il suolo è in grado di assorbire per un determinato valore di pH. In altre parole, la CEC è una misura del numero totale di cationi scambiabili che il suolo può trattenere e, pertanto, fornisce una stima della quantità di cariche negative superficiali del suolo.

**CO<sub>2eq</sub>:** È la concentrazione di CO<sub>2</sub> che causerebbe lo stesso livello di effetto serra generato da un dato gas. Poiché, a parità di concentrazione, diversi gas danno contributi diversi all'effetto serra,

si utilizza la CO<sub>2</sub> equivalente come parametro di riferimento. La CO<sub>2</sub> equivalente è espressa in parti per milione in volume (ppmv)

**Confidenza:** il livello di confidenza è collegato alla correttezza dei risultati: è stata usata la notazione standard

<b>Terminologia</b>	<b>Grado di confidenza che si ritiene corretto</b>
Confidenza molto alta	Almeno 9 possibilità su 10 che il risultato sia corretto
Confidenza alta	Circa 8 possibilità su 10 che il risultato sia corretto
Confidenza media	Circa 5 possibilità su 10 che il risultato sia corretto
Confidenza bassa	Circa 2 possibilità su 10 che il risultato sia corretto
Confidenza molto bassa	Meno di 1 possibilità su 10 che il risultato sia corretto

**Dark Earth dell'Amazzonia (ADE):** conosciuta in Brasile come "Terra Preta do Indio", è un terreno fertile di origine antropica, che è considerato un potenziale modello per l'agricoltura sostenibile in Amazzonia e nel resto del mondo

**DIC:** carbonio inorganico disciolto (DIC) è solitamente presente sotto forma di carbonati e costituisce a una riserva importante (circa 38000 Pg). Questa ingente quantità è localizzata soprattutto nelle acque profonde degli oceani (> 300 m); nelle acque superficiali (< 300 m) il DIC è invece nell'ordine dei 600-700 Pg.

**DOC:** Per carbonio organico disciolto (DOC) si intende una classificazione di massima per le molecole organiche di varia origine e composizione all'interno dei sistemi acquatici. La frazione di carbonio organico "sciolta" è una classificazione operativa. Molti ricercatori utilizzano il diametro di 0,45 nm come limite tra

colloidale e disciolto 0,45 micrometri, ma si trovano anche altre classificazioni (e.g 0,22 micrometri)

**EDS (Energy Dispersive Spectroscopy):** anche nota con il termine spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. La strumentazione è comunemente costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX. Schematicamente si può descrivere il principio di funzionamento nel seguente modo: un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, più costoso ma con migliore rendimento energetico con guadagno in termini di sensibilità, che viene portato oltre i 1000 °C per riscaldamento elettrico, funge da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene dapprima accelerato da una differenza di potenziale di 0,3-30 KV e quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione, e finalmente collimato verso il piatto contenente il campione in esame. Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS), ognuno con rispettivi pro e contro:

- Rivelatore WDS: sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni X. È costituito da un cristallo ricurvo, il "cerchio di Rowland", con un determinato passo  $d$  del reticolo cristallino, sul quale sono disposti il campione e il contatore di fotoni. Seguendo la legge di Bragg, solamente una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa sul contatore, lunghezza d'onda che può essere variata ruotando il rivelatore.
- Rivelatore EDS: sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale. È caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in

alto vuoto e alla temperatura di  $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$  con azoto liquido. Il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione di corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. Sono i rivelatori attualmente più utilizzati.

Tutto l'apparato del microscopio presenta all'interno un vuoto di  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mbar generato da una pompa ionica, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose, effetto spurio. Uno schermo fluorescente fornisce la classica immagine generata dal SEM.

**Entisol:** l'ordine degli Entisol (indicati con il suffisso ent) è uno dei 12 ordini della Soil Taxonomy USDA. Questo ordine comprende i suoli meno evoluti del pianeta.

**EPA:** spesso anche indicata come USEPA è un acronimo che sta per United States Environmental Protection Agency. È il principale ente di protezione ambientale degli Stati Uniti. Tra i suoi scopi rientra anche la protezione della salute umana. Tra i suoi compiti si ricorda quello di mettere in atto le leggi emanate in favore della protezione ambientale

**EPR:** La Risonanza Paramagnetica Elettronica o Risonanza di Spin Elettronico, nota come EPR (dall'acronimo inglese Electron Paramagnetic Resonance) o ESR (dall'inglese Electron Spin Resonance) è una tecnica spettroscopica impiegata per individuare e analizzare specie chimiche contenenti uno o più elettroni spaiati (chiamate specie paramagnetiche). Queste specie includono: radicali liberi, ioni di metalli di transizione, difetti in cristalli, molecole in stato elettronico di tripletto fondamentale (ad es. l'ossigeno molecolare) o indotto per fotoeccitazione. I concetti basilari della tecnica EPR sono analoghi a quelli della risonanza

magnetica nucleare, ma in questo caso sono gli spin elettronici ad essere eccitati al posto degli spin dei nuclei atomici.

**FAO:** L'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'Alimentazione e l'Agricoltura, in sigla FAO, è un'agenzia specializzata delle Nazioni Unite con il mandato di aiutare ad accrescere i livelli di nutrizione, aumentare la produttività agricola, migliorare la vita delle popolazioni rurali e contribuire alla crescita economica mondiale.

**Feedback:** è un processo di interazione tra i processi del sistema climatico, in cui si verifica che il risultato di un processo iniziale innesca un processo secondario che ha influenza sul processo che l'ha generato. Un feedback positivo intensifica il processo iniziale, mentre un feedback negativo smorza il processo iniziale.

**Feedback delle nubi:** è un feedback climatico che determina un cambiamento in una qualsiasi delle proprietà delle nubi, come conseguenza di un altro cambiamento climatico. Per capire il feedback delle nubi e determinare la sua intensità e segno, bisognerà capire come i cambiamenti climatici possono influenzare lo spettro e i tipi di nubi, la frazione e l'altezza delle nubi, le proprietà radiative delle nubi e la stima degli impatti di questi cambiamenti sul bilancio della radiazione terrestre

**Ferrasol:** l'ordine dei Ferrasol è uno degli ordini della Australian Soil Classification (Isbell, 1996)

**FFTC:** il Food and Fertilizer Technology Center è un centro informativo internazionale al servizio di agricoltori che operano su piccola scala nella regione dell'Asia e del Pacifico.

**GHG (Green House Gas):** sono chiamati gas serra quei gas presenti in atmosfera, di origine sia naturale che antropica, che assorbono ed emettono a specifiche lunghezze d'onda nello spettro della radiazione infrarossa, emessa dalla superficie terrestre,

dall'atmosfera e dalle nuvole. Questa loro proprietà causa il fenomeno noto come effetto serra. Il vapore acqueo (H<sub>2</sub>O), il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), l'ossido di diazoto (N<sub>2</sub>O), il metano (CH<sub>4</sub>) e l'ozono (O<sub>3</sub>) sono i gas serra principali nell'atmosfera terrestre. Oltre a questi gas di origine anche naturale, esiste un'ampia gamma di gas serra rilasciati in atmosfera di origine esclusivamente antropica, come gli alocarburi, tra i quali i più conosciuti sono i clorofluorocarburi (CFC), e molte altre molecole contenenti cloro e fluoro dannose per lo strato di ozono stratosferico, regolamentate dal Protocollo di Montreal. Naturalmente non bisogna confondere "l'effetto serra" con il fenomeno del "buco dell'ozono". Occorre inoltre ricordare che l'attività di eruzione di un vulcano emette in percentuale la stessa quantità di CO<sub>2</sub> che una nazione emette in un anno.

**GPP:** la produzione primaria lorda (GPP) è la quantità totale di carbonio organico prodotto dalla fotosintesi

**GWP:** il Global Warming Potential è un indice basato sulle proprietà radiative di GHG ben miscelati, che misura il radiative forcing di un unità di massa di un dato GHG ben miscelato nell'atmosfera attuale, integrato su un periodo di tempo prescelto, in funzione di quello della CO<sub>2</sub>. Il GWP rappresenta l'effetto combinato dei diversi tempi per cui questi gas permangono in atmosfera e la loro efficacia relativa nell'assorbire la radiazione termica infrarossa in uscita. Il Protocollo di Kyoto fa riferimento a GWP da emissioni pulsanti, calcolati su una scala temporale di 100 anni.

**HTT (Highest Treatment Temperature):** è la più alta temperatura raggiunta da un processo di pirolisi

**IPCC:** L'Intergovernmental Panel on Climate Change (Gruppo consulente intergovernativo sul mutamento climatico, IPCC) è il foro scientifico formato nel 1988 da due organismi delle Nazioni

Unite, l'Organizzazione meteorologica mondiale (WMO) ed il Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP) allo scopo di studiare il riscaldamento globale.

Esso è organizzato in tre gruppi di lavoro:

- il gruppo di lavoro I si occupa delle basi scientifiche dei cambiamenti climatici;
- il gruppo di lavoro II si occupa degli impatti dei cambiamenti climatici sui sistemi naturali e umani, delle opzioni di adattamento e della loro vulnerabilità;
- il gruppo di lavoro III si occupa della mitigazione dei cambiamenti climatici, cioè della riduzione delle emissioni di gas a effetto serra.

I "rapporti di valutazione" periodicamente diffusi dall'IPCC sono alla base di accordi mondiali quali la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici e il Protocollo di Kyoto che la attua.

**ISO:** L'Organizzazione internazionale per la normazione (International Organization for Standardization in inglese, Organisation internationale de normalisation in francese), abbreviazione ISO, è la più importante organizzazione a livello mondiale per la definizione di norme tecniche. Fondata il 23 febbraio 1947, ha il suo quartier generale a Ginevra in Svizzera. I membri dell'ISO sono gli organismi nazionali di standardizzazione di 157 Paesi del mondo. In Italia le norme ISO vengono recepite, armonizzate e diffuse dall'UNI, il membro che partecipa in rappresentanza dell'Italia all'attività normativa dell'ISO.

**JJ (Joint Implementation):** Il meccanismo di Joint Implementation è uno dei meccanismi flessibili previsti dal Protocollo di Kyoto che permette alle imprese dei paesi con vincoli di emissione (annesso I - Paesi industrializzati o ad economia in transizione) di realizzare progetti che mirano alla riduzione delle emissioni in altri paesi con vincoli di emissione. I progetti JJ sono "operazioni a somma zero" in quanto le emissioni totali permesse nei due Paesi rimangono le



stesse. Lo scopo del meccanismo di JI è di ridurre il costo complessivo d'adempimento degli obblighi di Kyoto permettendo l'abbattimento delle emissioni lì dove è economicamente più conveniente. Le emissioni evitate dalla realizzazione dei progetti generano crediti di emissioni o ERUs (Emissions Reduction Units) che possono essere utilizzati per l'osservanza degli impegni di riduzione assegnati. Poiché la JI coinvolge paesi che hanno dei limiti alle emissioni, i crediti generati dai progetti sono sottratti dall'ammontare di permessi di emissione inizialmente assegnati al paese ospite (AAUs).

**Land Use:** per land use, o uso del suolo, si intende la totalità di schemi, di attività e di input che sono stati intrapresi nell'area considerata. Il termine land use è spesso usato per intendere i fini sociali ed economici per cui il terreno è gestito (e.g. allevamento, conservazione, deforestazione, ecc.). Per cambiamento nell'uso del suolo si intende un cambiamento di tali fini da parte dell'uomo, che potrebbero far variare la copertura dell'area presa in esame. Il cambiamento della copertura superficiale e dell'uso del suolo potrebbero determinare un cambiamento di parametri superficiali come la albedo, l'evapotraspirazione, le riserve e i pozzi dei gas serra, o un cambiamento di proprietà del sistema climatico che potrebbero generare un forcing radiativo o impatti a livello locale o globale.

**Level of Scientific Understanding (LOSU):** è un indice qualitativo costruito su 5 scale (alta, media, medio bassa, bassa e molto bassa) costruito per caratterizzare il grado di comprensione scientifica del radiative forcing agente che interessa i cambiamenti climatici. Per ciascun fattore agente, l'indice rappresenta un giudizio soggettivo circa l'evidenza dei meccanismi fisico-chimici che determinano il forcing e il consenso attorno la quantità stimante per tale forcing e la relativa incertezza.

**MER (Market Exchange Rate):** è il tasso con cui vengono scambiate le valute estere. La maggior parte delle economie pubblica tali aliquote giornalmente e tali tassi variano poco in tutti gli scambi. Per alcune economie sviluppate, i tassi ufficiali e quelli del mercato del petrolio, possono variare significativamente e il MER è difficile da valutare.

**MOC:** Meridional Overturning Circulation (MOC), ovvero la cella verticale che rappresenta la circolazione termo-alina meridionale nei bacini oceanici. Per circolazione termoalina si intende la circolazione globale oceanica causata dalla variazione di densità delle masse d'acqua.

**Modelli Climatici:** è una rappresentazione numerica del sistema climatico, basato sulle proprietà fisiche, chimiche e biologiche dei suoi componenti, sulle loro interazioni e sui processi di feedback e di contabilità per tutte o per alcune delle sue proprietà. Il sistema climatico può essere rappresentato da modelli di varia complessità, cioè, per ogni componente o combinazione di componenti può essere identificato uno spettro o una gerarchia di modelli, differenti in vari aspetti, come numero di dimensioni spaziali, l'estensione entro cui sono esplicitamente rappresentati i parametri fisici, chimici e biologici, o il livello entro cui sono implicate parametrizzazioni empiriche. I Modelli Accoppiati di Circolazione Generale di Oceano e Atmosfera (AOGCMs), forniscono una rappresentazione del sistema climatico, che è la più fedele di quelle disponibili. Vi è una evoluzione verso modelli più complessi che prevedono interazioni chimiche e biologiche. I modelli climatici sono applicati come strumento di ricerca per studiare e simulare il clima, e per fini operativi, compresi le previsioni sul clima mensili, stagionali e interannuali.

**NEXAFS:** La spettroscopia NEXAFS (dall'inglese near edge X-ray absorption fine structure) è un tipo di spettroscopia XAS. Sebbene NEXAFS sia un sinonimo di XANES (dall'inglese, X-ray

absorption near edge structure), ma NEXAFS è usato convenzionalmente in riferimento alla spettroscopia a raggi X soft (o raggi X soffici), cioè fotoni X con energia minore a 1000 elettronvolt. La spettroscopia NEXAFS si distingue dalla spettroscopia EXAFS propriamente detta perché la NEXAFS si concentra sulla struttura fine sotto 30 elettronvolt mentre EXAFS considera lo spettro "esteso" fino a energie molto più elevate.

**NGO (non-governmental organization)** : Un'organizzazione non governativa, è una organizzazione indipendente dai governi e dalle loro politiche. Generalmente, anche se non sempre, si tratta di organizzazioni non aventi fini di lucro (non profit) che ottengono almeno una parte significativa dei loro introiti da fonti private, per lo più donazioni. Nel mondo anglosassone vengono spesso identificate con la sigla PVO (di private voluntary organizations), preferita a NGO (sigla di non-governmental organization). L'espressione "organizzazione non governativa" è stata menzionata per la prima volta nell'ambito delle Nazioni Unite: l'articolo 71 della Carta costituzionale dell'ONU prevede infatti la possibilità che il Consiglio Economico e Sociale possa consultare "organizzazioni non governative interessate alle questioni che rientrano nella sua competenza

**NSW GGAS: Il programma NSW (New South Wales, Australia) Greenhouse Gas Abatement Scheme (GGAS)** è una iniziativa governativa iniziata il 1° gennaio 2003. Si tratta di uno dei primi programmi obbligatori per la riduzione delle emissioni di gas serra (GHG) al mondo. Lo scopo principale del GGAS è la riduzione delle emissioni di GHG associate alla produzione e all'uso di elettricità utilizzando attività a progetto per combattere la produzione di emissioni di GHG. Il programma stabilisce obiettivi annuali di riduzione di GHG per lo stato, implementando standard di riferimento (benchmark) per i fornitori di energia elettrica ed alcune delle parti che acquistano e rivendono energia elettrica nel NSW, sulla base delle dimensioni della loro porzione del mercato

elettrico. Le parti coinvolte in modo rilevante, definite partecipanti al benchmark, devono rispettare tali obiettivi, altrimenti incorrono in sanzioni.

**Permafrost:** o permagelo, è un terreno ove il suolo è perennemente ghiacciato (non necessariamente con presenza di masse di acqua congelata). Convenzionalmente con questo termine si indica un terreno ghiacciato da almeno 2 anni.

**PIL:** Il Prodotto Interno Lordo (PIL) è il valore complessivo dei beni e servizi prodotti all'interno di un Paese in un certo intervallo di tempo (solitamente l'anno) e destinati ad usi finali (consumi finali, investimenti, esportazioni nette); non viene quindi conteggiata la produzione destinata ai consumi intermedi, che rappresentano il valore dei beni e servizi consumati e trasformati nel processo produttivo per ottenere nuovi beni e servizi.

**PLFA (Phospholipid Fatty-acid):** Il fosfolipide è una molecola composta da una regione lipidica (insolubile in acqua e solubile in solventi organici) e da un residuo di acido ortofosforico (gruppo fosfato).

**POC:** particelle di materia organica (POC) derivanti dai processi di origine biologica note come produzione esportata.

**Pozzo:** qualsiasi processo, attività o meccanismo che rimuove un GHG, o un aerosol, o un precursore di gas serra o aerosol dall'atmosfera

**PPP:** Le parità di potere d'acquisto (PPA; in inglese Purchasing Power Parity, PPP) sono prezzi relativi che esprimono il rapporto tra i prezzi nelle valute nazionali degli stessi beni o servizi in paesi diversi. Le PPA vengono utilizzate prevalentemente per effettuare confronti tra gli aggregati della contabilità nazionale di diversi

paesi. I normali tassi di cambio non sono adatti allo scopo, per due motivi:

- sono determinati dalla domanda e dall'offerta delle diverse valute, che dipendono in buona misura dai flussi di capitali e da operazioni speculative e, pertanto, non riflettono solo i prezzi di beni e servizi;
- sono indifferenti all'andamento dei prezzi di molti beni e servizi che, come gli edifici o i servizi delle amministrazioni pubbliche, non sono oggetto di scambi internazionali.

Le PPA vengono però anche utilizzate per confrontare il valore di una stessa valuta in diverse articolazioni di una stessa area; ad esempio, per calcolare i differenziali dei livelli dei prezzi tra i comuni italiani.

**Probabilità:** la probabilità di un'occorrenza, di un esito o di un risultato, dove essa può essere stimata probabilisticamente, viene espressa nei report dell'IPCC usando una terminologia standard:

<b>Terminologia</b>	<b>Probabilità di un'occorrenza o di un risultato</b>
Virtualmente certo	> 99% di probabilità che si verifichi l'evento
Molto probabile	> 90% di probabilità che si verifichi l'evento
probabile	> 66% di probabilità che si verifichi l'evento
Più probabile che no	> 50% di probabilità che si verifichi l'evento
Probabile ma anche non	da 33% a 66% di probabilità che si verifichi l'evento
Non probabile	> 99% di probabilità che si verifichi l'evento
Molto improbabile	> 99% di probabilità che si verifichi

	l'evento
Altamente improbabile	> 99% di probabilità che si verifichi l'evento

**Productivity Commission:** è il principale revisore e organo consuntivo australiano per politiche microeconomiche e di revisione

**Radiative Forcing:** è una misura dell'influenza che un fattore ha nell'alterare i flussi energetici entranti e uscenti del sistema dell'atmosfera terrestre; ed è un indice dell'importanza del fattore che misura il meccanismo di cambiamento climatico potenziale. I valori di forcing radiativo stanno ad indicare i cambiamenti relativi alle condizioni del periodo pre-industriale riferite all'anno 1750 e sono espressi in watt su metro quadro (W/m<sup>2</sup>).

**RGGI (Regional Greenhouse Gas Initiative):** nel nord-est degli Usa, otto stati (Maine, New Hampshire, Vermont, Connecticut, New York, New Jersey, Delaware, Massachusetts) hanno dato vita a un'iniziativa regionale per limitare l'emissione dei gas serra (Regional Greenhouse Gas Initiative, Rggi). L'iniziativa consiste in un sistema di limite e vendita di emissioni di biossido di carbonio a livello statale e interstatale. La vendita di emissioni dovrebbe iniziare nel 2009. Uno degli obiettivi dichiarati della Rggi è fare pressione sul governo federale dimostrando che si possono ottenere riduzioni di emissioni di gas serra anche senza ratificare il Protocollo di Kyoto e senza pregiudicare lo sviluppo economico

**Rizosfera:** rappresenta quel sottile volume di suolo influenzato dall'attività vitale delle radici che si manifesta con la dispersione di sostanze capaci di incrementare il potenziale di colonizzazione delle entità microbiche, definito dalla biomassa o dal numero delle cellule biotiche per unità di lunghezza o di peso della radice.

**Spettroscopica NMR** : La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare, detta anche spettroscopia NMR (dall'inglese nuclear magnetic resonance), è un metodo spettroscopico basato sulle proprietà magnetiche dei nuclei di alcuni atomi/isotopi.

**SPM**: notazione usata dall'IPCC per indicare le *sintesi per i* decisori politici

**SRES** : Il rapporto speciale sugli scenari di emissione (SRES) dell'IPCC racchiude le previsioni sui cambiamenti climatici (cause e conseguenze). Le relazioni contengono quattro diversi scenari, che includono il loro probabile impatto sul clima. Gli scenari relativi alle emissioni costituiscono la base della messa a punto di future strategie per la mitigazione del clima e politiche per prevenire le variazioni climatiche. Due scenari enfatizzano ricchezza e materiali, altri due sostenibilità ed equità, altri due la globalizzazione e gli ultimi due la regionalizzazione

**Sviluppo Sostenibile**: è una forma di sviluppo (che comprende lo sviluppo economico, delle città, delle comunità eccetera) che non compromette la possibilità delle future generazioni di perdurare nello sviluppo, preservando la qualità e la quantità del patrimonio e delle riserve naturali (che sono esauribili, mentre le risorse sono considerabili come inesauribili). L'obiettivo è di mantenere uno sviluppo economico compatibile con l'equità sociale e gli ecosistemi, operante quindi in regime di equilibrio ambientale.

**TAR** (*Third Assessment Report*): L'attività principale dell'IPCC è la preparazione a intervalli regolari di valutazioni esaustive e aggiornate delle informazioni scientifiche, tecniche e socio-economiche rilevanti per la comprensione dei mutamenti climatici indotti dall'uomo, degli impatti potenziali dei mutamenti climatici e delle alternative di mitigazione e adattamento disponibili per le politiche pubbliche. I rapporti di valutazione finora pubblicati sono i seguenti:

- "Primo Rapporto di Valutazione" (1990 )
- "Secondo Rapporto di Valutazione" (1995)
- "Terzo Rapporto di Valutazione" (TAR)(2001)
- "Quarto Rapporto di Valutazione" (2007)

**Tar e Syngas:** La pirolisi dei rifiuti, utilizzando temperature comprese tra 400°C e 800°C, converte il materiale dallo stato solido in prodotti liquidi (cosiddetto tar o olio di pirolisi) e/o gassosi (syngas), utilizzabili quali combustibili o quali materie prime destinate a successivi processi chimici

**Terra Preta :** Terra Nera, è un tipo di terriccio che viene ritrovato in alcune zone del bacino del rio delle Amazzoni. Apparentemente questo terriccio è stato "fabbricato" da una civiltà precolombiana, mescolando carbonella (il biochar) con terra. Il fine era di ammendare il terreno agricolo incrementandone la produttività. Caratteristica della Terra Preta è di contenere carbonio in forma chimica durevole e dalla struttura fisica microporosa

**UNFCCC:** La Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (in inglese United Nations Framework Convention on Climate Change da cui l'acronimo UNFCCC o FCCC) è un trattato ambientale internazionale prodotto dalla Conferenza sull'Ambiente e sullo Sviluppo delle Nazioni Unite (UNCED, United Nations Conference on Environment and Development), informalmente conosciuta come Summit della Terra, tenutasi a Rio de Janeiro nel 1992. Il trattato punta alla riduzione delle emissioni dei gas serra, sulla base dell'ipotesi di riscaldamento globale. Il trattato, come stipulato originariamente, non poneva limiti obbligatori per le emissioni di gas serra alle nazioni individuali; era quindi legalmente non vincolante. Invece, esso includeva previsioni di aggiornamenti (denominati "protocolli") che avrebbero posto i limiti obbligatori di emissioni. Il principale di questi è il protocollo di Kyōto, che è diventato molto più noto che la stessa UNFCCC. Il FCCC fu aperto alle ratifiche il 9 maggio 1992



ed entrò in vigore il 21 marzo 1994. Il suo obiettivo dichiarato è "raggiungere la stabilizzazione delle concentrazioni dei gas serra in atmosfera a un livello abbastanza basso per prevenire interferenze antropogeniche dannose per il sistema climatico"

**VCS:** Il Voluntary Carbon Standard (VCS) è stato istituito per fornire un insieme credibile e semplice dei criteri che indirizzano l'integrità del mercato volontario di carbonio. In particolare, il Voluntary Carbon Standard garantisce che tutte le riduzioni volontarie delle emissioni soddisfino criteri specifici e siano verificate in maniera indipendente.

**WBCSD:** il World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) è un'associazione globale di circa 200 aziende che si occupano esclusivamente di imprese e sviluppo sostenibile.

**WGI:** il gruppo di lavoro I dell'IPCC (WGI) è il gruppo che si occupa delle basi scientifiche dei cambiamenti climatici

**WHC (Water Holding Capacity):** capacità di un corpo di trattenere acqua, è misurata in  $\text{ml}_{\text{acqua}}/\text{g}_{\text{materia secca}}$

**WRI:** World Resources Institute è una organizzazione di ricerca ambientale ed una organizzazione politica che crea soluzioni per proteggere il pianeta e migliorare la vita della popolazione

**WSSC:** Il Congresso Mondiale della Scienza del Suolo (WCSS) è una conferenza che si tiene ogni quattro anni (anche se interrotta dalla seconda guerra mondiale), sotto la guida dell'Unione Internazionale della Scienza del Suolo (IUSS). Lo scopo di un congresso è quello di garantire il progresso della scienza del suolo e la sua applicazione.

**WUE:** detta efficienza nell'uso dell'acqua, è data dal rapporto “guadagno di carbonio (dovuto crescita di piante)/perdite di acqua dal suolo”.

## Bibliografia

- Aber, J., W. McDowell, K. Nadelhoffer, A. Magill, G. Bernstson, M Kamakea, S. McNulty, W. Currie, L. Rustad, I. Fernandez, 1998: Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. *BioScience*, 48, 921-934.
- ABRI (undated) *50 DTPD Commercial Industrial Systems*, [www.advbiorefineryinc.ca/50ton.html](http://www.advbiorefineryinc.ca/50ton.html). accessed 20 November 2007
- Agrios, G. N. (1 997) *Plant Pathology*, fourth edition, Academic Press, San Diego, CA
- Akiyama, K. and Hayashi, H. (2006) 'Strigolactones: Chemical signals for fungal symbionts and parasitic weeds in plant roots', *Annals of Botany*, vol. 97, pp925-931
- Akiyama, K., Matsuzaki, K-I. and Hayashi, H. (2005) 'Plant sesquiterpenes induce hyphal branching in arbuscular mycorrhizal fungi', *Nature*, vol. 435, pp824-827
- Alaya, M. N., Girgis, B. S. and Mourad, W. E. (2000) 'Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis', *Journal of Porous Materials*, vol. 7, pp509- 517
- Allen, A.S., J.A. Andrews, A.C. Finzi, R. Matamala, D.D. Richter and W.H. Schlesinger, 2000: Effects of free-air CO<sub>2</sub> enrichment (FACE) on belowground processes in a *Pinus taeda* forest. *Ecological Applications*, 10, 437-448.
- Allen, S. G., Kam, L. c., Zemann, A. J and Antal, M. J (1996) 'Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp2709-2715
- Almendros, G., Gonzalez-Vila, F. J, Martin, F , Frund, R. and Ludemann, H. D. (1992) 'Solid state NMR studies of fire-induced changes in the structure of humic substances', *The Science of the Total Environment*, vol. 117-118, pp63-74

- Almendros, G., Gonzalez-Vila, F. J. and Martin, F. (1990) 'Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest: An experimental approach to the effects of fire on humic substances', *Soil Science*, vol. 149, pp158-168
- Almendros, G., Knicker, H. and Gonzalez-Vila, F. J. (2003) 'Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$ -NMR spectroscopy', *Organic Geochemistry*, vol. 34, pp1559-1568
- Amato, M. and Ladd, J. (1992) 'Decomposition of  $^{14}\text{C}$ -labelled glucose and legume material in soils: Properties influencing the accumulation of organic residue and microbial biomass', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 24, pp455-464
- Anderson, J.P.E. and Domsch, K. H. (1978) 'A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 10, pp215-221
- Antal, M. J and Grønli, M. (2003) 'The art, science and technology of charcoal production', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp 1619-1640
- Antal, M. J Jr., Allen, S. G., Dai, X.-F, Shimizu, B., Tam, M. S. and Grønli, M. (2000) 'Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp4024-4031
- Antal, M. J, Mochidzuki, K. and Paredes, L. (2003) 'Flash carbonization of biomass', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp3690-3699
- Antal, M. J. and Grønli, M. (2003) 'The art, science, and technology of charcoal production', *Industrial Engineering and Chemical Research*, vol. 42, pp 1619-1640
- Appendices to the AR4 SYR
- Apps, M.J., W.A. Kurz, R.J. Luxmoore, L.O. Nilsson, R.A. Sedjo, R. Schmidt, L.G. Simpson, and T.S. Vinson, 1993: Boreal Forests and Tundra. *Water Air Soil Pollution*, 70, 39-53.
- Archer, S., T.W. Boutton, and K.A. Hibbard, 2001: Trees in grasslands: biogeochemical consequences of woody plant

- expansion. In: *Global Biogeochemical Cycles and their Interrelationship with Climate* [Schulze, E.-A., S.P. Harrison, M. Heimann, E.A. Holland, J. Lloyd, I.C. Prentice, and D.S. Schimel (eds.)], Academic Press
- Arsenault, R. H., Grandbois, M. A., Chornet, E. and Timbers, G. E. (1980) 'Thermal conversion of solid wastes and biomass', *ACS Symposium Series*, vol. 130, pp337-350
- Asada, T , Ishihar, S., Yamane, T , Toba, A., Yamada, A. and Oikawa, K. (2002) 'Science of bamboo charcoal: Study on carbonising temperature of bamboo charcoal and removal capability of harmful gases' , *Journal of Health Science*, vol. 48, pp473-479
- ASTM (2004) *Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures*, ASTM D 5142-04, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- Atjay, G.L., P. Ketner, and P. DuVigneaud, 1979: Terrestrial primary production and phytomass. In: *The Global Carbon Cycle* [Bolin, B., E.T. Degens, S. Kempe, and P. Ketner (eds.)], John Wiley & Sons, Chichester, pp. 129-181
- Aygun,A.,Yenisoy-Karakas, S. and Duman, L (2003) 'Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties', *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 66, pp189-195
- Bagreev, A., Badosz, T. J and Locke, D. C. (2001 ) 'Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer', *Carbon*, vol. 39, pp 1971-1977
- Bais, H. P , Park, S. W., Weir, T. L., Callaway, R. M. and Vivanco, J. M. (2004) 'How plants communicate using the underground information superhighway', *Trends in Plant Science*, vol. 9, pp26-32
- Baldock, J. A. and Smernik, R. J. (2002) 'Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (red pine) wood', *Organic Geochemistry*, vol. 33, pp 1 093-11 09

- Baltruschat, H. (1987) 'Evaluation of the suitability of expanded clay as carrier material for VAM spores in field inoculation of maize', *Angewandte Botanik*, vol. 61, pp163-169
- Beck, D. P (1991) 'Suitability of charcoal amended mineral soil as a carrier for *Rhizobium* inoculants', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 23, pp41-44
- Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F (1988) *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, NY
- Bard, E. (2002) 'Extending the calibrated radiocarbon record', *Science*, vol. 292, pp2443- 2444
- Batjes, N.H., 1996: Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science* 47: 151-163.
- Bayer, E. and Kutubuddin, M. (1988) 'Thermocatalytical conversion of lipid-rich biomass to oleochemical and fuel', in A. V Bridgwater and J. L. Kuester (eds) *Research in The Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, Amsterdam, The Netherlands, pp518-530
- Beck-Friis, B., Pell, M., Sonesson, U., Jönsson, H. and Kirchmann, H. (2000) 'Formation and emission of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from compost heaps of organic household waste', *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 62, pp317- 331
- Beer, T, Meyer, M., Grant, T, Russell, K., Kirkby, C., Chen, D., Edis, R., Lawson, S., Weeks, I., Galbally, I., Fattore, A., Smith, D., Li, Y, Wang, G., Park, K., Turner, D. and Thacker, J (2007) *Life-Cycle Assessment of Greenhouse Gas Emissions from Agriculture in Relation to Marketing and Regional Development – Irrigated Maize: From Maize Field to Grocery Store*, Report HQ06A/6/F3.5Z, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Australia
- Bender, M., T. Sowers, and L. Labeyrie, 1994: The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the VOSTOK ice core. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 363-376.
- Bergh, J., S. Linder, T. Lundmark, B. Elfving, 1999: The effect of water and nutrient availability on the productivity of Norway

- spruce in northern and southern Sweden. *Forest Ecology and Management*, 119, 51-62.
- Bergman, P. C. A. and Kiel, J H. A. (2005) 'Torrefaction for biomass upgrading', [www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf](http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf), accessed 1 August 2008
- BEST Energies (undated) 'BEST Pyrolysis, Inc.', [www.bestenergies.com/companies/bestpyrolysis.html](http://www.bestenergies.com/companies/bestpyrolysis.html), accessed 5 January 2009
- Biagini, E. and Tognotti, L. (2003) 'Characterization of biomass chars', in *Proceedings of the Seventh International Conference on Energy for Clean Environment*, 7-10 July 2003, Lisbon, Portugal
- Bickle, M.J., 1994: The role of metamorphic decarbonation reactions in returning strontium to the silicate sediment mass. *Nature*, 367, 699- 704.
- Biscoe, J. and Warren, B. E. (1942) 'An X-ray study of carbon black', *Journal of Applied Physics*, vol. 13, p364
- Boateng, A. A. (2007) 'Characterization and thermal conversion of charcoal derived from fluidized-bed fast pyrolysis oil production of switchgrass', *Industrial Engineering and Chemical Research*, vol. 46, pp8857-8862
- Bishnu, P S., Hamiroune, D., Metghalchi, M. and Keck, J. C. (1996) 'Development of constrained equilibrium codes and their applications in non-equilibrium thermodynamics', *Advanced Energy Systems Division: Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division*, vol. 36, pp213-220
- Blaekwell, P S., Shea, S., Storer, P , Solaiman, Z., Kerkrans, M. and Stanley, I. (2007) 'Improving wheat production with deep banded oil mallee charcoal in Western Australia', in *Proceedings of the Conference of the International Agrichar Initiative*, 30 April-2 May 2007, Terrigal, NSW, Australia
- Blume, H.P., H. Eger, E. Fleischhauer, A. Hebel, C. Reij, and K.G. Steiner, 1998: Towards sustainable land use. *Advances in Geoecology*, 31, 1625pp.

- Boehm, H. P. (1994) 'Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons', *Carbon*, vol. 32, pp759-769
- Boehm, H. P. (2002) 'Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment', *Carbon*, vol. 40, pp145-149
- Bolin, B., Sukumar, R., P. Ciaes, W. Cramer, P. Jarvis, H. Kheshgi, C. Nobre, S. Semenov, W. Steffen, 2000: Global Perspective. In: *IPCC, Land Use, Land-Use Change, and Forestry. A Special Report of the IPCC* [Watson, R.T., I.R. Noble, B. Bolin, N.H. Ravindranath, D.J. Verardo and D.J. Dokken (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 23-51.
- Boone, R.D., K.J. Nadelhoffer, J.D. Canary, and J.P. Kaye, 1998: Roots exert a strong influence on the temperature sensitivity of soil respiration. *Nature*, 396, 570-572
- Bourke, J (2006) *Preparation and Properties of Natural, Demineralized, Pure, and Doped Carbons from Biomass; Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal*, MS thesis, The University of Waikato, New Zealand
- Bourke, J, Manley-Harris, M., Fushimi, C., Dowaki, K., Nunoura, T. and Antal, M.J Jr., (2007) 'Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp5954- 5967
- Braadbaart, F , Boon, J. J, Veld, H., David, P. and Van Bergen, P. F (2004) 'Laboratory simulations of the transformation of peas as a result of heat treatment: Changes of the physical and chemical properties', *Journal of Archaeological Science*, vol. 31, pp821-833
- Bradbury, A. G. W. and Shafizadeh, F (1980) 'Chemisorption of oxygen on cellulose char', *Carbon*, vol. 18, pp 109-116
- Brady, N. C. and Weil, R. R. (2008) *An Introduction to the Nature and Properties of Soils*, 14th edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ
- Braida, W. J, Pignatello, J J, Lu, Y, Ravikovitch, P., Neimark, A. V. and Xing, B. (2003) 'Sorption hysteresis of benzene in charcoal



- particles', *Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp409-417
- Braun, S., Rihm, B., Schindler, C., and Fluckiger, W., 2000: Growth of mature beech in relation to ozone and nitrogen deposition: an epidemiological approach. *Water Air and Soil Pollution*, 116, 357- 364.
- Brennan, J K., Bandosz, T. J, Thomson, K. T. and Gubbins, K. E. (2001) 'Water in porous carbons', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187-188, pp539-568
- Bridgwater, A. (2007) 'IEA Bioenergy Update 27: Biomass Pyrolysis', *Biomass and Bioenergy*, vol. 31 , ppI-V
- Bridgwater, A. and Boocock, D. G. B. (2006) *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, CPL Press, Newbury, UK
- Bridle, T R. and Pritchard, D. (2004) 'Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis', *Water Science and Technology*, vol. 50, pp169-175
- Bridle, T. R. and Pritchard, D. (2004) 'Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis', *Water Science and Technology*, vol. 50, pp169-1 75
- Brown, R C. (2003) *Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture*, Blackwell Press, Ames, IA
- Brown, R. A., Kercher, A. K., Nguyen, T. H., Nagle, D. C. and Ball, W. P. (2006) 'Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents', *Organic Geochemistry*, vol. 37, pp321-333
- Brown, S., J. Sathaye, M. Cannell, P. Kauppi, P. Burschel, A. Grainger, J. Heuvel, R. Leemans, P. Moura Costa, M. Pinard, S. Nilsson, W. Schopfhauser, R. Sedjo, N. Singh, M. Trexler, J. van Minnen, S. Weyers, 1996: Management of forests for mitigation of greenhouse gas emissions. In: *IPCC Climate Change 1995 - Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses, Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Watson, R.T.,

- M.C. Zinyowera, R.H. Moss and D.J. Dokken (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, pp. 773-797.
- Brussaard, L., Bouwman, L. A., Geurs, M., Hassink, J and Zwart, K. B. (1990) 'Biomass, composition and temporal dynamics of soil organisms of a silt loam soil under conventional and integrated management', *Netherlands Journal of Agricultural Science*, vol. 38, pp282-302
- Bryant, D.M., E.A. Holland, T.R. Seastedt and M.D. Walker, 1998: Analysis of litter decomposition in an alpine tundra. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne De Botanique*, 76, 1295-1304.
- Buchmann, N., and E.D. Schulze, 1999: Net CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O fluxes of terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 751-760.
- Burgess, J. (1993) *Organic Fertiliser: An Introduction*, Agfaet AC.20, NSW Agriculture, NSW, Australia
- Burrows, W.H., J.F. Compton, and M.B. Hoffmann, 1998: Vegetation thickening and carbon sinks in the grazed woodlands of north-east Australia. In: *Proceedings Australian Forest Growers Conference*, Lismore, NSW, pp. 305-316.
- Byrne, J. F and Marsh, H. (1995) 'Introductory overview', in J. W. Patrick (ed) *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, Halsted Press, New York, NY, pp 2-48
- Byrne, C. (1996) *Polymer, Ceramic, and Carbon Composites Derived from Wood*, PhD thesis, The Johns Hopkins University, US
- Byrne, C. E. and Nagle, D. C. (1997) 'Carbonized wood monoliths - characterization', *Carbon*, vol. 35, pp267-273
- Canadell, J., Le Quéré, c., Raupach, M., Field, c., Buitenhuis, T, Ciais, P., Conway, T, Gillett, N., Houghton, R. and Marland, G. (2007) 'Contributions to accelerating atmospheric CO<sub>2</sub> growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, pp18866-18870

- Carmona, F and Delhaes, P. (1978) 'Effect of density fluctuations on the physical properties of a disordered carbon', *Journal of Applied Physics*, vol. 49, pp618-628
- CCBA (2005) *Climate, Community and Biodiversity Project Design Standards*, first edition, CCBA, Washington, DC, [www.climatestandards.org/images/pdf/CCBStandards.pdf](http://www.climatestandards.org/images/pdf/CCBStandards.pdf)
- CCX (Chicago Climate Exchange) (2007a) *CCX Exchange Offsets and Exchange Early Action Credits*, CCX, Chicago, IL, Chapter 9, [www.chicagoclimatex.com/docs/offsets/](http://www.chicagoclimatex.com/docs/offsets/)
- CCX\_Rulebook\_Chapter09 Offsets And Early ActionCredits.pdf, accessed 18 August 2008
- CCX (2007b) *Rangeland Soil Carbon Management Offsets*, CCX, Chicago, IL, [http://carboncredit.ndfu.org/pdfs/Rangeland/Rangeland Protocol.pdf](http://carboncredit.ndfu.org/pdfs/Rangeland/RangelandProtocol.pdf) accessed 18/08/2008
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. and Wall, T. F (2004) 'Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars', *Fuel*, vol. 83, pp2139-2150
- Chan, K. Y, Dorahy C. and Tyler S. (2007a) 'Determining the agronomic value of composts produced from garden organics from metropolitan areas of New South Wales, Australia', *Australian Journal of Experimental Agriculture*, vol 47, pp1377-1382
- Chan, K. Y, Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. and Joseph, S. (2007b) 'Assessing the agronomic values of contrasting char materials on Australian hardsetting soil', in *Proceedings of the Conference of the International Agrichar Initiative*, 30 April-2 May 2007, Terrigal, NSW, Australia
- Chan, K.Y, Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie,A. and Joseph, S. (2007) 'Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment', *Australian Journal of Soil Research*, vol. 45,pp629-634
- Chandrakant P and Bisaria, V S. (1998) 'Simultaneous bioconversion of cellulose and hemicellulose to ethanol', *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 18, pp295-331

- Chapin, F.S., 1980: The mineral-nutrition of wild plants. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 11, 233-260.
- Chapman, W.L., and J.E. Walsh, 1993: Recent variations of sea ice and air-temperature in high- latitudes. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 74, 33-47.
- Chen, B., Zhou, D. and Zhu, L. Z. (2008) 'Transitional adsorption and partition of non polar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures', *Environmental Science and Technology*, vol. 42, pp5137-5143
- Chen, G., Yu, Q. and Sjostrom, K (1997) 'Reactivity of char from pyrolysis of birch wood', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* vol. 40-41, pp491- 499
- Cheng, C. H., Lehmann, J. and Engelhard, M. (2008) 'Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, pp1598-1610
- Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., Burton, S. D. and Engelhard, M. H. (2006) 'Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes', *Organic Geochemistry*, vol. 37, pp1477-1488
- Ciais, P., A.S. Denning, P.P. Tans, J.A. Berry, D.A. Randall, G.J. Collatz, P.J. Sellers, J.W.C. White, M. Trolier, H.A.J. Meijer, R.J. Francey, P. Monfray, and M. Heimann, 1997: A three-dimensional synthesis study of  $\delta^{18}\text{O}$  in atmospheric  $\text{CO}_2$ . 1. Surface Fluxes. *Journal of Geophysical Research - Atmosphere*, 102, 5857-5872.
- Clark, F.E., 1977: Internal cycling of  $^{15}\text{N}$  in shortgrass prairie. *Ecology*, 58, 1322-1333
- Clymo, R.S., J. Turunen, and K. Tolonen, 1998: Carbon accumulation in peatland. *Oikos*, 81, 368-388.
- Cogger, S. G., Forge, T A and Neilsen, G. H. (2006) 'Biosolids recycling: Nitrogen management and soil ecology', *Canadian Journal of Soil Science*, vol. 86, pp613-620
- Cohen-Ofri, I., Popovitz-Biro, R. and Weiner, S. (2007) 'Structural characterization of modern and fossilized charcoal produced in natural fires as determined by using electron energy loss

- spectroscopy', *Chemistry, A European Journal*, vol. 13, pp2306-2310
- Cohen-Ofri, I., Weiner, L., Boaretto, E., Mintz, G. and Weiner, S. (2006) 'Modern and fossil charcoal: Aspects of structure and diagenesis', *Journal of Archaeological Science*, vol. 33, pp428-439
- Cole, C.V., C. Cerri, K. Minami, A. Mosier, N. Rosenberg, D. Sauerbeck, J. Dumanski, J. Duxbury, J. Freney, R. Gupta, O. Heinemeyer, T. Kolchugina, J. Lee, K. Paustian, D. Powlson, N. Sampson, H. Tiessen, M. Van Noordwijk, Q. Zhao, I.P. Abrol, T. Barnwell, C.A. Campbell, R.L Desjardin, C. Feller, P. Garin, M.J. Glendining, E.G. Gregorich, D. Johnson, J. Kimble, R. Lal, C. Monreal, D.S. Ojima, M. Padgett, W. Post, W. Sombroek, C. Tarnocai, T. Vinson, S. Vogel, and G. Ward, 1996: Agricultural options for mitigation of greenhouse gas emissions. In: *Climate Change 1995 – Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific–Technical Analyses* [Watson, R.T., M.C. Zinyowera and R.H. Moss (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, pp. 745-771.
- Coleman, D. C. (1986) 'The role of microfloral and faunal interactions in affecting soil processes', in M.I Mitchell and I P Naka (eds) *Microflora and Faunal Interactions in Natural and Agro-Ecosystems*, Martinus Nijhoff/Junk, Dordrecht, The Netherlands, pp317-348
- Collatz, G.J., J.A. Berry, and J.S. Clark, 1998: Effects of climate and atmospheric CO<sub>2</sub> partial pressure on the global distribution of C<sub>4</sub> grasses: present, past, and future. *Oecologia*, 114, 441-454.
- Colwell, I D. (1963) 'The estimation of the phosphorus fertilizer requirements of wheat in southern New South Wales by soil analysis', *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry*, vol. 3, pp 190-198
- Cowie, A. L. (2008) *Impact on GHG Balance of Utilizing Biochar as a Soil Amendment*, IEA Bioenergy Task 38, [www.ieabioenergytask38.org/projects/](http://www.ieabioenergytask38.org/projects/)

- Cowie, A. L., Schneider, U A. and Montanarella, L. (2007) 'Potential synergies between existing multilateral environmental agreements in the implementation of land use, land-use change and forestry activities', *Environmental Science and Policy*, vol. 10, pp335-352
- Crutzen, P. J, Mosier, A. R., Smith, K. A. and Winiwarter, W. (2008) 'N<sub>2</sub>O release from agrobiomfuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels', *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, pp389- 395
- Cui, X. J , Antonietti, M. and Yu, S. H. (2006) 'Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates', *Small*, vol2,pp756- 759
- Czirnczik, C. L, Preston, C. M., Schmidt, M. W. L, Werner, R. A and Schulze, E. D. (2002) 'Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood', *Organic Geochemistry*, vol. 33, pp1207-1223
- Davidson, E. A. and Janssens, I. A. (2006) 'Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change', *Nature*, vol 440, pp 165-173
- Day, D., Evans, R. J., Lee, I W. and Reicosky, D. (2004) 'Valuable and stable co-product from fossil fuel exhaust scrubbing', *Prepr. Paper American Chemical Society Div. Fuel Chemistry* , vol. 49,pp352-355
- Day, D., Evans, R. I, Lee, I W. and Reicosky, D. (2005) 'Economical CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration', *Energy*, vol. 30, pp2558-2579
- De Fries, R.S., C.B. Field, I. Fung, G.J. Collatz, and L. Bounoua, 1999: Combining satellite data and biogeochemical models to estimate global effects of human-induced land cover change on carbon emissions and primary productivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 803-815.
- De Vrije, T , de Haas, G. G., Tan, G. B., Keijzers, E. R P and Claassen, P A. M. (2002) 'Pretreatment of miscanthus for

- hydrogen production by *Thermotoga elfi*', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp1381-1390
- Defra (2008) *Agricultural Survey*, Defra, [www.defra.gov.uk/esg/work\\_h trn/publications/ cs/farmstats\\_ web/default.htm](http://www.defra.gov.uk/esg/work_h trn/publications/ cs/farmstats_ web/default.htm), accessed 16 August 2008
- Defra (UK Department for Environment, Food and Rural Affairs) (2003) *The Scientific Case for Setting a Long- Term Emission Reduction Target*, Defra, [www.defra.gov.ukj Environment/climatechange/pubs/pdf/ewp\\_ targetscience.pdf](http://www.defra.gov.ukj Environment/climatechange/pubs/pdf/ewp_ targetscience.pdf) accessed 14 August 2008
- Degroot, W F and Shafizadeh, F (1983) 'Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars', *Carbon*, vol. 21, pp61-67
- Delgado, J.A., A.R. Mosier, D.W. Valentine, D.S. Schimel, and W.J. Parton, 1996: Long term 15N studies in a catena of the shortgrass steppe. *Biogeochemistry*, 32, 41-52.
- DeLucia, E.H., J.G. Hamilton, S.L. Naidu, R.B. Thomas, J.A. Andrews, A. Finzi, M. Lavine, R. Matamala, J.E. Mohan, G.R. Hendrey, and W.H. Schlesinger, 1999: Net primary production of a forest ecosystem with experimental CO<sub>2</sub> enrichment. *Science*, 284, 1177-1179.
- Demirbas, A. (200 1) 'Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products', *Energy Conversion and Management*, vol. 42, pp1229-1238
- Department of Climate Change (Australia) (2008) *National Inventory Report 2006 Australian Government Submission to the UN Framework Convention on Climate Change June 2008*, Commonwealth of Australia, Canberra, Australia, [www.climatechange.gov.au/inventory/2006/pubs/inventory2006-nationalreportv1.pdf](http://www.climatechange.gov.au/inventory/2006/pubs/inventory2006-nationalreportv1.pdf), accessed 15 August 2008
- Dernirbas, A and Arin, G. (2002) 'An overview of biomass pyrolysis', *Energy Sources*, vol. 24, pp471-482
- Drinkwater, L. E., Cambardella, C. A , Reder, I D. and Rice, C. W. (1996) 'Potentially mineralisable nitrogen as an indicator of biological active soil nitrogen', in I W. Doran and A I Jones (eds) *Methods*

- for Assessing Soil Quality*, SS SA Special Publication 49, Soil Science Society of America, Madison, US, pp21 7-229 *FFTC* (Food and Fertilizer Technology Center) (2007) 'Application of rice husk charcoal', [www.agnet.org\(library/pt/2001004/](http://www.agnet.org(library/pt/2001004/), accessed 24 January 2008
- Dixon, K. (1998) *Smoke Germination of Australian Plants*, RIRDC report (98/108, KPW-1A), Kings Park and Botanic Garden Plant Science Division, Perth, Australia
- Drake, B.G., J. Azcon-Bieto, J. Berry, J. Bunce, P. Dijkstra, J. Farrar, R.M. Gifford, M.A. Gonzalez-Meler, G. Koch, H. Lambers, J. Siedow and S. Wullschleger, 1999: Does elevated atmospheric CO<sub>2</sub> concentration inhibit mitochondrial respiration in green plants? *Plant Cell and Environment*, 22, 649-657.
- Drake, B.G., M.A. Gonzalez-Meler, and S.P. Long, 1997: More efficient plants: a consequence of rising atmospheric CO<sub>2</sub>? *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 48, 609-639.
- Edmonds, J.A., M.A. Wise, R.D. Sands, R.A. Brown, and H.S. Khesghi, 1996: Agriculture, Land Use, and Commercial Biomass Energy: A Preliminary Integrated Analysis of the Potential Role of Biomass Energy for Reducing Future Greenhouse Related Emissions. PNNL– 111555. *Pacific Northwest National Laboratory, Washington, DC, USA*.
- Edye, L. A., Richards, G. N. and Zheng, G. (1993) 'Transition metals as catalysts for pyrolysis and gasification of biomass', in M. R. Khan (ed) *Clean Energy from Waste and Coal*, American Chemical Society Symposium Series 515, American Chemical Society, Washington, DC, pp90-103
- Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J, Pelaez-Cid, A. A. and Wennrich, R. (2007) 'Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: natural, activated and carbonized forms ', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 78, pp185-193
- Elliott, D. c., Beckman, D., Bridgwater, A. V, Diebold, J. P , Gevert, S. B. and Solantausta, Y. (1991 ) 'Developments in direct



- thermochemical liquefaction of biomass: 1983- 1990', *Energy and Fuels*, vol. 5, pp399-410
- Elliott, D. c., Neuenschwander, G. G., Hart, T R, Butner, R S., Zacher, A. H., Engelhard, M. H., Young, J. S. and McCready, D. E.(2004) 'Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 7. Process development for catalytic gasification of wet biomass feedstocks', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp 1999-2004
- Emmerich, F G. and Luengo, C. A. (1996) 'Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking', *Biomass and Bioenergy*, vol. 10, pp41-44
- Emmerich, F G., Sousa, J. c., Torriani, L L. and Luengo C. A. (1987) 'Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut', *Carbon*, vol. 25, pp417-424
- Emmett, P. H. (1948) 'Adsorption and pore-size measurements on charcoal and whetlerites', *Chemical Reviews*, vol. 43, pp69-148
- Encyclopedia Britannica* (1911) 'Charcoal', *Encyclopedia Britannica*, vol. 5, p856
- EPA (2007) *NO<sub>x</sub> Budget Program 2006 Progress Report*, EPA-430-R-07-009, [www.epa.gov/airmarkt/progress/docs/2006-NBP-Report.pdf](http://www.epa.gov/airmarkt/progress/docs/2006-NBP-Report.pdf), accessed 18 August 2008
- EPA (US Environmental Protection Agency) (2006) *Inventory of US Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2006*, US EPA, Washington, DC, [www.epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html](http://www.epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html), accessed 16 August 2008
- Ernich, W. (1985) *Handbook of Charcoal Making: The Traditional and Industrial Methods*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands
- Essington, M. E. (2003) *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*, CRC Press, Boca Raton, FL
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.L. Langenfelds, R.J. Francey, J.M. Barnola, and V.I. Morgan, 1996: Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO<sub>2</sub> over the last 1000 years from air in

- Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research - Atmosphere*, 101, 4115- 4128.
- Evelein, M. (2008) *The Potential for Reducing Atmospheric Concentrations of CO<sub>2</sub> through Biochar in the UK*, MSc thesis, University of East London, UK
- Ezawa, T., Yamamoto, K. and Yoshida, S. (2002) 'Enhancement of the effectiveness of indigenous arbuscular mycorrhizal fungi by inorganic soil amendments', *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 48, pp897-900
- Falkowski, P.G., R.T. Barber, and V. Smetacek, 1998: Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science*, 281, 200-206.
- Falloon, P., Smith, P., Coleman, K. and Marshall, S. 1998: Estimating the size of the inert organic matter pool from total soil organic carbon content for use in the Rothamsted Carbon Model. *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 1207-1211.
- FAO (1985) *Industrial Charcoal Making*, FAO Forestry Paper 63, FAO, Rome, Italy
- FAO (United Nations Food and Agriculture Organization) (1983) *Simple Technologies for Charcoal Making*, FAO Forestry Paper 41 FAO, Rome, [www.fao.org/docrep/S5328e/x5328eOO.htm](http://www.fao.org/docrep/S5328e/x5328eOO.htm), accessed 16 November 2007
- FAO, 1993a: 1992 Production Yearbook. FAO, Rome, Italy
- FAO, 1993b: Forest Resources Assessment 1990. *Tropical Countries. FAO Forestry Pap. No. 112*. UN Food Agric. Org., Rome, Italy.
- FAO, 1997: State of the world's forests. FAO, Rome, Italy.
- Farquhar, G.D., 1997: Carbon dioxide and vegetation. *Science*, 278, 1411.
- Farquhar, G.D., J. Lloyd, J.A. Taylor, L.B. Flanagan, J.P. Syvertsen, K.T. Hubick, S.C. Wong, and J.R. Ehleringer, 1993: Vegetation effects on the isotope composition of oxygen in atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 363, 439-443

- Farquhar, G.D., S.V. von Caemmerer, and J.A. Berry, 1980: A biochemical- model of photosynthetic CO<sub>2</sub> assimilation in leaves of C<sub>3</sub> plants. *Planta*, 149, 78-90.
- Feely, R.A., C.L. Sabine, R.M. Key, and T.H. Peng, 1999a: CO<sub>2</sub> synthesis results: estimating the anthropogenic carbon dioxide sink in the Pacific ocean. *US. JGOFS News*, 9, 1-5.
- Feng, J-W, Zheng, S. and Maciel, G. E. (2004) 'EPR investigations of the effects of inorganic additives on the charring and char/air interactions of cellulose,' *Energy and Fuels*, vol. 18, pp1049-1065
- Fernandes, M. B., Skjemstad, J. O., Johnson, B. B., Wells, J. D. and Brooks, P. (2003) 'Characterization of carbonaceous combustion residues. I Morphological, elemental and spectroscopic features ', *Chemosphere*, vol. 81 , pp785-795
- Field, C.B., R.B. Jackson, and H.A. Mooney, 1995a: Stomatal responses to increased CO<sub>2</sub>: implications from the plant to the global scale. *Plant Cell and Environment*, 18, 1214-1225.
- Fierer, N. and Jackson, R. B. (2006) 'The diversity and biogeography of soil bacterial communities', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp626-631
- Figueiredo, J L., Valenzuela, C., Bernalte, A. and Encinar, J M. (1989) 'Pyrolysis of holm-oak wood: Influence of temperature and particle size', *Fuel*, vol. 68, pp 1012-1017
- Fisher, M.J., I.M. Rao, M.A. Ayarza, C.E. Lascano, J.I. Sanz, R.J. Thomas, and R.R. Vera, 1994: Carbon storage by introduced deeprooted grasses in the South- American Savannas. *Nature*, 371, 236- 238.
- Flora, J.R.V and Rhiani-Nezhad, C. (2006) Availability of Poultry Manure as a [Potential] Bio-fuel Feedstock for Energy Production, Final Report, South Carolina Energy Office, Columbia, SC, available at [www.scbiomass.org/Publication/Poultry%20Litter%20Final%20Report.pdf](http://www.scbiomass.org/Publication/Poultry%20Litter%20Final%20Report.pdf), accessed 10 July 2008
- Fog, K., 1988: The effect of added nitrogen on the rate of decomposition of organic -matter. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 63, 433-462. Fowler, D., J.N.

- Cape, M. Coyle, C. Flechard, J. Kuylenstierna, K. Hicks, D. Derwent, C. Johnson, and D. Stevenson, 2000: The global exposure of forests to air pollutants. *Water Air and Soil Pollution*, 116, 5-32.
- Fonseca, A, Zeuthen, P. and Nagy, J. B. (1996) 'Quantitative analysis of catalyst carbon deposits', *Fuel*, vol. 75, pp1363-1376
- Forster, P., Ramaswamy, v., Artaxo, P., Berntsen, T, Betts, R , Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. c., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R , Raga, G., Schulz, M. and Van Dorland, R (2007) 'Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing' in S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M., Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (eds) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK Gaunt, J. and Lehmann, J. (2008) 'Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production', *Environmental Science and Technology* vol. 42, pp4152-4158
- Francey, R.J., and P.P. Tans, 1987: Latitudinal variation in  $\delta^{18}O$  of atmospheric  $CO_2$ . *Nature*, 327, 495-497
- Franklin, R. E. (1951) 'Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons', *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 209, pp196-218
- Freitas, J. c. c., Bonagamba, T. J. and Emmerich, F. G. (1999) '13C high-resolution solid-state NMR study of peat carbonization', *Energy and Fuel*, vol. 13, pp53-59
- Freitas, J. C. C., Bonagamba, T. J. and Emmerich, F. G. (2001a) 'Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using 13C high-resolution solid-state NMR', *Carbon*, vol. 39, pp535-545
- Freitas, J. C. C., Emmerich, F. G., Cernicchiaro, G. R. c., Sampaio, L. C. and Bonagamba, T. J. (2001b) 'Magnetic susceptibility

- effects on  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of carbon materials and graphite', *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 20, pp61-73
- Freitas, J. C. c., Cunha, A G. and Emmerich, F G. (1997) 'Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as a function of HTT', *Fuel*, vol. 76, pp229-232
- Friedlingstein, P., I. Fung, E. Holland, J. John, G. Brasseur, D. Erickson and D. Schimel, 1995a: On the contribution of  $\text{CO}_2$  fertilization to the missing biospheric sink. *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 541- 556.
- Frolich, P K, Spalding, H. B. and Bacon, T S. (1928) 'Destructive distillation of wood and cellulose under pressure', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 20, p36-40
- Fukuyama, K., Kasahara, Y., Kasahara, N., Oya, A and Nishikawa, K (2001 ) 'Small-angle Xray scattering study of the pore structure of carbon fibers prepared from a polymer blend of phenolic resin and polystyrene', *Carbon*, vol. 39, pp287-290
- Gadgil, R. L. and Gadgil, P D. (1971) 'Mycorrhiza and litter decomposition', *Nature*, vol. 233, p133
- Garbaye, l (1994) 'Helper bacteria: A new dimension to the mycorrhizal symbiosis', *New Phytologist*, vol. 128, pp 197-210
- Gehring, M. W. and Streck, C. (2005) 'Emissions trading: Lessons from  $\text{SO}_x$  and  $\text{NO}_x$  emissions allowance and credit systems: Legal nature, title, transfer, and taxation of emission allowances and credits', *The Environmental Law Reporter News and Analysis Journal* , [www.climatefocus.com/downloads/publications/ELR\\_gehring\\_streck.pdf](http://www.climatefocus.com/downloads/publications/ELR_gehring_streck.pdf), accessed 18 August 2008
- Gerzabek, M., Pichlmayer, F, Kirchmann, H. and Haberhauer, G. (1997) 'The response of soil organic matter to manure amendments in a long-term experiment at Ultuna, Sweden', *European Journal of Soil Science*, vol 48, pp273-282
- Giardina, C.P. and M.G. Ryan, 2000: Evidence that decomposition rates of organic carbon in mineral soil do not vary with temperature. *Nature*, 404, 858-861.

- Gifford, R.M., 1992: Implications of the globally increasing atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and temperature for the Australian terrestrial carbon budget - integration using a simple-model. *Australian Journal of Botany*, 40, 527-543.
- Glaser, B., Haurnaier, L., Guggenberger, G. and Zech, W. (2001 ) "'The Terra Preta" phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics', *Naturwissenschaften*, vol. 88, pp37-41
- Glaser, B., Lehmann, J., Steiner, C., Nehls, T , Yousaf, M. and Zech, W. (2002) 'Potential of pyrolysed organic matter in soil amelioration', in *Proceedings of the 12th International Soil Conservation (ISCO) Conference*, Beijing, China
- Gold Standard (2008) *Introducing Gold Standard Version 2*, [www.cdrgoldstandard.org/materials.php?PHPSESSID=Oa2738b8e7a60b2bba8339735cc17af6](http://www.cdrgoldstandard.org/materials.php?PHPSESSID=Oa2738b8e7a60b2bba8339735cc17af6)
- Gonzalez, M. T., Rodriguez-Reinoso, F, Garcia, AN. and Marcilla, A (1997) 'CO<sub>2</sub> activation of olive stones carbonized under different experimental conditions', *Carbon*, vol. 35, pp159-162
- Gorham, E., 1991: Northern peatlands - role in the carbon-cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications*, 1, 182-195
- Goulden, M.L., S.C. Wofsy, J.W. Harden, S.E. Trumbore, P.M. Crill, S.T. Gower, T. Fries, B.C. Daube, S.M. Fan, D.J. Sutton, A. Bazzaz, and J.W. Munger, 1998: Sensitivity of boreal forest carbon balance to soil thaw. *Science*, 279, 214-217
- Graetz, R. D. and Skjemstad, J. O. (2003) 'The charcoal sink of biomass burning on the Australian continent', *CSIRO Atmospheric Research*, Aspendale
- Gray, E., Marsh, H. and Robertson, J. (1985) 'Physical characteristics of charcoal for use in gunpowder', *Journal of Materials Science*, vol. 20, pp597-611
- Grossman, I M ., O'Neill, B. E., McPhillips, L., Tsai, S. M., Liang, B., Neves, E., Lehmann, I and Thies, I E. (2009) 'Amazonian anthrosols with high black carbon contents support microbial

communities that differ distinctly from those extant in adjacent, background soils', *Microbial Ecology*, accepted pending minor revisions

- Gruber, N., 1998: Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 12, 165-191.
- Guan, M. (2004) *Manual for Bamboo Charcoal Production and Utilization*, Bamboo Engineering Research Center, anjing Forestry University, China
- Guerrero, M., Ruiz, M. P., Millera, A., Alzueta, M. and Bilbao, R. (2008) 'Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: Differences between rice husk and eucalyptus', *Energy and Fuels*, vol. 22, pp1275-1284
- Guha, R., Grover, P. D. and Guha, B. (1986) 'Low temperature pyrolysis of pine needles', *Research and Industry*, vol. 31, pp60-63
- Gunderson, P., B.A. Emmett, O.J. Kjønaas, C.J. Koopmans, A. Tietema, 1998: Impact of nitrogen deposition on nitrogen cycling in forests: a synthesis of NITREX data. *Forest Ecology and Management*, 101, 37-55
- Guo, J. and Lua, A C. (1998) 'Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 46, pp113-125
- Guo, J. and Rockstraw, D. A (2006) 'Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation', *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 100, pp 12-19
- Gupta, A. K and Lilley, D. G. (2003) 'Thermal destruction of wastes and plastics', in A. L. Andrady (ed) *Plastics and the Environment*, Wiley-Interscience, pp629-696
- Hall, D.O., J. House, and I. Scrase, 2000: An overview of biomass energy. In: *Industrial Uses of Biomass Energy: the Example of Brazil* [Rosillo-Calle, F., H. Rothman and S.V. Bajay (eds.)]. Taylor & Francis, London.
- Hall, D.O., J.M.O. Scurlock, H.R. Bolhar-Nordenkampfe, P.C. Leegood, and S.P. Long, 1993: Photosynthesis and Production in

- a Changing Environment: A Field and Laboratory Manual, (eds.]. Chapman & Hall, London, 464pp.
- Haloclean (undated) *Haloclean Pyrolysis Reactor*,  
[www.bioenergynoe.com/?\\_id=225](http://www.bioenergynoe.com/?_id=225). accessed 20 November 2007
- Hamelinck, C. N., van Hooijdonk, G. and Faaij, A. (2005) 'Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-,middle- and long-term', *Biomass and Bioenergy*, vol. 28,pp384-410
- Hamer, D., Marschner, B., Brodowski, S. and Amelung, W. (2004) 'Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation', *Organic Geochemistry*, vol. 35, pp823-830
- Hamilton, K , Sjardin, M., Marcello, T and Xu, G. (2008) *Forging a Frontier: State of the voluntary Carbon Markets 2008*, Ecosystem Marketplace and New Carbon Finance,  
[www.newcarbonfmance.com/](http://www.newcarbonfmance.com/). Accessed 16 August 2008
- Hammar, H. and Jagers, S.C. (2006) 'Can trust in politicians explain individuals' support for climate policy? T he case of CO2 tax', *Climate Policy*, vol. 5, pp613-625
- Hay, R. K M. (1995) 'Harvest index: A review of its use in plant breeding and crop physiology', *Annals of Applied Biology*, vol. 126, pp 197-216
- Hammes, K , Schmidt, M. W. I., Smernik, R. J., Currie, L. A , Bali, W. P., Nguyen, T. H., Louchouart, P., Houel, S., Gustafsson, b., Elmquist, M., Cornelissen, G., Skjemstad, J. O., Masiello, C. A., Song, J., Peng, P. A, Mitra, S., Dunn, J. c., Hatcher, P. G., Hockaday, W. C., Smith, D. M., Hartkopf-Froder, c., Bohmer, A, Luer, B., Huebert, B. J., Amelung, W., Brodowski, S., Huang, L., Zhang, w., Gschwend, P. M., Flores-Cervantes, D. X., Largeau, C., Rouzaud, J.-N., Rumpel, c., Guggenberger, G., Kaiser, K., Rodionov, A., Gonzalez-Vila, F J., Gonzalez-Perez, J. A., de la Rosa, J. M., Manning, D. A C., Lopez-Capel, E. and Ding, L. (2007) 'Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere', *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 21 , pGB3016



- Hammes, K., Smernik, R. J., Skjemstad, J. O., Herzog, A., Vogt, U F. and Schmidt, M. W. L (2006) 'Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza saliva*) and chestnut wood (*Castanea saliva*) as reference materials for black carbon quantification', *Organic Geochemistry*, vol. 37, pp1629-1633
- Hartman, J. (2006) *Hemicellulose as Barrier Material*, Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
- Haumaier, L. and Zech, W. (1995) 'Black carbon possible source of highly aromatic components of soil humic acids', *Organic Geochemistry*, vol. 23, pp191-196
- Henrich, E. (2004) 'Fast pyrolysis of biomass with a twin screw reactor: A first BTL step', *PyNe Newsletter*, vol. 17, pp6-7
- Hockaday, W. C. (2006) *The Organic Geochemistry of Charcoal Black Carbon in the Soils of the University of Michigan Biological Station*, PhD thesis, Ohio State University, DS
- Hockaday, W. c., Grannas, A. M., Kim, S. and Hatcher, P G. (2007) 'The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, pp3432-3445
- Holland, E.A., F.J. Dentener, B.H. Braswell, and J.M. Sulzman, 1999: Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, 46, 7-43
- Horne, P. A. and Williams, P. T (1996) 'Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass', *Fuel*, vol. 75, pp1051-1059
- Horwath, W. (2007) 'Carbon cycling and formation of soil organic matter', in E. A. Paul (ed) *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*, third edition, Eisevier, Dordrecht, The Netherlands
- Hoshi, T (2001) 'Growth promotion of tea trees by putting bamboo charcoal in soil', in *Proceedings of 2001 International Conference on O-cha (Tea) Culture and Science*, Tokyo, Japan, pp147-150
- Hospido, A, Moreira, M. T , Martin, M., Rigola, M. and Feijoo, G. (2005) 'Environmental evaluation of different treatment processes for sludge from urban wastewater treatments:

- Anaerobic digestion versus thermal processes', *International Journal of Life Cycle Analysis*, vol. 5, pp336-345
- Houghton, R.A., 1999: The annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use 1850-1990. *Tellus*, 51B, 298-313.
- Houghton, R.A., 2000: A new estimate of global sources and sinks of carbon from land-use change. *EOS*, 81, supplement s281
- Houghton, R.A., and J.L. Hackler, 1999: Emissions of carbon from forestry and land-use change in tropical Asia. *Global Change Biology*, 5, 481-492.
- Houghton, R.A., and K. Ramakrishna, 1999: A review of national emissions inventories from select non-annex I countries: Implications for counting sources and sinks of carbon. *Annual Review of Energy Environment*, 24, 571-605.
- Houghton, R.A., D.L. Skole, C.A. Nobre, J.L. Hackler, K.T. Lawrence and W.H. Chomentowski, 2000: Annual fluxes of carbon from deforestation and regrowth in the Brazilian Amazon. *Nature*, 403, 301-304.
- Houghton, R.A., J.L. Hackler, and K.T. Lawrence, 1999: The US carbon budget: Contributions from land-use change. *Science*, 285, 574-578.
- Houghton, J. T., Meira Filho, L. G., Lim, B., Tréanton, K., Mamaty, I., Bonduki, Y, Griggs, D. J. and Callander, B. A. (eds) (1997) *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories; volume 1: Greenhouse Gas Inventory Reporting Instructions; volume 2: Greenhouse Gas Inventory Workbook; volume 3: Greenhouse Gas Inventory Reference Manual*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Meteorological Office, Bracknell, UK, [www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.htm](http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.htm). accessed 12 August 2008
- House, J.I., and D.O. Hall, 2001: Net primary production of savannas and tropical grasslands, In: *Terrestrial Global Productivity: Past, Present and Future* [Mooney, H., J. Roy and B. Saugier (eds.)], Academic Press, San Diego (in press).
- <http://bionieri.ning.com/page/biochar-e-terra-preta>

[http://en.wikipedia.org/wiki/Productivity\\_Commission](http://en.wikipedia.org/wiki/Productivity_Commission)  
[http://en.wikipedia.org/wiki/World\\_Congress\\_of\\_Soil\\_Science](http://en.wikipedia.org/wiki/World_Congress_of_Soil_Science)  
<http://ijs.cgpublisher.com/product/pub.41/prod.409>  
<http://it.wikipedia.org/wiki/Albedo>  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Calcolo\\_delle\\_parit%C3%A0\\_dei\\_poter\\_i\\_d%27acquisto](http://it.wikipedia.org/wiki/Calcolo_delle_parit%C3%A0_dei_poter_i_d%27acquisto)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Circolazione\\_termoalina](http://it.wikipedia.org/wiki/Circolazione_termoalina)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Convenzione\\_quadro\\_delle\\_Nazioni\\_Unite\\_sui\\_cambiamenti\\_climatici](http://it.wikipedia.org/wiki/Convenzione_quadro_delle_Nazioni_Unite_sui_cambiamenti_climatici)  
<http://it.wikipedia.org/wiki/Entisol>  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Environmental\\_Protection\\_Agency](http://it.wikipedia.org/wiki/Environmental_Protection_Agency)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Gas\\_serra](http://it.wikipedia.org/wiki/Gas_serra)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Intergovernmental\\_Panel\\_on\\_Climate\\_Change](http://it.wikipedia.org/wiki/Intergovernmental_Panel_on_Climate_Change)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Meccanismo\\_di\\_sviluppo\\_pulito](http://it.wikipedia.org/wiki/Meccanismo_di_sviluppo_pulito)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Nero\\_di\\_carbone](http://it.wikipedia.org/wiki/Nero_di_carbone)  
<http://it.wikipedia.org/wiki/Permafrost>  
<http://it.wikipedia.org/wiki/PIL>  
<http://it.wikipedia.org/wiki/Pirolisi>  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Risonanza\\_magnetica\\_nucleare](http://it.wikipedia.org/wiki/Risonanza_magnetica_nucleare)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia\\_EDX](http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_EDX)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia\\_NEXAFS](http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_NEXAFS)  
[http://it.wikipedia.org/wiki/Sviluppo\\_sostenibile](http://it.wikipedia.org/wiki/Sviluppo_sostenibile)  
<http://old.library.georgetown.edu/newjour/f/msg02565.html>  
<http://www.biochar-international.org/9country>  
<http://www.biochar-international.org/about>  
<http://www.biochar-international.org/projects>  
<http://www.biochar-international.org/workgroups>  
<http://www.climate-standards.org/>  
<http://www.dcfе.unimi.it/bet%20globali.htm>  
[http://www.dizi.it/acido\\_pirolegnoso](http://www.dizi.it/acido_pirolegnoso)  
[http://www.dnv.it/servizi/certificazione/climate\\_change/riduzione\\_volontaria/](http://www.dnv.it/servizi/certificazione/climate_change/riduzione_volontaria/)  
<http://www.ecocho.it/verified.php>  
[http://www.fedoa.unina.it/1653/1/Falco\\_Sienze\\_Ingegneria.pdf](http://www.fedoa.unina.it/1653/1/Falco_Sienze_Ingegneria.pdf)

[http://www.iai.it/pdf/Oss\\_Transatlantico/75.pdf](http://www.iai.it/pdf/Oss_Transatlantico/75.pdf)  
<http://www.ichar.org/>  
<http://www.ichar.org/org.htm>  
<http://www.leserre.it/glossario-4450/rizosfera.html>  
<http://www.mailand.it/?q=rr/world-business-council-sustainable-development-wbcd>  
[http://www.nanofun.it/laboratorio\\_1.php](http://www.nanofun.it/laboratorio_1.php)  
<http://www.prnewswire.co.uk/cgi/news/release?id=213774>  
[http://www.scavolinigreenmind.it/co2.htm?KeepThis=true&TB\\_iframe=true&height=150&width=480](http://www.scavolinigreenmind.it/co2.htm?KeepThis=true&TB_iframe=true&height=150&width=480)  
[http://www.siaagr.org/convegno/downloadsConvegno/Orali/SESSIONE\\_II/09\\_PELLEGRINO.pdf](http://www.siaagr.org/convegno/downloadsConvegno/Orali/SESSIONE_II/09_PELLEGRINO.pdf)  
[http://www.smfn.unisi.it/smfn\\_lauree/matdid/566.pdf](http://www.smfn.unisi.it/smfn_lauree/matdid/566.pdf)

Hungate, B.A., E.A. Holland, R.B. Jackson, F.S. Chapin, H.A. Mooney, and C.B. Field, 1997: The fate of carbon in grasslands under carbon dioxide enrichment. *Nature*, 388, 576-579.

Hungate, B.A., P. Dijkstra, D.W. Johnson, C.R. Hinkle and B.G. Drake, 1999: Elevated CO<sub>2</sub> increases nitrogen fixation and decreases soil nitrogen mineralization in Florida scrub oak. *Global Change Biology*, 5, 781-789

Hunt, D. (1983) *Farm Power and Machinery Management*, Iowa State University Press, Ames, 1A IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2000) *Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories*, Intergovernmental Panel on Climate Change, IGES, Japan

IPCC (2006) *2006 IPCC Guide lines for National Greenhouse Gas Inventories*, Eggleston, H. S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T and Tanabe, K (eds) Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Intergovernmental Panel on Climate Change, IGES, Japan

IPCC (2007) *IPCC Fourth Assessment Report, Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge

IPCC, 1996b: *Climate Change 1995. Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses*.

- Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Watson, R.T., M.C. Zinyowera, R.H. Moss and D.J. Dokken (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK
- IPCC, 2000a: Land Use, Land-Use Change, and Forestry. A Special Report of the IPCC. [Watson, R.T., I.R. Noble, B. Bolin, N.H. Ravindranath, D.J. Verardo and D.J. Dokken (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Ishitani, H., T.B. Johansson, and S. Al-Khouli, 1996: Energy Supply Mitigation Options. In: *Climate Change 1995. Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses. Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [Watson, R.T., M.C. Zinyowera and R.H. Moss (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 587-648
- ISO (International Organization for Standardization) (2006) *ISO 14064 Greenhouse Gases - Part 1: Specification with Guidance at the Organization Level for Quantification and Reporting of Greenhouse Gas Emissions and Removals; Part 2: Specification with Guidance at the Project Level for Quantification and Reporting of Greenhouse Gas Emission Reductions and Removal Enhancements; Part 3: Specification with Guidance for the Validation and Verification of Greenhouse Gas Assertions*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland
- Iswaran, V., Jauhri, K. S. and Sen, A (1980) 'Effect of charcoal, coal and peat on the yield of moog, soybean and pea', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 12, pp 191-192
- Jankowska, H., Swiatkowski, A. and Choma, J. (1991 ) *Active Carbon*, Ellis Horwood, New York, NY
- Jarvis, P. and S. Linder, 2000: Botany - Constraints to growth of boreal forests. *Nature*, 405, 904-905
- Jarvis, P. and S. Linder, 2000: Botany - Constraints to growth of boreal forests. *Nature*, 405, 904-905.

- Javot, H., Penrnetsa, R. v., Terzaghi, N., Cook, D. R. and Harrison, M. I (2007) 'A *Medicago truncatula* phosphate transporter indispensable for the arbuscular mycorrhizal symbiosis', in *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, pp 1720-1725
- Jenkinson, D. S. and Ayabana, A. (1977) 'Decomposition of carbon-14labelled plant material under tropical conditions', *Soil Science Society of America Journal* vol. 41 , pp912-915
- Johansson, B. (2000) *Economic Instruments in Practice 1: Carbon Tax in Sweden Workshop on Innovation and the Environment*, OECD [www.oecd.org/dataoecd/25/0/2108273.pdf](http://www.oecd.org/dataoecd/25/0/2108273.pdf), accessed 13 August 2008
- Jin, H., Lehmann, I and Thies, I E. (2008) 'Soil microbial community response to amending maize soils with maize stover charcoal', in *Proceedings of the 2008 Conference of International Biochar Initiative*, 8-10 September 2008, Newcastle, UK
- Juma, N. (1993) 'Interrelationships between soil structure/texture, soil biota/soil organic matter and crop production', *Geoderma*, vol. 57, pp3-30
- Kammen, D. M (1996) 'Cookstoves for the developing world', *Scientific American*, July, p72
- Kammen, D. M. and Lew, D. J. (2005) *Review of Technologies for the Production and Use of Charcoal*, Renewable and Appropriate Energy Laboratory, Berkeley University, 1 March, <http://rae.berkeley.edu/files/2005/Kammen-Lew-Charcoal-2005.pdf>, accessed 17 November 2007
- Keeling, C.D., and T.P. Whorf, 2000: Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network. In: *Trends: A compendium of data on global change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA
- Keeling, C.D., J.F.S. Chin, and T.P. Whorf, 1996a: Increased activity of northern vegetation inferred from atmospheric CO<sub>2</sub> measurements. *Nature*, 382, 146-149.

- Keeney, D. R. (1982) 'Nitrogen – availability indices', in A L. Page (ed) *Methods of Soil Analysis Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, American Society of Agronomy, Madison, WI, US, pp711-733
- Kisrumoto, S. and Sugiura, G. (1985) 'Charcoal as a soil conditioner', in *Symposium on F01"est Products Research, International Achievements for the Future*, vol. 5, pp 12-23
- Kercher, A K and Nagle, D. C. (2002) 'Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications', *Carbon*, vol40,pp1321-1330
- Kercher, A. K. and Nagle, D. C. (2003) 'Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis', *Carbon*, vol. 41, pp15-27
- Kicklighter, D.W., M. Bruno, S. Dönges, G. Esser, M. Heimann, J. Helfrich, F. Ift, F. Joos, J. Kadku, G.H. Kohlmaier, A.D. McGuire, J.M. Melillo, R. Meyer, B. Moore III, A. Nadler, I.C. Prentice, W. Sauf, A.L. Schloss, S. Sitch, U. Wittenberg, and G. Würth, 1999: A first order analysis of the potential of CO<sub>2</sub> fertilization to affect the global carbon budget: A comparison of four terrestrial biosphere models. *Tellus*, 51B, 343-366.
- Klein, G. L. and Snodgrass, w. R. (1993) Cellulose', in R. Macrae, R. K. Robinson and M. J. Saddler (eds) *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Academic Press, London, ln<,pp758-767
- Kim,l-S., Sparovek, G., Longo, R. M., De Melo, W. l and Crowley, D. (2007) 'Bacterial diversity of terra preta and pristine forest soil from the Western Amazon', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 39, pp684-690
- Klose, W. and Wiest, W. (1999) 'Experiments and mathematical modeling of maize pyrolysis in a rotary kiln', *Fuel*, vol. 78, pp65-72
- Klason, P (1914) 'Versuch einer Theorie der Trocken destillation von Holz', *Journal fur Praktisehe Chemie*, vol. 90, pp413-447
- Knicker, H., Almendros, G., Gonzruez-Vila, F. L Martin, F. and Llidemann, H. D. (1996) <!3C\_ and 15N-NMR Spectroscopic

- examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 28, pp 1053- 1060
- Knicker, H., Totsche, K. U, Almendros, G. and Gonzalez-Vila, F. J. (2005) 'Condensation degree of burnt peat and plant residues and the reliability of solid-state VACP MAS <sup>13</sup>C NMR spectra obtained from pyrogenic humic material', *Organic Geochemistry*, vol. 36, pp1359-1377
- Knorr, W., and M. Heimann, 1995: Impact of drought stress and other factors on seasonal land biosphere CO<sub>2</sub> exchange studied through an atmospheric tracer transport model. *Tellus*, 47B, 471-489
- Knudsen, J N., Jensen, p. A., Lin, W., Frandsen, F J and Dam-Johnson, K. (2004) 'Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass', *Energy and Fuels*, vol.18, pp810- 819
- Koch, G.W., and H.A. Mooney, 1996: Response of terrestrial ecosystems to elevated CO<sub>2</sub>: a synthesis and summary. In: *Carbon Dioxide and Terrestrial Ecosystems* [Koch, G.W. and H.A. Mooney (eds.)]. Academic Press, San Diego, pp. 415-429.
- Koide, R. T. and Schreiner, R. P (1992) 'Regulation of the vesicular-arbuscular mycorrhizal symbiosis', *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, vol. 43, pp557-581
- Kolb, S. (2007) *Understanding the Mechanisms by which a Manure-Based Charcoal Product Affects Microbial Biomass and Activity*, PhD thesis, University of Wisconsin, Green Bay, US -
- Kollmuss, A., Zink, H. and Polycarp, C. (2008) *Making Sense of the voluntary Carbon Market: A Comparison of Carbon Offset Standards*, WWF, Germany
- Körner, C., 2000: Biosphere responses to CO<sub>2</sub>-enrichment. *Ecological Applications*, 10, 1590-1619.
- Koutcheiko, S., Monreal, C.M., Kodama, H., McCracken, T. and Kotlyar, L. (2007) 'Preparation and characterization of activated



- carbon derived from the thermo-chemical conversion of chicken manure', *Bioresource Technology*, vol. 98, pp2459-2464
- Krull, E. S. and Skjemstad, J. O. (2003) '  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  profiles in  $^{14}\text{C}$ -dated Oxisol and Vertisols as a function of soil chemistry and mineralogy', *Geoderma*, vol. 112, pp1-29
- Krull, E. S., Skjemstad, J. O., Graetz, D., Grice, K., Dunning, W., Cook, G. D. and Parr, J. F (2003) ' $^{13}\text{C}$ -depleted charcoal from  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  grasses and the role of occluded carbon in phytoliths', *Organic Geochemistry*, vol. 34, pp1337-1352
- Krull, E. S., Skjemstad, J. O., Graetz, D., Grice, K., Dunning, W., Cook, G. and Parr, J. F. (2003) ' $^{13}\text{C}$ -depleted charcoal from  $\text{C}_4$  grasses and the role of occluded carbon in phytoliths', *Organic Geochemistry*, vol. 34, pp 1337-1352
- Kuhlbusch, T. A J. and Crutzen, p. J. (1996) 'Black carbon, the global carbon cycle, and atmospheric carbon dioxide', in J. S. Levine (ed) *Biomass Burning and Global Change*, MIT Press, Cambridge, UK, pp 161- 169
- Kuhlbusch, T.A.J., M.O. Andreae, H. Cahier, J.G. Goldammer, J.P. Lacaux, R. Shea, and P.J. Crutzen, 1996: Black carbon formation by savanna fires: Measurements and implications for the global carbon cycle. *Journal of Geophysical Research*, 101, 23651-23665.
- Kung, H. C. and Kalelkar, A. S. (1973) 'On the heat of reaction in wood pyrolysis', *Combustion and Flame*, vol. 20, pp91- 1 03
- La Fontaine, H. and Reed, T B. (1993) 'An inverted downdraft wood-gas stove and charcoal producer', in D. Klass (ed) *Energy from Biomass and Wastes XV*, Institute of Gas Technology, Washington, DC, pp 1 023-1 049
- Laborda, F, Monistrol, I. F, Luna, N. and Fernandez, M. (1999) 'Processes of liquefaction/ solubilization of Spanish coals by microorganisms', *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 52, pp49-56
- Laine, J., Simoni, S. and Calles, R. (1991) 'Preparation of activated carbon from coconut shell in a small scale concurrent flow rotary kiln', *Chemical Engineering Communications*, vol. 99,pp15-23

- Laine, J. and Yunes, S. (1992) 'Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell', *Carbon*, vol. 30, pp 601-604
- Lal, R. (2006) *Encyclopedia of Soil Science*, CRC Press, Boca Raton, FL
- Lewis, A. C. (2000) *Production and Characterization of Structural Active Carbon from Wood Precursors*, PhD thesis, Department of Materials Science and Engineering, The Johns Hopkins University, US
- Lal, R. (2008) 'Carbon sequestration', *Philosophical Transactions of the Royal Society B* vol. 363, pp815-830
- Lang, T, Jensen, A. D. and Jensen, P. A (2005) 'Retention of organic elements during solid fuel pyrolysis with emphasis on the peculiar behaviour of nitrogen', *Energy and Fuels*, vol. 19, pp 1631-1643
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ
- Lima, M. and Marshall, W.E. (2005) 'Granular activated carbons from broiler manure: Physical, chemical and adsorptive properties', *Bioresource Technology*, vol. 96, pp699-706
- Leemans, R., 1990: Global data sets collected and compiled by the Biosphere Project, Working Paper, International Institute for Applied Analysis (IIASA), Laxenburg, Austria.
- Leemans, R., A. vanAmstel, C. Battjes, E. Kreileman, and S. Toet, 1996: The land cover and carbon cycle consequences of large-scale utilizations of biomass as an energy source. *Global Environmental Change- Human and Policy Dimensions*, 6, 335-357
- Leeper, G. W. and Uren, N. C. (1993) 'The nitrogen cycle', in *Soil Science: An Introduction*, Melbourne University Press, Melbourne, Australia, pp 166-183
- Lehmann, J (2007) 'Bio-energy in the black', *Frontiers in Ecology and the Environment*, vol. 5, pp381-387
- Lehmann, J. (2007) 'A handful of carbon', *Nature*, vol. 447, pp143-144

- Lehmann, J. and Rondon, M. (2006) 'Bio-char soil management on highly weathered soils in the humid tropics', in N. Uphoff (ed) *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp517-530
- Lehmann, J., Gaunt, J. and Rondon, M. (2006) 'Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review', *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, vol. II, pp403-427
- Lehmann, J., Kern, D., German, L., McCann, J., Martins, G. and Moreira, A. (2003a) 'Soil fertility and production potential', in Lehmann, D. C. Kern, B. Glaser and W. I. Woods (eds.) *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, pp105-124
- Lehmann, J., Liang, B., Solomon, D., Lerotic, M., Luizàò, F., Kinyangi, F., Schlifer, T., Wirick, S. and Jacobsen, C. (2005) 'Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles' *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 19, pGB1013
- Lehmann, J., da Silva, J. P., Steiner, c., Nehls, T., Zech, W. and Glaser, B (2003b) 'Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertiliser, manure and charcoal amendments', *Plant and Soils*, vol. 249, pp343-357
- Li, x., Hagaman, E., Tsouris, C. and Lee, J. W. (2003) 'Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase', *Energy and Fuel*, vol. 11, pp69-74
- Liang, B. (2008) *The Biogeochemistry of Black Carbon in Soils*, PhD thesis, Cornell University, Ithaca, NY
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Hies, J. E., Luizao, F. J., Petersen, J and Neves, E. G. (2006) 'Black carbon increases cation exchange capacity in soils', *Soil Science Society of America Journal*, vol. 70, pp 1719-1730

- Lima, J. M. and Marshall, W. E. (2005) 'Granular activated carbons from broiler manure: Physical, chemical and adsorptive properties', *Bioresource Technology*, vol. 96, pp699-706
- Lloyd, J., and G.D. Farquhar, 1994:  $^{13}\text{C}$  discrimination during  $\text{CO}_2$  assimilation by the terrestrial biosphere. *Oecologia*, 99, 201-215.
- Lloyd, J., and G.D. Farquhar, 1996: The  $\text{CO}_2$  dependence of photosynthesis, plant growth responses to elevated atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations, and their interaction with soil nutrient status. I. General principles and forest ecosystems. *Functional Ecology*, 10, 4-32
- Lloyd, J., and J.A. Taylor, 1994: On the temperature-dependence of soil respiration. *Functional Ecology*, 8, 315-323.
- Lua, A. c., Yang, T. and Guo, J. (2004) 'Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 72, pp279-287
- Luo, Y.Q., J. Reynolds, and Y.P. Wang, 1999: A search for predictive understanding of plant responses to elevated  $[\text{CO}_2]$ . *Global Change Biology*, 5, 143-156
- Lynch, D., Voroney, R. and Warman, P. (2005) 'Soil physical properties and organic matter fractions under forages receiving composts, manure or fertilizer', *Compost Science and Utilization*, vol. 13, pp252-261
- Macias-Garda, A , Bernalte Garda, M. J., Diaz-Diez, M. A and Hernandez Jimenez, A (2004) 'Preparation of active carbons from a commercial holm-oak charcoal: Study of micro- and mesoporosity', *WVod Science and Technology*, vol. 37, pp385-394
- Maggi, R and Delmon, B. (1994) 'Comparison between "slow" and "flash" pyrolysis oils from biomass', *Fuel*, vol. 73, no 5, pp671-677
- Malhi, Y., A.D. Nobre, J. Grace, B. Kruijt, M.G.P. Pereira, A. Culf, S. Scott, 1998: Carbon dioxide transfer over a Central Amazonian rain forest. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 31593- 31612

- Manning, M.R., 1992: Seasonal cycles in atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations. In: *The Global Carbon Cycle: Proceedings of the NATO*. [M. Heimann, (ed.)]. Advanced Study Institute I15, Il Ciocco, September 8-20, 1991, Springer Verlag, Berlin
- Marland, G., T.A. Boden, and R.J. Andres, 2000: Global, regional, and national CO<sub>2</sub> emissions. In: *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U. S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., USA.
- Marler, M. I., Zabinski, C. A. and Callaway, R. M. (1999) 'Mycorrhizae indirectly enhance competitive effects of an invasive forb on a native bunchgrass', *Ecology*, vol. 80, pp1180-1186
- Maroto-Valer, M. M., Andrésen, J. M., Rocha, J. D. and Snape, C. E. (1996) 'Quantitative solidstate <sup>13</sup>C NMR measurements on cokes, chars and coal tar pitch fractions', *Fuel*, vol 75, pp 1721-1726
- Maroto-Valer, M. M., Atkinson, C. J, Willmers, R. R. and Snape, C. E. (1998) 'Characterization of partially carbonized coals by solid-state <sup>13</sup>C NMR and optical microscopy', *Energy and Fuels*, vol. 12, pp833- 842
- Marschner, H. (1995) *The Mineral Nutrition of Higher Plants*, Academic Press, San Diego, CA
- Marsh, H. (1987) 'Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons – a critique', *Carbon*, vol. 25, pp49-58
- Marsh, H., Heintz, E. A. and Rodriguez-Reinoso, F (1997) *Introduction to Carbon Technologies*, University of Alicante, Alicante, Spain
- J guyen, T H., Cho, H. H., Poster, D. L. and Bali, W. p. (2007) 'Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char', *Environmental Science and Technology*, vol. 41 , pp 1212-1217
- Marsh, H., Yan, D. S., O'Grady, T M. and Wennerberg, A (1984) 'Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide', *Carbon*, vol. 32, pp603-611

- Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A and Maestri, D. M. (2006) 'Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells', *Industrial Crops and Products*, vol. 23, pp23- 28
- Masle, J. 2000: The effects of elevated CO<sub>2</sub> concentrations on cell division rates, growth patterns, and blade anatomy in young wheat plants are modulated by factors related to leaf position, vernalization, and genotype. *Plant Physiology*, 122, 1399-1415.
- Matson, P.A., W.H. McDowell, A.R. Townsend and P.M. Vitousek, 1999: The globalization of N deposition: ecosystem consequences in tropical environments. *Biogeochemistry*, 46, 67-83.
- Matsubara, Y.-I., Hasegawa, N. and Fukui, H. (2002) 'Incidence of *Fusarium* root rot in asparagus seedlings infected with arbuscular mycorrhizal fungus as affected by several soil amendments', *Journal of the Japanese Society of Horticultural Science*, vol. 71, pp370-374
- Matthews, E., 1983: Global vegetation and land-use - new high-resolution data-bases for climate studies. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 22, 474-487.
- Maxwell, W. H. (1976) *Stationary Source Testing of a Missouri-Type Charcoal Kiln*, EPA-907j9-76- O 1 O 1, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, August 1972
- McClellan, A T, Deenik, J., Uehara, G. and Antal, M. (2007) 'Effects of flash carbonized macadamia nutshell charcoal on plant growth and soil chemical properties', *American Society of Agronomy Abstracts*, 3- 7 November, New Orleans, LA
- McGuire, A.D., J.M. Melillo, and L.A. Joyce, 1995: The role of nitrogen in the response of forest net primary production to elevated atmospheric carbon-dioxide. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 26, 473-503.
- McGuire, A.D., S. Sitch, J.S. Clein, R. Dargaville, G. Esser, J. Foley, M. Heimann, F. Joos, J. Kaplan, D.W. Kicklighter, R.A. Meier, J.M. Melillo, B. Moore III, I.C. Prentice, N. Ramankutty, T. Reichenau, A. Schloss, H. Tian, L.J. Williams, U. Wittenberg,

- 2001 Carbon balance of the terrestrial biosphere in the twentieth century: Analyses of CO<sub>2</sub>, climate and land-use effects with four process-based ecosystem models. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1), 183-206.
- McKendry, P (2002) 'Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies', *Bioresour. Technology*, vol. 83, pp55-63
- McKenzie, D. C. and So, H. B. (1989) 'Effect of gypsum on vertisols of the Gwydir Valley, New South Wales. 2. Ease of tillage', *Australian Journal of Experimental Agriculture*, vol. 29, pp63-67
- McLaughlin, S., and Downing, D.J., 1995: Interactive effects of ambient ozone and climate measured on growth of mature forest trees. *Nature*, 374, 252-254.
- McLaughlin, S., and Percy, K., 2000: Forest health in North America: some perspectives on actual and potential roles of climate and air pollution. *Water Air and Soil Pollution*, 116, 151-197
- Melillo, J.M., A.D. McGuire, D.W. Kicklighter, B.M. III, C.J. Vörösmarty and A.L. Schloss, 1993: Global climate change and terrestrial net primary production. *Nature*, 363, 234-240
- Menzel, A., and P. Fabian, 1999: Growing season extended in Europe. *Nature*, 397, 659.
- Miiller, T and Hoper, H. (2004) 'Soil organic matter turnover as a function of the soil day content: Consequences for model applications', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 36, pp877-888
- Mikan, c.J. and Abrarns, M. D. (1995) 'Altered forest composition and soil properties of historic charcoal hearths in southeastern Pennsylvania', *Canadian Journal of Forest Research*, vol. 25, pp 687-696
- Milliman, J.D., 1993: Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean - budget of a nonsteady state. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 927-957.
- Milosavljevic, L, Oja, V. and Suuberg, E. M. (1996) 'Thermal effects in cellulose pyrolysis: Relationship to char formation

- processes', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp653-662
- Minkkinen, K., and J. Laine, 1998: Long-term effect of forest drainage on the peat carbon stores of pine mires in Finland. *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere*, 28, 1267-1275.
- Mohan, D., Pitonan, Jr., C. U. and Steele, P H. (2006) 'Pyrolysis of wood biomass for bio-oil: A critical review', *Energy and Fuels*, vol. 20, pp848-889
- Mok, W. S. L. and Antal, M. J. (1983) 'Effects of pressure on biomass pyrolysis. II: Heats of reaction of cellulose pyrolysis', *Thermochimica Acta*, vol. 68, pp165-186
- Mooney, H.A., J. Canadell, F.S. Chapin III, J.R. Ehleringer, Ch. Körner, R.E. McMurtrie, W.J. Parton, L.F. Pitelka, and E.D. Schulze, 1999: Ecosystem physiology responses to global change. In: *Implications of Global Change for Natural and Managed Ecosystems. A Synthesis of GCTE and Related Research. IGBP Book Series No. 4*, [Walker, B.H., W.L. Steffen, J. Canadell and J.S.I. Ingram (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 141-189.
- Moscowitz, C. M. (1978) *Source Assessment: Charcoal Manufacturing - State of the Art*, EPA- 600j2-78-004z, Cincinnati, OH
- Muralidhara, H. S. (1982) 'Conversion of tannery waste to useful products', *Resources and Conservation*, vol. 8, pp43- 59
- Myneni, R.B., C.D. Keeling, C.J. Tucker, G. Asrar, and R.R. Nemani, 1997: Increased plant growth in the northern high latitudes from 1981 to 1991. *Nature*, 386, 698-702.
- Nadelhoffer, K.J., B.A. Emmett, and P. Gundersen, 1999: Nitrogen deposition makes a minor contribution to carbon sequestration in temperate forests. *Nature*, 398, 145-148
- Newsham, K. K., Fitter, A. H. and Watkinson, A R. (1995) 'Multi-functionality and biodiversity in arbuscular mycorrhizas', *Trends in Ecology and Evolution*, vo. 10, pp407- 411



- Nichols, G.J., Cripps, J. A., Collinson, M. E. and Scott, A. C. (2000) 'Experiments in water logging and sedimentology of charcoal: Results and implications', *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, vol. 164, pp43-56
- Nishio, M. and Okano, S. (1991) 'Stimulation of the growth of alfalfa and infection of mycorrhizal fungi by the application of charcoal', *Bulletin of the National Grassland Research Institute*, vol. 45, pp61-71
- Norby, R.J. and M.F. Cotrufo, 1988: Global change - A question of litter quality. *Nature*, 396, 17-18.
- Norby, R.J., S.D. Wullschleger, C.A. Gunderson, D.W. Johnson, and R. Ceulemans, 1999: Tree responses to rising CO<sub>2</sub> in field experiments: *The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide 233* implications for the future forest. *Plant Cell and Environment*, 22, 683-714
- NSW Department of Primary Industries (undated) *Farm Enterprise Budget (Broccoli, Canola, Wheat)*, NSW DPI, Orange, Australia
- Ogle, S. M., Jay Breidt, F., Eve, M. D., and Paustian, K. (2003) 'Uncertainty in estimating land use and management impacts on soil organic carbon storage for US agricultural lands between 1982 and 1997', *Global Change Biology*, vol 9, pp 1521-1542
- Oberlin, A (2002) 'Pyrocarbons - review', *Carbon*, vol. 40, pp7-24
- Oechel, W.C., G.L. Vourlitis, S.J. Hastings, R.C. Zulueta, L. Hinzman, and D. Kane, 2000: Acclimation of ecosystem CO<sub>2</sub> exchange in the Alaskan Arctic in response to decadal climate warming. *Nature*, 406, 978-981.
- Oechel, W.C., S.J. Hastings, G. Vourlitis, M. Jenkins, G. Riechers, and N. Grulke, 1993: Recent change of arctic tundra ecosystems from a net carbon- dioxide sink to a source. *Nature*, 361, 520-523.
- Ogawa, M. (1994) 'Symbiosis of people and nature in the tropics', *Farming Japan*, vol. 28, pp 1 0-34
- Ogawa, M. and Yamabe, Y. (1986) 'Effects of charcoal on VA mycorrhizae and nodule formation of soybeans', *Bulletin of the*

- Green Energy Programme Group II*, no 8, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan, pp108-133
- Ogawa, M., Yamabe, Y. and Sugiura, G. (1983) 'Effects of charcoal on the root nodule formation and VA mycorrhiza formation of soy bean', *The Third International Mycological Congress (IMC3)*, Abstract 578
- Ollinger, S.V., J.S. Aber, and P.B. Reich, 1997: Simulating ozone effects on forest productivity: interactions among leaf-, canopy-, and standlevel processes. *Ecological Applications*, 7, 1237-1251.
- O'Neill, B. E. (2007) *Culture-Based and Molecular Approaches for Analyzing Microbial Communities in Amazonian Dark Earths*, MSc thesis, Cornell University, Ithaca, NY
- O'Neill, E. G., O'Neill, R. V. and Norby, R.J. (1991) 'Hierarchy theory as a guide to mycorrhizal research on large-scale problems', *Environmental Pollution*, vol. 73, pp271-284
- Ortega-Calvo, J.-J. and Saiz-Jimenez, C. (1998) 'Effect of humic fractions and day on biodegradation of phenanthrene by a *Pseudomonas fluorescens* strain isolated from soil', *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 64, pp3123- 3126
- O'Sullivan, A. C. (1997) 'Cellulose: The structure slowly unravels', *Cellulose*, vol 4, pp173- 207
- Radian Corporation (1988) *Loading and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter (POMj, EPA-450j4- 84-007p*, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC
- Overpeck, J., K. Hughen, D. Hardy, R. Bradley, R. Case, M. Douglas, B. Finney, K. Gajewski, G. Jacoby, A. Jennings, S. Lamoureux, A. Lasca, G. MacDonald, J. Moore, M. Retelle, S. Smith, A. Wolfe, and G. Zielinski, 1997: Arctic environmental change of the last four centuries. *Science*, 278, 1251-1256.
- Owensby, C.E., P.I. Coyne, and J.M. Ham, 1993: Biomass production in a tallgrass prairie ecosystem exposed to ambient and elevated CO<sub>2</sub>. *Ecological Applications*, 3, 644-653
- Ozçimen, D. and Karaosmanoglu, F (2004) 'Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake', *Renewable Energy*, vol. 29, pp779-787

- Painter, T]. (2001) 'Carbohydrate polymers in food preservation: An integrated view of the Maillard reaction with special reference to discoveries of preserved foods in *Sphagnum* dominated peat bogs', *Carbohydrate Polymers*, vol. 36, pp335-347
- Pan, M. J. and van Staden, J. (1998) 'The use of charcoal in vitro culture - a review', *Plant Growth Regulation*, vol. 26, pp 155-163
- Pandolfo, A G., Amini-Amoli, M. and Killingley, J. S. (1994) 'Activated carbons prepared from shells of different coconut varieties', *Carbon*, vol. 32, pp1015-1019
- Paris, O., Zollfrank, C. and Zickler, G. A. (2005) Decomposition and carbonisation of wood biopolymers - a microstructural study of softwood pyrolysis', *Carbon*, vol. 43, pp53-66
- Parr, J. F (2006) 'Effect of fire on phytolith coloration', *Geoarchaeology - An International Journal*, vol. 21 , pp1 71-185
- Parr, J. F and Sullivan, L. A. (2005) 'Soil carbon sequestration in phytoliths', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 37, pp 11 7-124
- Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P W. and Boon, J.]. (1994) 'Cellulose char structure: A combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and MR study', *Carbohydrate Research*, vol. 262, pp27-47
- Pastor-Villegas, J, Pastor-Valle, J. E, Meneses Rodriguez, J. M. and Garcia, M. (2006) 'Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 76, pp 103-108
- Pastor-Villegas, J, Valenzuela-Calahorro, c., Bernalte-Garcia, A. and Gómez-Serrano, V. (1993) 'Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose', *Carbon*, vol. 31, pp1061-1069
- Pattey, E., Trzcinski, M. K. and Desjardins, R. L. (2005) 'Quantifying the reduction of greenhouse gas emissions as a result of composting dairy and beef carne manure', *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, vol. 72, pp1 73-187
- Paul, E. A. (ed) (2007) *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*, third edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands

- Pelletier, B. A., Pease, J. and Kenyon, D. (2001) 'Economic analysis of Virginia poultry litter transportation', *Virginia Agricultural Experiment Station Bulletin*, no 01-1, available at [www.vaes.vt.edu/research/publications/index.html](http://www.vaes.vt.edu/research/publications/index.html), accessed 15 July 2008
- Pietikainen, J., Kiikkila, O. and Fritze, H. (2000) 'Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus', *Oikos*, vol. 89, pp231-242
- Pignatello, J. J., Kwon, S. and Lu, Y. (2006) 'Effect of natural organic substances on the surface adsorptive properties of environmental black carbon (char): Attenuation of surface activity by humic and fulvic acids', *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp7757- 7763
- Poirier, J., Derenne, S., Balesdent, J., Chenu, C., Bardoux, G., Mariotti, A. and Largeau, C. (2006) 'Dynamics and origin of the non hydrolysable organic fraction in a forest and a cultivated temperate soil, as determined by isotopic and microscopic studies', *European Journal of Soil Science*, vol. 57, pp719-730
- Poirier, J., Derenne, S., Rouzaud, J.- J., Largeau, C., Mariotti, A., Balesdent, J. and Maquet, J. (2000) 'Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadée, south- west France)', *Organic Geochemistry*, vol. 31, pp813- 827
- Polley, H.W., H.B. Johnson, H.S. Mayeux, and C.R. Tischler, 1996: Are some of the recent changes in grassland communities a response to rising CO<sub>2</sub> concentrations? In: *Carbon Dioxide, Populations, and Communities* [Körner, C. and F.A. Bazzaz (eds.)]. Academic Press, San Diego, pp. 177-195.
- Prentice, I. C., Farquhar, G. D., Fasham, M. J. R., Goulden, M. L., Heimann, M., Jaramillo, v. J., Kheshgi, H. S., Le Quere, C., Scholes, R. J., and Wallace, D. W. R. (2001) 'The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide', in J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson (eds) *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report*

- of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, UK
- Pritchard, D. (2003) *Nutrient Properties of Char*, Report prepared for ESI by Curtin University of Technology, Perth, Western Australia
- Ramirez, F, Gonzalez, v., Crespo, M., Faix, O. and Zuniga, V. (1997) 'Ammoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on *Sorghum vulgare*', *Bioresource Technology*, vol. 61 , pp43-46
- Pritchard, S.G., H.H. Rogers, S.A. Prior, and C.M. Peterson, 1999: Elevated CO<sub>2</sub> and plant structure: a review. *Global Change Biology*, 5, 807-837.
- Productivity Commission (Australia) (2007) *Productivity Commission Submission to the Prime Ministerial Task Group on Emissions Trading*, Australian Government Productivity Commission, [www.pc.gov.au/research/submission/emissions trading](http://www.pc.gov.au/research/submission/emissions_trading), accessed 21 August 2008
- Pulido-Novicio, L., Hata, T , Kurimoto, Y.~ Doi, S., Ishihara, S. and Imamura, Y. (2001) 'Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process', *Journal of Wood Science*, vol. 47, pp48-57
- Purevsuren, B., Avida, B., Gerelmaa, T , Davaajava, Y, Morgan, T J., Herod, A. A. and Kandiyoti, R (2004) 'The characterization of tar from the pyrolysis of animal bones', *Fuel*, vol. 83, pp799-805
- Puziy, A M., Poddubnaya, O. I., Martinez Alonso, A., Suarez-Garcia, E and Tascon, J. M. D. (2005) 'Surface chemistry of phosphorus containing carbons of lignocellulosic origin', *Carbon* vol. 43, pp2857-2868
- Qadeer, R., Hanif, J, Saleem, M. A and Afzal, M. (1994) 'Characterization of activated charcoal', *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 16, pp229-235
- Radovic, L. R , Moreno-Castilla, C. and RiveraUtrilla, J. (2001 ) 'Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions', *Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances*, vol. 27, pp227-405
- Radovic, L. R. and Sudhakar, C. (1997) 'Carbon as a catalyst support: Production, properties, and applications', in H. Marsh, E.

- A. Heintz, and F Rodriguez-Reinoso (eds) *Introduction to Carbon Technologies*, Universidad de Alicante, Alicante, Spain, pp 1 03-165
- Raich, J.W., and W.H. Schlesinger, 1992: The global carbon-dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 44, 81-99
- Randerson, J.T., C.B. Field, I.Y. Fung, and P.P. Tans, 1999: Increases in early season ecosystem uptake explain recent changes in the seasonal cycle of atmospheric CO<sub>2</sub> at high northern latitudes. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2765-2768.
- Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilart, K. C. (1995) 'Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics', *Fuel*, vol. 74, pp1812-1822
- Reed, T B. (1981) *Biomass Gasification: Principles and Technology*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ Roberts, A. F (1970) 'A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances', *Combustion and Flame*, vol. 14, pp261-272
- Rillig, M. C. (2004) 'Arbuscular mycorrhizae and terrestrial ecosystem processes', *Ecology Letters*, vol. 7, pp740- 754
- Rillig, M. C. and Mummey, D. L. (2006) 'Mycorrhizas and soil structure', *New Phytologist*, vol. 171, pp41- 53
- Rirnstidt, J. D. and Vaughan, D. J. (2003) 'Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, pp873- 880
- Robson, A D., Abbott, L. K. and Malajczuk, N. (1994) 'Management of mycorrhizas in agriculture, horticulture, and forestry', in *Proceedings of the International Symposium on Management of Mycorrhizal in Agriculture, Horticulture, and Forestry*, 28 September- 2 October 1992, Perth, Australia
- Rodriguez-Mirasol, J, Cordero, T and Rodriguez, J. J. (1993) 'Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin', *Carbon*, voi 31 , pp87-95

- Rodriguez-Reinoso, E (1997) *Introduction to Carbon Technologies*, Universidad de Alicante, Alicante, Spain
- Rodriguez-Reinoso, E and Molina-Sabio, M. (1992) 'Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview', *Carbon*, vol. 30, pp1111-1118
- Rolke, R. W., Hawthorne, R. D., Garbett, C. R. and Siater, T T (1972) *Afterburner Systems Study*, EPA-RZ-72-062, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC
- Rondon, M., Lehmann, J., Ramirez, J. And Hurtado, M. (2007) 'Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions', *Biology and Fertility of Soils*, vol. 43, pp699- 708
- Rondon, M., Ramirez, J. A. and Lehmann, J. (2005) 'Charcoal additions reduce net emissions of greenhouse gases to the atmosphere', in *Proceedings of the Third USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration*, Baltimore, MD, 21-24 March 2005, p208 Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Blum, W. E. H. and Zech, W. (in press) 'Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal"', *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*
- Rothlein, B. (2006) 'Magic coal from the steam cooker', *Max Planck Research*, vol. 3, pp20-25
- Rouquerol, E, Rouquerol, I. and Sing, K. (1999) *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, UK
- Setton, R., Bernier, P. and Lefrant, S. (2002) *Carbon Molecules and Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL
- Ruimy, A., B. Saugier, and G. Dedieu, 1994: Methodology for the estimation of terrestrial net primary production from remotely sensed data. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 99, 5263-5283
- Rutherford, D. W., Wershaw, R. L. and Cox, L. G. (2004) *Changes in Composition and Porosity Occurring during the Thermal Degradation of Wood and Wood Components*, US Geological Survey, Scientific Investigation Report 2004- 5292, Reston, VA

- Sabine, C.L., R.M. Key, K.M. Johnson, F.J. Millero, A. Poisson, J.L. Sarmiento, D.W.R. Wallace, and C.D. Winn, 1999: Anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory of the Indian Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 179-198.
- Saito, M. (1989) 'Charcoal as a micro-habitat for VA mycorrhizal fungi and its practical implication', *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 29, pp341- 344
- Saito, M. and Marumoto, T (2002) 'Inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi: The status quo in Japan and the future prospects', *Plant and Soil*, vol. 244, pp273- 279
- Sampson, R.N. and R.J. Scholes, 2000: Additional Human-Induced Activities-Article 3.4. In: *Land Use, Land-Use Change, and Forestry* [Watson, R.T., I.R. Noble, B. Bolin, N.H. Ravindranath, D.J. Verardo and D.J. Dokken (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 181-282.
- Sander, M. and Pignatello, J. J. (2005) 'Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: Insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments', *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp 1606-1615
- Sander, M. and Pignatello, J. J. (2007) 'On the reversibility of sorption to black carbon: Distinguishing true hysteresis from artificial hysteresis caused by dilution of a competing adsorbate', *Environmental Science and Technology*, vol. 41, pp843-849
- Sarmiento, J.L., and E.T. Sundquist, 1992: Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon- dioxide. *Nature*, 356, 589- 593.
- Sassner, P, Galbe, M. and Zacchi, G. (2006) 'Bioethanol production based on simultaneous saccharification and fermentation of steam pretreated Salix at high dry-matter content', *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 39, pp756-762
- Saugier, B., and J. Roy, 2001: Estimations of global terrestrial productivity: converging towards a single number? In: *Global terrestrial productivity: past, present and future* [Roy, J., B. Saugier and H.A. Mooney (eds.)]. Academic Press, (in press)



- Saxe, H., D.S. Ellsworth, and J. Heath, 1998: Tree and forest functioning in an enriched CO<sub>2</sub> atmosphere. *New Phytologist*, 139, 395-436
- Saxena, L M. and Brown, Jr., R. M. (2005) 'Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts', *Annals of Botany*, vol. 96, pp9-21
- Schenkel, Y (1999) *Modelisation des Flux Massiques et Energetiques dans la Carbonisation du Bois en Four Comue*, PhD thesis, Université des Sciences Agronomiques de Gembloux, Gembloux, Belgium
- Schimel, D.S., B.H. Braswell, E.A. Holland, R. McKeown, D.S. Ojima, T.H. Painter, W.J. Parton, and A.R. Townsend, 1994: Climatic, edaphic and biotic controls over carbon and turnover of carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 279-293.
- Schimel, J.P., and F.S. Chapin, 1996: Tundra plant uptake of amino acid and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nitrogen in situ: Plants compete well for amino acid N. *Ecology*, 77, 2142-2147.
- Schlamadinger, B. and T. Karjalainen, 2000: Afforestation, Reforestation, and Deforestation (ARD) Activities. In: *Land Use, Land-Use Change, and Forestry* [Watson, R.T., I.R. Noble, B. Bolin, N.H. Ravindranath, D.J. Verardo and D.J. Dokken (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 127-181
- Schlesinger, W.H., 1990: Evidence from chronosequence studies for a low carbon-storage potential of soils. *Nature*, 348, 233-234.
- Schlesinger, W.H., 2000: Carbon sequestration in soils. *Science*, 284, 2095.
- Schlesinger, W.H., and J.A. Andrews, 2000: Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 48, 7-20
- Schlesinger, W.H. and J.M. Melack, 1981: Transport of organic-carbon in the worlds rivers. *Tellus*, 33, 172-187
- Schmidt, M. W. I., Skjemstad, J. O., Czimczik, C. I., Glaser, B., Prentice, K. M., Gélina, Y. and Kuhlbusch, T. A.]. (2001 ) 'Comparative analysis of black carbon in soils', *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 15, pp163-167

- Schmidt, M.W. I. and Noack, A. G. (2000) 'Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges', *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 14, pp777-793
- Schnitzer, M. J., Monreal, C. M., Facey, G. A and Fransham, P. B. (2007a) 'The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by C-13 and H-1 NMR and FTIR spectrophotometry', *Journal of Environmental Science and Health B*, vo. 42, pp71-77
- Schnitzer, M. J., Monreal, C. M., J andl, G. and Leinweber, P. (2007b) 'The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis II. Analysis of chicken manure, biooils, and char by curie-point pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry (Cp Py-GCjMS)', *Journal of Environmental Science and Health B*, vol. 42, pp79-95
- Scholes, R.J., and S.R. Archer, 1997: Tree-grass interactions in savannas. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 28, 517-544.
- Scholes, R.J., E.D. Schulze, L.F. Pitelka, and D.O. Hall, 1999: Biogeochemistry of terrestrial ecosystems. In: *The terrestrial biosphere and global change* [Walker B., Steffen W., Canadell J. and Ingram J. (eds.)]. Cambridge University Press., Cambridge, pp. 271- 303.
- Scholes, M., and M.O. Andreae, 2000: Biogenic and pyrogenic emissions from Africa and their impact on the global atmosphere. *Ambio*, 29, 23-29.
- Schulze, E.D., 2000: Carbon and Nitrogen Cycling in European Forest Ecosystems. Ecological Studies Vol. 142., Springer Verlag.
- Schulze, E.D., and M. Heimann, 1998: Carbon and water exchange of terrestrial ecosystems. In: *Asian change in the context of global change* [Galloway, J.N. and J. Melillo (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge.
- Schulze, E.D., J. Lloyd, F.M. Kelliher, C. Wirth, C. Rebmann, B. Luhker, M. Mund, A. Knohl, I.M. Milyukova, W. Schulze, W. Ziegler, A.B. Varlagin, A.F. Sogachev, R. Valentini, S. Dore, S.

- Grigoriev, O. Kolle, M.I. Panfyorov, N. Tchebakova, and N.N. Vygodskaya, 1999: Productivity of forests in the Eurosiberian boreal region and their potential to act as a carbon sink - a synthesis. *Global Change Biology*, 5, 703-722.
- Schulze, E.D., W. Devries, and M. Hauhs, 1989: Critical loads for nitrogen deposition on forest ecosystems. *Water Air and Soil Pollution*, 48, 451-456.
- Schwartz, M. W., Hoeksema, J. D., Gehring, C. A., Johnson, N. c., Klironomos, J. N ., Abbott, L. K. and Pringle, A (2006) 'The promise and the potential consequences of the global transport of mycorrhizal fungal inoculum', *Ecology Letters*, vol. 9, pp50 1-515
- Scott, D. S., Piskorz, J., Bergougnou, M. A., Graham, R and Overend, R P. (1988) 'The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 27, pp8- 15
- Semenov, S.M., I.M. Kounina, and B.A. Koukhta, 1998: An ecological analysis of anthropogenic changes in ground-level concentrations of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> in Europe. *Doklady Biological Sciences*, 361, 344- 347.
- Semenov, S.M., I.M. Kounina, and B.A. Koukhta, 1999: Tropospheric ozone and plant growth in Europe., Publishing Centre, 'Meteorology and Hydrology', Moscow, 208 pp.
- Shafizadeh, F (1982) 'Chemistry of pyrolysis and combustion of wood', *Progress in Biomass Conversion*, vol. 3, pp51-76
- Shafizadeh, F (1982) 'Introduction to pyrolysis of biomass', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 3, pp283-305
- Shafizadeh, F and Sekiguchi, Y. (1983) 'Development of aromaticity in cellulosic chars', *Carbon*, vol. 21 , pp511-516
- Shamsuddin, A H. and Williarns, P. T (1992) 'Devolatilisation studies of oil-palm solid wastes by thermo-gravimetric analysis', *Journal of the Institute of Energy*, vol. 65, pp31-34
- Shindo, H. (1991) 'Elementary composition, humus composition, and decomposition in soil of charred grassland plants', *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 37, pp651-657

- Shinogi, Y. (2004)' nutrient leaching from carbon products of sludge', ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper number 044063, Ottawa, Ontario, Canada
- Sjostrom, E. (1993) *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, second edition, Academic Press, San Diego, CA
- Skodras, G., Grammelis, P, Basinas, P , Kakaras, E. and Sakellariopoulos, G. (2006) 'Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol 45, pp3791-3799
- Smith, S. E. and Read, D.J. (1997) *Mycorrhizal Symbiosis*, second edition, Academic Press, San Diego CA Smith, S. c., Ainsworth, C. c., Traina, S.]. and Hicks, R.]. (1992) 'Effect of sorption on the biodegradation of quinoline', *Soil Science Society of America Journal*, vol. 56, pp737-746
- Solum, M. S., Sarofun, A. F , Pugmire, R. J, Fletcher, T. H. and Zhang, H. (2001 ) <sup>13</sup>C NMR analysis of soot produced from model compounds and a coal', *Energy and Fuels*, vol. 15,pp961-971
- Spiecker, H., K. Mielikäinen, M. Köhl, J.P. Skovsgaard, 1996: Growth trends in European forests. *European Forest Institute Research Report No. 5*, Springer Verlag, Berlin-Heidelber
- Srnith, F. A. and White, I W. C. (2004) 'Modern calibration of phytolith carbon isotope signatures for C3/C4 paleograssland reconstruction', *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 207, pp277-304
- Stavropoulos, G. G. (2005) 'Precursor materials suitability for super activated carbons production', *Fuel Processing Technology*, vol. 86, pp1165- 1173
- Steiner, c., Das, K. C., Garcia, M., Forster, B. and Zech, W. (2008) 'Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol', *Pedobiologia*, vol. 51, pp359-366
- Steiner, G., Teixeira, W. G., Lehmann,]., Nehls, T , de Macedo,J., Blum, W. E. H. and Zech, W. (2007) 'Long term effect of

- manure, charcoal and mineral fertilisation on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil', *Plant and Soil*, vol. 291, pp275-290
- Stern, N. (2007) *The Economics of Climate Change: The Stern Review*, Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Street-Perrott, F.A., Y. Huang, R.A. Perrott, and G. Eglinton, 1998: Carbon isotopes in lake sediments and peats of last glacial age: implications for the global carbon cycle, In: *Stable Isotopes* [Griffiths H. (ed.)]. BIOS Scientific Publishers Ltd, pp. 381-396.
- Stresov, v., Panerson, M., Zymla, v., Fisher, K., Evans, T. I and Nelson, P F. (2007) 'Fundamental aspects of biomass carbonisation', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, pp91-100
- Stumm, W. and Morgan, I I (1996) *Aquatic Chemistry : Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*, third edition, Wiley Interscience, New York, NY
- Sullivan, D. M. and Miller, R. O. (2001) *Compost Quality Attributes, Measurements and Variability*, CRC Press, Boca Baton, FL
- Suuberg, E. M., Milosavljevic, L and Oja, V. (1996) 'Two-regime global kinetics of cellulose pyrolysis: The role of tar evaporation', Twenty Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp1515-1521
- Swiatkowski, A., Pakula, B., Biniak, S. and Walczyk, M. (2004) 'Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions', *Carbon*, vol. 42, pp3057-3069
- Swift, M.L Heal, O.W. and Anderson, J. M. (1979) *Decomposition in Terrestrial Ecosystems*, Studies in Ecology 5, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK
- Takagi, S. (1990) 'Immobilization method of root nodule bacteria within charcoal and effective inoculation method to the legume', in *TRA Report*, pp229-248 (in Japanese)
- Taylor, J.A., and J. Lloyd, 1992: Sources and sinks of atmospheric C . *Australian Journal of Botany*, 40, 407-418

- Thies, J. E. and Grossman, J. M. (2006) 'The soil habitat and soil ecology', in N. Uphoff, A. S. Ball, E. Fernandes, H. Herren, O. Husson, M. Laing, C. Palm, J. Pretty, P. A. Sanchez, N. Sanginga and J. E. Thies (eds) *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp59-78
- Thies, J. E. and Suzuki, K. (2003) 'Amazonian Dark Earths - Biological measurements', in J. Lehmann, D. Kern, B. Glaser and W. 1. Woods (eds) *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp287-332
- Thomas, B. (2008) *Tax vs Trade, or Attitudes in the Carbon Economy*, [www.climatebiz.com/column/2008/07/02/tax-vs-trade-carboneconomy?mode=one](http://www.climatebiz.com/column/2008/07/02/tax-vs-trade-carboneconomy?mode=one)
- Thompson, M.V., J.T. Randerson, C.M. Malmstrom, and C.B. Field, 1996: Change in net primary production and heterotrophic respiration: How much is necessary to sustain the terrestrial carbon sink? *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 711-726.
- Thorn, R. G. and Lynch, M. D.J. (2007) 'Fungi and eukaryotic algae', in E. A. Paul (ed) *Soil Biology and Biochemistry*, third edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp 145-162
- Tisdall, J. M. and Oades, J. M. (1982) 'Organic matter and water-stable aggregates in soils', *Journal of Soil Science*, vol. 33, pp141-163
- Titirici, M. M., Thomas, A. and Antonieni, M. (2007b) 'Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?', *New Journal of Chemistry*, vol. 31, pp787-789
- Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S. H., Muller, I O. and Antonieni, M. (2007a) 'A direct synthesis of mesoporous carbons with discontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization', *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp4205-4212
- Tito Ferro, D., Torres, A., Beaton Soler, P and Zanzi, R. (2004) 'Biomass torrefaction', in W. P M. Van Swaaij, T. Fjlllstrom, P Helm and A. Grassi (eds) *2nd World Conference and Technology*

*Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, 10-14 May 2004, Palazzo dei Congressi, Rome, Italy, ETA-Florence and WIP-Munich, pp859-862,  
<http://hem.fyristorg.com/zanzi/paper/zanziV2A -1 7.pdf>,  
accessed 1 August 2008

- Topoliantz, S. and Ponge, J.-F. (2005) 'Charcoal consumption and casting activity by *Pontoscolex corethrurus* (Glossoscolecidae)', *Applied Soil Ecology*, vol. 28, pp217-224
- Topoliantz, S. and Ponge, J.-F. (2003) 'Burrowing activity of the geophagous earthworm *Pontoscolex corethrurus* (Oligochaeta: Glossoscolecidae) in the presence of charcoal', *Applied Soil Ecology*, 17(2-3), pp217-224
- Topoliantz, S., Pong, J. and Ballof, S. (2005) 'Manioc peel and charcoal: A potential organic amendment for sustainable soil fertility in the tropics', *Biology and Fertility of Soils*, vol. 41, pp15-21
- Treseder, K. K. and Cross, A. (2006) 'Global distributions of arbuscular mycorrhizal fungi', *Ecosystems*, vol. 9, pp305-316
- Troeh, E. R. and Thompson, L. M. (2005) *Soils and Soil Fertility*, Blackwell Publishing, Iowa, US
- Wang, S.-Y., Tsai, M.-H., Lo, S.-E, Tsai, M.-J. (2008) 'Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal', *Bioresource Technology*
- Trompowsky, P. M., Benites, V. D. M., Madari, B. E., Pimenta, A. S., Hockaday, W. C. and Hatcher, P. G. (2005) 'Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal', *Organic Geochemistry*, vol. 36, pp1480-1489
- Trumbore, S., 2000: Age of soil organic matter and soil respiration: radiocarbon constraints on belowground C dynamics. *Ecological Applications*, 10, 399-411.
- Tsai, S. M., O'Neill, B., Cannavan, F. S., Saito, D., Faldio, N. P. S., Kern, D., Grossman, J. And Thies, J. E. (2008) 'The microbial world of terra preta', in W. L. Woods, W. Teixeira, J. Lehmann, C. Steiner and A. WinklerPrins (eds) *Terra Preta Nova: A Tribute*

- to Wim Sombroek, Springer, Berlin, Germany Wardle, D. A. (1998) 'Controls of temporal variability of the soil microbial biomass: A global-scale synthesis', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 30, pp 1627-1637
- Tsai, W.T., Lee, M. K and Chang, Y. M. (2006) 'Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 76, pp230-237
- Tsai, W.T., Lee, M. K. and Chang, Y. M. (2006) 'Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions', *Bioresource Technology*, vol. 98, pp22-28
- UNFCCC (2008) *Kyoto Protocol: Status of Ratification*, [hnp://unfccc.int/files/kyoto\\_protocol/status\\_of\\_ratification/application/pdf/kp\\_ratification.pdf](http://unfccc.int/files/kyoto_protocol/status_of_ratification/application/pdf/kp_ratification.pdf), accessed 14 August 2008
- UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change) (2005) *Decision - CM? 1 Consideration of Commitments for Subsequent Periods for Parties Included in Annex I to the Convention under Article 3, Paragraph 9, of the Kyoto Protocol*, UNFCCC, [http://unfccc.int/files/meetings/cop\\_11/application/pdf/cmp\\_1\\_00\\_consideration\\_of\\_commitments\\_undec3.9.pdf](http://unfccc.int/files/meetings/cop_11/application/pdf/cmp_1_00_consideration_of_commitments_undec3.9.pdf), accessed 19 August 2008
- USDA (US Department of Agriculture) (2007) *New York Agricultural Overview*, National Agricultural Statistics Service, [www.nass.usda.gov/Statistics\\_by-State/New\\_Yorkjindex.Asp](http://www.nass.usda.gov/Statistics_by-State/New_Yorkjindex.Asp)
- Uzun, B. B., Piitiin, A. E. and Piitiin, E. (2006) 'Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions', *Bioresource Technology*, vol. 97, pp569-576
- Valentini, R., G. Matteucci, A.J. Dolman, E.D. Schulze, C. Rebmann, E.J. Moors, A. Granier, P. Gross, N.O. Jensen, K. Pilegaard, A. Lindroth, A. Grelle, C. Bernhofer, T. Grunwald, M. Aubinet, R. Ceulemans, A.S. Kowalski, T. Vesala, U. Rannik, P. Berbigier, D. Loustau, J. Guomundsson, H. Thorgeirsson, A. Ibrom, K. Morgenstern, R. Clement, J. Moncrieff, L. Montagnani, S. Minerbi and P.G. Jarvis, 2000: Respiration as the



- main determinant of carbon balance in European forests. *Nature*, 404, 861-865.
- Van Oss, H. and Padovani, A (2002) 'Cement manufacture and the environment, part I: Chemistry and technology', *Journal of Industrial Ecology*, vol. 6, pp89-105
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Downie, A., Chan, KY., Cowie, A., Wainberg, R. and Morris, S. (2007) 'Papermill char: Benefits to soil health and plant production', in *Proceedings of the Conference of the International Agrichar Initiative*, 30 April-2 May 2007, Terrigal, NSW, Australia
- Varhegyi, G., Antal, M.J., Szekely, T, Till, F and Jakab, E. (1988) 'Simultaneous thermogravimetric- mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers: 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts', *Energy and Fuels*, vol. 2, pp267- 272
- Varhegyi, G., Jakab, E. and Antal, M.J (1994) 'Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true?', *Energy Fuels*, vol. 8, p 1345
- Vattenfall (2007) *The Climate Threat: Can Humanity Rise to the Greatest Challenge of our Times?*,  
[www.vattenfall.com/www/ccc/ccc/577730downl/index.jsp](http://www.vattenfall.com/www/ccc/ccc/577730downl/index.jsp)
- VCS (Voluntary Carbon Standard) (2007) *Guidance for Agriculture, Forestry and Other Land Use Projects*, VCS
- Vitousek, P.M. and C.B. Field, 1999: Ecosystem constraints to symbiotic nitrogen fixers: a simple model and its implications. *Biogeochemistry*, 46, 179-202.
- Vitousek, P.M. and R.W. Howarth, 1991: Nitrogen limitation on land and in the sea - how can it occur. *Biogeochemistry*, 13, 87-115.
- Vitousek, P.M., J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger, D.G. Tilman, 1997: Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*, 7, 737-750.
- Wand, S.J.E., G.F. Midgley, M.H. Jones, and P.S. Curtis, 1999: Responses of wild C4 and C3 grass (Poaceae) species to elevated

- atmospheric CO<sub>2</sub> concentration: a meta-analytic test of current theories and perceptions. *Global Change Biology*, 5, 723-741.
- Wardle, D. A. (2002) *Communities and Ecosystems*, Princeton University Press, Princeton, NJ, US
- Wardle, D. A., Zackrisson, O. and Nilsson, M. C. (1998) 'The charcoal effect in Boreal forests: mechanisms and ecological consequences', *Oecologia*, vol. 115, pp419-426
- Waring, R.H., J.J. Landsberg, and M. Williams, 1998: Net primary production of forests: a constant fraction of gross primary production? *Tree Physiology*, 18, 129-134.
- Warnken, M. (2001) *Utilisation Options for Wood Waste: A Review of European Technologies and Practices*, Gottstein Fellowship Report, Gottstein Trust, [www.gottsteintrust.org/media/mwarnken.pdf](http://www.gottsteintrust.org/media/mwarnken.pdf)
- Warnock, D. D., Lehmann, L. Kuyper, T. W. and Rillig, M. C. (2007) 'Mycorrhizal responses to biochar in soil- concepts and mechanisms', *Plant and Soil*, vol. 300, pp9-20
- Warren, B. E. (1941 ) 'X-ray diffraction in random layer lattices', *Physical Review*, vol. 59, pp693-698
- Wessels, J. G. H. (1999) 'Fungi in their own right', *Fungal Genetics and Biology*, vol. 27, pp134-145
- Whitehead, W. (1980) *The Construction of a Transportable Charcoal Kiln*, Tropical Products Institute, London
- Wilding, L. P , Brown, R. E. and Holowaychuk, N. (1967) 'Accessibility and properties of occluded carbon in biogenic copal', *Soil Science*, vol. 103, pp56-61
- Wildman, J. and Derbyshire, E (1991) 'Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors', *Fuel*, vol. 70, pp655-661
- Williams, P T and Besler, S. (1996) 'The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass', *Renewable Energy*, vol. 7, pp233-250
- Williams, S.N., S.J. Schaefer, M.L. Calvache, and D. Lopez, 1992: Global carbon dioxide emission to the atmosphere by volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1765-1770

- Wood, S. and Cowie, A. (2004) *A Review of Greenhouse Gas Emission Factors for Fertilizer Production*, IEA Bioenergy Task 38, [www.ieabioenergy-task38.org/publications/GHG\\_Emission\\_Fertilizer%20Production-1uJy\\_2004.pdf](http://www.ieabioenergy-task38.org/publications/GHG_Emission_Fertilizer%20Production-1uJy_2004.pdf), accessed 12 August 2008
- Wornat, M.J, Hurt, R. H. and Yang, N.Y. C. (1995) 'Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion', *Combustion Flame*, vol. 100, pp131-143
- Wrage, N., van Groeningen, J.W., Oenema, O. and Baggs, E. M. (2005) 'Distinguishing between soil sources of N<sub>2</sub>O using a new <sup>15</sup>N- and <sup>18</sup>O-enrichment method', *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol.19, pp3298-3306
- Wright, S. F. and Upadhyaya, A. (1998) 'A survey of soils for aggregate stability and glomalin, a glycoprotein produced by hyphae of arbuscular mycorrhizal fungi ', *Plant and Soil*, vol. 198, pp97-107
- WRIWBCSD (World Resources Institute, World Business Council for Sustainable Development) (2005) *GHG Protocol for Project Accounting*, WRIWBCSD, [www.ghgprotocol.org/files/ghlLprojec protocol.pdf](http://www.ghgprotocol.org/files/ghlLprojec protocol.pdf)
- Ximenes, F. A., Gardner, W. D. and Cowie, A. L. (2008) 'The decomposition of wood products in landfills in Sydney, Australia', *Waste Management*, vol. 28, no 11, November, pp2344-2354
- Yamato, M., Okimori, Y., Wibowo, I.F., Anshori. S. and Ogawa, M. (2006) 'Effects of the application charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut and soil chemical properties in south Sumatra, Indonesia', *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 52, pp489-495
- Yanai, Y, Toyota, K. and Okazaki, M. (2007) 'Effects of charcoal addition on N<sub>2</sub>O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments', *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. 53, pp181-188

- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. and Zheng, C. (2007) 'Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis', *Fuel*, vol. 86, pp1781-1788
- Yronwode, P. (2000) 'From the hills to the grills', *Missouri Resources Magazine*, spring issue, pp6-10
- Yu, c., Tang. Y, Fang, M., Luo, Z. and Cen, K. (2005) 'Experimental study on alkali emission during rice straw pyrolysis', *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, vol. 39, pp1435-1444
- Zabaniotou, A , Stavropoulos, G. and Skoulou, V. (2008) 'Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial. improvement', *Bioresource Technology*, vol. 99, pp320-326
- Zackrisson, O., Nilsson, M.-C. and Wardle, D. A. (1996) 'Key ecological function of charcoal from wildfire in the Boreal forest', *Oikos*, vol. 77, pp10-19
- Zhang, T, Walawender, W. P., Fan, L. T , Fan, M., Daugaard, D. and Brown, R. C. (2004) 'Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation', *Chemical Engineering Journal*, vol. 105, pp53-59
- Zhu, D. and Pignatello, J.J (2005) 'Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model', *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp2033-2041
- Zhu, D., Kwon, S. and Pignatello, J.J (2005) 'Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions', *Environmental. Science and Technology* , vol. 39, pp3990- 3998