



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato di Ricerca in Sistemi Agro-Ambientali

Tecnologie per la Sostenibilità ed il Risanamento Ambientale

XXIII Ciclo

Proprietà nutritive del biochar e risposte delle colture prodotte

Stato dell'arte e sperimentazione

Dottorando

Dott.re **Dario Angelo TUMMINELLI**

Il Tutor

Chiari.mo Prof. **Giuseppe ALONZO**

Il Co-Tutor

Chiari.mo Prof. **Pellegrino CONTE**





Alle mie figlie Aurora e Angelica



Scopo del lavoro

Al fine di fornire un valido contributo alle ricerche avviate presso il Dipartimento di Ingegneria e Tecnologie Agro-Forestali ex ITAF, oggi confluito nel neoformato Dipartimento dei Sistemi Agro-Ambientali sullo studio del Biochar, si è ritenuto opportuno condurre un'ampia indagine bibliografica sulle proprietà nutritive del biochar, indagando sulle caratteristiche chimico-fisiche, biologiche e agronomiche, focalizzando le risposte produttive ottenute dalle Colture durante le sperimentazioni, segnalate nei diversi ambienti colturali.

In particolare, sia attraverso la consultazione di testi specialistici, sia attingendo da fonti affidabili (Università, Enti ed Istituti di ricerca, Organizzazioni Statali, ecc.) diffusi tramite la rete web - internet, è stata allestita così una "banca dati" utile.

I risultati di tale studio, possono risultare d'ausilio alla comprensione dei vari aspetti inerenti alle risposte produttive delle piante in relazione alle proprietà del biochar nel caratterizzare la fertilità del suolo quindi la risposta produttiva delle colture sperimentate.

Sono stati descritti approfonditamente i punti salienti del biochar: struttura, composizione e distribuzione dei pori, indicazioni relative ai metodi di produzione adottati, fattori che controllano le proprietà nutritive, fino ad arrivare alle influenze che il biochar determina sulla fertilità agronomica del suolo, dal punto di vista chimico-fisico e biologico.

Infine sono state fornite anche delle indicazioni per la definizione d'eventuali ed opportune strategie di miglioramento dei valori nutritivi del biochar in associazione a concimi o ammendanti, guardando al futuro come opportunità di ricerca.



PROPRIETÀ FISICHE DEL BIOCHAR

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*).



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 microporosità 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 $10\mu\text{m}$, 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 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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'emiacellulosa, 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 (HTI), la pressione, il tempo di residenza delle reazioni, il recipiente di reazione (orientazione, dimensioni, regime di miscelazione, catalisi, ecc.), pre-trattamenti (essiccamento, comminazione, attivazione chimica, ecc.), la portata delle componenti accessorie (azoto, CO_2 , 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 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.



Influenza della matrice organica 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 Delbaes, 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 rimanendo 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). Nonostante la struttura sembri simile a quella della grafite, si parla comunque di materiali non grafitici 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 grafitici possono essere convertiti in grafitici 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 grafitici, come il biochar da legno, consiste in un insieme di facce e spigoli di fogli ordinati (Boemb, 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 (Boemb, 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.

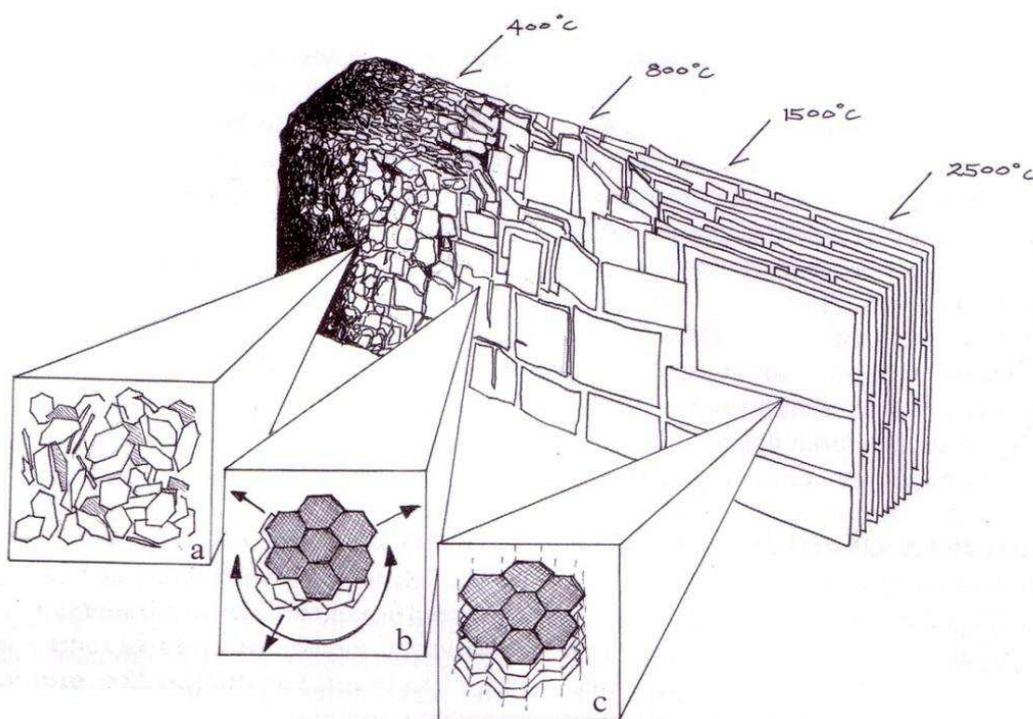


Figura 1: Ideale sviluppo della struttura del biochar all'aumentare della temperatura: a) incremento della frazione di composti aromatici, struttura amorfa altamente disordinata, b) accrescimento dei fogli di idrocarburi aromatici coniugati, arrangiamento turbostratico, c) la struttura diventa grafite anche nella terza dimensione



Perdita 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°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°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, *Lma e altri* trovarono che incrementando la HTT da 500°C a 800°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 Lma* nel 1998 trovarono che a 900°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°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 Lma* ma un occlusione degli stessi che può sempre essere invertita, ad esempio con un processo di attivazione con CO₂. Temperature più alte porteranno alla chiusura dei pori.



Struttura 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 $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$), mentre le sabbie fini hanno una superficie specifica più alta (circa $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$). Le argille si aggirano su valori che vanno dai $5 \text{ m}^2/\text{g}$ della caolinite a $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 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.

Micro 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 n. 2 sottostante, 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 200 nm. 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.

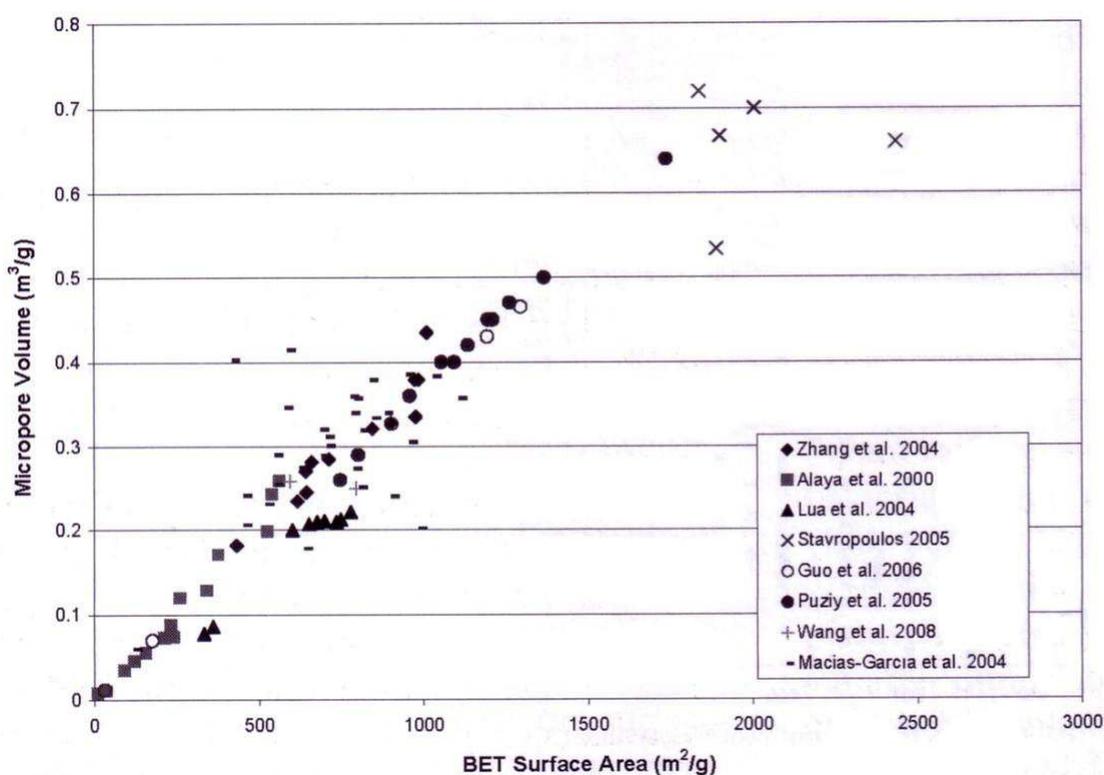


Figura n. 2 Relazione tra area superficiale del biochar e dimensione dei pori

Da ciò si può notare come siamo 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 lungo 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 CO₂ 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

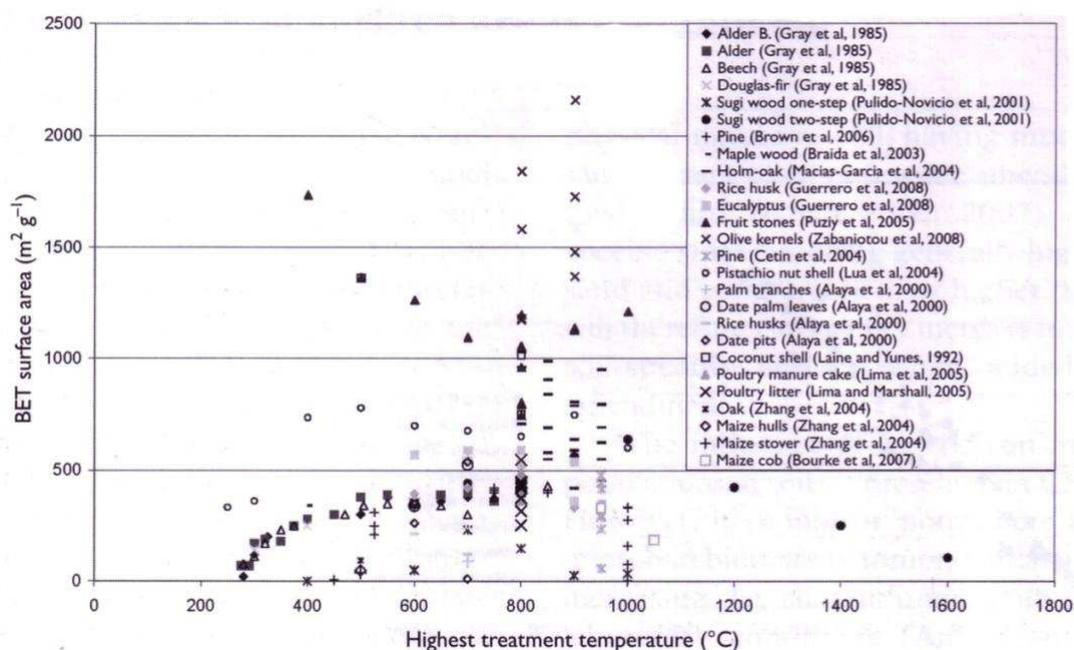


Figura n. 3 Relazione tra BET surface area e HTT nel biochar

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 N₂ con un intervallo di temperature variabile tra 450°C e 1000°C e con una velocità di riscaldamento variabile da 30°C/h a 1000°C/h.



Si vide che indipendentemente dalla velocità di riscaldamento, il massimo dell'area superficiale, misurata con la BET(N₂), si realizzava a 750°C. A 450 °C è stata trovata una superficie specifica di 10 m²/g mentre ad una temperatura tra 600°C e 750°C è stato registrato un valore di 400 m²/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.

Macro porosità 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.

	Area superficiale (m ² /g)	Volume (cm ³ /g)
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 n. 4 sottostante

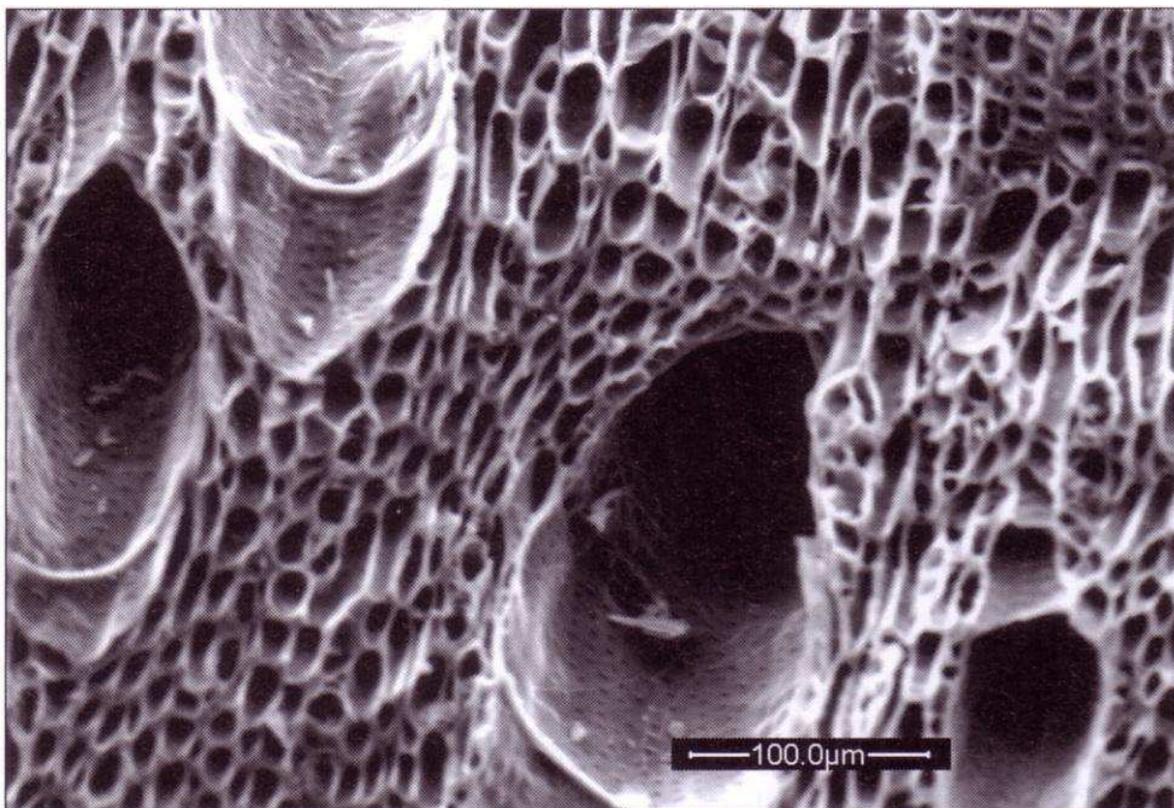


Figura n. 4 Scansione con microscopio elettronico (SEM) della struttura del biochar derivante da legno con una pirolisi lenta. Si evidenzia la sezione con la distribuzione dei pori.

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 $0.5\mu\text{m}$ ai $5\mu\text{m}$ per di batteri, funghi, attinomiceti e licheni, mentre le alghe vanno dai $2\mu\text{m}$ ai $20\mu\text{m}$ (Lal 2006). Se comunque riduciamo il dettaglio ci accorgiamo che i macropori arrivano a raggiungere dimensioni ragguardevoli ($500\mu\text{m}$).

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 (Thrope 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.

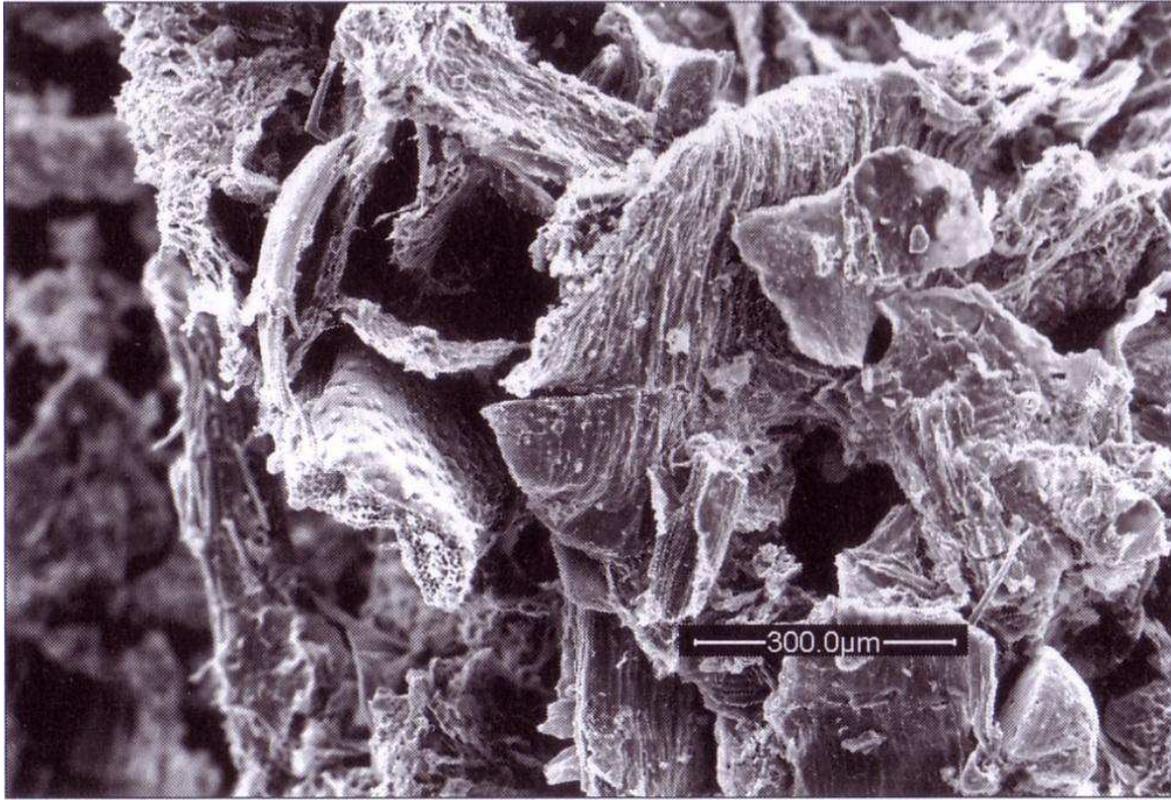
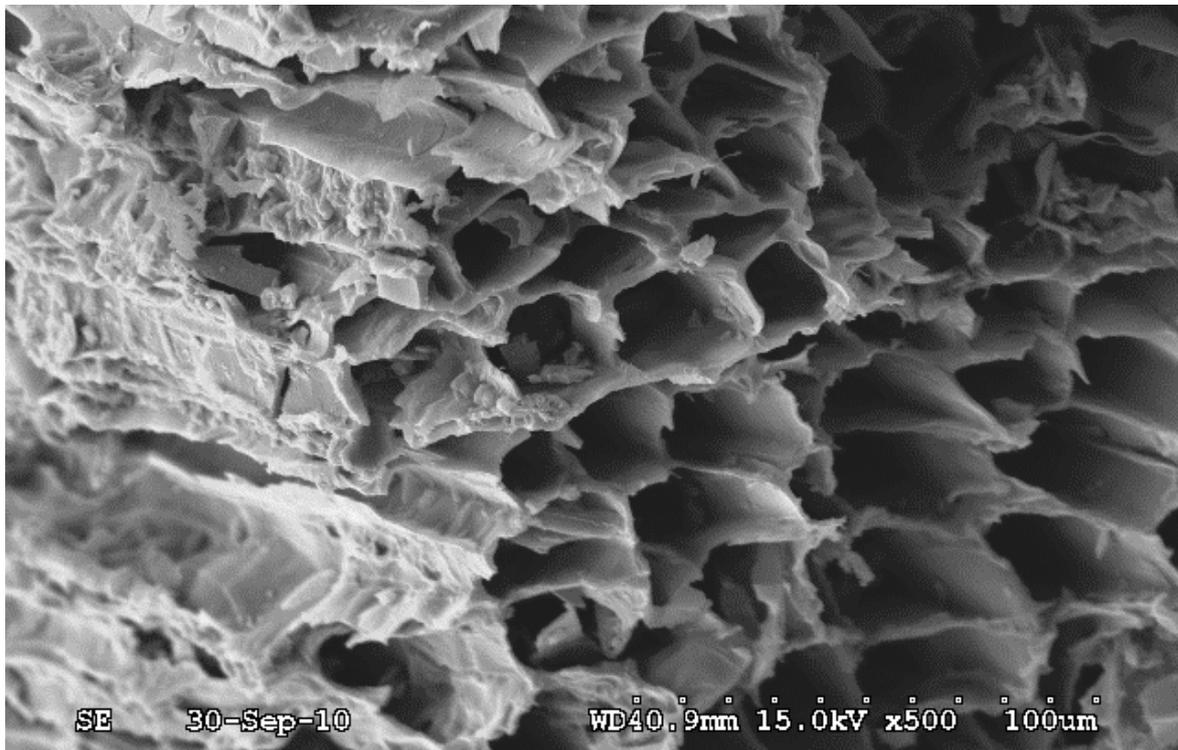


Figura n. 5 Scansione con microscopio elettronico che mostra la macro porosità nel biochar prodotto con una pirolisi lenta da deiezioni di pollami. Figura n. 6 sotto scansione con microscopio elettronico che mostra la macro porosità nel biochar prodotto da pino



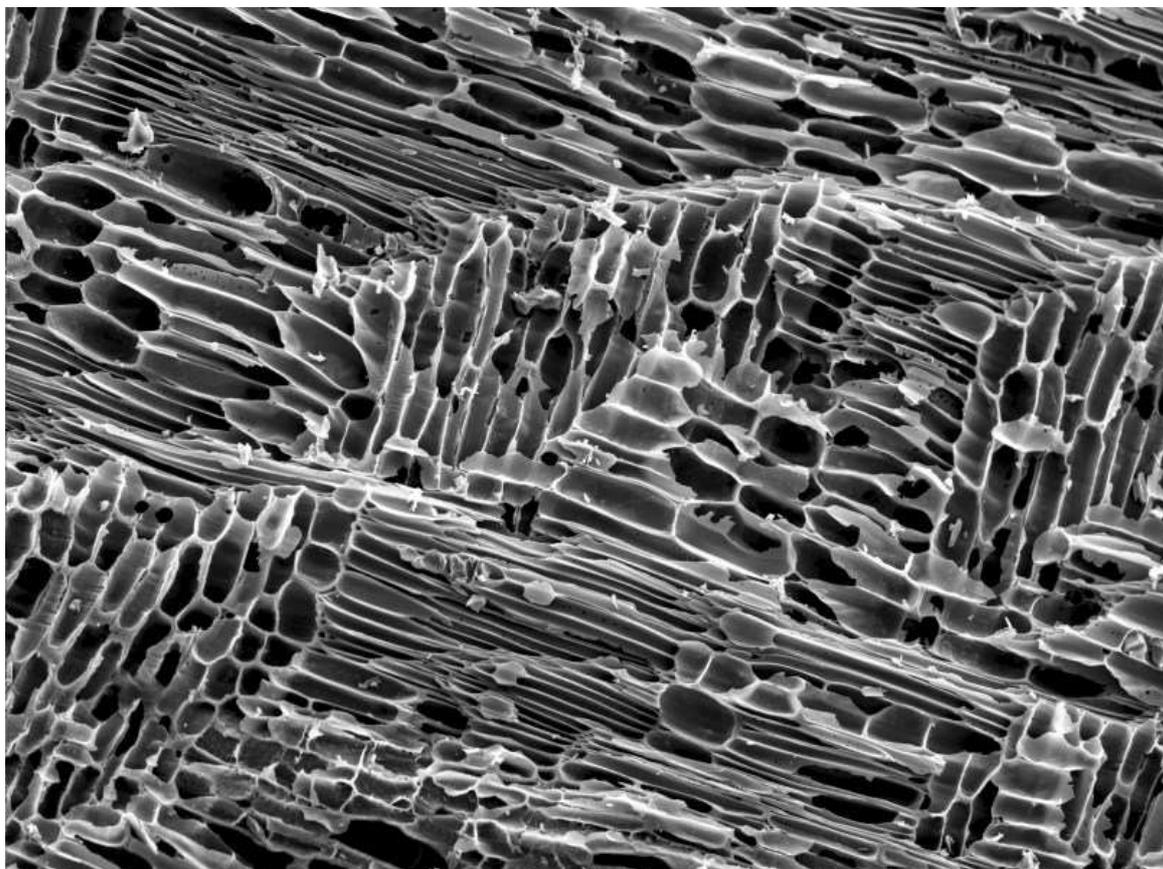
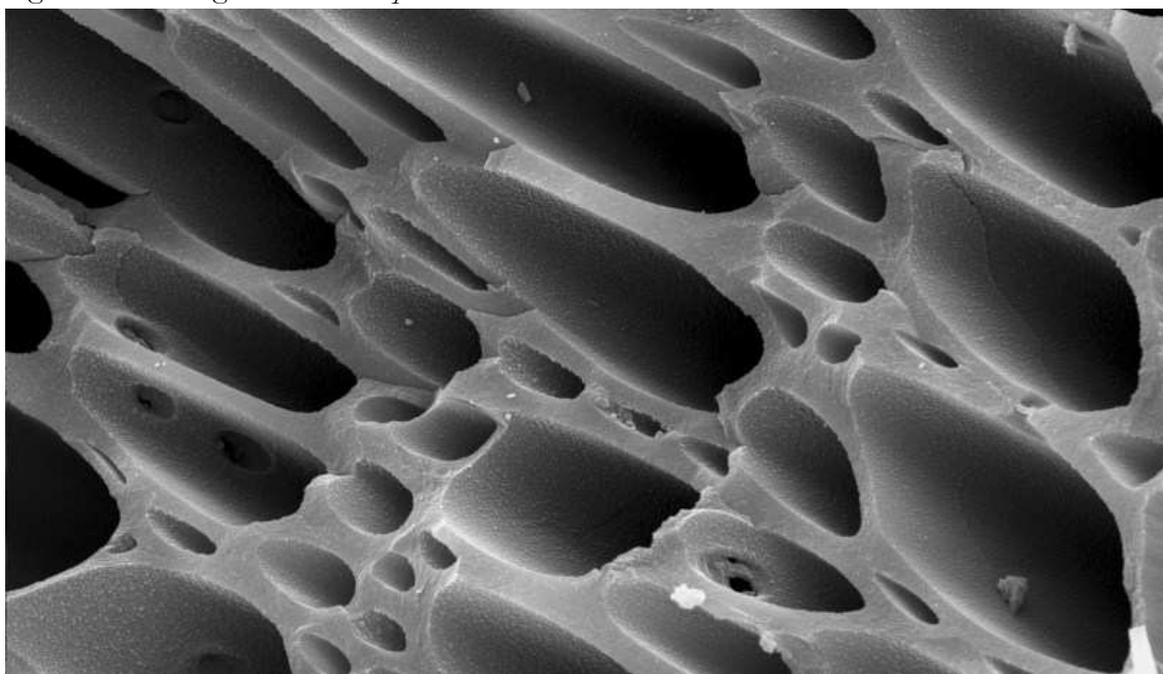


Figura n. 7 Scansione con microscopio elettronico che mostra la macro porosità nel biochar prodotto da gomma.
Figura n. 8 sotto ingrandimento con particolare



Distribuzione della Dimensione della 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 n.9 sottostante.

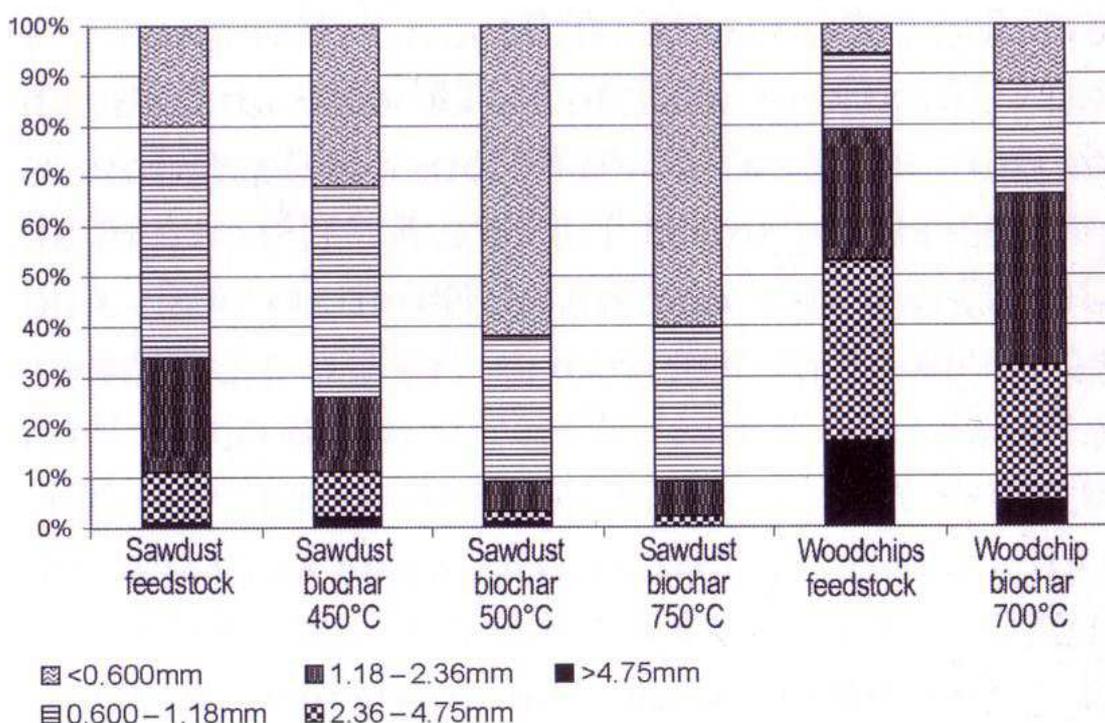


Figura n. 9 Influenza dei pretrattamenti nella biomassa e della HTT sulla distribuzione della dimensione delle particelle in vari biochar

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.

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/cm³ e 2.1 g/cm³ (*Emmet*,1948). Questo valore è leggermente più basso di quello della grafite (2.25 g/cm³). 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/cm³ e 1,7 g/cm³ (*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 volatili (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 n. 10 sottostante, la densità del solido è dipendente principalmente dalla temperatura finale di pirolisi e non dalla velocità di riscaldamento fornita. (Brown *et al.*, 2006).

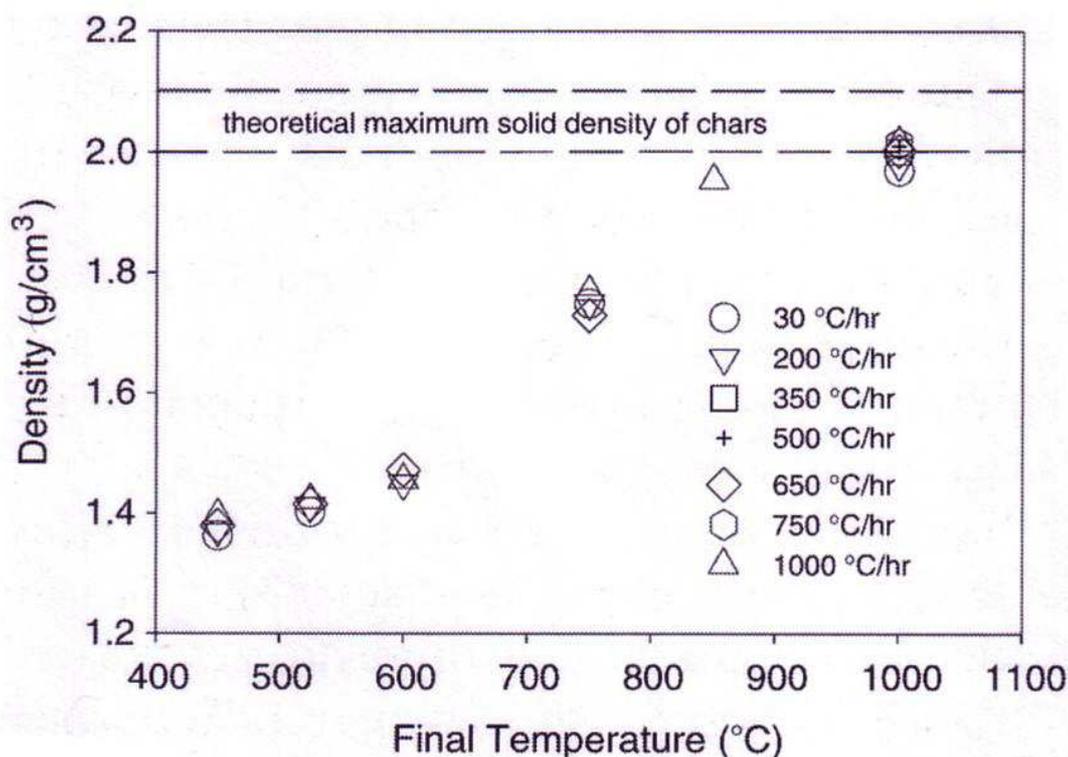


Figura n. 10 Relazione tra densità del solido misurata tramite elio e HTT

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 g/cm³ a 0,43 g/cm³. 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 g/cm³ a 0,50 g/cm³, mentre per un carbone attivato usato per la decolorazione siamo su valori compresi tra 0,25 g/cm³ e 0,75 g/cm³ (Rodríguez-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.

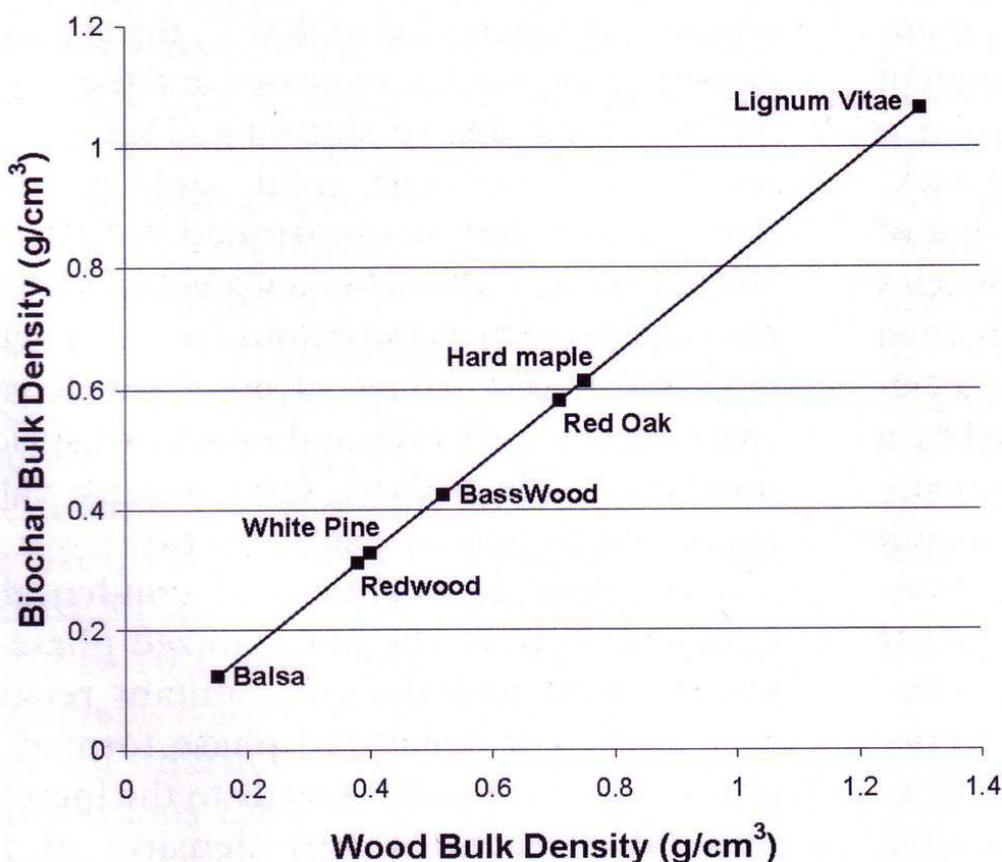


Figura n. 11 Relazione tra densità apparente del biochar e tipo di biomassa utilizzata

Resistenza Meccanica del biochar

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. Ciò è dovuto ad una presenza molto alta di lignina accoppiata ad un basso contenuto di ceneri (Ayyun *et al.* 2003).



PROPRIETÀ CHIMICHE

Introduzione

Il biochar, essendo derivato da una 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 di 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.

Formazione

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 $200^\circ C$ e $300^\circ C$ con velocità di riscaldamento basse ($< 50^\circ C/min$) 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 ligno-cellulosici secchi 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.

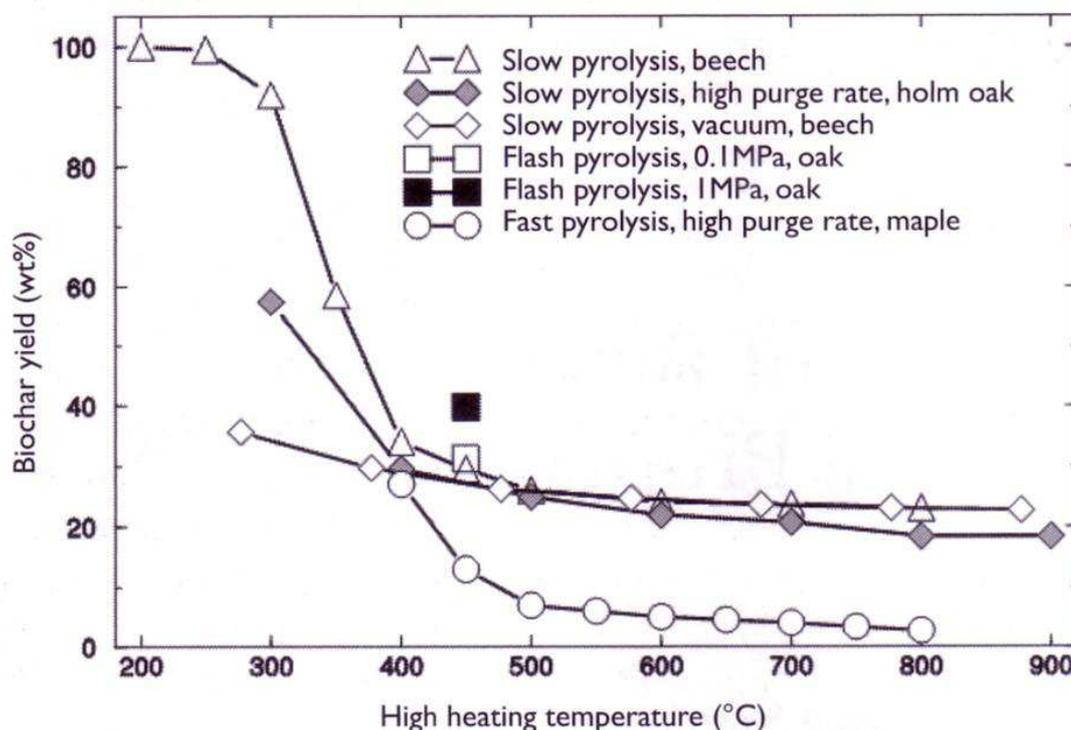


Figura n. 12 Biochar prodotto da differenti biomasse con differenti condizioni di pirolisi

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 CO₂ e dal CO creati (Shafiqzadeh 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 formandosi 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 (Shafiqzadeh 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 Shafiqzadeh, 1980; Degroot e Shafiqzadeh, 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 Shafiqzadeh, 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 Shafiqzadeh, 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 delinarsi 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.



Fasi solide

Come descritto nei paragrafi precedenti, i 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 blande 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).

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 Gronli*, 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°C/min) e pressione vicina a quella ambiente gli stacchi tra le varie fasi si verificano a 250°C, 350°C e 600°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°C e i 300°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°C iniziano a comparire i primi composti aromatici e a 350 °C i fogli poliaromatici di grafene iniziano ad accrescere la struttura carboniosa amorfa. Sopra i 600°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, H₂, CO e CO₂ (*Antal e Gronli*, 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 Gronli*, 2003).

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 1 sottostante vi è un'ampia variabilità per quanto riguarda il contenuto di ceneri minerali all'interno della biomassa. 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).

Feedstock	Ash content (wt %)	Al	Ca	Fe	Mg (mg kg ⁻¹)	Na	K	P	Si
Bagasse	2.9	— ^a	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)

Tabella 1 contenuto di ceneri e composizione elementare delle materie prime principali e del biochar derivante da rovere

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 lignee cellulosiche (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'O₂, del vapore e della CO₂ (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 (Schnitzler *et al*, 2007). 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 (SiO₂), silice amorfa, calcite (CaCO₃), Idrossiapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), e altre fasi minori come Calcio Fosfato, anidrite (CaSO₄), 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 biochar è mostrata nelle figure che seguono.

In particolare Figura n. 13 sottostante 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 n. 14 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.

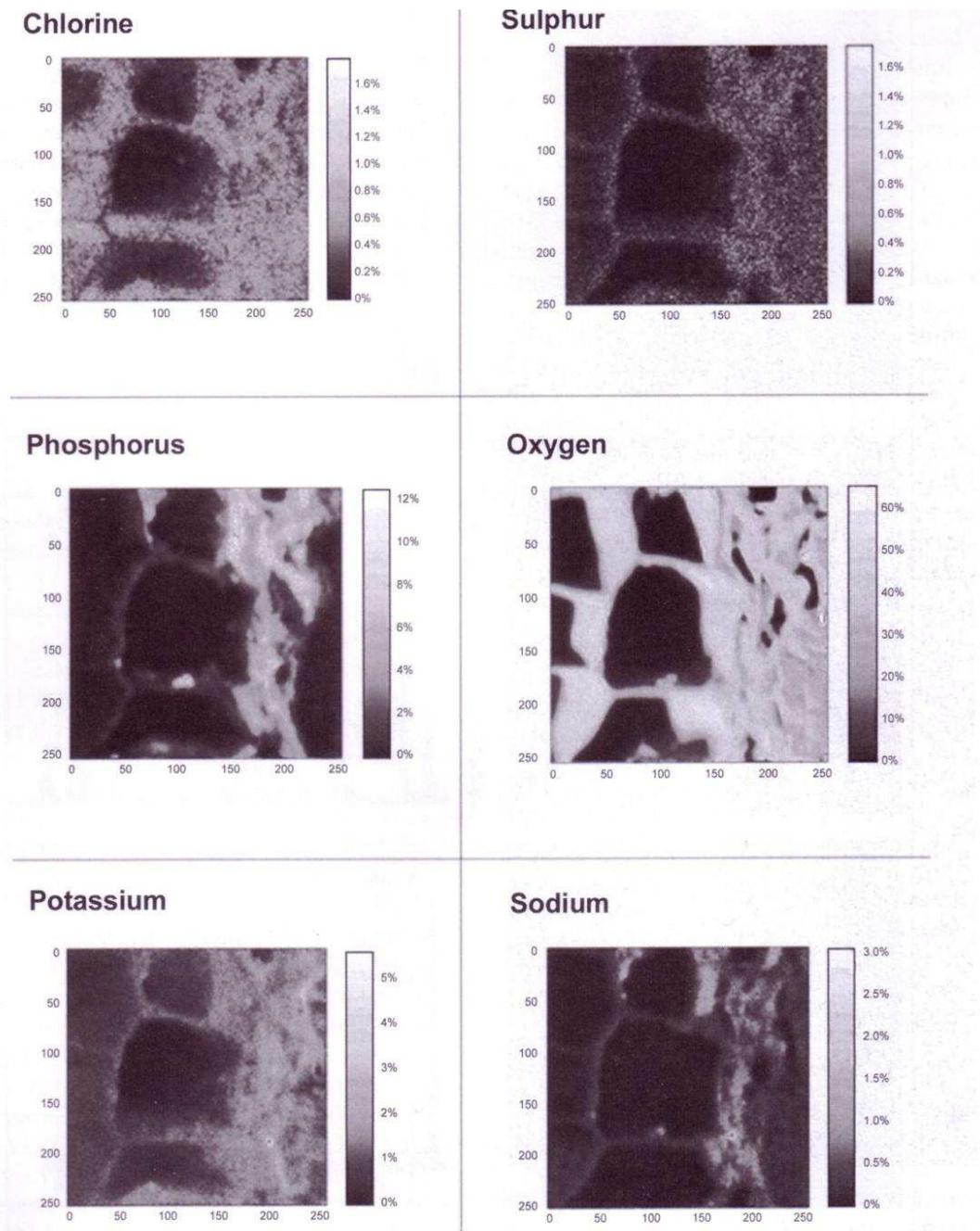


Figura n. 15 Distribuzione degli elementi principali sulla superficie di biochar da legno (prodotto a 450°C per mezzora), ricavata con analisi con microsonda

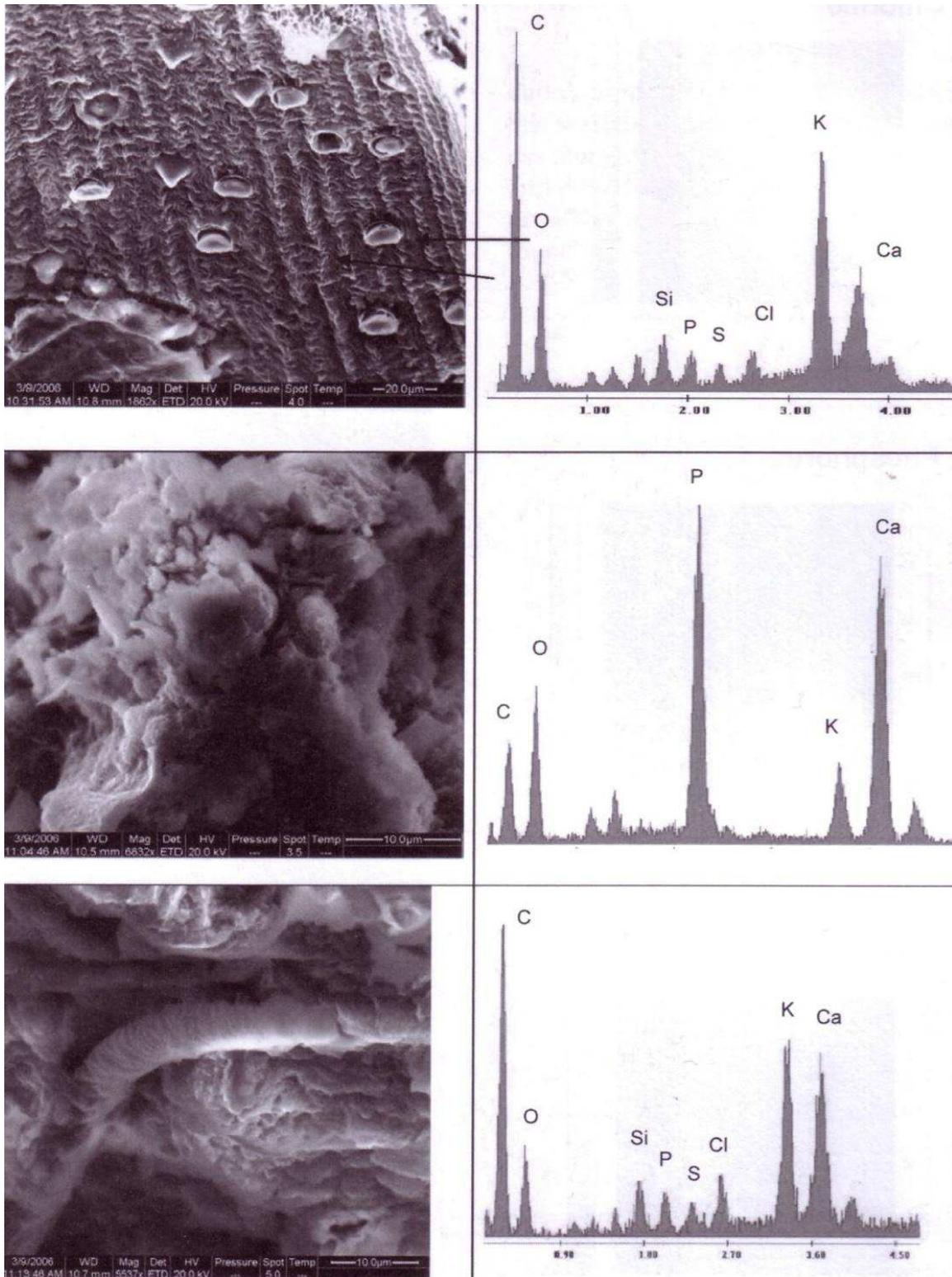


Figura n. 13 micrografie eseguita con scansione con microscopio elettronico delle differenti fasi minerali nel biochar prodotto (a 450°C per mezz'ora) da deiezioni di pollame e spettri eseguiti con Spettroscopia elettronica per perdita di energia a raggi X



Oli associati e distribuzione

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-C₇ a n-C₈ e gli alcheni che vanno da C7:1 a C19:1. 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).

La 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.

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.

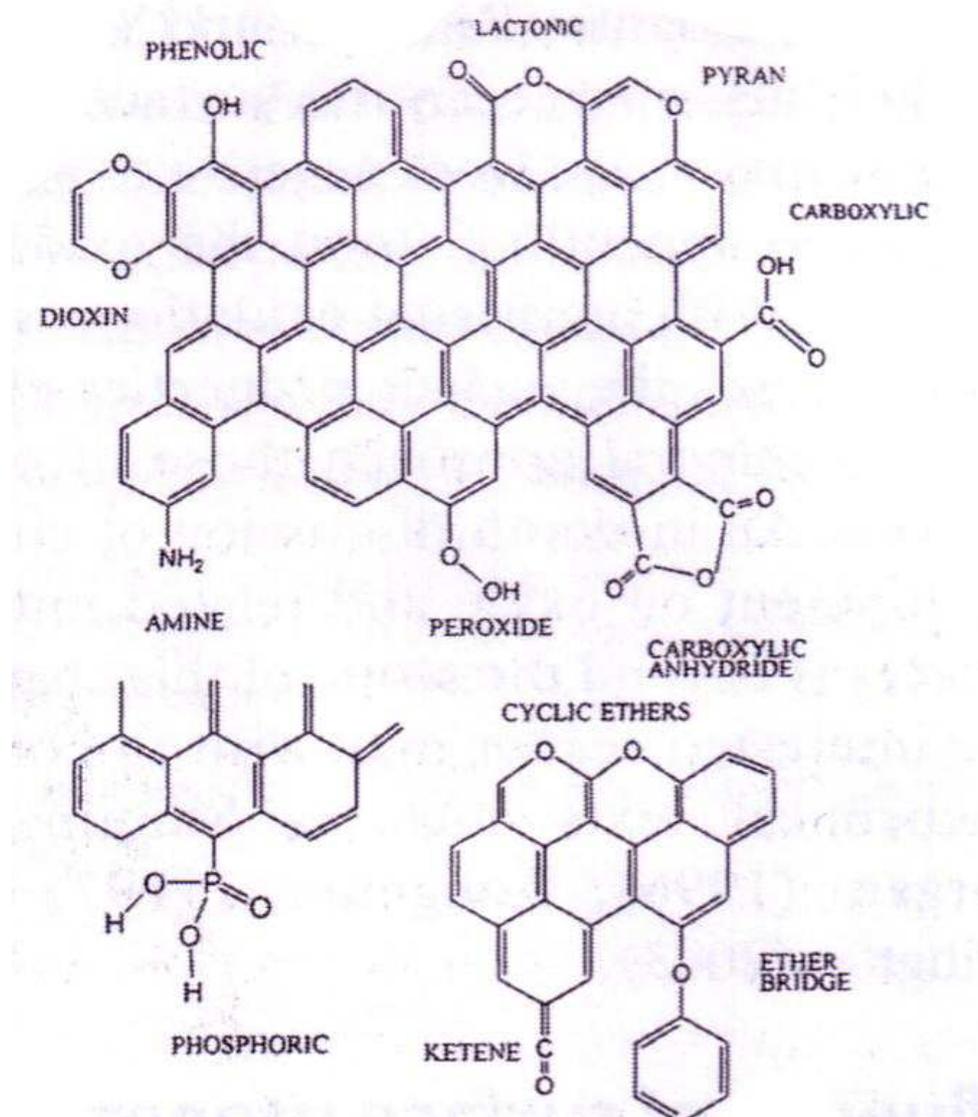


Figura n. 16 Eteroatomi e gruppi funzionali comunemente presenti nei carboni attivati

Gruppi come OH, NH₂, OR o O(C=O)R sono classificati come elettroni donatori, a causa della presenza di elettroni α e π . Gruppi come (C=O)OH, (C=O)H o NO₂ sono classificati come elettroni accettori a causa della presenza di orbitali vuoti. I gruppi carbossilici sono acidi di *Bronsted* 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.

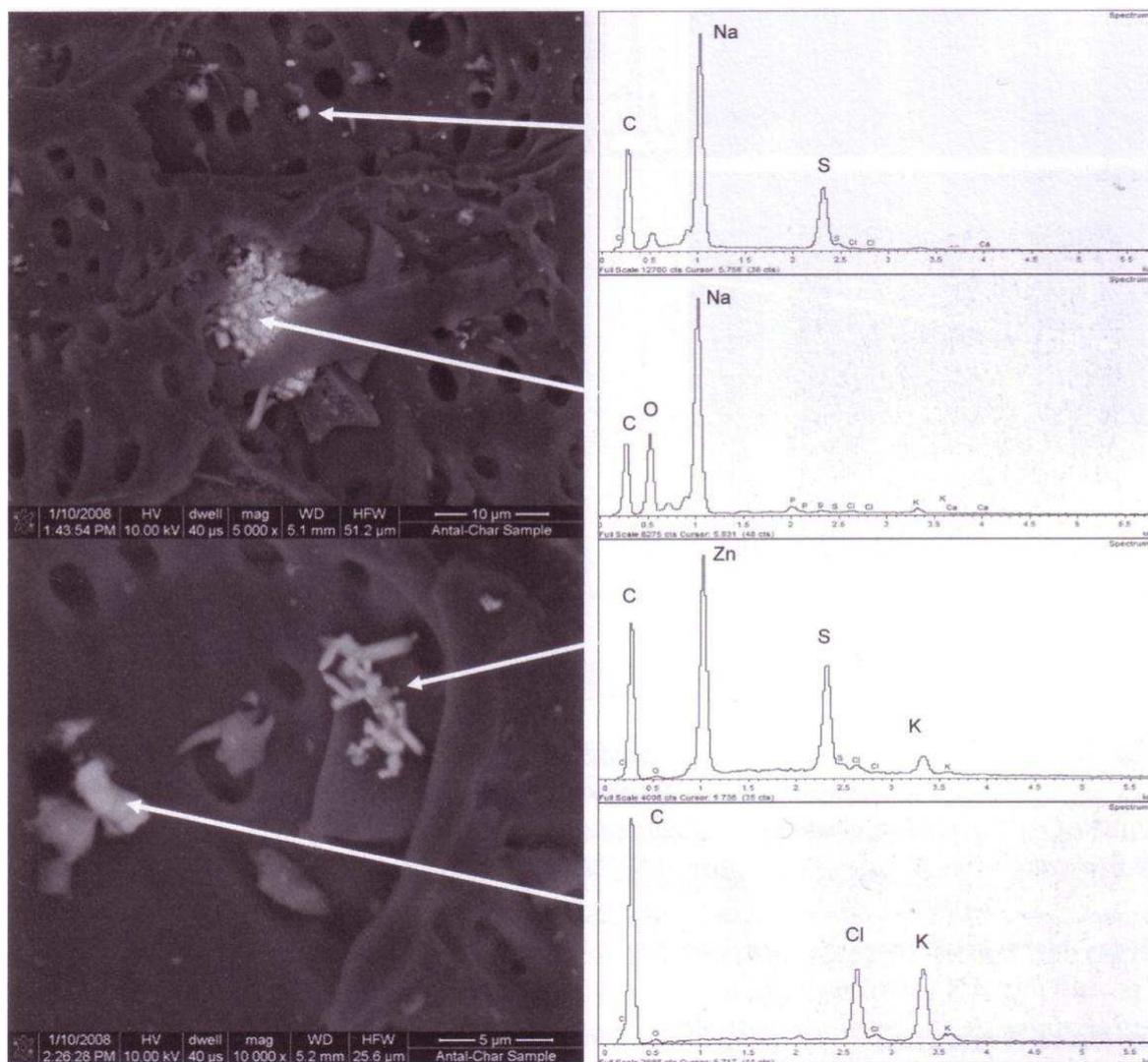


Figura n. 17 Micrografia SEM e relativi Spettri EDS per la fase minerale del biochar prodotto da pannocchie di granturco con pirolisi flash; i minerali probabilmente presenti sono a) Na₂S; b) Na₂O o Na₂CO₃; c) ZnS; d) KCl

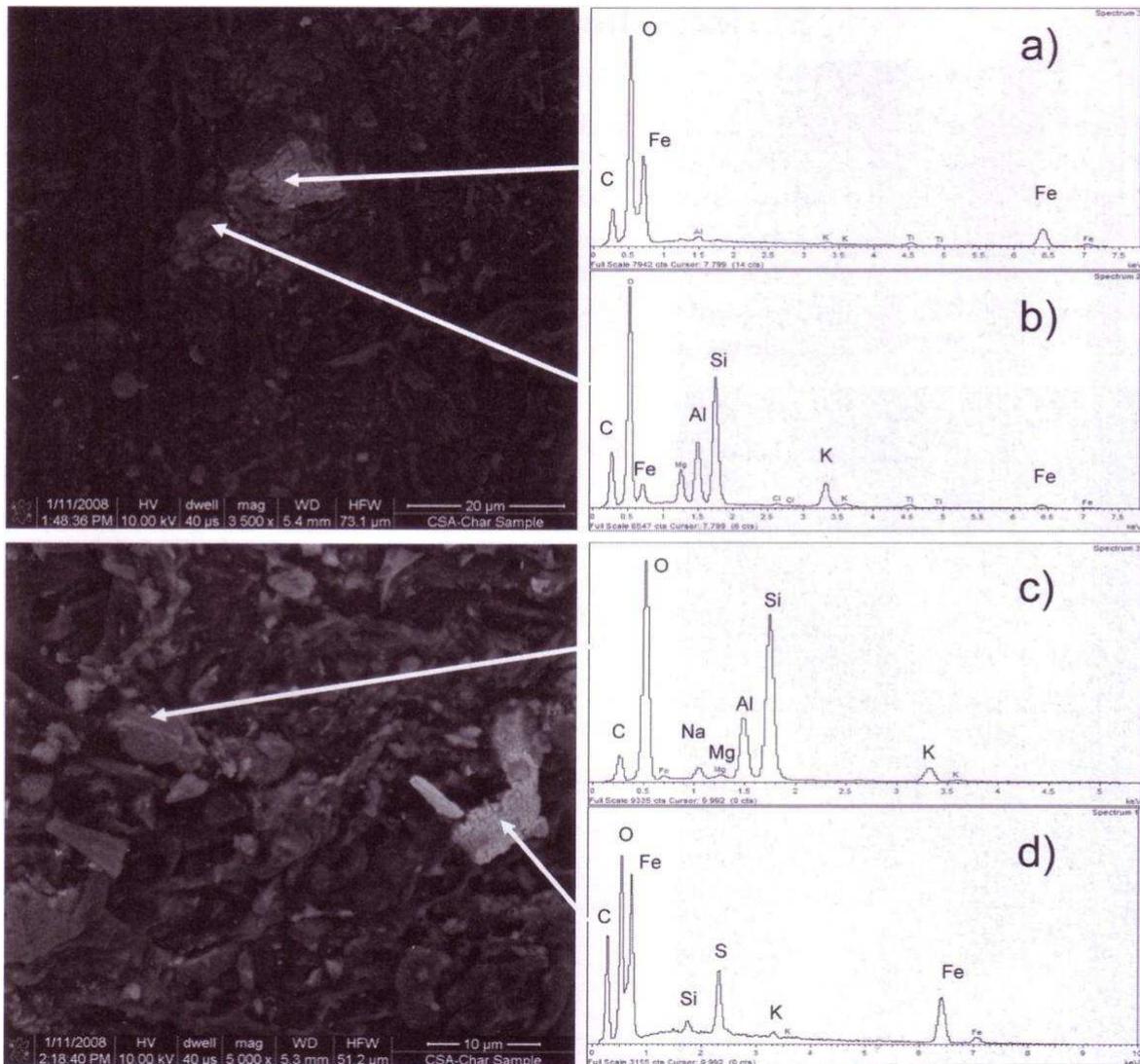


Figura n. 18 Micrografia SEM e relativi Spettri EDS per la fase minerale del biochar prodotto da legno di rovere bianco con pirolisi veloce; i minerali probabilmente presenti sono: a) Fe_2O_3 ; b) layer di silicati deidrossilati o un mix di ossidi di Si, Al, Mg e K; c) layer di silicati deidrossilati o un mix di ossidi di Si, Al, Mg e K; d) FeS , $FeCO_3$, S e Fe_2O_3

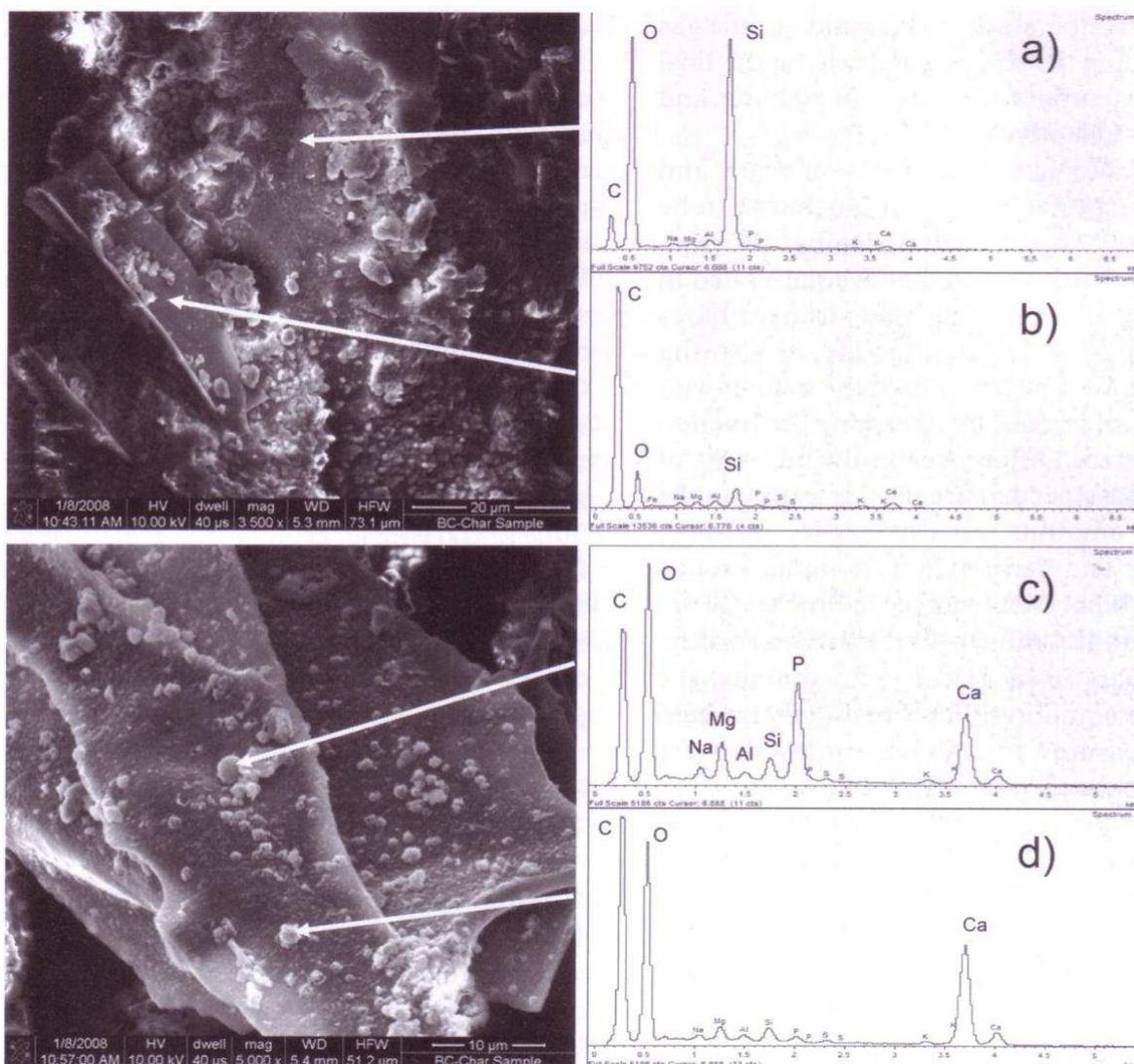


Figura n. 19 Micrografia SEM e relativi Spettri EDS per la fase minerale del biochar prodotto da legno di pioppo tramite una combustione facilitata; i minerali probabilmente presenti sono: a) SiO_2 amorfa; b) tracce di silicati deidrossilati; c) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaHPO_4 ; d) CaO e 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 (HCO_3^- , CO_3^{2-} , 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.

Ossigeno

Il biochar reagisce facilmente con l'ossigeno atmosferico, portando all'intrappolamento dell'ossigeno nei gruppi funzionali sulla superficie (*Shafiqzadeh*, 1982; *Bourke et al*, 2007). Tali gruppi sono alteranti anche da reazioni con gas ossidanti come ozono, ossido nitrico e 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 O_2^- e dell'ossigeno assorbito in maniera dissociata, come O^- e O^{2-} .

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 cellulosa. 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_2 . 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. *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 2). *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 K₂S) nella matrice del biochar, o la superficie del biochar diventa reattiva a causa dell'aggiunta 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

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	–
	S 2p	Thiophenic, sulphidic, pyrite	163.7–164.6	31
Activated carbon 800°C, CO ₂	N 1s	Sulphonic and sulphates	≥168.0	69
		Pyridinic	398.4–398.8	39
		Pyrrolic or pyridonic ^a	399.8–400.3	24
	S 2p	Quaternary N	≥401.4	37
		Thiophenic, sulphidic	164.3–165.5	100

Source: Koutcheiko et al (2007)

Tabella n. 2 sintesi dei gruppi funzionali relativi allo zolfo e all'azoto in biochar prodotto da pollina

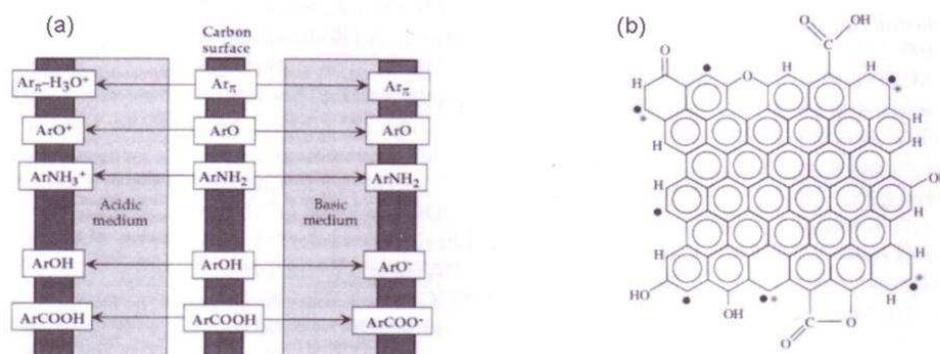
Fase Minerale

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.

Influenza della superficie sull'assorbimento minerale

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 π . 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.



Source: reprinted from Radovic et al (2001) with permission from Elsevier

Notes: (a) Ar = aromatic. (b) • Represents an unpaired sigma electron; •* represents an in-plane sigma pair; * represents a localized π electron.

Figura n. 20 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.

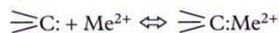
Inoltre, come risulta ovvio, anche la natura dell'adsorbato influenza la capacità di assorbimento. I metalli non di transizione, per esempio, sono adsorbiti rigorosamente tramite forze elettrostatiche, mentre i metalli di transizione che espongono elettroni π possono creare legami con gli elettroni π 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 π 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+} :

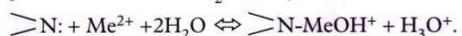
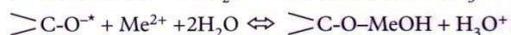
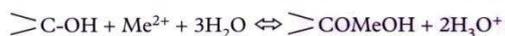
Reazione con base di Lewis



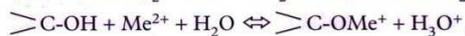
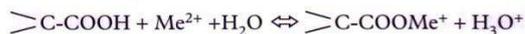
Interazione catione- $C\pi$



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 π . In generale queste molecole tendono ad essere assorbite maggiormente quando il pH è vicino alla condizione di carica nulla.



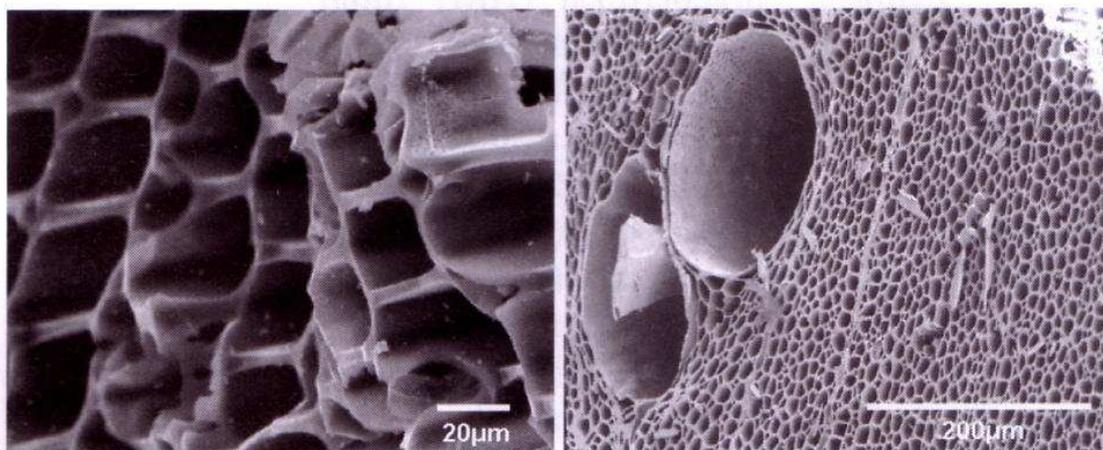
PROPRIETÀ BIOLOGICHE DEL BIOCHAR

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 microrganismi, 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.

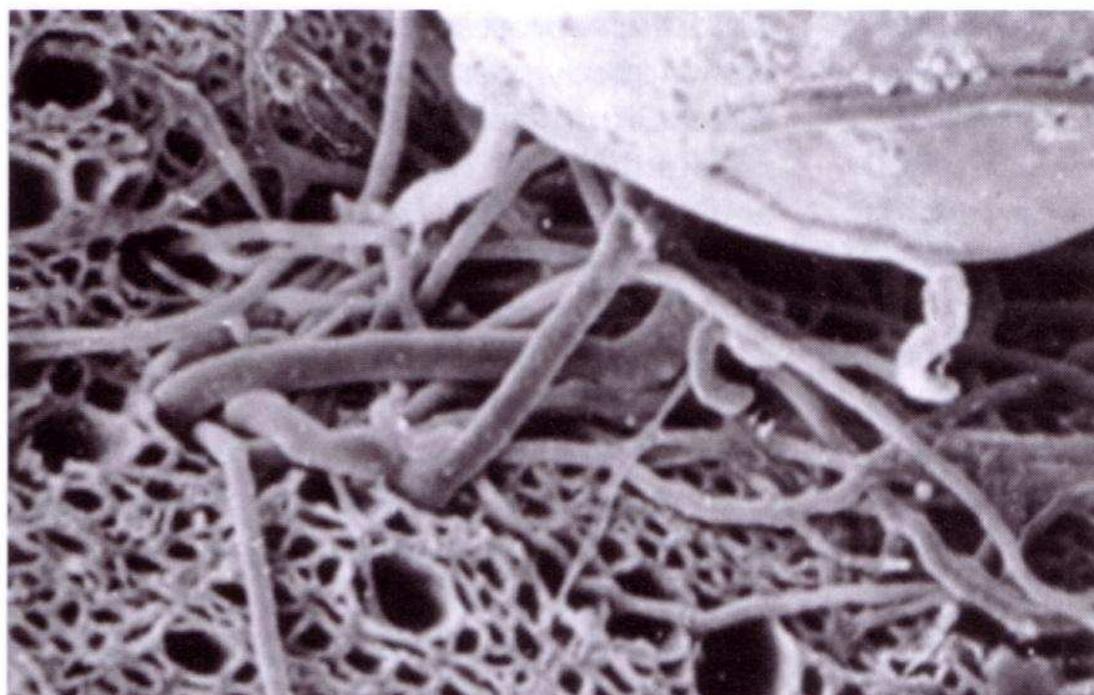
Biochar come habitat per i microorganismi terricoli

La struttura porosa del biochar 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 microorganismi, in particolare per batteri, attinomiceti e *arbuscolar mycorrhizal* (AM) funghi Figure n. 21 e 11 sottostanti.



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

Figura n. 21 Struttura porosa del biochar favorisce la colonizzazione microbica



Source: Ogawa (1994)

Figura n. 22 Iife 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 grandezze 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 sottostante). L'alta porosità del biochar potrebbe anche permettere di trattenere più umidità.

	Diameter (μm) 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

Figura n. 23 Diametro dei pori nel biochar da legno e bamboo confrontato con l'intervallo di diametri dei vari microrganismi del suolo

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 tratterranno l'acqua capillare in misura maggiore rispetto ai pori più grandi (più grandi di 10-20 μm) 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 Gronly 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 O_2 a sufficienza sarà dominante il metabolismo aerobico e quindi avremo principalmente gas generati da tale metabolismo (CO_2 e H_2O). Quando cala la concentrazione di 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 (N_2O), azoto (N_2), acido solfidrico (H_2S) e metano (CH_4). Quindi la diffusione dell' 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 importanti a tale riguardo indipendentemente che esse siano 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.

Biochar come substrato per i microrganismi terricoli

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 *McCellan 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®, 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.

Metodologie di analisi

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 CO₂ 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. NH₄⁺, HPO₄²⁻ e H₂PO₄) e DOC, nonché CO₂ e O₂, 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 K₂SO₄), 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 CO₂ 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 n. 25 sottostante).

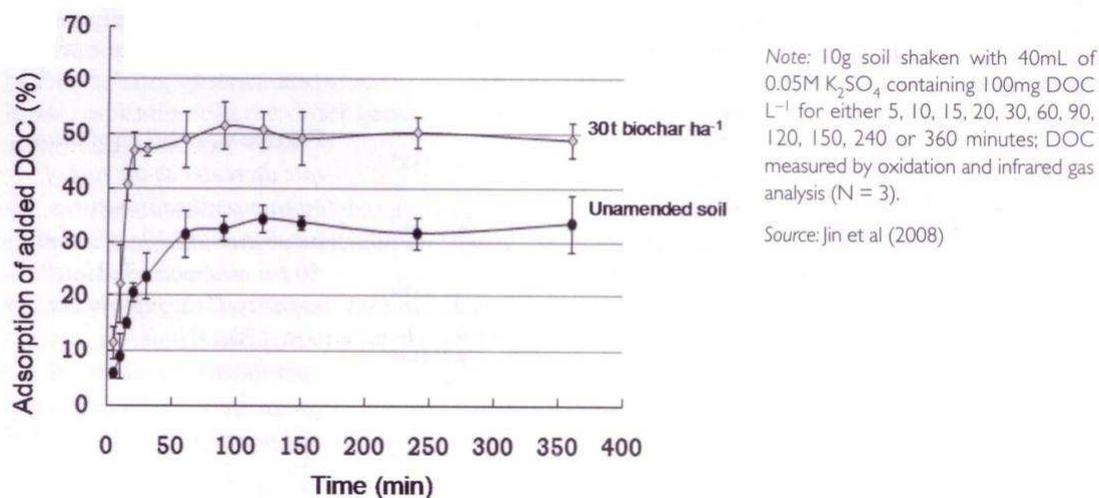


Figura n. 25 Tempo trascorso per l'assorbimento dei DOC in fanghi di suolo con biochar aggiunto in proporzione di 30t/ha rispetto al suolo non modificato

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.

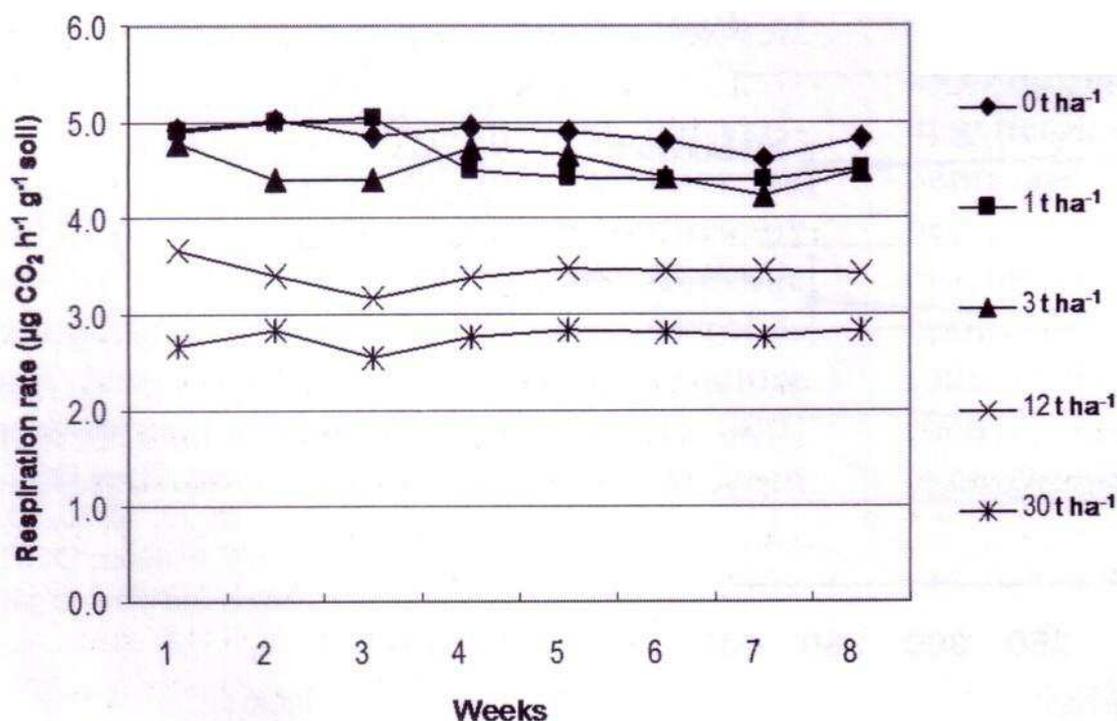


Il ruolo del Char sull'attività biologica dei batteri terricoli

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 CO₂ 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 CO₂ sviluppata e biomassa microbica presente) è significativamente più basso nelle ADE, indicando una più alta efficienza metabolica della comunità microbica. Questa riduzione di CO₂ 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*).

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 CO₂ derivante dalla respirazione da parte delle superficie del biochar. Infatti se la CO₂ 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 CO₂ 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 *Zarickson 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 totale e il rapporto di respirazione diminuivano con l'incrementare del biochar aggiunto (Figura n. 26 sottostante), proprio come osservato da Liang nel 2008 nelle ADE.



Source: Jin et al (2008)

Figura n. 26 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, CO₂ catturata in 0,5M di NaOH e quantificazione della conducibilità elettrica come misura della CO₂ intrappolata (N=3)

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 CO₂ totale nelle successiva 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'aggiunta 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 CO₂, o che la CO₂ 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 n. 16) 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.

Effetti dell'assorbimento chimico nell'attività biotica del suolo

La presenza del biochar nel suolo rafforza l'adsorbimento dei DOC (Figura n. 15), 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 n. 16).

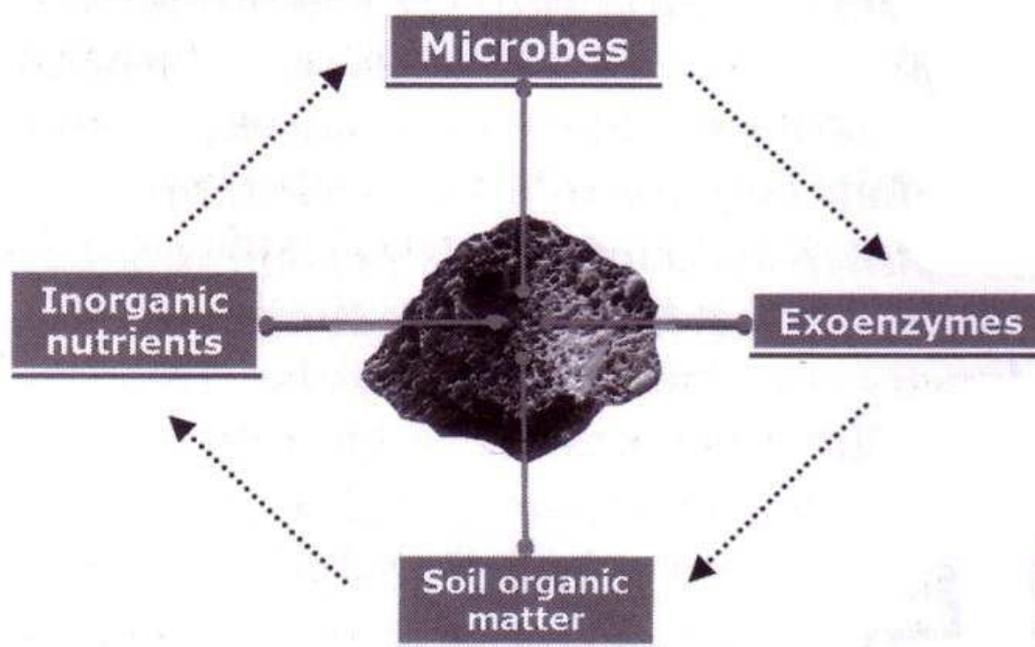


Figura n. 27 Potenziale adsorbimento simultaneo di microbi, materia organica del suolo, enzimi extracellulari e nutrienti inorganici sulla superficie del biochar. la disponibilità di carbonio, energia e nutrienti per la colonizzazione da parte di microrganismi, dipenderà dalla natura e dalla forza di 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.



PROPRIETÀ AGRONOMICHE DEL BIOCHAR E ACCRESCIMENTO DELLE COLTURE

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).

Proprietà nutritive del Biochar e risposta 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 n. 3 sottostante riassume dati da vari studi sulla composizione elementare totale (C, N, P, azoto minerale), nonché sul pH del biochar stesso.

Biochar feedstocks	pH	C (g kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)	C/N	P (g kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	P ^a (mg kg ⁻¹)	Nmin ^b (mg kg ⁻¹)	CO ₃ ^c (%)	Production conditions	References
Wood	– ^d	708	10.9	65	6.8	0.9	–	–	–	By local farmers	Lehmann et al (2003b)
Green wastes	6.2 ^e	680	1.7	400	0.2	1.0	15	<2	<0.5	450°C	Chan et al (2007b)
Poultry litter	9.9 ^e	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 ^f	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 ^f	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 ^g	824	5.73	144	0.6	–	49.5	–	–	350°C	Rondon et al (2007)
Range from	6.2	172	1.7	7	0.2	1.0	15	0	<0.5		
to	9.6	905	78.2	400	73	58	11,600	2	15		
Mean	8.1	543	22.3	67	23.7	24.3	–	–	–		
Percentage CV ^h	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 CaCl₂.
f pH measured in 1 M KCl.
g pH measured in de-ionized water.
h CV = coefficient of variation

Tabella n. 3 contenuto di nutrienti, pH e contenuto di carbonati di vari biochar

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 n. 3). 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 (dopo 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 n. 4 sottostante), 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

Organic fertilizer/compost	N (%)	P (%)	K (%)	Nmin ¹ (mg kg ⁻¹)	References
Poultry manure	3.1	2.5	1.6	– ²	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 <i>et al</i> (2007a)
Green waste compost – blended	1.2	0.38	–	202	Chan <i>et al</i> (2007a)
Biosolids	2–8	1.5–3.0	0.1–0.6	–	Cogger <i>et al</i> (2006)

Notes: 1 Mineral N (extractable nitrate plus ammonium).
2 Data not available.

Tabella n. 4 Contenuto tipico di N, P, K dei comuni fertilizzanti organici

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 20 g/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 n. 4). 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, 2003; Chan et al, 2007*).

Il **rapporto C/N** del biochar varia ampiamente tra 7 e 400, con una media di 67 (Tabella n. 4). 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 di sopra 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, 2003*). 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, 2003; 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, 2007*). 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 n. 4) che può essere valutata dal materiale di calcinazione che si ha superando l'acidità del suolo (Van Zweiten et al, 2007). Chan e altri (2007) 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.



Prove dirette del valore nutritivo del biochar e risposta produttiva delle colture

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 n. 5).

Feedstock for biochar and rate of application	Crops/plants	Responses	Reasons for responses given by authors	References
Unknown wood (0.5t ha ⁻¹)	Soybean	Biomass increased by 51%	Water-holding capacity and black colour on temperature	Iswaran et al (1980)
Unknown wood (5t ha ⁻¹ and 15t ha ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ⁻¹ –135t C ha ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ³⁺ ; arbuscular mycorrhizal (AM) fungal colonization	Yamato et al (2006)
Secondary forest wood (11t ha ⁻¹)	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 ⁻¹)	Maize, soybean	10–40% yield increases	Not clearly understood, dependent upon soil, crop and other nutrients	FFTC (2007)
Green waste (0–100t ha ⁻¹)		No positive effect with biochar up to 100t ha ⁻¹ , 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 ⁻¹)	Wheat	Increase in wheat height by 30–40% in acid soil but not in alkaline soil	Mainly liming value	Van Zwieten et al (2007)

Tabella n. 5 Responsi nella resa delle colture in relazione alle proprietà rilevanti del biochar

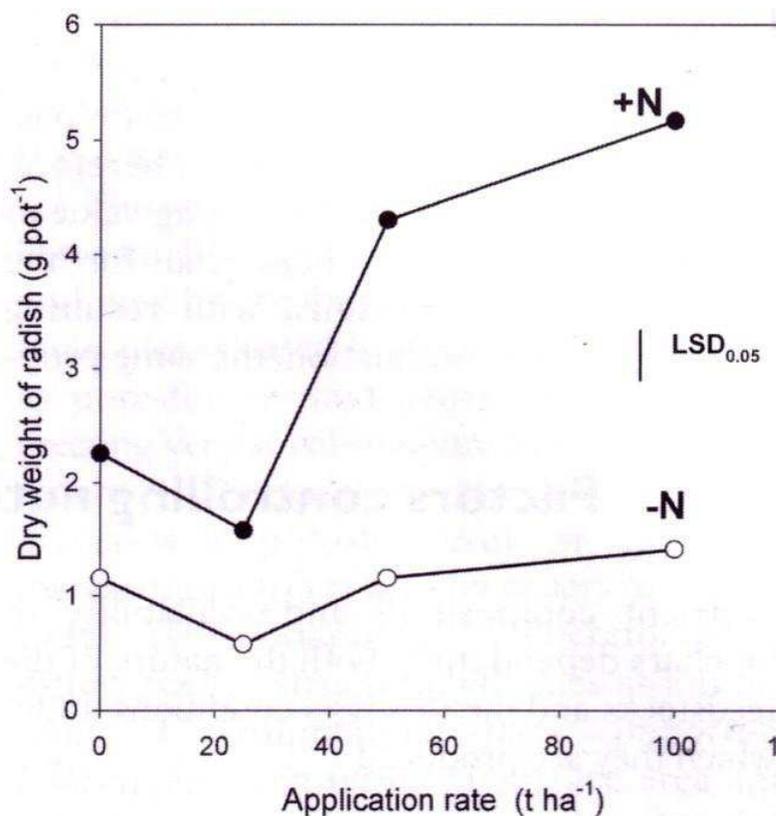


I tentativi eseguiti per collegare la risposta delle piante al contenuto di nutrienti del biochar usato negli esperimenti sono stati limitati dal fatto che in molti studi, il contenuto di nutrienti del biochar o il rapporto di applicazione non erano spesso forniti. Tra gli studi riportati nella Tabella n. 5 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 t C/ha a 135 t C/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.

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, Hosbi, 2001; Lehmann et al 2003; Chan et al, 2007; Van 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. Hosbi 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. Hosbi 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, 2007). 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 n. 28 sottostante).



Note: LSD = least significant difference.

Source: Chan et al (2007c)

Figura n. 28 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.

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.

Parametri che influenzano le proprietà dei 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.

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.

Parametri di processo: 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 (*Shafiqzadeh*, 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 (*Guba 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 Shafiqzadeh (1982), la pirolisi della cellulosa a temperature minori di 300°C comporta una riduzione del peso molecolare (decarbossilazione e decarbonilazione), allontanamento di acqua, CO₂ e CO, nonché formazione di biochar. Passando dalla temperatura di 300°C a 500°C, le molecole sono depolimerizzate rapidamente a unità di anidro glucosio che successivamente reagiscono per formare un prodotto 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 CH₃, 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 O₂, 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).

Azoto

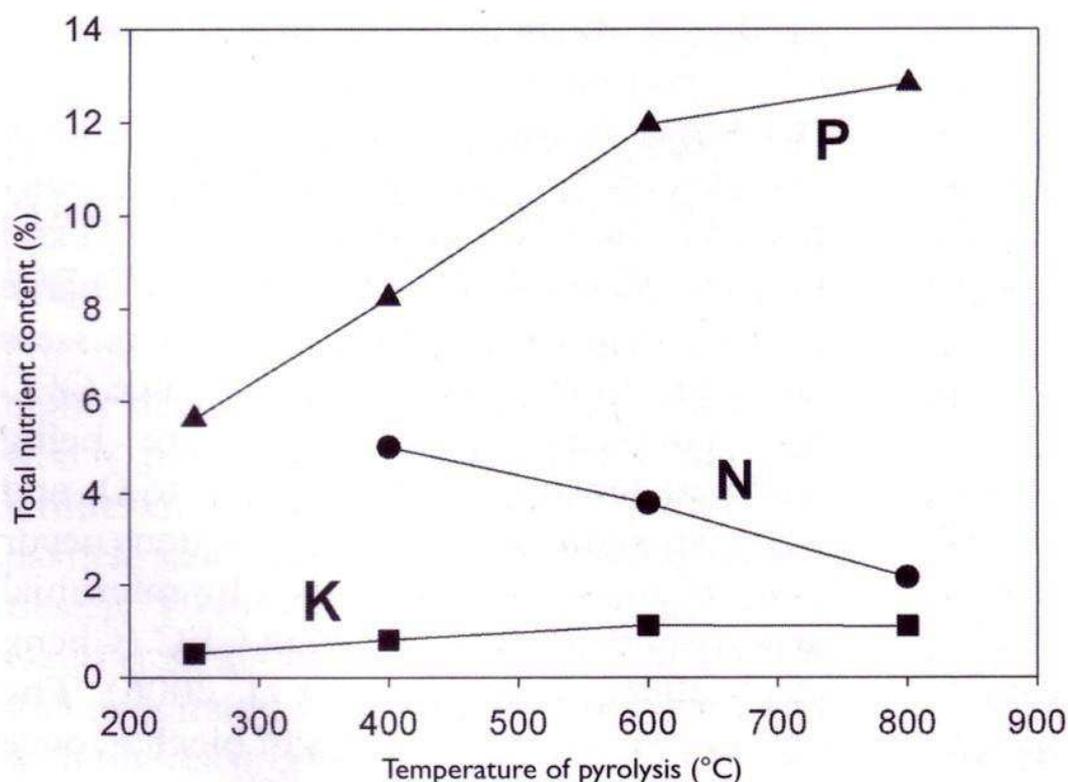
Lang *altri* nel 2005 monitorarono i cambiamenti nel contenuto di C, H, O, S e N per varie materie prime di partenza (quattro tipi di biomasse da legno, quattro tipi di biomasse erbacee e due tipi di carbone) durante un processo di pirolisi da 275°C a 1100°C. Tutte le biomasse perdevano almeno la metà 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 n. 6 sottostante) a causa della perdita di composti volatili (Bagreev *et al*, 2001).

Temperature (°C)	Holding time (minutes)	C (mg g ⁻¹)	H (mg g ⁻¹)	N (mg g ⁻¹)	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)

Tabella n. 6 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

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 n. 29). 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.



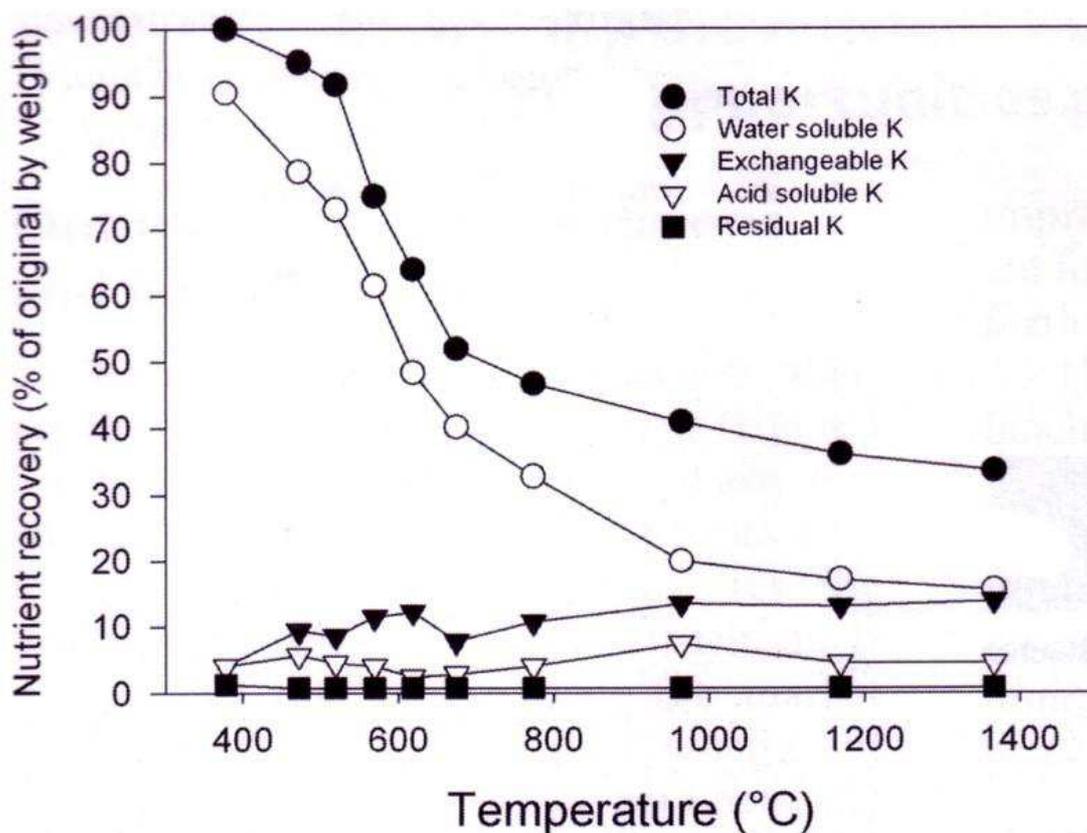
Source: adapted from Shinogi (2004)

Figura n. 29 cambiamenti nella concentrazione totale di N, P e K nel biochar prodotto da fanghi di depurazione a differenti temperature

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 n. 6). 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 (*Prichard*, 2003); questo indica che nel biochar da fanghi di depurazione l'azoto presente è fortemente resistente alla mineralizzazione e alla decomposizione.

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 30 sottostante). 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 n. 30 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 n. 29)

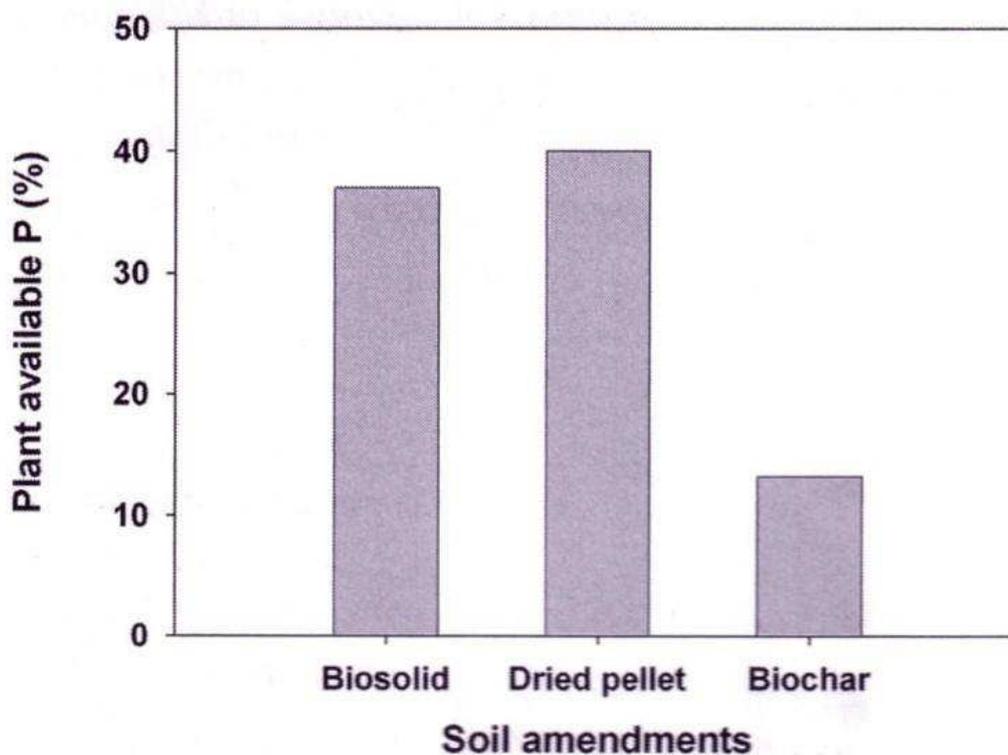
Zolfo

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 K₂S) nella matrice del biochar, o la superficie del biochar diventa reattiva a causa dell'aggiunta 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.

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 n. 29). 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 n. 31) (Pritchard, 2003).



Source: adapted from Pritchard (2003)

Figura n. 31 percentuale di fosforo biodisponibile (estraibile con bicarbonato) rispetto al fosforo totale del biochar, confrontata con quella del biosolid e dei dried biosolid pellet

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.

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

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 2007*). 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.

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 n.3), 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.

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 ligno-cellulosica 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 un prodotto a temperature più alte ($1000^\circ C$).



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 CO₂, 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.



Compostaggio del Biochar e utilizzo agronomico

Il biochar come esposto fi d'ora, possiede una struttura estremamente porosa in cui possono essere inglobati nutrienti e fertilizzanti in notevole quantità come pure la stessa acqua, così necessaria alle colture, specie nei climi maggiormente siccitosi. La maggiore capacità a trattenere nutrienti, fertilizzanti e umidità, che restano più a lungo disponibili per le piante, non è il solo effetto, migliorando infatti la struttura del terreno e le sue proprietà meccaniche comporta, nel complesso, una diminuzione della lisciviazione, riducendo il percolamento di elementi nutritivi verso le falde acquifere evitandone il conseguente potenziale inquinamento. Il biochar, proprio per la sua elevata porosità è inoltre in grado di ospitare colonie di organismi batterici che, con la loro azione metabolica portano ad un incremento della fertilità dei terreni. Il prodotto ottenuto dal trattamento di compostaggio delle deiezioni animali, con aggiunta o meno di sostanze di origine vegetale, risulta liberamente commercializzabile e utilizzabile in agricoltura senza limiti, se non quelli imposti dalla buona pratica agricola, in quanto può rientrare nella categoria degli ammendanti, come era previsto dalla legge 748/84, la norma-quadro in materia di fertilizzanti, attualmente sostituita dal Dl 217 del 29 aprile 2006 noto come "*Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti?*".

I vantaggi della tecnica del compostaggio risultano evidenti se si confrontano le caratteristiche chimico-fisiche e i problemi gestionali degli effluenti zootecnici tal quali con quelle del prodotto finale. Infatti il compost presenta: una maggiore stabilità chimica, che si traduce agli effetti della sua gestione in riduzione di emissioni odorose; maggiore densità, con riduzione di volumi di stoccaggio; discreta inerzia microbica, con maggiore garanzia igienico-sanitaria. Per queste ragioni il compostaggio rappresenta una valida alternativa all'uso agronomico diretto delle deiezioni previo stoccaggio. Secondo il Dl 217 del 29 aprile 2006 la pollina essiccata rientra nella categoria dei concimi organici, cioè prodotti che contengono carbonio organico di origine biologica in quantità non inferiore al 7,5% sul tal quale. Inoltre, la pollina può entrare nella composizione dei concimi organo-minerali, prodotti ottenuti per reazione o per miscela di uno o più concimi organici con uno o più concimi minerali semplici o composti. Si tratta quindi di prodotti intermedi tra i concimi organici e quelli minerali, rispetto ai quali hanno rispettivamente un maggior contenuto di elementi nutritivi ed una maggiore efficacia. Solitamente questa tipologia di concimi è prodotta per estrusione a partire da un mix di pollina e di altri concimi organici e minerali, garantendo così una buona uniformità di composizione, un'alta stabilità e facilità di gestione. La necessità di tali fertilizzanti è sentita soprattutto in aree ad elevata intensità colturale (frutteti, serre) e nelle aziende dedite a coltivazioni biologiche o comunque indirizzate verso sistemi produttivi a bassi input energetici. Quindi, anche la produzione di concimi organici costituisce potenzialmente un'ottima soluzione tecnologica per lo smaltimento dei reflui; tuttavia, come per il compost, la mancanza di una efficiente organizzazione di mercato rende difficile il vero decollo dell'attività, limitandone il riutilizzo.



SPERIMENTAZIONI

Le proprietà chimico - fisiche del biochar sono fortemente influenzate dal tipo di materia prima agricola utilizzata e dalle condizioni in cui avviene la trasformazione: temperatura, tempo di permanenza, velocità di riscaldamento, preparazione, dimensione delle materie prime, ecc. sono tutti fattori che determinano le caratteristiche dei biochar.

Studi scientifici dimostrano che il tipo di biomassa utilizzata influenza direttamente gli effetti del biochar come ammendante, sia per quanto riguarda il contenuto che la disponibilità dei nutrienti.

Il pH di alcuni suoli è risultato più alto dopo le applicazioni di biochar di legno duro (pH 6.15) rispetto a quello di legno di conifere (pH 5,15), probabilmente a causa del loro differente contenuto in ceneri (6,38% e 1,48%, rispettivamente). Ne deriva che il char proveniente da legno duro è più efficace nel ridurre l'acidità del suolo rispetto a quello di conifere. Di conseguenza, anche il contenuto di Ca, Mg, K del biochar di legno duro è risultato superiore rispetto a quello di conifera. Ancora più marcato è stato il diverso effetto dei due tipi di biochar sulla CEC. Mentre il char di legno duro aumentava la CEC rispetto al terreno tal quale, il char di conifere la diminuiva. Anche la capacità di ritenzione dell'umidità è legata sia alla materia prima utilizzata che al processo di produzione del biochar, fattori che modificano i pori e la struttura della superficie.

E' per questa ragione quindi, che ancor prima del suo utilizzo, occorre caratterizzare il tipo di biochar da usare.

L'obiettivo è quello di seguire le varie fasi della produzione dei biochar, dalla scelta dei materiali, alla pirolisi, dalla caratterizzazione dei biochar ottenuti, alla sperimentazione in campo.

Analisi effettuate con la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR), hanno evidenziato marcate differenze tra i diversi tipi di biochar. Legni di conifere, pioppo, vinacce, paglia di cereali, sono stati utilizzati come biomassa e sottoposti a diverse modalità di pirolizzazione

Per saggiare gli effetti dei biochar, sono stati utilizzati semi di *Raphanus sativus* .



La prova ha previsto il confronto tra 10 differenti substrati utilizzati per la germinazione e l'allevamento di plantule di ravanello. I semi di ravanello (*Raphanus sativus*) utilizzati sono della cv burro gigante della Galassia sementi.

I dieci campioni di substrato messi a confronto presentano caratteristiche differenti, sono stati considerati un campione di suolo di tipo argilloso, quattro campioni di biochar provenienti da quattro differenti biomasse, quattro mix composti da suolo e biochar, ed infine il cotone idrofilo come controllo.

Ogni campione è stato diviso in dieci contenitori, complessivamente sono stati utilizzati 100 piccoli contenitori di polistirolo dalla capacità di 80cc in cui sono stati seminati due semi per un totale di duecento.

Le quattro tipologie di biochar utilizzate, sono state ottenute da legno di conifere, legno di pioppo, vinaccia e paglia di cereali, questi materiali di partenza sono stati sottoposti ad una temperatura di 1200°C per pochi minuti dalla AGT gasification di Como. I suddetti biochar sono stati messi a confronto sia tal quali che insieme al suolo, sono stati infatti preparati quattro mix con un rapporto in peso costante, suolo: biochar di 5:1.

I semi sono stati leggermente interrati e bagnati con acqua, tutti i contenitori sono poi stati coperti per essere mantenuti al buio per tre giorni.

Al terzo giorno il 54,4% dei semi era già germinato, il 12,5 % presentava il tegumento rotto, il restante 33,1% non mostrava nessuna variazione; tutti i contenitori sono stati scoperti per favorire il rinverdimento dei cotiledoni ed evitare fenomeni di eziolamento.

Per confrontare l'effetto del substrato sulla germinazione dei semi e sulla crescita delle plantule, dopo altri due giorni è stata effettuata la misurazione delle dimensioni dell'ipocotile, e della radichetta delle plantule.

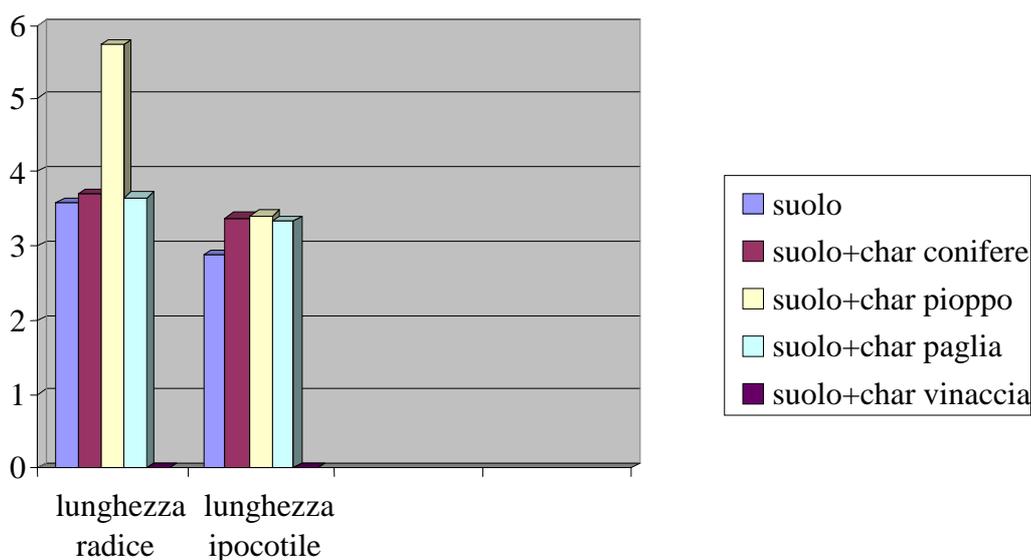


I valori medi delle misure sono riportati in Tabella

Substrato	Lunghezza radice (cm)	Lunghezza ipocotile (cm)
Suolo	3,57	2,88
Char conifere	2,18	1,56
Char pioppo	1,12	1,09
Char vinaccia	-	-
Char paglia	0,9	0,73
Suolo+char conifere	3,7	3,38
Suolo+char pioppo	5,73	3,41
Suolo+char vinaccia	-	-
Suolo+char paglia	3,66	3,34
Cotone idrofilo	3,43	2,02

Dai dati ottenuti è facile capire come non tutti i char siano uguali e non si comportino nello stesso modo.

I miscugli ottenuti con i char di legno di conifere, legno di pioppo e paglia di cereali hanno prodotto i risultati migliori anche rispetto al suolo (graf.1)



Graf. 1

Risultati sorprendenti sono stati ottenuti con le piantine cresciute nel mix pioppo/soilo, queste infatti sono risultate più sviluppate sia per quanto riguarda la parte epigea che la radichetta. Non meno sorprendente il dato inerente il char di vinaccia che è risultato talmente nocivo, sia da solo che mescolato al suolo, da non permettere neanche la germinazione del seme. Analisi strumentali hanno rilevato un alto contenuto di sali presenti in questo char e in particolar modo di Cu. Come'è noto, i composti rameici sono fitotossici soprattutto nelle prime fasi di crescita delle piantine o in fioritura.

Dai risultati di questa sperimentazione si possono ricavare due considerazioni: se da un lato l'utilizzo del biochar di pioppo si è rivelato efficace nel favorire la crescita delle piante in un substrato in cui non sono stati impiegati fertilizzanti di sintesi, è anche vero che il char di vinaccia ha inibito totalmente la germinazione dei semi.



I dati ottenuti rappresentano mirano alla comprensione dei meccanismi di interazione del biochar con il sistema suolo-acqua-pianta.



CONCLUSIONI

La comunità scientifica è ormai concorde nel sostenere che la sfida ai cambiamenti climatici deve essere vinta anzitutto con l'abbattimento delle emissioni di gas serra derivanti dall'utilizzo di combustibili fossili.

Dal momento però che non è plausibile ridurre a zero tali emissioni, viene da più parti proposto di sequestrare i gas serra, e in particolare l'anidride carbonica, dall'atmosfera.

La cattura e lo stoccaggio di carbonio sotto forma di CO₂ può essere affidata a opere di riforestazione che però sono efficaci, in termini di sequestro di carbonio, solo nella fase di crescita delle foreste e quindi su un arco temporale ragionevolmente breve. Viene praticato, in alcuni casi, il pompaggio della CO₂ in bacini petroliferi esausti sul fondo del mare; com'è facile intuire, tale attività presenta un livello di rischio non certo trascurabile.

Per aumentare la capacità di immobilizzare rapidamente e permanentemente grandi quantità di CO₂, sarebbe necessario utilizzare processi controllati in grado di trasformare, con un alto rendimento, le biomasse in una forma di carbone (biochar) cui potrebbe seguire l'interramento di tale prodotto nei suoli agricoli. Tale pratica si presenta idonea ad un impiego dei residui vegetali alternativa alla loro combustione, all'abbandono in superficie o al semplice interrimento dei residui secchi. Da studi, che sono tuttora in corso in numerosi centri di ricerca del Mondo, l'impiego del biochar come ammendante del suolo ha prodotto un aumento delle rese agricole, un diminuito bisogno di apporto di nutrienti al suolo, una minore lisciviazione ed un miglioramento della fertilità biologica. Ciò ha consentito un minor consumo di risorse ed energia e quindi una riduzione delle spese per gli agricoltori. L'impiego del biochar appare ideale anche per le colture che impiegano tecniche biologiche; il suo interrimento, ben si coniuga inoltre al compostaggio dal quale si origina humus stabile destinato tuttavia alla progressiva decomposizione nel giro di pochi anni.

Limitandosi alla valutazione della CO₂ atmosferica sottratta all'atmosfera sotto forma di bio-char, si può affermare che, a livello globale, circa 60 miliardi di tonnellate di carbonio vengono annualmente assorbite dall'atmosfera nel corso dei processi fotosintetici; il 10% di questa quantità si ritrova poi sotto forma di scarti agricoli, forestali o altro. Dalla pirolisi di tali scarti si potrebbero ottenere annualmente 3 miliardi di tonnellate di biochar, corrispondenti ad una corrispondente quantità di CO₂ rimossa dall'atmosfera e pari a circa 40% delle attuali emissioni di CO₂ antropogenica. Inoltre, come dimostrato da studi scientifici, il biochar decompone molto più lentamente della biomassa originaria con la conseguenza di dilatare la scala temporale del ciclo del carbonio. Sequestrare il carbonio sotto forma di biochar corrisponde dunque a sequestrare CO₂ dall'atmosfera accumulandola per periodi di tempo lunghissimi in un serbatoio, il suolo, a bassissimo rischio e del quale, lo stesso biochar migliora le caratteristiche.

Il processo di produzione del biochar mediante pirolisi infine, è esso stesso un beneficio in termini di energia pulita. Il biochar possiede una struttura estremamente porosa in cui possono essere inglobati nutrienti e fertilizzanti in notevole quantità come pure la stessa acqua, così necessaria alle colture, specie nei climi maggiormente siccitosi. La maggiore capacità a trattenere nutrienti, fertilizzanti e umidità, che restano più a lungo disponibili



per le piante, non è il solo effetto, migliorando infatti la struttura del terreno e le sue proprietà meccaniche comporta, nel complesso, una diminuzione della lisciviazione, riducendo il percolamento di elementi nutritivi verso le falde acquifere evitandone il conseguente potenziale inquinamento. Il biochar, proprio per la sua elevata porosità è inoltre in grado di ospitare colonie di organismi batterici che, con la loro azione metabolica portano ad un incremento della fertilità dei terreni.



BIBLIOGRAFIA

Angelini J, Castro S, Fabra A (2003) Alterations in root colonization and nodC gene induction in the peanutrhizobia interaction under acidic conditions. *Plant Physiol Biochem* 41:289–294

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, Hayashi H (2005) Plant sesquiterpenes induce hyphal branching in arbuscular mycorrhizal fungi. *Nature* 435:824–827

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

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

Asai, H., Samson, B.K., Stephan, H.M., Songyikhangsuthor, K., Inoue, Y., Shiraiwa, T., Horie, T., (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Res* 111:81–84.

Aspray TJ, Eirian Jones E, Whipps JM, Bending GD (2006) Importance of mycorrhization helper bacteria cell density and metabolite localization for the *Pinus sylvestris*–*Lactarius rufus* symbiosis. *FEMS Microbiol Ecol* 56:25–33

Atkinson, C. J., Fitzgerald, J. D., Hipps, N. A., (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil* 337:1–18.

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 HP, Park SW, Weir TL, Callaway RM, Vivanco JM (2004) How plants communicate using the underground information superhighway. *Trends Plant Sci* 9:26–32

Bais HP, Weir TL, Perry LG, Gilroy S, Vivanco JM (2006) The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms. *Annu Rev Plant Biol* 57:233–266

Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F (1988) *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, NY

Basu, P., (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*. Academic Press.

Bécard G, Piché Y (1989) Fungal growth stimulation by CO₂ and root exudates in vesicular–arbuscular mycorrhizal symbiosis. *Appl Environ Microb* 55:2320–2325

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

Bornemann, L. C., Kookana, R. S., Welp, G., (2007). Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere* 67:1033–1204.

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



Bradbury, A. G. W. and Shafizadeh, F (1980)'Chemisorption of oxygen on cellulose char', Carbon, vol. 18, pp 109-116

Bradbury, A. G. W. and Shafizadeh, F (1980)'Chemisorption of oxygen on cellulose char', Carbon, vol. 18, pp 109-116

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, pp169-175

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

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

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

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, pp 629- 634

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, pp 1477-1488

Cohn J, Bradley D, Stacey G (1998) Legume nodule organogenesis. *Trends Plant Sci* 3:105–110

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

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, pp 352-355

Day, D., Evans, R. I, Lee, I W. and Reicosky, D. (2005) 'Economical CO₂ SO_x and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration', *Energy*, vol. 30, pp 2558-2579

Degroot, W F and Shafizadeh, F (1983) 'Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars', *Carbon*, vol. 21, pp 61-67

DeLuca TH, MacKenzie MD, Gundale MJ, Holben WE (2006) Wildfire-produced charcoal directly influences nitrose cycling in ponderosa pine forests. *Soil Sci Soc Am J* 70: 448–453



- Demirbas, A. (2001) 'Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products', *Energy Conversion and Management*, vol. 42, pp 1229-1238
- Diebold, J.P., Bridgwater, A.V., 1997. Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional
- Dixon, K. (1998) *Smoke Germination of Australian Plants*, RIRDC report (98/108, KPW-1A), Kings Park and Botanic Garden Plant Science Division, Perth, Australia
- Downie, A., Crosky, A., Munroe, P., (2009). Physical properties of biochar. In: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (Eds. Lehmann, J. & Joseph, S.), Earthscan.
- Duponnois R, Plenchette C (2003) A mycorrhiza helper bacterium enhances ectomycorrhizal and endomycorrhizal symbiosis of Australian Acacia species. *Mycorrhiza* 13: 85–91
- Emmerich, F G. and Luengo, C. A. (1996) 'Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking', *Biomass and Bioenergy*, vol. 10, pp 41-44
- 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, pp 417-424
- 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, p 856
- Ezawa T, Yamamoto K, Yoshida S (2002) Enhancement of the effectiveness of indigenous arbuscular mycorrhizal fungi by inorganic soil amendments. *Soil Sci Plant Nutr* 48:897–900
- 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, pp 1049-1065



- 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
- Founoune H, Duponnois R, Bâ AM, Sall S, Branget I, Lorquin J, Neyra M, Chotte JL (2002) Mycorrhiza Helper Bacteria stimulate ectomycorrhizal symbiosis of *Acacia holosericea* with *Pisolithus*. *New Phytol* 153:81–89
- 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
- Fukuyama, K., Kasahara, Y., Kasahara, N., Oya, A and Nishikawa, K (2001) 'Small-angle X-ray scattering study of the pore structure of carbon fibers prepared from a polymer blend of phenolic resin and polystyrene', *Carbon*, vol. 39, pp287-290
- Garbaye J (1994) Helper bacteria: a new dimension to the mycorrhizal symbiosis. *New Phytol* 128:197–210
- Gaur A, Adholeya A (2000) Effects of the particle size of silty substrates upon AM fungus inoculum production. *Mycorrhiza* 10:43–48
- Gianinazzi-Pearson V, Branzanti B, Gianinazzi S (1989) In vitro enhancement of spore germination and early hyphal growth of a vesicular–arbuscular mycorrhizal fungus by host root exudates and plant flavonoids. *Symbiosis* 7: 243–255
- Glaser B (2007) Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. *Phil Trans R Soc B* 362:187–196
- 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*
- Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W., (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review. *Biology and Fertility of Soils* 35: 219-230.
- Guan, M. (2004) *Manual for Bamboo Charcoal Production and Utilization*, Bamboo Engineering Research Center, anjing Forestry University, China



- Gundale MJ, DeLuca TH (2006) Temperature and source material influence ecological attributes of Ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *For Ecol Manag* 231: 86–93
- 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, Y. 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
- Hamer, D., Marschner, B., Brodowski, S. and Amelung, W. (2004) 'Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation', *Organic Geochemistry*, vol. 35, pp823-830
- Harrison MJ (2005) Signaling in the arbuscular mycorrhizal symbiosis. *Annu Rev Microbiol* 59:19–42
- Hildebrandt U, Ouziad F, Marner F-J, Bothe H (2006) The bacterium *Paenibacillus validus* stimulates growth of the arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus intraradices* up to the formation of fertile spores. *FEMS Microbiol Lett* 254: 258–267
- Hockaday WC, Grannas AM, Kim S, Hatcher PG (2007) The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. *Geochim Cosmochim Acta* 71:3432–3445
- 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
- Ishii T, Kadota K (1994) Effects of charcoal as a soil conditioner on citrus growth and vesicular–arbuscular mycorrhizal development. *J Jpn Soc Hortic Sci* 63: 529–535
- Iswaran, V., Jauhari, K. S. and Sen, A (1980) 'Effect of charcoal, coal and peat on the yield of mung, soybean and pea', *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 12, pp 191-192
- Jin, H., Lehmann, J and Thies, J 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



Kawamoto K, Ishimaru K, Imamura Y (2005) Reactivity of wood charcoal with ozone. *Wood Sci* 51:66–72

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
Kisumoto, 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. (2003) 'Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis', *Carbon*, vol. 41, pp15-27

Kothamasi D, Kothamasi S, Bhattacharyya A, Kuhad RC, Babu CR (2006) Arbuscular mycorrhizae and phosphate solubilising bacteria of the rhizosphere of the mangrove ecosystem of Great Nicobar island, India. *Biol Fert Soils* 42:358–361

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

Krull, E. S., Skjemstad, J. O., Graetz, D., Grice, K., Dunning, W., Cook, G. D. and Parr, J. F (2003) ' $\delta^{13}C$ -depleted charcoal from C3 and C4 grasses and the role of occluded carbon in phytoliths', *Organic Geochemistry*, vol. 34, pp1337-1352

Kwon S, Pignatello JJ (2005) Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N_2 - probed surface properties of natural sorbents. *Env Sci Technol* 39:7932–7939

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
- 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
- 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., Czimczik, C., Laird, D., and Sohi, S., (2009). *Stability of biochar in the soil*. In: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (Eds. Lehmann, J. & Joseph, S.), Earthscan.
- Lehmann, J., da Silva Jr., J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., and Glaser, B., (2003b). *Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol in the Central Amazon basin: Fertiliser, manure and charcoal amendments*. *Plant and Soil* 249: 343-357.
- 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
- 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
- Lucas RE, Davis JF (1961) Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. *Soil Sci* 92:177–182
- Marschner, H. (1995) *The Mineral Nutrition of Higher Plants*, Academic Press, San Diego, CA
- Matsubara Y-I, Hasegawa N, Fukui H (2002) Incidence of Fusarium root rot in asparagus seedlings infected with arbuscular mycorrhizal fungus as affected by several soil amendments. *J Jpn Soc Hortic Sci* 71:370–374
- 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,
- 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
- Muralidhara, H. S. (1982) 'Conversion of tannery waste to useful products', *Resources and Conservation*, vol. 8, pp 43- 59
- Nair MG, Safir GR, Siqueira JO (1991) Isolation and identification of vesicular–arbuscular mycorrhiza-stimulatory compounds from clover (*Trifolium repens*) roots. *Appl Environ Microb* 57:434–439
- 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, pp 43-56
- Nishio, M., (1996). *Microbial fertilizers in Japan*. FFTC-Extension Bulletins 1–12. National Institute of Agro-Environmental Sciences, Ibaraki, Japan.
- Oberlin, A (2002) 'Pyrocarbons - review', *Carbon*, vol. 40, pp7-24



- Ogawa, M. (1994) 'Symbiosis of people and nature in the tropics', *Farming Japan*, vol. 28, pp 1 0-34
- 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
- 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,pp 335- 347
- 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
- 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
- Paszkowski U (2006) A journey through signaling in arbuscular mycorrhizal symbioses. *New Phytol* 172:35–46
- Paul, E. A. (ed) (2007) *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*, third edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands



- 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, pp 231-242
- 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) 'Amoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on *Sorghum vulgare*', *Bioresource Technology*, vol. 61 , pp 43-46
- 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, pp 48-57
- Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilart, K. C. (1995) 'Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics', *Fuel*, vol. 74, pp1812-1822
- Riedlinger J, Schrey SD, Tarkka MT, Hampp R, Kapur M, Fiedler H-P (2006) Auxofuran, a novel metabolite that stimulates the growth of fly agaric, is produced by the mycorrhiza helper bacterium *Streptomyces* strain AcH 505. *Appl Environ Microb* 72:3550–3557
- Rillig MC, Mummey DL (2006) Mycorrhizas and soil structure. *New Phytol* 171:41–53
- Rodriguez-Reinoso, E (1997) Introduction co 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
- 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, pp 699- 708
- 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
- Saito M (1990) Charcoal as a micro habitat for VA mycorrhizal fungi, and its practical application. *Agric Ecosyst Environ* 29:341–344



- 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, pp 273- 279
- Samonin VV, Elikova EE (2004) A study of the adsorption of bacterial cells on porous materials. *Microbiology* 73:810–816
- 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
- Shafizadeh, F (1982) 'Chemistry of pyrolysis and combustion of wood', *Progress in Biomass Conversion*, vol. 3, pp 51-76
- Shafizadeh, F (1982) 'Introduction to pyrolysis of biomass', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 3, pp 283-305
- 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 Sakellaropoulos, G. (2006) 'Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol 45, pp 3791-3799
- Smith, F. A. and White, I W. C. (2004) 'Modern calibration of phytolith carbon isotope signatures for C3/C4 palegrassland reconstruction', *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 207, pp 277-304



Steiner, c., Das, K. C., Garcia, M., Forster, B. and Zech, W. (2008) 'Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol', *Pedobiologia*, vol. 51, pp 359-366

Stresov, v., Panerson, M., Zymła, v., Fisher, K., Evans, T. I and Nelson, P F. (2007) 'Fundamental aspects of biomass carbonisation', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, pp 91-100

Sullivan, D. M. and Miller, R. O. (2001) *Compost Quality Attributes, Measurements and Variability*, CRC Press, Boca Baton, FL

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, pp 3057-3069

Swift MJ, Heal OW, Anderson JW (1979) *Decomposition in terrestrial ecosystems*. University of California Press, Berkeley

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, pp 59-78

Thies, J. E. and Suzuki, K. (2003) 'Amazonian Dark Earths - Biological measurements', in J. Lehmann, D. Kern, B. Glaser and W. I. Woods (eds) *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*

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, pp 4205-4212

Tito Ferro, D., Torres, A., Beaton Soler, P and Zanzi, R. (2004) 'Biomass torrefaction', in W. P M. Van Swaaij, T. Fjällström, 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, pp



859-862, <http://hem.fyristorg.com/zanzi/paper/zanziV2A -1 7.pdf>, accessed 1 August 2008

Topoliantz S, Ponge J-F, Ballof S (2005) Manioc peel and charcoal: a potential organic amendment for sustainable soil fertility in the tropics. *Biol Fert Soils* 41: 15–21

Treseder KK, Allen MF (2002) Direct nitrogen and phosphorus limitation of arbuscular mycorrhizal fungi: a model and field test. *New Phytol* 155: 507–515

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*

Tryon EH (1948) Effect of charcoal on certain physical, chemical, and biological properties of forest soils. *Ecol Monogr* 18: 81–115

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, pp 230-237

Tsai,W.T., Lee, M. K. and Chang,Y. M. (2006) 'Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions', *Bioresource Technology*, vol. 98, pp 22-28

Uzun, B. B., Piitiin, A. E. and Piitiin, E. (2006) 'Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions', *Bioresource Technology*, vol. 97, pp 569-576

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

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, pp 419-426



- 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, pp 9-20
- Wilding, L. P., Brown, R. E. and Holowaychuk, N. (1967) 'Accessibility and properties of occluded carbon in biogenic copal', *Soil Science*, vol. 103, pp 56-61
- Wildman, J. and Derbyshire, E. (1991) 'Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors', *Fuel*, vol. 70, pp 655-661
- Williams, P. T. and Besler, S. (1996) 'The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass', *Renewable Energy*, vol. 7, pp 233-250
- 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, pp 131-143
- Xie Z-P, Staehelin C, Vierheilig H, Wiemken A, Jabbouri S, Broughton WJ, Vogeli-Lange R, Boller T (1995) Rhizobial nodulation factors stimulate mycorrhizal colonization of nodulating and nonnodulating soybeans. *Plant Physiol* 108:1519–1525
- 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, pp 489-495
- 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, pp 1435-1444
- Zackrisson, O., Nilsson, M.-C. and Wardle, D. A. (1996) 'Key ecological function of charcoal from wildfire in the Boreal forest', *Oikos*, vol. 77, pp 10-19
- Zhang, T., Walawender, W. P., Fan, L. T., Fan, M., Dugaard, D. and Brown, R. C. (2004) 'Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation', *Chemical Engineering Journal*, vol. 105, pp 53-59
- Zhu YG, Miller RM (2003) Carbon cycling by arbuscular mycorrhizal fungi in soil-plant systems. *Trends Plant Sci* 8: 407–409

