

EVALUACIÓN DE LA ALTERACIÓN DE BIOCHARS UTILIZADOS COMO ENMIENDA DE UN CULTIVO DE GIRASOL BAJO CONDICIONES DE CLIMA MEDITERRÁNEO

Mario Rosado, José M. de la Rosa, Marina Paneque, Ana. Z. Miller, Rafael López y Heike Knicker

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), Avenida Reina Mercedes, 10, 41012 Sevilla (España). () e mail: jmrosa@irnase.csic.es*

Resumen: El biochar es un subproducto de la pirólisis de biomasa, generalmente posee un elevado contenido en carbono y una alta porosidad. El biochar puede mejorar las propiedades físicas y químicas del suelo, y por tanto incrementar la calidad agronómica del mismo. Además se considera una estrategia eficaz para mitigar la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera, ya que es rico en carbono recalcitrante funcionando como sumidero de carbono. Diversos factores como el tipo de materia prima, así como las condiciones de pirólisis determinarán la composición, estructura y propiedades de los biochars, lo que ocasiona una gran heterogeneidad de los productos. Aún no se conoce suficientemente como afecta la degradación al biochar en condiciones de campo. Es necesario conocer cómo se modifica la composición de esta materia orgánica pirogénica una vez es incorporada al suelo, con este objetivo principal se sometió a cinco tipos diferentes de biochars a un envejecimiento en condiciones de clima Mediterráneo. Para ello, se mezclaron las muestras de biochar con un cambisol de la finca experimental “La Hampa” a modo de enmienda. Posteriormente se sembraron plantas de girasol, que fueron cosechadas a los 6 meses de su germinación. A los 6, 12 y 24 meses de iniciado el experimento se tomaron muestras de suelo y de biochar para su estudio. Con el fin de poder conocer las alteraciones en la composición y propiedades del biochar, se han realizado análisis de C y N, de pH, conductividad eléctrica y la determinación de la fragmentación. Además, el uso de la Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C en estado sólido nos permitió observar los cambios en la funcionalidad de este material.

Palabras clave: Estabilidad, enmienda orgánica, agricultura, “aging”, secuestro de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

El biochar es un producto poroso de alto contenido en carbono aromático resultante de la pirólisis de biomasa (calentamiento a temperaturas superiores a 250°C en ausencia de oxígeno) De la (Rosa et al., 2014). La aplicación del biochar puede ser de gran interés en zonas áridas y semiáridas como ocurre en el caso de los países de clima mediterráneo, debido a ciertas propiedades características del biochar, como es su elevada capacidad de retención hídrica. Durante la transformación de la biomasa en biochar, una parte de la materia orgánica se condensa en estructuras poliaromáticas, incrementando la aromaticidad y la recalcitrancia, por ello el biochar es considerado un potencial secuestrador de carbono (CO₂) en los ecosistemas. Sin embargo, Knicker et al. (2013) indicaron que muchos materiales orgánicos pirogénicos son degradados en el suelo a tasas mucho más rápidas que las inicialmente previstas. El mecanismo de pirólisis empleado y el tipo de biomasa usada como materia prima serán los factores que determinen las propiedades físicas y químicas del biochar (Kan et al., 2016). Existen varios estudios sobre los efectos del biochar en la fisiología de las plantas y la producción agronómica. Sin embargo, se conoce muy poco sobre las alteraciones que se producen en la estructura, composición y estabilidad del biochar una vez es aplicado al suelo, estos aspectos constituyen los objetivos principales del presente estudio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. *Diseño experimental del ensayo de campo y la enmienda con biochars*

El ensayo de campo se inició en enero de 2014 y tuvo una duración total de 25 meses. Se llevó a cabo en la finca experimental “La Hampa” perteneciente al Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), que se encuentra localizada cerca de Coria del Río (Sevilla) en el valle del río Guadalquivir; (37° 21.32 N, 6° 4.07'W). En primer lugar, se plantaron semillas de *Helianthus annuus* (girasol) en un suelo clasificado como cambisol cálcico (IUSS Working Group WRB, 2007). Utilizando cinco tipos diferentes de biochars como enmiendas al suelo, que fueron aplicados en dosis equivalentes a 1.5 y 15 ha⁻¹. Se establecieron parcelas sin enmienda que fueron utilizadas como control. Los cinco biochars usados como enmienda se obtuvieron respectivamente a partir de madera de pino (PWB), pasta de papel (PSB), lodos de depuradora (SSB), biochar de madera producido en pilas (*kilns*) (KWB), virutas de madera certificada de pino (CWB) y madera de poda de vid (KWB). Para cada tratamiento se tomaron 5 muestras de suelo a los 6, 12 y 24 meses de la aplicación del biochar. Una vez en el laboratorio, se secaron las muestras a 40°C durante 48 h y se separaron manualmente los fragmentos de biochar.

2.2 *Análisis de las propiedades físicas y químicas elementales*

El pH y la conductividad eléctrica de cada muestra de biochar se midieron respectivamente con un pHmetro Crisom 40 pH-meter y un conductímetro Crisom Basic 20 (Crison, España) en una mezcla biochar:agua destilada 1:10. El contenido en C y N total se determinó por triplicado mediante combustión a 1000 °C en un instrumento LECO micro CHNS (LECO, Estados Unidos), en el Centro de Investigación Tecnológica e Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

2.3. *Fragmentación física del biochar*

La fragmentación del biochar se midió contando el número de fragmentos de biochar de las muestras iniciales (t_0) y de las recogidas manualmente para cada uno de los muestreos (6, 12 y 24 meses) siguiendo el método publicado por Pereira et al. (2014).

2.4. *Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹³C en Estado Sólido*

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de ¹³C en estado sólido de los biochars se realizaron en condiciones de polarización cruzada bajo ángulo mágico (CP-MAS). La polarización cruzada bajo giro de ángulo mágico (CPMAS) se llevó a cabo en un equipo Bruker Ascend 400 MHz (Bremen, Alemania). La velocidad de giro para la obtención de los espectros fue de 14 kHz. Para la polarización cruzada, se utilizó una rampa de pulso de ¹H con un tiempo de contacto de 1 ms para evitar la pérdida de señal. Para cada uno de los espectros se obtuvo un pulso a 90°. Para calcular las intensidades relativas de cada familia de carbonos se utilizó la herramienta de integración del software Mestrenova 10 (Santiago de Compostela, España).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Fragmentación física de los biochars

Tabla 1. Fragmentación física del biochar con el tiempo (6, 12 y 24 meses desde su aplicación al suelo)

Muestra	Fragmentos a los 6 meses	Fragmentos a los 12 meses	Fragmentos a los 24 meses
PWB	16.3 ± 1.8	13.3 ± 0.4	25.3 ± 2.1
PSB	9.8 ± 1.1	18.0 ± 1.4	28.0 ± 2.80
SSB	17.0 ± 1.4	15.8 ± 1.1	20.3 ± 1.1
KWB	3.3 ± 0.4	3.8 ± 0.4	7.8 ± 0.4
CWB	5.5 ± 1.4	8.8 ± 0.4	16.0 ± 2.1

La Tabla 1 muestra en general que el número de fragmentos de biochar se incrementa con el tiempo para todos los tipos de biochar, alcanzando la máxima fragmentación a los 24 meses de su aplicación al suelo. En cuanto al orden de fragmentación, fue el siguiente: PSB > PCB > SSB > CWB > KWB. Siendo las muestras producidas a partir de madera las que tuvieron una menor fragmentación física. Existen numerosos factores responsables de la fragmentación física del biochar, de entre ellos destaca la naturaleza de la materia prima utilizada para producir el biochar.

3.2. Propiedades físicas y químicas elementales

Todos los biochars procedentes de restos vegetales (PWB, PSB, KWB y CWB) obtuvieron valores de pH alcalino (pH > 9; Tabla 2), mientras que el biochar producido a partir de lodo de depuradora (SSB) fue neutro (pH = 6.9). Esta diferencia es debida a la diversa naturaleza de la materia prima y se redujo con el tiempo que los biochars permanecieron en el suelo. Así, el pH de los biochars derivados de plantas (los alcalinos) se redujo, mientras que el de las muestras SSB se incrementó hasta 7.7. Podemos afirmar que después de 24 meses todos los biochars alcanzaron el pH del suelo, lo que indicaría un grado de equilibrio biochar-suelo en todas las enmiendas.

Tabla 2. Resultados de los análisis de contenido en Carbono y Nitrógeno total, pH y conductividad eléctrica de los biochars (t_0 = biochar inicial; t_1 = 6 meses; t_2 = 12 meses; t_3 = 24 meses)

Muestra	Análisis elemental (C, N)			Propiedades físicas y químicas	
	C (g Kg ⁻¹)	N (g Kg ⁻¹)	C/N	pH	Cond. (µS cm ⁻¹)
PWB (t_0)	847.7 ± 2.0	1.9 ± 0.2	446.2	9.3 ± 0.1	1187.7 ± 56.6
PWB (t_1)	751.3 ± 9.2	1.3 ± 0.1	557.9	8.7 ± 0.2	1181.5 ± 50.1
PWB (t_2)	723.7 ± 3.4	1.4 ± 0.7	516.4	7.9 ± 0.1	1179.7 ± 57.7
PWB (t_3)	679.4 ± 1.6	2.3 ± 0.3	295.4	7.9 ± 0.1	101.3 ± 4.2
PSB (t_0)	475.4 ± 4.3	12.3 ± 0.1	38.7	9.2 ± 0.1	1045.7 ± 13.7
PSB (t_1)	N/A	N/A	N/A	8.6 ± 0.0	989 ± 25.5
PSB (t_2)	349.1 ± 2.8	14.2 ± 0.6	24.6	7.8 ± 0.1	190.5 ± 5.1
PSB (t_3)	419.8 ± 10.5	13.4 ± 0.5	31.3	8.0 ± 0.0	139.5 ± 1.7
SSB (t_0)	182.0 ± 2.1	20.0 ± 0.4	9.1	6.9 ± 0.1	814.0 ± 34.4
SSB (t_1)	149.0 ± 1.1	15.1 ± 0.1	9.9	7.1 ± 0.0	801.2 ± 12.9
SSB (t_2)	144.4 ± 3.1	15.9 ± 0.3	9.1	7.7 ± 0.1	117.3 ± 0.3
SSB (t_3)	163.3 ± 1.4	19.4 ± 0.3	8.4	7.7 ± 0.1	150.4 ± 2.5
KWB (t_0)	764 ± 10.4	6.0 ± 0.0	127.3	9.3 ± 0.0	1082.3 ± 2.9
KWB (t_1)	752.6 ± 13.4	1.7 ± 0.0	442.7	8.9 ± 0.1	1079.9 ± 25.8
KWB (t_2)	644.2 ± 5.5	3.3 ± 0.1	117.1	8.1 ± 0.1	112.0 ± 1.3
KWB (t_3)	676.8 ± 4.1	3.6 ± 0.1	188.0	7.8 ± 0.0	74.5 ± 0.9
CWB (t_0)	829.4 ± 2.3	0.9 ± 0.0	921.6	9.3 ± 0.0	1096.7 ± 5.1
CWB (t_1)	721.6 ± 9.3	1.0 ± 0.1	721.6	8.7 ± 0.1	1070.1 ± 8.5
CWB (t_2)	707.0 ± 0.9	2.1 ± 0.5	336.7	8.1 ± 0.1	222.7 ± 3.8
CWB (t_3)	708.0 ± 4.1	2.1 ± 0.4	336.8	7.8 ± 0.1	93.3 ± 4.4

La conductividad de los biochars fue en todos los casos superior a 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, a excepción de la muestra SSB ($\leq 800 \mu\text{S cm}^{-1}$). Estos valores son similares a los obtenidos por Lehmann (2007). Este parámetro está relacionado con el intercambio iónico. Con el tiempo, debido al lavado de los iones y su lixiviación en todos los casos se observó una drástica disminución de la conductividad eléctrica hasta valores dentro del intervalo 74.5-150.4 $\mu\text{S cm}^{-1}$. La Tabla 2 refleja el elevado contenido en C orgánico de todos los biochars, a excepción del SSB ($\leq 182 \text{ g kg}^{-1}$), y la disminución del mismo con el tiempo, probablemente debido a su degradación microbiana. El contenido en nitrógeno (N) de los biochars estuvo comprendido entre 1 y 15 g Kg^{-1} de N, que son similares a los encontrados para otros biochars producidos a partir de restos de madera. El contenido en N se incrementó levemente con el tiempo, lo que podría deberse a la incorporación de materia orgánica procedente de microorganismos del suelo (De la Rosa et al., 2014).

3.3. Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C en estado sólido

La Figura 1 muestra la gran abundancia de C-aromático (160-100 ppm) en todos los biochars. Debido a la extrema condensación aromática de las muestras PWB y CWB no fue posible obtener sus espectros de ¹³C a t₀. Las muestras PSB y KWB obtuvieron porcentajes de C-aromático superiores al 80% del total. Se observan además señales en los biochars PSB, SSB y KWB a 151-155 ppm, correspondientes a lignina degradada, furfurales y/o estructuras N-heterocíclicas (Knicker et al., 2007) y en la región asignada a los grupos carboxilos/amida (185-160 ppm; integración $\leq 6\%$). El envejecimiento de los biochars causó una reducción sensible del área de C-aromáticos (160-100 ppm), y un incremento relativo similar de la presencia de C-alquílicos (45-0 ppm) y O-alquílicos (100-60 ppm). Con lo que podemos afirmar que el envejecimiento en condiciones de campo de todos los tipos de biochar ha producido una reducción de su aromaticidad y un incremento de su funcionalización.

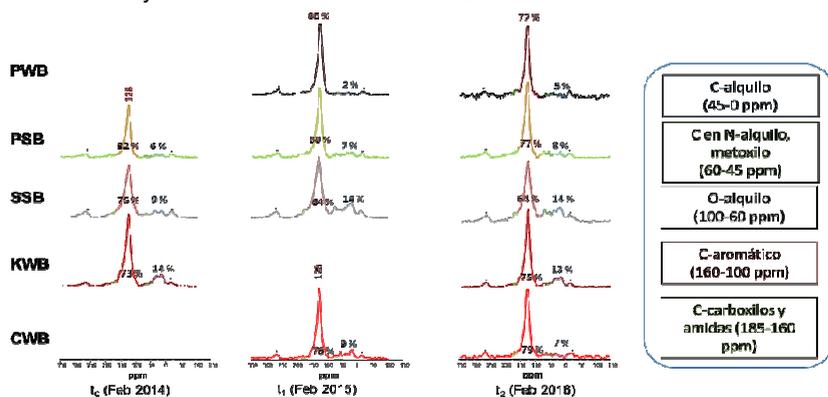


Figura 1. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C en estado sólido de las muestras de biochar después de 0, 12 y 24 meses de su aplicación al suelo. (*) "spinning side bands".

4. CONCLUSIONES

Los resultados han mostrado que la heterogeneidad en las características físicas y químicas (pH, conductividad, composición elemental) de los biochars están relacionadas con la naturaleza de la biomasa utilizada como materia prima. Una vez aplicados al suelo, con el paso del tiempo, el pH y la conductividad de los biochars se homogeneizaron acercándose al equilibrio con los valores del cambisol. La evolución de la composición elemental (contenido en C y N) de los biochars mostraron evidencias de su degradación. La fragmentación física de las muestras probablemente

ha contribuido a facilitar este proceso. Las alteraciones observadas mediante RMN de ^{13}C de los biochars fueron la reducción de su aromaticidad y un incremento de su funcionalización.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Agrafioti E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulos E., 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101, 72-78.
- De la Rosa J.M., Paneque M., Miller A.Z., Knicker H. 2014. Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of *Lolium perenne* on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days. *Sci. Total Environ.* 499, 175-184.
- IUSS Working Group WRB. 2007. World Reference Base for Soil Resources, first update 2007. *World Soil Resources Reports* 103. FAO, Rome.
- Kan T., Strezov V., Evans T.J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sust. En. Rev.* 57, 1126-1140
- Knicker H., Hilscher A., De la Rosa J.M., González-Pérez J.A., González-Vila, F.J. 2013. Modification of biomarkers in pyrogenic organic matter during the initial phase of charcoal biodegradation in soils. *Geoderma*, 197-198, 43-50.
- Knicker H. 2007. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochem.* 85, 91-118
- Lehmann J., Rillig M.C., Thies J., Masiello C.A., Hockaday W.C., Crowley D., 2010. Soil Biology and Biochemistry Biochar effects on soil biota: A review. *Soil Biol Biochem.* 43(9), 1812-1836.
- Pereira C., Pinho C. 2014. Influence of particle fragmentation and non-sphericity on the determination of diffusive and kinetic fluidized bed biochar combustion data. *Fuel* 131, 77-88.

6. AGRADECIMIENTOS

M. Paneque agradece al Ministerio de Educación de España la financiación de la beca FPU 13/05831. Se agradece al MINECO la financiación del proyecto BIOREMEC (CGL2016-76498-R).