

Trabajo de Fin de Grado

**Evaluación de la capacidad de secuestro de carbono
en dos suelos del Valle del Ebro mediante la aplicación
de *biochar*: estabilidad de la materia orgánica**

Autora

Noemí Mateo Marín

Directora

Clara Martí Dalmau

Titulación

Ciencias Ambientales

Escuela Politécnica Superior de Huesca

Julio 2013

Agradecimientos a:

Clara Martí por su labor como directora, su profesionalidad, colaboración, disponibilidad y atención continua a lo largo de todo el proyecto.

Joan Manyá, Sergio Laguarta y Miguel Ángel Ortigosa por la elaboración y suministro del *biochar*.

David Badía y Javier Martínez por el aporte de los suelos y de información necesaria para la interpretación de los datos.

Asunción Callizo y Belén Aguado por la ayuda y atención para una correcta realización del trabajo de laboratorio.

Thomas Guillot por el préstamo del PXRF para el análisis medio de los metales totales tras la incubación.

Por otro lado, agradezco y dedico este trabajo a mi familia y amigos, especialmente a mis padres, pues todo el trabajo y experiencias vividas en estos cuatro años han sido posibles gracias a ellos.

Resumen:

La creciente preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero, las cuales son causa directa del calentamiento global, lleva a la investigación de alternativas que favorezcan la minimización de emisiones y de sistemas de secuestro de las mismas. El presente trabajo se basa en el estudio de la aplicación de *biochar* procedente de la pirólisis lenta de alperujo (residuo originado en la producción del aceite de oliva) al suelo como método de almacenamiento de carbono estable a la degradación microbiana. Las características físicas y químicas de este compuesto le otorgan propiedades mejoradoras del sustrato edáfico a la vez que podría mitigar el calentamiento global al favorecer el almacenamiento de carbono bajo formas orgánicas. Esto se ha podido observar tras el análisis físico-químico detallado de varias muestras obtenidas en diferentes condiciones de pirólisis (variación en la presión y temperatura) al ser aplicadas a dos suelos típicos del Valle medio del Ebro. Se ha observado que el sistema productivo del *biochar* afecta al contenido de las diversas fracciones de carbono así como a su grado de estabilidad, lo cual influye en parámetros edáficos de importancia agronómica y ecológica tales como el pH y la conductividad eléctrica. Asimismo, con la adición de *biochar* al suelo se ha apreciado un almacenamiento de carbono en el mismo ya que la muestra con mayor recalcitrancia ha sido la que menos CO₂ ha desprendido respecto al carbono inicial existente. Además, se ha comprobado que la influencia del *biochar* sobre el pH del suelo tras la incorporación y la incubación es relativamente baja, siendo definido por el del suelo y no por el del material alóctono aportado.

Con esto se concluye que, con el tiempo, esta enmienda supone un almacenamiento de carbono en el suelo con efecto sobre la mitigación del calentamiento global del planeta sin que se produzca una alteración significativa de propiedades edáficas con importancia agronómica.

Palabras clave:

Alperujo, carbón pirogénico, CO₂, sumidero de carbono, fraccionamiento del carbono, respiración del suelo, cinética de mineralización, calcisol y gypsisol.

Abstract:

Carbon sequestration in soils is a climate change mitigation option as an approach for creating a long-term sink for atmospheric CO₂. Biochar, a carbon rich product obtained through carbonization of biomass, has received increasing interest because a large amount of carbon highly resistant to decomposition when it is applied as agricultural amendment.

Biochar types made from solid dreg of oil (alperujo) under controlled pyrolysis conditions at 400° C, 500° C or 600° C and 1,5 or 10 atmospheres pressure were evaluated. Particle size distribution (Pmpa), pH, electrical conductivity (EC), total organic carbon (TOC), soluble organic carbon (SOC), oxidable organic carbon (OxOC) and resistant organic carbon (ROC) were analyzed from each type. A short-term incubation study was carried out to evaluate the effect of two selected types of biochar addition to soil on CO₂ emission. Two semiarid agricultural soils, with low organic matter content and contrasted properties were selected. Six soil treatments were tested: Calcareous soil (control); Calcareous soil + 5% biochar (600° C + 1 atm); Calcareous soil + 5% biochar (600° C + 10 atm); Gypseous soil (control); Gypseous soil + 5% biochar (600° C + 1 atm); Gypseous soil + 5% biochar (600° C + 10 atm). CO₂-C was periodically measured throughout the experiment (30 days).

It has been observed that the biochar type affects on pH, EC, the amount of the carbon reservoirs and its degree of stability. Highest pressure biochar have a ROC content up to 10 and 14% higher over to the samples produced at the same temperature but at lesser pressures. On average calcareous soils evolved higher carbon dioxide efflux than gypseous ones. The C in low pressures biochar mineralized faster than in the high pressure biochar. The estimated mean residence time (MRT) of carbon in the biochars varied between 600 and 1200 days representing the active or relatively labil C pool components. Nevertheless it is likely to increase under field conditions. On the other hand the influence of biochar on soil pH after the addition and incubation is relatively low. Thus it is possible to conclude that biochar is a relatively stable carbon source and could be an efficient, long-term strategy to sequester carbon in soils.

Key words:

Alperujo, pyrogenic carbon, CO₂, carbon sink, carbon fractionation, soil respiration, mineralization kinetics, calcisol, gypsisol.

Índice

Abreviaturas y acrónimos.....	Pág. 7
1. Introducción.....	Pág. 8
1.1. El <i>biochar</i>	Pág. 8
1.2. Subproductos orgánicos de la industria oleícola: el alperujo.....	Pág. 11
1.3. Valorización del alperujo: producción de <i>biochar</i> para su incorporación al suelo.....	Pág. 13
1.3.1. Estabilidad de la materia orgánica y almacenamiento de carbono en el suelo	Pág. 16
2. Justificación	Pág. 20
3. Objetivos.....	Pág. 21
4. Material y métodos	Pág. 22
4.1. Caracterización del <i>biochar</i>	Pág. 22
4.2. Mineralización de carbono orgánico: bioensayo de incubación	Pág. 30
4.3. Analítica de los suelos utilizados	Pág. 31
4.4. Análisis medio de los metales totales: fluorescencia de rayos X.....	Pág. 35
4.5. Análisis estadístico	Pág. 35
5. Resultados y discusión.....	Pág. 37
5.1. Características físicas del <i>biochar</i>	Pág. 37
5.1.1. Diámetro medio ponderado del agregado	Pág. 37
5.2. Características químicas del <i>biochar</i>	Pág. 39

5.2.1. Conductividad eléctrica y pH.....	Pág. 39
5.2.2. Fraccionamiento de carbono	Pág. 41
5.2.3. Relaciones entre las variables estudiadas.....	Pág. 47
5.3. Análisis de los suelos.....	Pág. 52
5.4. Cinética de mineralización del <i>biochar</i> . Dinámica de la producción de CO ₂ (Respiración del suelo)	Pág. 53
5.5. Efecto de la incubación y adición de <i>biochar</i> sobre determinadas propiedades edáficas	Pág. 58
5.6. Análisis del contenido medio de metales totales	Pág. 60
6. Conclusiones.....	Pág. 63
7. Bibliografía.....	Pág. 65
Anejos	Pág. 73
I. Características del Calcisol y Gypsisol háplico	Pág. 74
Índice de figuras	Pág. 79
Índice de tablas.....	Pág. 81

Abreviaturas y acrónimos

ALP: *Biochar* de alperujo

CALP: Mezcla calcisol y *biochar* de alperujo

CC: Capacidad de campo

Ccontrol: Calcisol control

CE: Conductividad eléctrica

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

CO: Carbono orgánico

CO_{lábil}: Carbono orgánico lábil

COi: Carbono orgánico inicial

COox: Carbono orgánico oxidable

COs: Carbono orgánico soluble

COr: Carbono orgánico recalcitrante

COt: Carbono orgánico total

Dmpa: Diámetro medio ponderado de los agregados

GALP: Mezcla gypsisol y *biochar* de alperujo

Gcontrol: Gypsisol control

GE: Grado de estabilidad

LE: Elementos ligeros

MO: Materia orgánica

MOi: Materia orgánica inicial

MOt: Materia orgánica total

PXRF: Analizador portátil de fluorescencia de rayos X

TMR: Tiempo medio de residencia

1.- Introducción

1.1. El *biochar*

Según Lehmann y colaboradores (2011), el *biochar*, biocarbón, carbón vegetal o carbón pirogénico se puede definir como el producto sólido obtenido de la degradación térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno (pirólisis) que posee varias propiedades que hacen de este material una enmienda orgánica para la mejora de la fertilidad física y química del suelo (alta capacidad de retención catiónica y de agua disponible, aptitud para el aumento del pH de suelos de carácter ácido, etc.). Recientemente se ha puesto énfasis en la utilidad de este producto como un material que, debido a la fijación y estabilidad de carbono orgánico, es útil para mitigar el calentamiento global (sumideros de carbono: secuestro de carbono en el suelo, minimización de las emisiones de N_2O y CH_4) (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2007). En este sentido, para que exista un secuestro efectivo de carbono en el suelo es necesario que la fracción de carbono que se aporte sea difícilmente degradable por los microorganismos y que, a su vez, si se realiza como una práctica agrícola, no repercuta de forma negativa en el rendimiento de los cultivos. La incorporación de *biochar* de residuos orgánicos de carácter lignocelulósico y con un alto porcentaje de carbono fijo en su estructura, cumplirá estos requisitos puesto que su obtención se basa en la pirólisis. Sin embargo, también hay que considerar que su aplicación al suelo tiene cierta repercusión ecológica ya que es capaz de afectar a la abundancia y composición microbiana (Lehmann *et al.*, 2011) cuando se aplica en elevadas dosis.

La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante; es un proceso termo-químico de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido en carbono (biomasa) para producir compuestos más densos y con mayor poder calorífico, que pueden ser empleados con diversos fines (Castillo, 2008).

Entre los factores principales que afectan al proceso

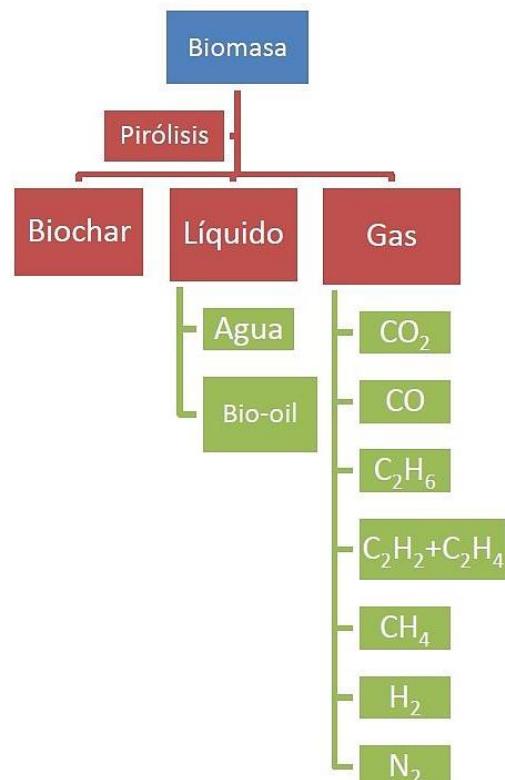


Figura 1.1. Distribución de los productos procedentes de la pirólisis
(Laguarda, 2012)

de pirólisis se encuentran la temperatura final, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia del gas en el reactor. En función del valor que adopten estos parámetros, la distribución de los productos (*Figura 1.1*) será variable (*Laguarta, 2012*). Si el objetivo es lograr una alta producción de *biochar* (*Tabla 1.1*), como interesa en este caso, el proceso que debe llevarse a cabo es una pirólisis lenta (o carbonización), en la cual la biomasa adquiere temperatura a baja velocidad de calentamiento (menor de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) y se fija un elevado tiempo de residencia para la fase vapor (*Zhang et al., 2010*).

	Líquido (Bio-oil)	Sólido (Biochar)	Gas (Syngas)
Pirólisis rápida Temperatura moderada (500° C) Tiempo de residencia del vapor corto ($< 2 \text{ s}$)	75 % (25 % agua)	12 %	13 %
Pirólisis intermedia Temperatura moderada-baja Tiempo de residencia del vapor moderado	50 % (50% agua)	25 %	25 %
Pirólisis lenta Temperatura moderada-baja Tiempo de residencia del vapor largo	30 % (70 % agua)	35 %	35 %

Tabla 1.1. Cantidad de productos obtenidos en función de la tecnología pirolítica utilizada (*Laguarta, 2012*).

La formación de *biochar* a partir de biomasa es compleja y sigue siendo poco clara. Según Demirbas (2004), citado por Kim y colaboradores (2012), el *biochar* o *Carbón₍₂₎* se produce a través de las siguientes tres etapas de reacción:

- 1- Biomasa \rightarrow Agua + Residuo sin reaccionar
- 2- Residuos sin reaccionar \rightarrow Volátiles y gases₍₁₎ + Carbón₍₁₎
- 3- Carbón₍₁₎ \rightarrow Volátiles y gases₍₂₎ + Carbón₍₂₎

En este mecanismo de formación, la materia prima utilizada, además de otras condiciones del proceso de pirólisis como son la presión y la temperatura, serán las que, finalmente, determinen la cantidad y la estructura del *biochar* y, en consecuencia, sus propiedades. Por ejemplo, se sabe que la biomasa utilizada y la temperatura de pirólisis afectan al tamaño del poro y a la superficie total del *biochar* (*Downie et al., 2009*). Las altas temperaturas de pirólisis causan una disminución en el contenido de carbono alifático y aumento de la pérdida de materia volátil (*Lehmann et al., 2011*), mientras que las temperaturas por debajo de $600 - 700^\circ \text{ C}$ producen *biochar* que se oxida más rápidamente y alcanza mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) (*Cheng et al. 2008; Nguyen et al., 2010*). A estas mismas temperaturas el contenido alifático es superior al contenido aromático

(Lin *et al.*, 2012), de tal manera que un mayor grado de aromaticidad en superficie del *biochar* se obtiene a temperaturas finales de pirólisis superiores a 450° C (Nguyen *et al.*, 2010) lo que aporta mayor estabilidad ante la degradación microbiana.

Asimismo, las materias primas con un alto contenido en lignina generan mayores rendimientos de *biochar* (Lin *et al.*, 2012).

En conclusión, el proceso de obtención de *biochar* es una forma de valorización de biomasa, ya sea agrícola o forestal, donde se obtienen productos aprovechables y de gran interés energético y edáfico. Es decir, se trata de una tecnología potencialmente atractiva y limpia (Figura 1.2) en comparación con la combustión en presencia de oxígeno.

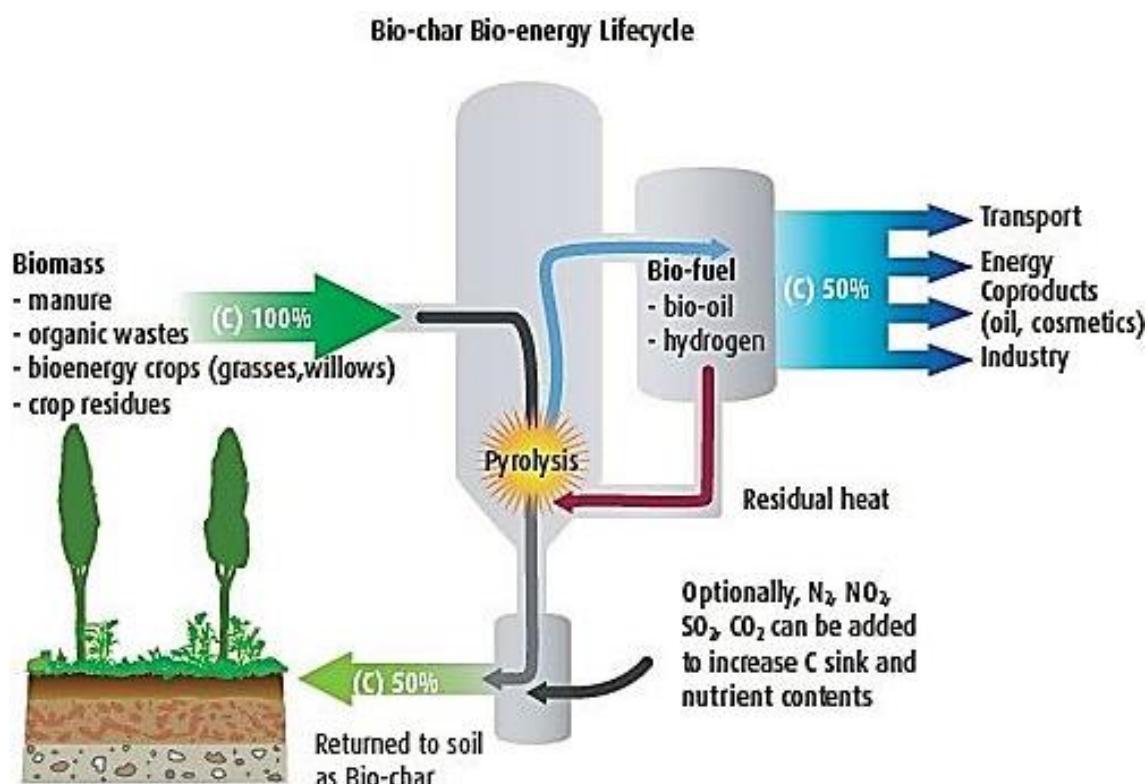


Figura 1.2. Ilustración-resumen del proceso de pirólisis de biomasa (Paco, 2012).

1.2. Subproductos orgánicos de la industria oleícola: el alperujo

El término *alperujo* o *alpeorujo* es empleado para denominar el subproducto generado en la extracción del aceite de oliva mediante un proceso de centrifugación de dos fases en las almazaras y que consta de piel, pulpa y hueso de aceitunas (*Usanquen, 2008*).

En la actualidad, España es el país con mayor número de olivos y el mayor productor mundial de aceite de oliva (*Figura 1.3*).

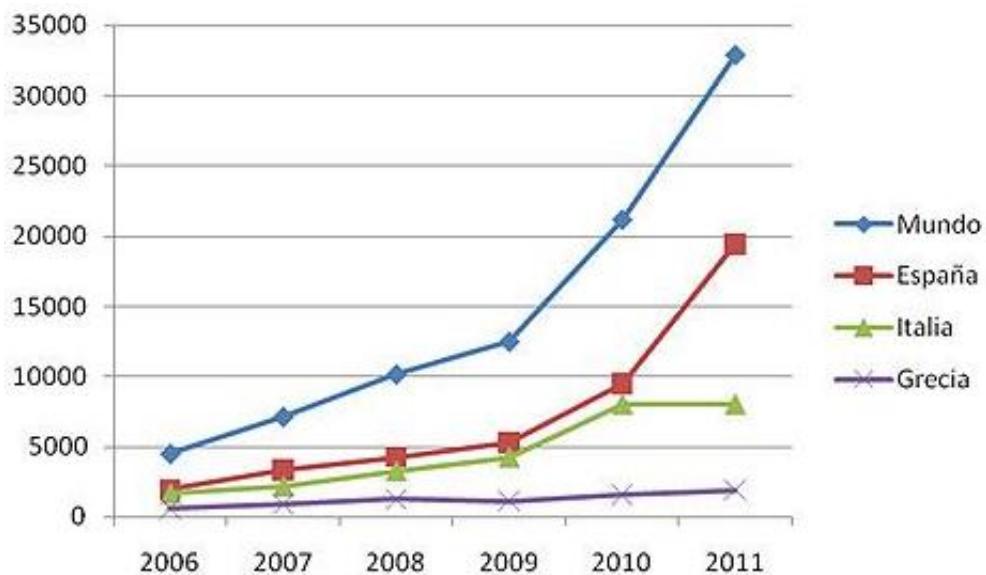
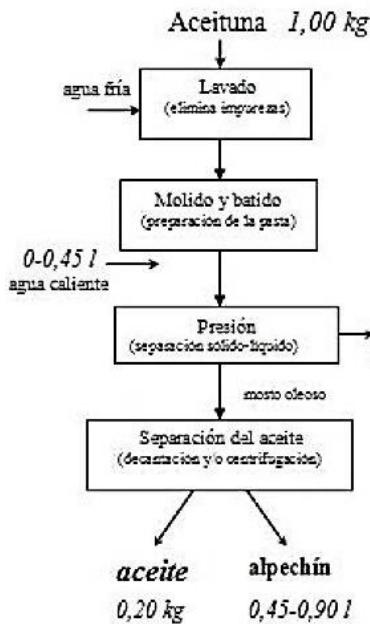


Figura 1.3. Producción de aceite de oliva en toneladas
(*Benito, 2013*).

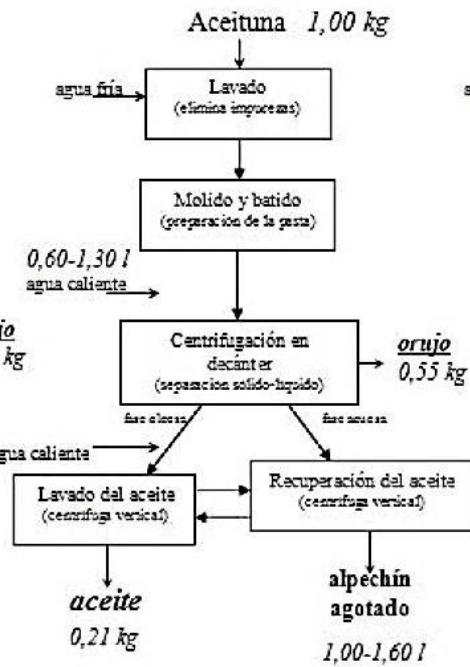
El sector olivar, más en concreto la industria oleícola, tiene una gran repercusión medioambiental por la magnitud y peligrosidad de los subproductos generados. La generación de estos subproductos no es un hecho aislado, sino todo lo contrario debido a que la producción oleícola, desde principios del siglo XX, se ha visto en constante crecimiento a nivel mundial (*Aragón y Palancar, 2001, citado por Usanquen, 2008*). Dicho crecimiento ha sido propiciado, principalmente, por la modernización, consecuente intensificación y globalización del sector agrícola, unido al aumento de la demanda mundial de aceite de oliva. Sin embargo, conforme aumenta la demanda y la elaboración, los sistemas de extracción del aceite de oliva han ido evolucionando obteniendo un mayor rendimiento productivo con menos residuos peligrosos para el medio ambiente (*Figura 1.4*).

Presión



Sistemas de centrifugación

3 fases



2 fases

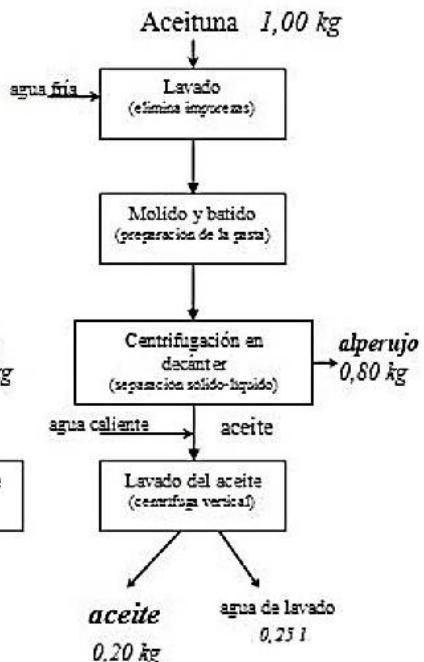


Figura 1.4. Sistemas de extracción del aceite de oliva

(Tortosa, 2007).

El proceso de elaboración del aceite de oliva que genera alperujo como subproducto es el de **dos fases**. La principal ventaja de este sistema radica en la disminución del agua utilizada en el proceso de extracción que se traduce en la obtención de un sólo subproducto (alperujo) en vez de dos (alpechín y orujo). Este proceso se puede resumir de la siguiente forma: después de una limpieza de las aceitunas, éstas llegan a la almazara, depositándose en unas tolvas de recepción. Posteriormente, se introducen en las tolvas de alimentación del molino donde se procederá a la molienda. Es tras este momento cuando se realizará la centrifugación con la cual se separa la fase oleosa y un residuo sólido con algo de aceite y bastante grado de humedad (alperujo húmedo) (Usanquen, 2008). Finalmente, el alperujo húmedo ha de ser extractado y secado, obteniendo un producto de pH ligeramente ácido, con contenido en materia orgánica elevado (88,6 %) y con alta carga contaminante derivada de los ácidos grasos, compuestos fenólicos, orgánicos e inorgánicos (Della Greca *et al.*, 2001, citado por Usanquen, 2008).

Es por esta carga contaminante por la que no se debe aplicar el alperujo al suelo sin ser previamente tratado o compostado. Por otro lado, la utilización de este residuo en la cogeneración de energía eléctrica y térmica por combustión (ya que presenta un poder calorífico de 400 kcal·kg⁻¹) es

una de las alternativas con mayor beneficio, sobre todo, si la cogeneración es mediante pirólisis, puesto que se obtendrá, además, *biochar* aprovechable como enmienda orgánica (*Figura 1.5*).



Figura 1.5. Biochar de alperujo utilizado en el estudio proporcionado por Sergio Laguarta.

1.3. Valorización del alperujo: producción de *biochar* para su incorporación al suelo

La incorporación de *biochar* al suelo es una forma de valorización de este tipo de subproductos industriales. La investigación y estudio del *biochar* como enmienda orgánica es relativamente reciente, sin embargo, su uso no lo es tanto. Las llamadas *Terras pretas do Indio* de los aborígenes brasileños del Amazonas (500 a.C. - 1.500 d.C.) muestran un alto contenido en *biochar* y son ya un ejemplo de prácticas de manejo ancestrales de la aplicación de este material pirogénico para obtener un suelo muy fértil y con alto contenido en carbono (Petersen *et al.*, 2001).

El *biochar* es utilizado como enmienda debido a que proporciona al suelo un gran contenido en materia orgánica y, por tanto, carbono, originando una menor resistencia del suelo a la tracción permitiendo así una fácil germinación, exploración de las raíces y movimiento de los invertebrados (Lehmann *et al.*, 2011). Además, el pH de carácter básico del *biochar* es capaz de corregir en cierto grado la acidez del sustrato edáfico. Conjuntamente, se crea una enorme porosidad (tanto micro como macroporosidad) que actúa favoreciendo la retención de agua disponible (reduciendo la lixiviación y escorrentía superficial) y proporciona una elevada capacidad de intercambio catiónico (especialmente en suelos de clima tropical) con la facultad de retener nutrientes o almacenar metales pesados e incluso pesticidas, por lo que también se ha estudiado su utilidad en trabajos de restauración de suelos contaminados (Major, 2010). Asimismo, puede hablarse de que este material es un “mejorador de las propiedades físicas del suelo” por lo que la Convención de las Naciones

Unidas para la Lucha contra la Desertificación ha respaldado su utilización para combatir la degradación edáfica y restaurar suelos degradados (Barrow, 2012; Rovira & Vallejo, 2003).

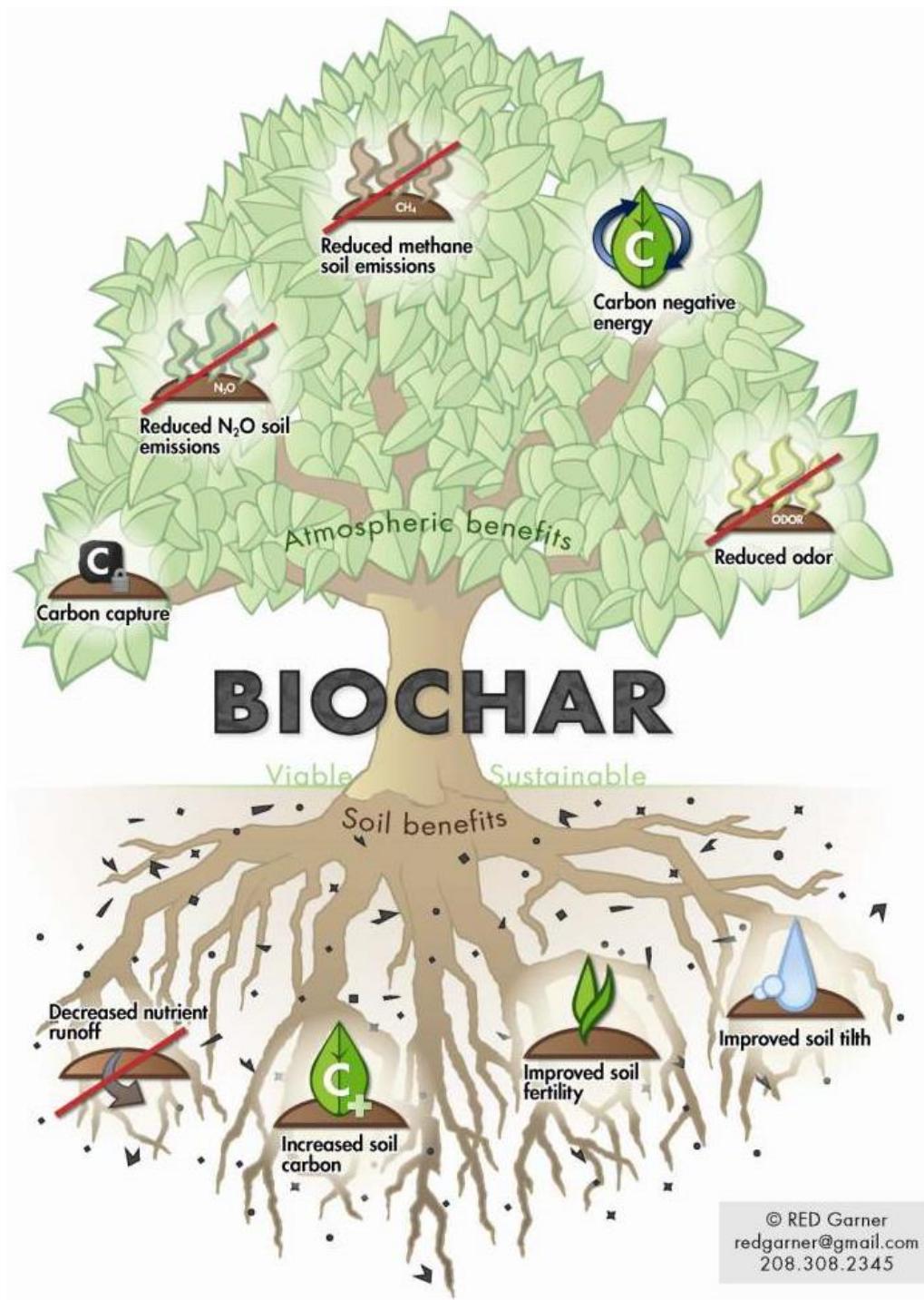


Figura 1.6. Propiedades del biochar
 (International Biochar Initiative, 2012).

La recalcitrancia de las cenizas producidas por pirólisis en contraste con las obtenidas por la degradación térmica de la biomasa en presencia de oxígeno es más elevada, por lo que tiene un potencial relativo de mitigación del calentamiento global cuatro veces superior (Woolf *et al.*, 2010). Se ha calculado que con la producción y aplicación de *biochar* al suelo se podría llegar a reducir en un 12 % las emisiones anuales de C-CO₂ equivalentes (Woolf *et al.*, 2010). Otros estudios sugieren que globalmente existen aproximadamente unas 15·10⁹ ha de cultivos, por lo que la aplicación de *biochar* una vez cada 10 años en esta superficie capturaría CO₂ equivalente a 0,65 GtC·año⁻¹ (Ramankutty *et al.*, 2008). Este punto de vista cobra gran relevancia medioambiental por el importante desequilibrio entre la liberación de carbono al ambiente y la absorción por parte de otros compartimentos del ecosistema que conduce a un aumento continuo de la concentración atmosférica de CO₂ que equivale a una tasa de 4,1·10⁹ toneladas de carbono por año (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

La aplicación de *biochar* al suelo no solo favorece la mitigación del cambio climático mediante el secuestro de CO₂, sino que además reduce las emisiones de CH₄ (Figura 1.6). Este hecho se debe a que mediante la pirólisis previa de los restos vegetales, se evitan emisiones provocadas por la descomposición de la biomasa, lo cual puede ser especialmente importante en cultivos como el arroz que se dan en condiciones reductoras. Por otra parte, también se favorece la oxidación de este gas y la variación de las propiedades físicas y químicas del suelo (acontecidas después de la incorporación de carbono) condicionarán la retención de éste y otros gases de efecto invernadero (Singh *et al.*, 2008; Van Zwieten, 2009; Woolf *et al.*, 2010).

De igual manera, se reducen las emisiones de N₂O por la estabilidad de la biomasa pirolizada y, por tanto, la reducción de las emisiones por descomposición de la misma y por los efectos directos de la aplicación del *biochar* sobre el suelo (Cui *et al.*, 2010; Rondon *et al.*, 2005; Woolf *et al.*, 2010).

A pesar de los beneficios descritos derivados de la incorporación de *biochar* en el suelo, también existen ciertos inconvenientes aunque aún están poco estudiados. En este sentido hay que mencionar los trabajos que se centran en el efecto de la adición de *biochar* sobre los organismos del suelo (Lehmann *et al.*, 2011) cuyos resultados ponen de manifiesto el cambio de composición y la abundancia de las diferentes comunidades microbianas, la modificación en los ciclos de nutrientes originando una variación en la cantidad de hongos micorrílicos y, a su vez, una influencia indirecta sobre la estructura del suelo y el crecimiento vegetal.

1.3.1. Estabilidad de la materia orgánica y almacenamiento de carbono en el suelo

La eficacia del uso del *biochar* como estrategia para mitigar el calentamiento global del planeta se basa en su lenta tasa de mineralización y, por tanto, en el retorno más lento de carbono orgánico terrestre a dióxido de carbono atmosférico (Lehmann, 2007).

La cantidad de carbono orgánico almacenado en el suelo está controlada principalmente por dos factores que determinan su balance: la entrada de materia orgánica en el sistema, a través de la producción primaria, y la salida, originada por los procesos de descomposición. Este proceso se denomina mineralización de la materia orgánica. Es un proceso esencialmente microbiano (Saña, 2001) que consiste en la degradación de los compuestos orgánicos en productos inorgánicos sencillos (NH_3 , H_2O , etc.) que quedarán a disposición de los vegetales y los microorganismos del suelo. Durante esta transformación también se genera CO_2 del cual una parte pasará a la atmósfera del suelo, originando la respiración edáfica y otra fracción mucho menor, otra será inmovilizada por los propios microorganismos en su crecimiento.

La velocidad de mineralización está sometida a numerosos condicionantes, esto es debido a que la eficacia de la actividad microbiana del suelo mineralizando sobre el sustrato orgánico depende principalmente de propiedades del suelo, tales como la humedad, temperatura, capacidad de infiltración, contenido de arcillas y aireación (Buchmann, 2000; Zibilske, 1994).

Se han desarrollado varios modelos teóricos que intentan describir el proceso de mineralización de la materia orgánica del suelo, sola o conjuntamente con la aportada por un residuo orgánico en forma de enmienda. Un ejemplo de ello son las *cinéticas de primer orden monocompartmentales* (Paul *et al.*, 2006) que consideran que la velocidad de mineralización es proporcional al contenido de materia orgánica, cuya constante de proporcionalidad k (llamada constante de velocidad) es independiente de este contenido. La expresión matemática es:

$$MO_t = MO_i \cdot e^{-k \cdot t}$$

Donde:

MO_t : Materia orgánica presente en el suelo transcurrido un tiempo t .

MO_i : Materia orgánica presente en el suelo inicialmente.

k : Constante de velocidad de descomposición.

Aunque es una aproximación simple para describir exactamente la evolución de la materia orgánica se sigue utilizando, debido sobre todo, a la falta de los datos necesarios para poder aplicar modelos alternativos más complejos a situaciones reales de campo.

Una mejora de este modelo monocompartimental que intenta recoger la heterogeneidad de la materia orgánica del suelo son las *cinéticas de primer orden bicompartimentales* (Leavitt *et al.*, 2006; Paul *et al.*, 2006) que asumen que la materia orgánica es una mezcla compleja de compuestos que evolucionan a lo largo de un continuo de escalas temporales. Este modelo conceptual separa la materia orgánica en tres o cinco fracciones, o depósitos discretos que se diferencian en su tasa intrínseca de descomposición (estabilidad). De este modo se reconocen tres fases temporales (como mínimo) que permiten definir los reservorios de la materia orgánica (Lutzow *et al.*, 2006). Este autor determina un reservorio de carbono orgánico de mineralización rápida, otro reservorio de mineralización intermedia y un tercer reservorio de carbono orgánico denominado resistente o pasivo cuya tasa de mineralización es extremadamente lenta. La ecuación de primer orden (Paul *et al.*, 2006) que describe este comportamiento viene expresada como:

$$C_{TSOC} = C_a \cdot e^{-k_a \cdot t} + C_s \cdot e^{-k_s \cdot t} + C_r \cdot e^{-k_r \cdot t}$$

Siendo:

C_{TSOC} : Carbono orgánico del suelo liberado en forma de CO_2 en un tiempo t expresado en días.

C_a : Carbono lábil.

C_s : Carbono medio.

C_r : Carbono resistente.

k : Constante de velocidad de descomposición.

En ambos modelos se considera una cinética de primer orden lo que implica que existe una relación de proporcionalidad lineal entre el carbono almacenado en el suelo y las entradas de carbono en el sistema, por lo que su aumento no tendría límite. Estudios posteriores han demostrado que existe un umbral en el contenido de carbono que puede ser almacenado en un suelo, de tal forma que aportaciones sucesivas de carbono orgánico por encima de este valor umbral, no conllevarían un aumento de la reserva de carbono del suelo. Así se definió el nivel de saturación de carbono en un ecosistema (Six *et al.*, 2002).

A pesar de estas limitaciones y teniendo en cuenta que el *biochar* es un compuesto con alto contenido en orgánico, los modelos mono y bicompartimentales han sido ampliamente aplicados en estudios de mineralización para analizar su dinámica en función del porcentaje de las diversas fracciones de carbono (*Figura 1.7*).

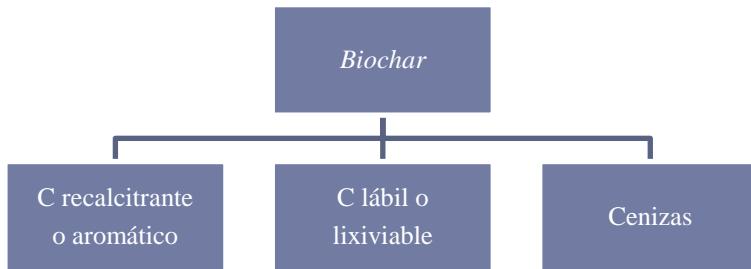


Figura 1.7. Estricta división en cuanto a composición del biochar
(Lehmann et al., 2011).

Un componente clave que establecerá la cantidad de carbono fijo contenida en el *biochar* y que es potencialmente estable durante un periodo largo de tiempo es la fracción de carbono recalcitrante. Ésta incluye el carbono aromático caracterizado por los grupos fenólicos en su estructura y por un alto grado de condensación, factores que determinan el grado de dificultad de descomposición microbiana. Esto es, a mayor grado de condensación del compuesto, más aromático es y presenta una mayor recalcitrancia.

De hecho, debido a su naturaleza aromática y a la presencia de los núcleos condensados, este carbono puede tener un tiempo de residencia media en el suelo de más de 1.000 años, llegando hasta los 10.000 años (Swift, 2001) y persistir en el suelo incluso más tiempo que algunos componentes de la fase mineral (Certini et al., 2007; Marschner et al., 2008).

Hay que considerar que el término estabilidad del carbono hace referencia al grado de protección de la materia orgánica adquirida por mecanismos tanto físicos como químicos y que ayudan a prolongar su tiempo de residencia en el suelo. Sin embargo, para entender la rapidez con la que el carbono es reciclado dentro del ecosistema hay que tener en cuenta los procesos y mecanismos de estabilización de este elemento en el suelo. Sollins y colaboradores (1996) describen el ciclo del carbono en el contexto de mecanismos de influencia proximal y distal, es decir, que tienen una influencia inmediata en la estabilidad del carbono (por ejemplo, la recalcitrancia molecular, las interacciones órgano-minerales y la accesibilidad a la degradación biológica) o los mecanismos con una influencia distal y más general (por ejemplo, los factores estado del ámbito de la edafogénesis). Esta jerarquía conceptual es un marco útil para trazar las relaciones de los numerosos factores que influyen en el reciclado del carbono del suelo (Torn et al., 2009). Varios autores han proseguido con esta idea para explicar cómo permanecen en el suelo los diferentes compuestos orgánicos. Six y colaboradores (2002) proponen tres mecanismos principales de estabilización: estabilización bioquímica, química y física; posteriormente Lützow y colaboradores (2006) presentan una modificación a esta clasificación proponiendo los términos de preservación selectiva, inaccesibilidad espacial e interacciones con superficies e iones metálicos, que tiene muchas coincidencias con el trabajo anterior. A pesar de ello, es ampliamente aceptada la existencia

de dos categorías que agrupan los tres mecanismos principales de protección de la materia orgánica, esto es la recalcitrancia o protección bioquímica y la exclusión biótica que a su vez se subdivide en la adsorción a superficies e iones (protección química) o a la inclusión en microagregados (protección física).

La estabilización bioquímica o preservación selectiva está relacionada con la composición molecular de la materia orgánica, que puede ser heredada del material vegetal (recalcitrancia primaria) o adquirirse durante la descomposición (recalcitrancia secundaria). En este segundo grupo es dónde cabría incluir la recalcitrancia del *biochar* (Lutzow *et al.*, 2006).

La protección química o la interacción con las superficies del suelo, es debida a los diferentes tipos de uniones intermoleculares (puentes catiónicos polivalentes, uniones de intercambio o quelatación) entre la materia orgánica y los componentes inorgánicos del suelo. La adsorción de las macromoléculas se considera irreversible y se asocia a modificaciones conformacionales que convierten estas moléculas inaccesibles a la acción extracelular de los enzimas.

La protección física o la inaccesibilidad espacial, se produce por la oclusión de la materia orgánica en los agregados del suelo e influye en la facilidad que tienen los microorganismos y enzimas para degradar las macromoléculas orgánicas (Brodowski *et al.*, 2006).

2.- Justificación

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto N2011-22657 “Obtención de carbones vegetales a partir de biomasa agrícola para su aplicación en suelos (*biochar*) y en pilas de combustible alcalinas”. En una primera fase de este proyecto se elaboró *biochar* a escala de laboratorio con un reactor de pirólisis de lecho fijo, utilizando dos tipos de materia prima diferente. Una vez caracterizado y optimizado el sistema de producción (cuyos estudios han dado lugar a dos trabajos de fin de grado), se planteó caracterizar y analizar producto obtenido (con mayor rendimiento) haciendo hincapié en las propiedades relacionadas con los procesos de estabilización de la materia orgánica una vez éstos son aplicados al suelo y así intentar evaluar el potencial del binomio (suelo-*biochar*) en el proceso de secuestro de carbono atmosférico.

3.- Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es evaluar la capacidad de secuestro de carbono en dos tipos de suelos característicos del Valle medio del Ebro que han sido enmendados con *biochar* procedente de la pirólisis de residuos del orujo de oliva (alperujo). Se pretende conocer los procesos de transformación de este residuo orgánico al ser aplicado al suelo valorando la tasa de producción de CO₂ como parámetro indicativo de la mineralización de la materia orgánica y, por lo tanto, de las pérdidas de carbono del sistema.

Objetivos específicos:

- 1- Caracterizar químicamente siete muestras de *biochar* de alperujo obtenidos con diversas condiciones de producción (diferente temperatura y presión).
Evaluar la estabilidad del sistema de producción en las características del *biochar*.

- 2- Aplicar dos tipos de *biochar* de alperujo, obtenidos con la modificación de una de las variables de producción, a dos clases de suelos, para observar la actividad biológica de éstos a la adición de material alóctono rico en carbono.
Evaluar la cinética de mineralización de los residuos aplicados, calculando el coeficiente de mineralización y el tiempo medio de residencia según la tipología de suelo.

4.- Material y métodos

Para la consecución de los objetivos anteriormente descritos, en el presente capítulo se detallan los aspectos relacionados con la metodología experimental. Se incluye la descripción de los métodos utilizados para la caracterización del *biochar*, de los dos tipos de suelo, de los metales totales, la descripción del bioensayo para determinar la actividad biológica y, asimismo, la descripción del análisis estadístico.

4.1. Caracterización del *biochar*

El *biochar* empleado en el presente trabajo procede del laboratorio de ingeniería química de la EPSH. La materia prima (alperujo) provenía de la almazara ecológica ECOSTEAN, situada en Costean (Huesca), que elabora aceite de oliva virgen extra con Denominación de Origen Somontano a partir de las variedades de aceituna empeltre, arbequina, blanca y verdeña (*Laguarta, 2012*).

Para la obtención del *biochar* se ha utilizado la técnica de la pirólisis lenta. La biomasa adquiere temperatura a baja velocidad de calentamiento (menor de $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) y se fija un elevado tiempo de residencia para la fase vapor, con la modificación la presión y de la temperatura de trabajo con el fin de aumentar el rendimiento del carbono fijado (*Laguarta, 2012*). Las diferentes condiciones de producción y el tipo de *biochar* generado se detallan en la *Tabla 4.1*.

	Presión absoluta (MPa)	Temperatura (° C)
ALP 1	0,1013	400
ALP 2	0,1013	600
ALP 3	0,6013	500
ALP 4	0,6013	500
ALP 5	0,6013	500
ALP 6	1,0130	400
ALP 7	1,0130	600

Tabla 4.1. Condiciones de producción de las muestras.

El *biochar* utilizado tiene unas relaciones de O:C y de H:C que oscilan en un rango de 0,397 a 0,715 y de 0,067 a 0,120 respectivamente, que son debidas a la acción de la temperatura y sobre

todo de la presión e indican un diferente grado de aromaticidad (valor máximo obtenido en ALP 7 con 62,08 % de carbono aromático) (*Laguarda, 2012*).

La caracterización del *biochar* consta de los siguientes puntos: en las propiedades físicas se ha determinado tanto el diámetro medio de los agregados como el porcentaje de las diferentes fracciones; en las propiedades químicas se ha determinado el pH y la conductividad eléctrica. El estudio de su contenido orgánico se ha basado en la determinación de las fracciones de materia orgánica total (y, por tanto, carbono orgánico total), carbono orgánico soluble, carbono orgánico oxidable, carbono orgánico recalcitrante y grado de estabilidad.

Caracterización física:

Para cada una de las muestras de *biochar* (de ALP 1 a ALP 7) se ha determinado el **tamaño medio de los agregados**. Se ha realizado un tamizado en una columna de tamices con los siguientes tamaños de mallas: 2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm y 200 μm .

Figura 4.1. (Derecha)

Columna de tamices.

Con el tamaño medio se obtiene el diámetro medio ponderado de los agregados (Dmpa) en mm mediante el siguiente cálculo (*Van Bavel, 1949*):



$$D_{mpa} = \left[\left(\frac{A}{100} \cdot 3 \right) + \left(\frac{B}{100} \cdot 1,5 \right) + \left(\frac{C}{100} \cdot 0,75 \right) + \left(\frac{D}{100} \cdot 0,375 \right) + \left(\frac{E}{100} \cdot 0,225 \right) + \left(\frac{F}{100} \cdot 0,1 \right) \right]$$

Siendo:

- A: Porcentaje de agregados con diámetro medio superior a 2 mm
- B: Porcentaje de agregados con diámetro medio comprendido entre 1 y 2 mm
- C: Porcentaje de agregados con diámetro medio comprendido entre 0,5 y 1 mm

- D: Porcentaje de agregados con diámetro medio comprendido entre 0,5 y 0,25 mm
- E: Porcentaje de agregados con diámetro medio comprendido entre 0,25 y 0,2 mm
- F: Porcentaje de agregados con diámetro medio comprendido inferior a 0,2 mm

Después, se procede a la molienda de las muestras mediante un molinillo de café y posterior tamizado para obtener muestras homogéneas de una granulometría de 200 μm con las cuales realizar el bioensayo y el siguiente análisis químico.



Figura 4.2. Molienda y tamizado de las muestras.

Caracterización química:

Preparación del extracto acuoso 1:5 (masa/volumen) a partir de muestra tamizada a 200 μm . Se realiza la mezcla del *biochar* y agua destilada y se deja en agitación durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se filtran al vacío las suspensiones mediante un crisol de placa filtrante del número 3.

A partir del extracto obtenido se valora el **pH** y la **conductividad eléctrica** de los carbones vegetales según los métodos de análisis recomendados por el *Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación (1982)* y *Porta et al. (1986)*, respectivamente. La medición del pH se basa en el método potenciométrico con pH-metro calibrado (*Figura 4.4*) y la medición de la conductividad eléctrica en el método conductimétrico (*Figura 4.3*).



Figura 4.3. Conductímetro calibrado empleado.

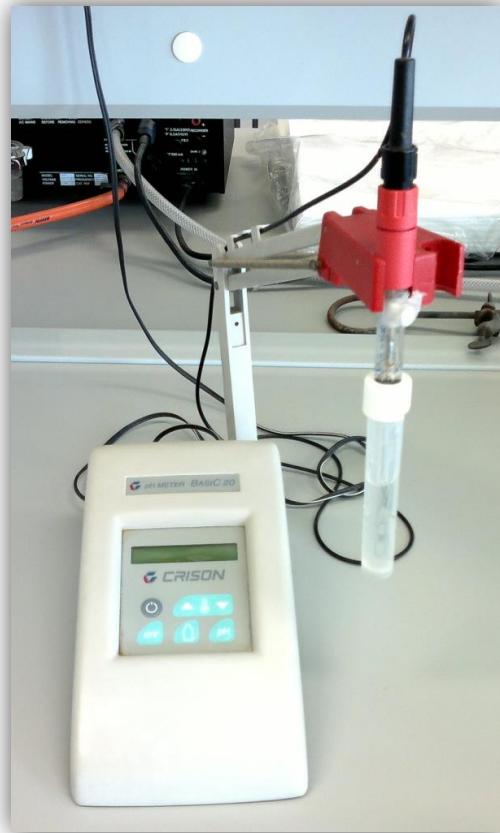


Figura 4.4. pH-metro calibrado utilizado.

Para poder evaluar el comportamiento diferencial en el proceso de mineralización y la tasa de renovación del carbono una vez aplicado al suelo, se han determinado diferentes fracciones de la materia orgánica del *biochar*. Las fracciones analizadas han sido las siguientes:

Materia orgánica total o carbono orgánico total: se realiza mediante el método de gravimetría indirecta en seco después de calcinación de una muestra de 1,5 g a 560° C durante tres horas (*Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1994*).

La materia orgánica se relaciona con el carbono orgánico según un factor de transformación que puede ser 2 ó 1,724 (factor de Van Bemmelen) dependiendo de si, respectivamente, el porcentaje de carbono supera el 5,8 % o no. Por tanto, a partir de ahora se va a obviar el parámetro “materia orgánica” y se hablará en términos de “carbono orgánico”.

Carbono orgánico soluble: se ha determinado a partir de una alícuota de 2 mL del extracto acuoso 1:5 (masa/volumen) mediante la oxidación por vía húmeda con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$ 1 N) en medio ácido (H_2SO_4 al 96 %) y posterior medición de la absorbancia a 590 nm (*Figura 4.5*) (*Huerta et al., 2010*).



Figura 4.5. Cuantificación del carbono orgánico soluble.

Carbono orgánico oxidable: se ha realizado mediante el método de Walkley & Black (1934) que consiste en la oxidación con dicromato potásico 0,4 M en medio ácido y su posterior

valoración con sulfato ferroso amónico 0,2 M (*Figura 4.6*). El elevado contenido orgánico de las muestras ha conducido a la modificación del peso inicial de la muestra, ajustándolo a 0,01 gramos de *biochar*.



Figura 4.6. Valoración según el método Walkley & Black, 1934.

Carbono orgánico recalcitrante o carbono orgánico no hidrolizable: se ha utilizado la doble hidrólisis sulfúrica secuencial (método Klason modificado). Este procedimiento extractivo (*Figura 4.8*) ha sido ampliamente utilizado para determinar el contenido de lignina de la madera y de la pulpa. Este método se basa en la insolubilidad de la mayor parte de la lignina en medio ácido, permitiendo su análisis gravimétrico después de hidrolizar las fracciones de celulosa y hemicelulosa contenidas en los residuos orgánicos. La adaptación del método de Klason para la cuantificación del carbono no hidrolizable (*Saña, 2001*) permite, así mismo, la determinación de distintos parámetros de importancia en la evaluación de la eficacia del uso de diferentes residuos orgánicos como enmienda tales como su grado de estabilidad.

El método consiste en:

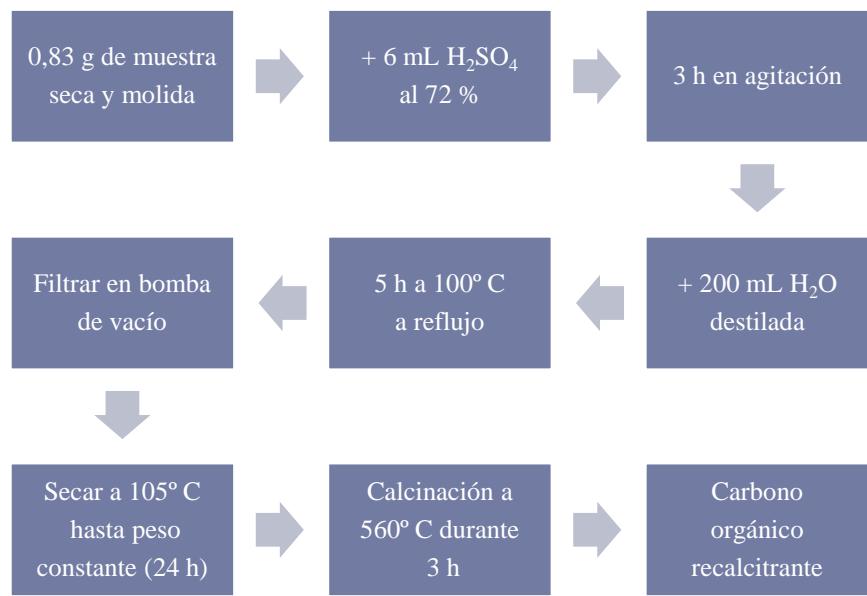


Figura 4.7. Método para la determinación de carbono orgánico recalcitrante.

A partir del residuo obtenido en esta hidrólisis sulfúrica secuencial se puede calcular el grado de estabilidad del residuo, expresado en porcentaje a partir del cociente entre el carbono orgánico recalcitrante y carbono orgánico total (López *et al.*, 2010).

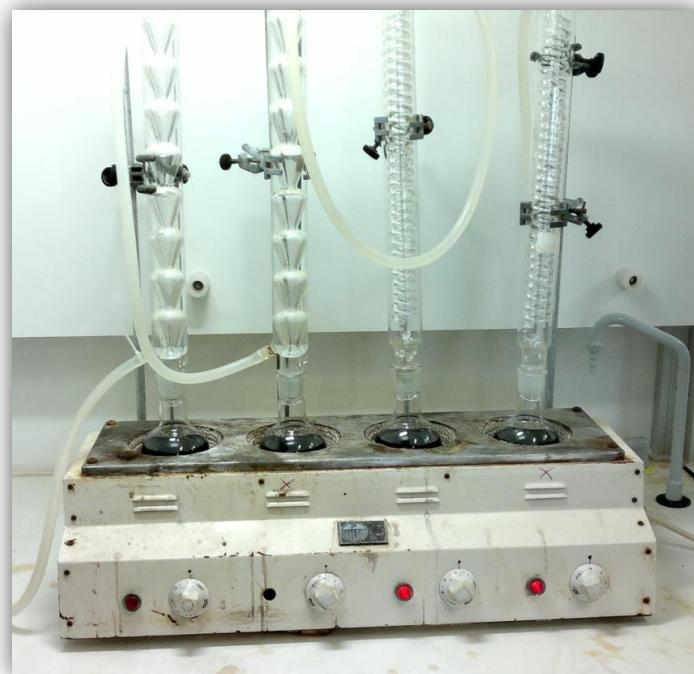


Figura 4.8. Digestión ácida para la determinación del carbono orgánico recalcitrante.

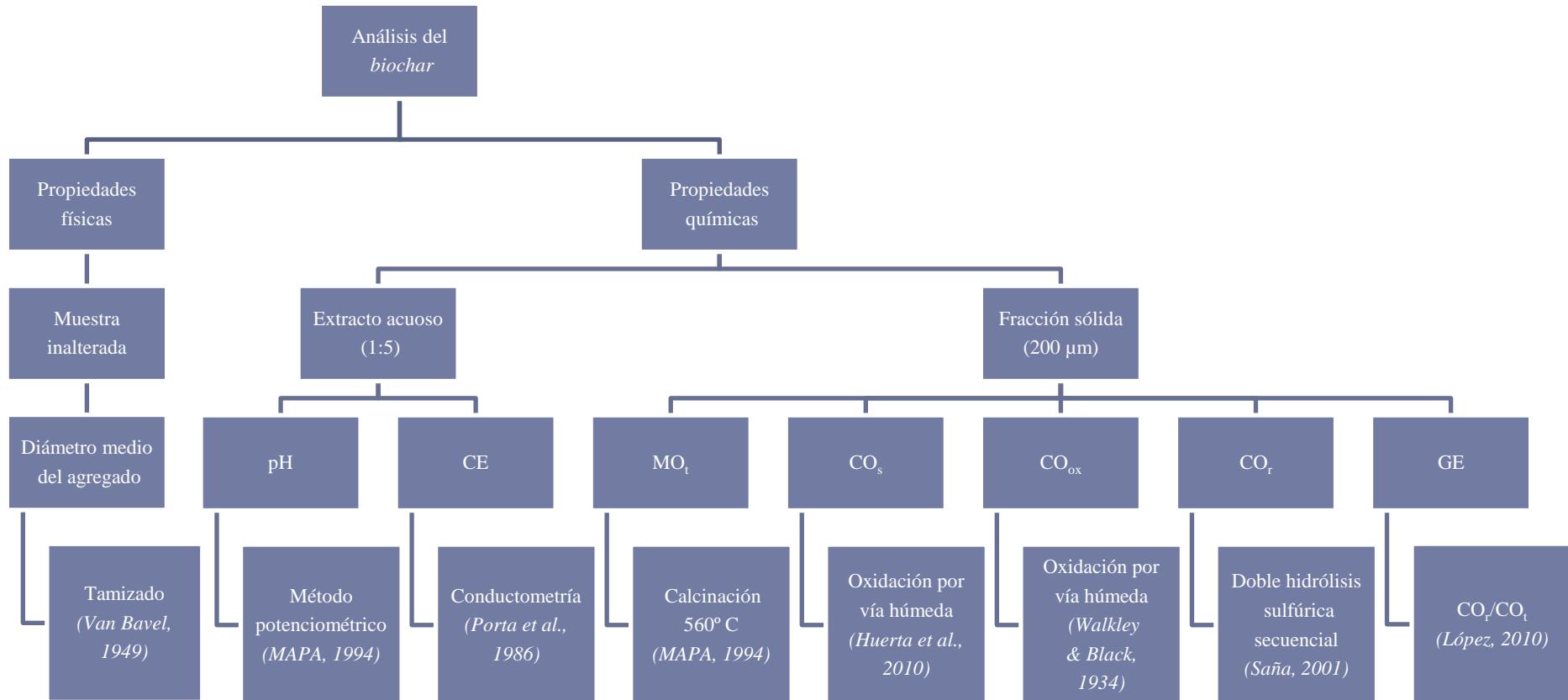


Figura 4.9. Parámetros y métodos utilizados para la caracterización del biochar.

4.2. Mineralización del carbono orgánico: bioensayo de incubación

El estudio de la mineralización del carbono orgánico se realizó con un ensayo de incubación de corta duración (1 mes) utilizando dos tipologías de suelos agrícolas característicos de Valle medio del Ebro clasificados como Calcisol háplico (*Badía et al.*, 2006) y Gypsisol háplico (*Aznar et al.*, 2013). El diseño utilizado se basa en el descrito en *Zavalloni et al.*, 2011. El suelo fue secado al aire y tamizado a 2 mm, asimismo, el *biochar* incorporado había sido molido y tamizado a 200 μm previamente con el fin de aumentar el área de relación y maximizar la interacción de las partículas con los microorganismos. Se realizó una mezcla homogénea y se añadió la cantidad de agua necesaria para llegar a la mitad de la capacidad de campo.

Los recipientes con la mezcla fueron introducidos en botes herméticos (*Figura 4.10*) junto a 10 mL de NaOH y 10 mL de agua destilada (cada líquido en su respectivo recipiente) y se incubaron en una cámara de cultivo en ausencia de luz y 25° C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

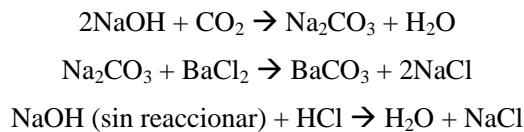


Figura 4.10. Realización del bioensayo.

Se utilizaron tres tratamientos por cada tipo de suelo: (1) 100 gramos de suelo (Control); (2) 100 gramos de suelo + 5 gramos de ALP 2 (obtenido a 600° C y 1 atm); y (3) 100 gramos de suelo + 5 gramos de ALP 7 (obtenido a 600° C y 10 atm). Relación en peso *biochar*-suelo del 5% lo cual equivale en el calcisol a 180 t de *biochar* por hectárea de suelo y en el gypsisol a 110 t de *biochar* por hectárea de suelo.

El experimento se realizó con un total de 30 muestras, es decir, 5 repeticiones por tratamiento.

Para estimar la velocidad de descomposición del *biochar* como C-CO₂ atrapado en NaOH 2 M, se midió por titulación con HCl 1 M después de la adición de BaCl₂ 1,5 M los días 1, 3, 6, 8, 13, 20 y 27 (Anderson, 1982) siempre en el mismo intervalo de tiempo (de 11 a 14 h).



4.3. Analítica de los suelos utilizados

Los suelos ricos en yeso (gypsisoles) y los ricos en carbonatos (calcisoles) son característicos del Valle medio del Ebro y han sido utilizados para estudiar la capacidad de secuestro debido a su bajo contenido en materia orgánica.

Se ha utilizado una muestra compuesta del horizonte Ap (0-24 cm) de un Calcisol háplico desarrollado sobre un glacis del Holoceno situado en el término municipal de Salsa Altas (Huesca), cuyas características físico-químicas han sido descritas en trabajos previos (*Anejo I*) (Badía *et al.*, 2006) y también el horizonte Ap (0-20 cm) de un Gypsisol háplico muestreado en el término municipal de Remolinos (Zaragoza) desarrollado sobre material parental con un elevado contenido en yeso (88,6 %) e intercalaciones de margas del Mioceno (Aznar *et al.*, 2013).



Figura 4.11. Calcisol háplico por cortesía de David Badía.



Figura 4.12. Gypsisol háplico por cortesía de Javier Martínez.

Debido a la variación temporal de algunas características edáficas y a la ausencia de valores de algunos parámetros físico-químicos se han realizado las siguientes determinaciones analíticas a partir de la tierra fina (\varnothing 2 mm) seca al aire.

Caracterización química:

pH actual: por el método potenciométrico en una suspensión de suelo-agua en proporción 1:2,5 (masa/volumen) (*Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1994*). Este parámetro se valoró antes y después de la incubación para evaluar los efectos de la adición de *biochar* en el suelo.

Prueba previa de salinidad (conductividad eléctrica, CE, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en un extracto acuoso 1:5 (masa/volumen) (*Porta et al., 1986*).

Carbono orgánico oxidable (COox, %) por oxidación por vía húmeda (*Walkley & Black, 1934*).

Caracterización física:

Densidad aparente (ρ_{ap} , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): calculada a partir de cilindros de volumen conocido y el peso de la muestra inalterada (*Figura 4.13*) (*Porta et al., 2003*).



Figura 4.13. Procedimiento para cuantificar la densidad aparente por cortesía de David Badía.

Capacidad de campo (CC, %) (sólo en el horizonte Ap del Gypsisol háplico) de muestra alterada: el suelo se humectó hasta su volumen de saturación (*Figura 4.14*), se dejó drenar 24 h y después se secó a 50° C hasta peso constante (*Thompson & Troeh, 1982*). La diferencia de peso se considera que es representativa del agua a capacidad de campo. Este valor fue posteriormente corregido con el porcentaje de elementos gruesos, calculado después del tamizado de la muestra. Con el valor obtenido se ha determinado la cantidad de agua a añadir a las muestras incubadas (1/2 de la CC).



Figura 4.14. Medida de la capacidad de campo.

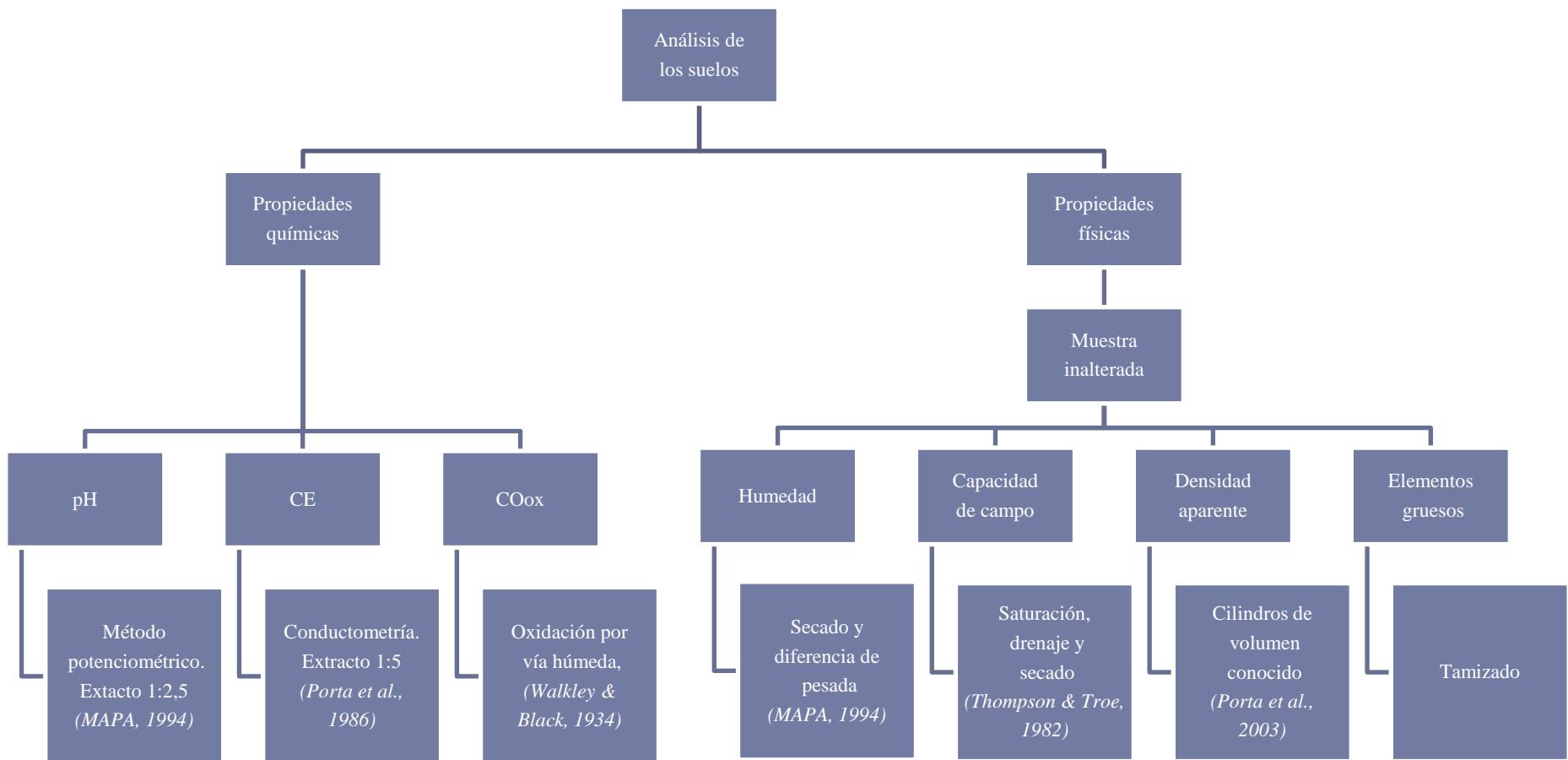


Figura 4.15. Parámetros y métodos utilizados para la caracterización de los suelos.

4.4. Análisis medio de los metales totales: fluorescencia de rayos X

La composición del *biochar* depende principalmente de los minerales que se encuentran en el material de origen ya que la mayoría de los elementos inorgánicos no se volatilizan a temperaturas de pirólisis típicas. Hay varias formas de determinar qué elementos están presentes y en qué cantidad relativa. Una de las técnicas más sencilla es la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF). La fluorescencia se produce cuando un átomo absorbe la energía de un fotón electromagnético, elevando el nivel de energía de un electrón. Cuando el electrón se relaja, se emite un fotón de energía electromagnética inferior. Cada elemento tiene longitud de onda característica o conjunto de longitudes de onda que se emite cuando es bombardeado con radiación de rayos X y la intensidad de la emisión se relaciona con la cantidad de ese elemento presente en la muestra. La espectroscopia de fluorescencia de rayos X usa este fenómeno para medir las cantidades de casi todos los elementos mayores que el sodio, presentes en una muestra. Los datos de análisis de fluorescencia de rayos X a menudo se establecen como porcentajes en peso del óxido más común del elemento analizado.

Tras la incubación del suelo, con los dos tipos de *biochar* se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X, para ello se utilizó un analizador portátil de fluorescencia de rayos X (PXRF, Innov-X, Olympus, Delta Standard model) haciendo un análisis por duplicado de cada muestra.

4.5. Análisis estadístico

Para comparar las características de los diferentes *biochar* y la cantidad de C-CO₂ emitida durante la incubación se ha utilizado el análisis de la varianza (ANOVA) monofactorial. Para poner de manifiesto las diferencias entre las medias se ha aplicado el test de Fisher (PLSD) con una significación del 0,01 y 0,05.

Con anterioridad al análisis estadístico se ha comprobado la normalidad de los datos por medio del test de Kolmogorov-Smirnov. Para que los valores porcentuales cumplieran este requisito han sido previamente transformados según la expresión $\text{arcoseno } \sqrt{P_i}$, siendo P_i la variable analizada expresada en porcentaje (Sokal & Rohlf, 1986).

Las relaciones entre los diferentes parámetros fisicoquímicos de los *biochars* incluyendo los factores de producción, se han estudiado por medio de la correlación y la regresión. El análisis de los datos se ha realizado con el paquete estadístico StatView (SAS Institute Inc., 1998).

El estudio de la cinética de la mineralización se ha realizado con el programa SigmaPlot 12.5 (Systat Software Inc., 2012). Los datos obtenidos de la incubación en este trabajo fueron incorporados en un modelo de decaimiento exponencial simple. Este modelo asume que la materia orgánica de cada reservorio de carbono del conjunto de la materia orgánica o carbono orgánico total sigue una cinética de mineralización de primer orden, tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$CO_t = CO_i \cdot e^{-k \cdot t}$$

Donde:

CO_t : Carbono de la materia orgánica soluble tras la incubación realizada durante un tiempo t .

CO_i : Carbono de la materia orgánica soluble al inicio de la incubación.

k : Tasa de mineralización de la materia orgánica.

De esta manera, las cantidades de C-CO₂ emitido durante la incubación se ajustaron a este modelo, con un número mínimo de 200 iteraciones para buscar el cuadrado mínimo posible. El parámetro ajustado corresponde a la k , que es la tasa de mineralización de la materia orgánica. Dado que el tiempo ha sido introducido en el modelo en días, el valor de k tiene unidades de día⁻¹. La obtención de este parámetro, además, ha permitido la estimación del tiempo medio de residencia del carbono orgánico en el suelo, como:

$$TMR = \frac{1}{k}$$

En el análisis mineral elemental, dado el conjunto de variables que se han considerado y el elevado número de correlaciones entre ellas, ha sido necesario utilizar un análisis estadístico que permita identificar las que tienen una mayor incidencia en la explicación del comportamiento “suelo-biochar”. En este sentido el análisis de componentes principales (ACP), ha permitido agrupar las variables analizadas, facilitando su interpretación. La similitud de las muestras de suelo se ha determinado con un análisis jerárquico considerando la distancia euclídea al cuadrado. En ambos casos se ha utilizado el programa XLStat (Addinsoft, 2012).

5.- Resultados y discusión

Para evaluar la capacidad de los suelos semiáridos como sumideros de carbono y analizar la dinámica de mineralización del alperujo, éste se ha aplicado a dos suelos agrícolas muy abundantes en el Valle medio del Ebro. Una característica de este tipo de suelos es su bajo contenido orgánico. La entrada limitada de carbono es debida tanto a las condiciones climáticas (baja precipitación y altas temperaturas), a las condiciones de manejo intensivo, así como a la composición química de éstos, sobre todo el contenido y tipo de arcilla o la capacidad de intercambio catiónico (Dawson & Smith, 2007). Por esta razón cabe pensar que este tipo de suelos son posibles acumuladores de carbono con la capacidad para compensar parcialmente la emisión de CO₂ a la atmósfera (Badía *et al.*, 2013).

5.1. Características físicas del *biochar*

5.1.1. Diámetro medio ponderado del agregado

Las muestras de *biochar* obtenidas según los diferentes sistemas productivos muestran diferencias en la distribución del tamaño medio de los agregados. Los valores porcentuales de cada una de las fracciones tamizadas se muestran en la siguiente tabla:

	2 mm	1 mm	500 µm	250 µm	200 µm	< 200 µm
ALP 1	17,12 %	25,93 %	18,67 %	15,37 %	2,94 %	19,98 %
ALP 2	16,09 %	26,82 %	21,60 %	15,40 %	2,60 %	17,49 %
ALP 3	12,72 %	31,02 %	21,09 %	14,95 %	2,78 %	17,45 %
ALP 4	49,07 %	25,10 %	11,27 %	7,22 %	1,58 %	5,76 %
ALP 5	27,90 %	32,26 %	18,60 %	10,63 %	1,44 %	9,17 %
ALP 6	14,00 %	25,30 %	28,69 %	16,09 %	2,38 %	13,55 %
ALP 7	3,10 %	16,93 %	29,55 %	22,17 %	2,84 %	25,41 %
Total	21,82 %	26,86 %	20,26 %	13,85 %	2,33 %	14,88 %

Tabla 5.1. Distribución porcentual del tamaño de los agregados.

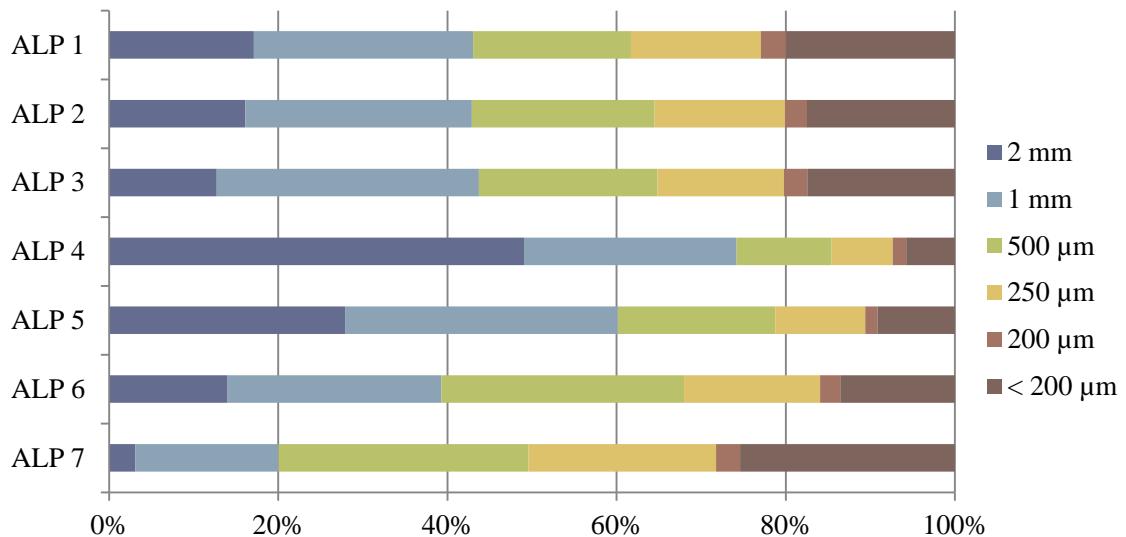


Figura 5.1. Representación gráfica de la distribución del tamaño de los agregados.

Una manera de simplificar la comparación de los distintos tamaños de los agregados es por medio del cálculo del diámetro medio ponderado (D_{mpa}) de cada una de las muestras (Van Bavel, 1949). Este método pondera del diámetro medio según el porcentaje de cada una de las fracciones granulométricas. Tras realizar los cálculos se obtiene que existe una gradación de tamaños en las muestras analizadas, siendo ALP 3, 4 y 5 los que presentan un diámetro medio del agregado superior (1,52 mm en la media de los tres), seguido del ALP 1 y 2, en ambos casos con un valor medio ponderado de 1,13 mm. Después le sigue el ALP 6 (1,09 mm), mientras que el ALP 7 (0,68 mm) es el que presenta un diámetro inferior.

La fracción dominante en todas las muestras está comprendida entre 1 y 2 mm de diámetro medio. Sin embargo, el aumento de la temperatura y la presión durante la pirólisis, disminuye el tamaño medio de los agregados y se incrementa la proporción de partículas pequeñas en la muestra. Se produce un aumento significativo de las partículas de 500 µm, con volúmenes acumulados cercanos al 30 %. En la muestra ALP 7 también se observa un mayor contenido de partículas de < 200 µm, con un volumen acumulado cercano al 25 %, diferenciándose del resto de las muestras que presentan valores siempre inferiores al 20 %.

Teniendo en cuenta que el tamaño de la biomasa de origen oscilaba entre 2,5 y 1 mm, se puede concluir que el proceso de pirólisis conlleva una disminución del tamaño medio de la partícula acrecentándose con el aumento de la temperatura y presión del proceso. Este hecho también se ha observado en estudios realizados tanto con pirólisis lenta como rápida y biomasa de eucalipto australiano o pino (Abdullah & Wu, 2009; Kim *et al.*, 2012) e indicaría la rotura de la estructura macromolecular de la biomasa debido a la combustión, produciendo un compuesto más frágil a causa de la disminución de la resistencia a la tracción, el aumento de la contracción y el desgaste de

la materia prima que se traduce en la disminución de la resistencia a la abrasión del producto obtenido, mejorando su moliturabilidad (*Abdullah & Wu, 2009*). Esta característica facilita el uso de la biomasa como combustible y posibilita su uso como enmienda aplicable al suelo, ya que este tipo de aplicación requiere un triturado previo para mejorar el contacto entre las partículas y los microorganismos del suelo pese a que los tamaños de partícula puedan disminuir a una escala decanal (*Nguyen et al., 2008*).

5.2. Características químicas del *biochar*

5.2.1. Conductividad eléctrica y pH

El **pH** de las muestras analizadas es ligeramente alcalino, con valores que oscilan entre el 7,68 en la muestra ALP 1 y el 9,05 en la muestra ALP 7 (*Tabla 5.2*).

	pH	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
ALP 1	7,68	1.597
ALP 2	8,34	1.285
ALP 3	8,93	1.353
ALP 4	8,66	1.485
ALP 5	8,14	1.263
ALP 6	8,00	1.546
ALP 7	9,05	869

Tabla 5.2. Valores obtenidos de pH y conductividad eléctrica.

La tendencia básica de los *biochars* es una característica muy común puesto que en el proceso pirolítico los ácidos de la biomasa se convierten en *bio-oil* y la alcalinidad (carbonatos inorgánicos y aniones orgánicos) se hereda en el material sólido (*biochar*) (*Laird et al., 2010; Yuan et al., 2011, citados por Liu & Zhang, 2012*).

Los pH obtenidos son ligeramente inferiores a los registrados en *biochar* resultantes de la pirólisis (a 500° C) de paja de cereales, crucíferas y leguminosas con valores comprendidos entre 9,39 y 10,77 (*Yuan et al., 2011*) y a los obtenidos a partir de estiércol de aves de corral (a 700° C) con valores entre 9,5 y 10,3 (*Cantrell et al., 2012*), sin embargo, hay que destacar que tanto la temperatura de

combustión como la materia prima eran diferentes, factores que también influyen en este parámetro. Estos valores de alcalinidad pueden representar un condicionante en la aplicación de este tipo de residuo en suelos de ambiente templado por la influencia que podría ejercer sobre la disponibilidad de nutrientes (Atkinson *et al.*, 2010) aunque en aplicaciones en suelos alcalinos desarrollados sobre loess (Liu & Zhang, 2012), se ha observado una acción ligeramente acidificante.

Los valores de pH registrados muestran un incremento significativo (P-Value < 0,001) con el aumento conjunto de la temperatura y presión de pirólisis, según la expresión:

$$\text{pH} = 5,922 + 0,591 (\text{P (MPa)}) + 0,004 (\text{T}^{\circ} \text{C}); \quad R^2 = 0,672; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

La relación entre la temperatura de carbonización y la alcalinidad del *biochar* ha sido observada en estudios anteriores y es atribuida a la presencia de carbonatos, a la asociación de H⁺ con los grupos -COO⁻ y -O⁻ y a la presencia de iones orgánicos en la superficie del *biochar* (Yuan *et al.*, 2011). Por lo general, los pH básicos también están relacionados con un alto contenido en ceniza mineral.

Conocer los valores de la **conductividad eléctrica** de los *biochars* es muy útil para evitar procesos de salinización secundaria en los suelos, sobre todo cuando se realizan elevadas tasas de aplicación (30 - 300 t·ha⁻¹).

La conductividad eléctrica del *biochar* de alperujo es muy baja en todas las muestras, con valores comprendidos entre los 869 µS·cm⁻¹ del ALP 7 y los 1.597 µS·cm⁻¹ del ALP 1 (*Tabla 5.2*). Las muestras de ALP 3 a la 5 presentan valores intermedios.

En contraste con estudios anteriores, los valores de conductividad eléctrica para los *biochars* disminuyen con el aumento de la temperatura de pirólisis siendo el valor más bajo de conductividad eléctrica el de la muestra calcinada a 600° C y 10 atm de presión. Este descenso se puede atribuir a la formación de compuestos inorgánicos unidos a óxidos o a otros aniones, a la formación de sulfuros o quelatos con el carbono fijo (Cantrell *et al.*, 2012).

La relación entre la conductividad eléctrica del *biochar* y las características del proceso productivo queda reflejada en la siguiente regresión lineal. Al igual que ocurría con el pH, el ajuste es mejor si se considera conjuntamente la temperatura y la presión.

$$\text{CE} (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}) = 2.723,538 - 251,212 (\text{P (MPa)}) - 2,472 (\text{T}^{\circ} \text{C}); \quad R^2 = 0,825; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

Con todo, los valores relativamente bajos de conductividad eléctrica están relacionados el origen y la calidad del material de partida e indican una procedencia claramente vegetal (*Huerta et al., 2010*).

5.2.2. Fraccionamiento de carbono

Es importante determinar qué cantidad de carbono immobilizada en el *biochar* es potencialmente estable durante largos periodos de tiempo. Existen varias fracciones que difieren en su estabilidad, distinguiéndose entre las muy inestables (lábil) y las muy estables (recalcitrantes). Los valores de las distintas fracciones del carbono orgánico de las muestras de *biochar* se muestran en la *Tabla 5.3*. En todas ellas se observan diferencias estadísticamente significativas según el tipo de alperujo analizado.

	Materia orgánica total (%)	Carbono orgánico total (%)	Carbono orgánico soluble (%)	Carbono orgánico oxidable (%)	Carbono orgánico recalcitrante (%)	Grado de estabilidad (%)
ALP 1	86,262 ± 0,056	43,131 ± 0,028	16,997 ± 1,007	29,640 ± 1,374	27,835 ± 0,835	64,535 ± 1,888
ALP 2	85,635 ± 0,150	42,818 ± 0,075	14,260 ± 1,091	32,180 ± 0,381	34,313 ± 0,148	80,135 ± 0,488
ALP 3	85,600 ± 0,556	42,800 ± 0,278	13,369 ± 1,341	34,712 ± 1,004	36,053 ± 0,895	84,230 ± 1,541
ALP 4	85,609 ± 1,023	42,805 ± 0,512	14,991 ± 0,757	33,957 ± 0,628	31,573 ± 0,057	73,765 ± 1,011
ALP 5	89,570 ± 0,429	44,785 ± 0,215	14,432 ± 0,249	37,713 ± 1,430	31,562 ± 0,354	70,470 ± 0,453
ALP 6	90,157 ± 0,004	45,078 ± 0,002	14,086 ± 0,396	34,438 ± 1,304	34,913 ± 0,080	77,450 ± 0,184
ALP 7	88,184 ± 0,013	44,092 ± 0,006	10,826 ± 0,030	18,646 ± 1,620	41,481 ± 0,214	94,100 ± 0,495

Tabla 5.3. Porcentajes de carbono de los distintos biochar del estudio y grado de estabilidad.

El contenido de **carbono orgánico total** es mayor en las muestras ALP 5 y ALP 6, las muestras de *biochar* de ALP 1 al ALP 4 poseen los contenidos menores mientras que el ALP 7 presenta valores intermedios. El ANOVA pone de manifiesto la existencia de diferencias estadística y altamente significativas ($P\text{-Value} < 0,001$) entre las diferentes muestras de *biochar* de alperujo y el porcentaje de carbono total (*Figura 5.2*).

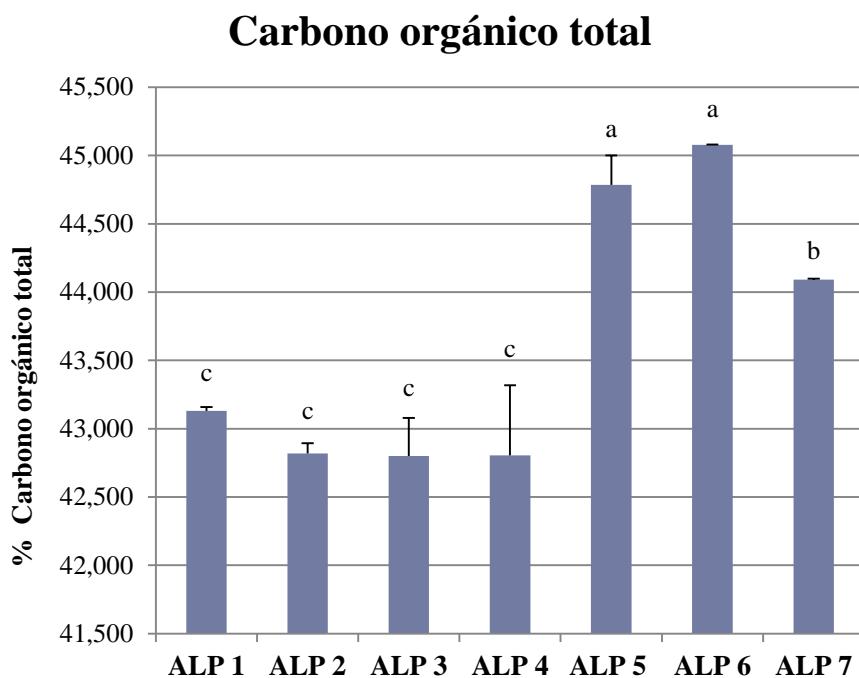


Figura 5.2. Carbono orgánico total cuantificado para cada muestra. Las distintas letras indican diferencias ($P\text{-Value} < 0,001$) entre los tipos de alperujo.

Estas diferencias pueden ser explicadas con las condiciones de producción aplicadas a las muestras. Se han observado que el contenido de carbono orgánico total se relaciona mediante una regresión lineal simple con la presión de la siguiente manera:

$$\text{COT} (\%) = 42,647 + 1,731 (\text{P (MPa)}); \quad R^2 = 0,409; \quad P\text{-Value} < 0,05$$

Otros trabajos centrados en la influencia de la condiciones de pirólisis sobre las propiedades del *biochar* (Cowie *et al.*, 2012; Mašek *et al.*, 2013) ponen de manifiesto la importancia de la temperatura en el contenido de carbono fijado en el *biochar* durante el proceso productivo. Según estos autores un aumento de la temperatura de pirólisis, favorece la pérdida de O, H y N en forma de vapor. De esta forma se aumenta la eficiencia del rendimiento y la efectividad de la fijación de

carbono en la fase sólida. Sin embargo, en las muestras de alperujo analizadas, no se observa una relación significativa con este parámetro.

Hay que destacar las diferencias observadas entre las muestras ALP 3 – ALP 5, obtenidas con el mismo sistema de producción. En este caso se aprecia que las muestras ALP 3 y ALP 4, no presentan diferencias significativas en cuanto a su contenido en carbono orgánico total, siendo la muestra ALP 5 la que tiene un contenido significativamente mayor. La explicación de este resultado hay que buscarla en el tipo de biomasa inicial y su heterogeneidad y no en el proceso productivo en sí.

La cuantificación del **carbono orgánico soluble** es una medida de la cantidad de carbono orgánico lábil y, por lo tanto, con un bajo tiempo de residencia en el suelo ya que es disponible para el crecimiento de los microorganismos edáficos. La concentración de carbono orgánico soluble oscila entre los $0,1 \text{ gC}\cdot\text{kg}^{-1}$ en las muestras sometidas a 600°C y 10 atm (ALP 7) y $0,17 \text{ gC}\cdot\text{kg}^{-1}$ en las muestras sometidas a 400°C y 1 atm de presión (ALP 1). La ANOVA (P-Value $< 0,001$) pone de manifiesto que el tipo de alperujo influye en el porcentaje de carbono orgánico soluble (*Figura 5.3*). Analizando las muestras producidas bajo las mismas condiciones se puede observar que su contenido en carbono orgánico soluble es intermedio, no apreciándose grandes diferencias entre ellas.

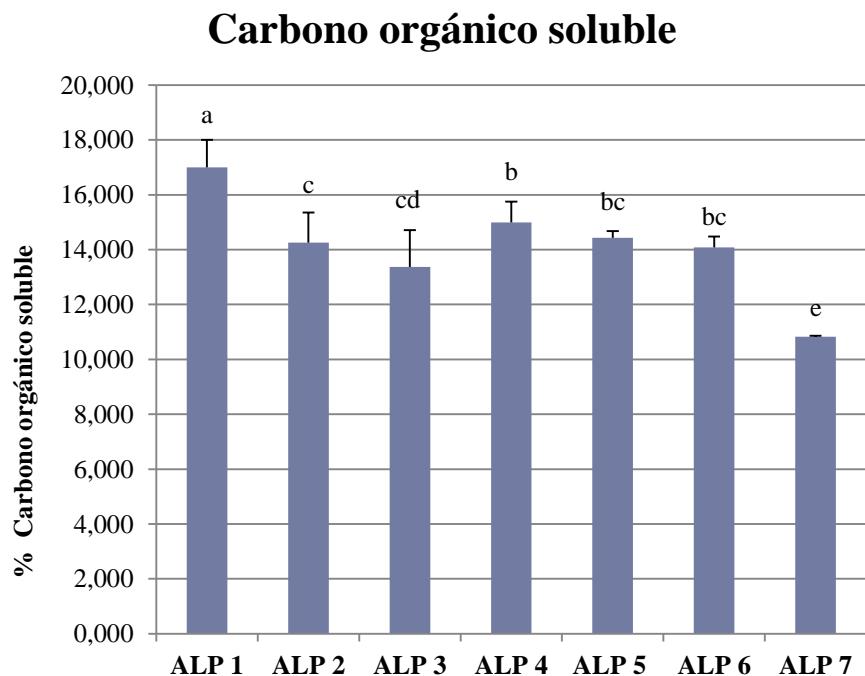


Figura 5.3. Carbono orgánico soluble cuantificado para cada muestra. Las distintas letras indican diferencias (P-Value $< 0,001$) entre los tipos de alperujo.

Las concentraciones de carbono orgánico soluble son del mismo orden de magnitud que las concentraciones de esta fracción estudiadas en el compost de alperujo (*Tortosa, 2007*) con una extracción a partir de NaOH 0,1 M, a pesar de las diferencias que suponen utilizar una base como extractante. También son similares a los contenidos alcanzados en el fraccionamiento de la materia orgánica de suelos forestales (*Armas-Herrera et al., 2013*) con un contenido orgánico total comprendido entre un 9 y un 15 %. Sin embargo, son valores superiores a los obtenidos por otros autores (*Gómez-Brandón, et al., 2008*) en distintos residuos orgánicos compostados, diferencias que pueden atribuirse al grado de evolución y estabilidad de estos compuestos.

También se observa que el contenido de carbono orgánico soluble en las muestras estudiadas es inversamente proporcional a los factores de producción de tal manera que a menor temperatura y presión, mayor contenido de carbono orgánico soluble, es decir, existe una correlación negativa y significativa ($P\text{-Value} < 0,01$) en la que, cuando se relacionan las dos condiciones de producción con el contenido mediante una regresión múltiple, aumenta considerablemente el ajuste de la ecuación:

$$\text{COs (\%)} = 23,436 - 3,377 (\text{P (MPa)}) - 0,015 (\text{T}^a (\text{° C})); \quad R^2 = 0,758; \quad P\text{-Value} < 0,001$$

La cuantificación de la fracción del **carbono orgánico oxidable** permite conocer las formas de carbono con un tiempo de residencia intermedio en el suelo (*Figura 5.4*).

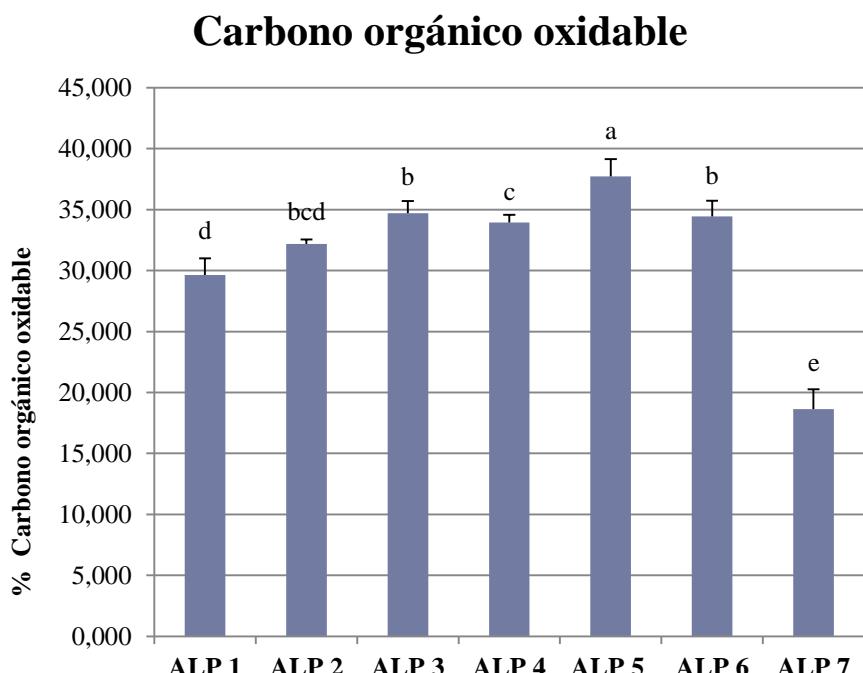


Figura 5.4. Carbono orgánico oxidable cuantificado para cada muestra. Las distintas letras indican diferencias ($P\text{-Value} < 0,001$) entre los tipos de alperujo.

Las concentraciones menores de carbono orgánico oxidable se registran en la muestra ALP 7, mientras que las muestras restantes presentan valores con poca discriminación, aunque bien es cierto que pese al estrecho rango en el que se mueven la mayoría de los valores, las diferencias son altamente significativas (P-Value < 0,001).

En este caso no se ha observado una relación significativa entre la temperatura y la presión con el contenido de la fracción oxidable de carbono orgánico. Por este motivo se puede suponer que esta fracción depende fundamentalmente de la constitución y características iniciales de la biomasa utilizada.

Los resultados obtenidos para la cantidad de **carbono orgánico recalcitrante** (no hidrolizable) presentan diferencias altamente significativas (P-Value < 0,001) entre las diferentes muestras de alperujo (*Figura 5.5*):

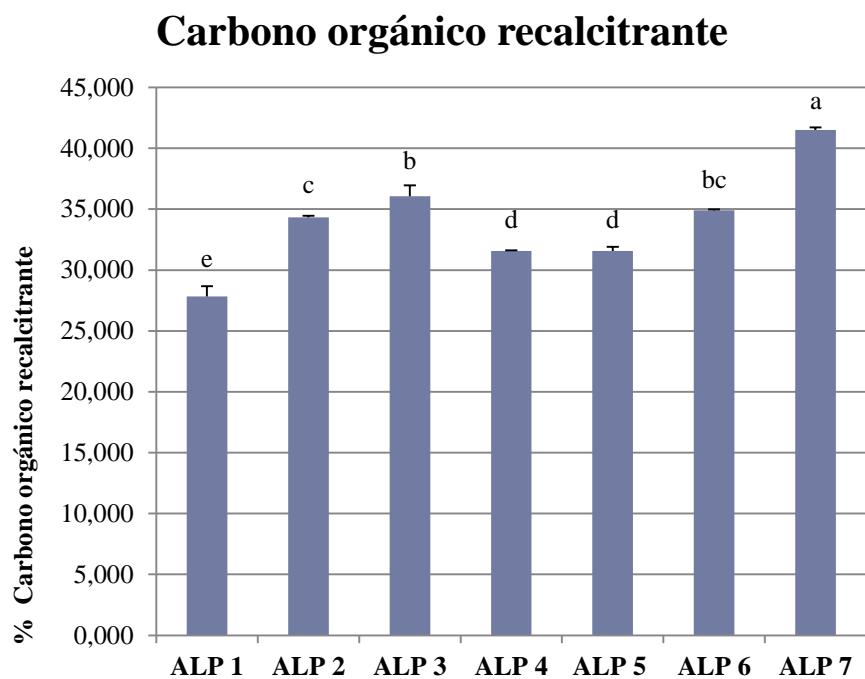


Figura 5.5. Carbono orgánico recalcitrante cuantificado para cada muestra. Las distintas letras indican diferencias (P-Value < 0,001) entre los tipos de alperujo.

Este carbono es la fracción más resistente a la mineralización microbiana y, por lo tanto, el que presenta una tasa de residencia en el suelo mayor. La cantidad de carbono orgánico estable es más elevada en las muestras que han sido tratadas con una elevada temperatura y presión de tal

manera que se observa una relación positiva y significativa ($P\text{-Value} < 0,05$) entre el contenido de carbono orgánico recalcitrante y la temperatura o la presión durante el proceso de producción. Sin embargo, cuando se realiza una regresión múltiple con las dos variables, el ajuste de la ecuación es significativamente mayor:

$$\text{COr} (\%) = 13,239 + 7,645 (\text{P (MPa)}) + 0,033 (\text{T}^{\circ} \text{C}); \quad R^2 = 0,816; \quad P\text{-Value} < 0,01$$

Recientes estudios sobre el efecto del *biochar* aportado al suelo durante los incendios forestales demostraron que el aumento de temperatura conduce a un progresivo incremento en la aromaticidad (*Nocentinia et al.*, 2010). Según Keiluweit y colaboradores, 2010, y Masiello, 2004, citados por Kim y colaboradores, 2012, con el aumento de la temperatura de pirólisis, la biomasa tiende a sufrir transformaciones estructurales que inducen a la formación de anillos con enlaces aromáticos carbono-carbono. Además, se produce una reordenación de las estructuras moleculares dando lugar a la formación de láminas de anillos aromáticos gradualmente más interconectadas y más grandes. La disposición de estas láminas o hojas de carbono aromáticos sufren cambios, al azar, en su orientación formando estructuras tridimensionales de capas superpuestas “tipo cebolla” (*Guggenberger, 2005*). Se cree que el grado de condensación de los *biochars* está relacionada con su permanencia en el medio ambiente; las estructuras ricas en carbono aromático son más resistentes a la oxidación microbiana ya que pocos microorganismos tienen enzimas capaces de romper este tipo de enlaces (*Brewer, 2012*).

Otro parámetro estudiado ha sido el **grado de estabilidad** calculado como la relación entre el carbono orgánico recalcitrante y el carbono orgánico total. Ha sido considerado como un índice que revela el estado de evolución o estabilización de la fracción orgánica. Además, es un parámetro útil que indica cómo se comportará un residuo orgánico al ser aplicado al suelo (*Huerta et al., 2010*). El análisis de la varianza de las muestras de alperujo evidencian diferencias altamente significativas ($P\text{-Value} < 0,001$) en la estabilidad del carbono o materia orgánica.

Los valores del grado de estabilidad oscilan entre, aproximadamente, el 65 % en muestras de *biochar* de alperujo producidas a 400° C y el 94 % de las muestras producidas a 600° C y 10 atm de presión (*Figura 5.6*), poniendo de manifiesto la formación de moléculas orgánicas más estables, más parecidas a las sustancias húmicas del suelo que a las moléculas orgánicas más propias del material vegetal, como la celulosa o la lignina que han sido total o parcialmente oxidadas (*Huerta et al., 2010*). Sin embargo, y a pesar de este elevado grado de estabilidad, el carbono recalcitrante no es totalmente inerte y puede ser mineralizado lentamente por medio de procesos tanto bióticos como abióticos (*Cowie et al., 2012*).

Grado de estabilidad

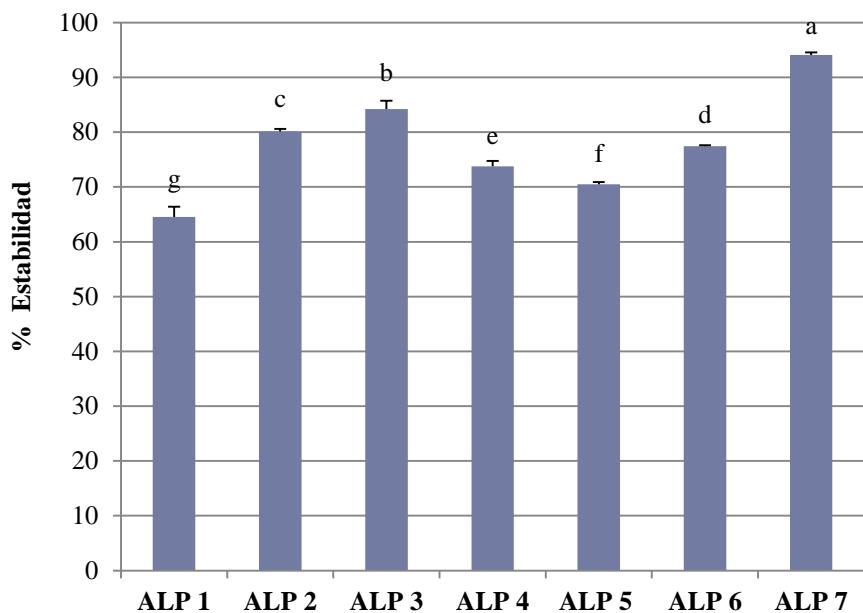


Figura 5.6. Grado de estabilidad cuantificado para cada muestra. Las distintas letras indican diferencias ($P\text{-Value} < 0,001$) entre los tipos de alperujo.

Puesto que el grado de estabilidad está en función del contenido de carbono orgánico recalcitrante, se verá afectado por todas aquellas condiciones de producción y características que se han tratado en la fracción anterior, esto es, la temperatura y la presión:

$$\text{GE} (\%) = 29,193 + 14,420 (\text{P (MPa)}) + 0,081 (\text{T}^a (\text{°C})); \quad R^2 = 0,771; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

5.2.3. Relación entre las variables estudiadas

Considerando todas las variables analizadas se observa una alta correlación entre las diferentes fracciones de carbono de las muestras. Existe una correlación negativa y significativa entre el contenido de carbono orgánico soluble y el carbono orgánico recalcitrante ($r = -0,94^{**}$) y el carbono orgánico oxidable y carbono orgánico recalcitrante ($r = -0,61^*$) que se puede resumir en la siguiente relación lineal múltiple:

$$\text{COr} (\%) = 63,018 - 1,820 (\text{COs} (\%)) - 0,100 (\text{COox} (\%)); \quad R^2 = 0,896; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

Este resultado puede explicarse por el grado de transformación macromolecular de la biomasa. Un mayor contenido en carbono orgánico recalcitrante implica un nivel de degradación mayor. En estas circunstancias existe un predominio de las fracciones más resistentes a la degradación (estructuras con anillos aromáticos, ceras, suberinas, etc.) con enlaces del tipo alifático, alquílico y biarílico, disminuyendo la proporción en carbono orgánico soluble y carbono orgánico oxidable, formas más lábiles, caracterizadas por compuestos macromoleculares con un predominio de uniones de tipo hidrolítico, que se descomponen de manera relativamente rápida por la acción de las hidrolasas al degradar enlaces de tipo éter, peptídico u otras uniones C-N (Lutzow *et al.*, 2006).

Hay que mencionar que la suma de las diferentes fracciones de carbono es superior a la unidad, hecho que refleja un solapamiento en las determinaciones de los distintos depósitos de carbono con las diferentes técnicas analíticas utilizadas. Este hecho es particularmente cierto en la determinación del carbono orgánico oxidable, puesto que este procedimiento analítico está muy influenciado tanto por las características de la materia orgánica (grado de oxidación, aromaticidad, proporción C:H) como por las condiciones de trabajo (temperatura o cantidad de muestra). Además, hay que considerar el *biochar* obtenido por la pirolisis de biomasa es un continuo de material carbonizado, carbón y partículas hollín con estructuras químicas y físicas muy heterogéneas (Cowie *et al.*, 2012) por lo que los procedimientos extractivos tienen algunas limitaciones (Huerta *et al.*, 2010; Olk & Gregorich, 2006).

También se observa la influencia que ejerce el tipo de carbono en el grado de estabilidad del *biochar*. En este aspecto se observa que el predominio de formas lábiles o de degradación intermedia influye negativamente en la estabilidad, mientras que un aumento de la proporción de carbono orgánico recalcitrante conducirá a un aumento de la estabilidad del *biochar*. En este caso las relaciones obtenidas se expresan según:

$$GE (\%) = 139,013 - 4,308 (COs (\%)); \quad R^2 = 0,830; \quad P\text{-Value} < 0,001$$

$$GE (\%) = 109,803 - 1,001 (COox (\%)); \quad R^2 = 0,389; \quad P\text{-Value} < 0,05$$

$$GE (\%) = 2,924 + 2,205 (COOr (\%)); \quad R^2 = 0,968; \quad P\text{-Value} < 0,001$$

Según estos valores se puede decir que el porcentaje de carbono orgánico no hidrolizable tiene más importancia en el valor global del grado de estabilidad, mientras que el carbono orgánico oxidable es la fracción con una relación más débil con este parámetro, reforzando nuevamente la idea de que este reservorio incluye tanto formas lábiles como formas con un cierto grado de protección bioquímica.

La relación entre las diferentes fracciones de carbono del *biochar*, la conductividad eléctrica y el pH del extracto 1:5 se evidencia por los coeficientes de correlación significativos existentes entre estas variables. Para cada fracción orgánica, esta influencia puede expresarse en forma de regresión lineal múltiple según:

$$COs (\%) = 19,942 - 1,404 (\text{pH}) + 0,004 (\text{CE} (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})); \quad R^2 = 0,670; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

$$COox (\%) = 0,751 + 0,772 (\text{pH}) + 0,018 (\text{CE} (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})); \quad R^2 = 0,432; \quad \text{P-Value} < 0,05$$

$$COr (\%) = 16,249 + 3,562 (\text{pH}) - 0,009 (\text{CE} (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})); \quad R^2 = 0,731; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

Cuando el *biochar* presenta un mayor contenido de carbono orgánico soluble (fracción lábil-activa), se produce una disminución del pH y un aumento de la conductividad eléctrica del extracto 1:5.

La disminución del pH se evidencia durante las primeras fases de degradación orgánica cuando existe un predominio de alkanos y ácidos orgánicos, que en su disociación pueden “ceder” protones al medio, ejerciendo una acción acidificante de la solución del suelo. Al mismo tiempo, la degradación de la materia orgánica conlleva una solubilización de monómeros simples, aminoácidos y cationes como el K^+ o el Ca^{2+} (altamente relacionado con la composición de la biomasa) aumentando la conductividad eléctrica de la disolución cuando se realiza una suspensión de este *biochar* con agua.

Con la mineralización de la materia orgánica (la muestra tiene una fracción de carbono oxidable mayor) se produce un aumento de la proporción de sustancias menos biodegradables debido a su composición estructural (moléculas polimetílicas como los lípidos o las ceras) y el aumento de la materia orgánica pirogénica incrementa la proporción de compuestos aromáticos con un elevado grado de condensación, que tienen la capacidad de adsorción de iones alcalinotérreos de carácter básico (Ca^{2+} y K^+) y, por lo tanto, se produce un aumento del pH y una disminución de la conductividad eléctrica por la disminución de componentes solubles. Este último proceso se hace particularmente evidente cuando existe un predominio de carbono orgánico recalcitrante, produciéndose en esta fase, la disminución de la conductividad eléctrica del extracto.

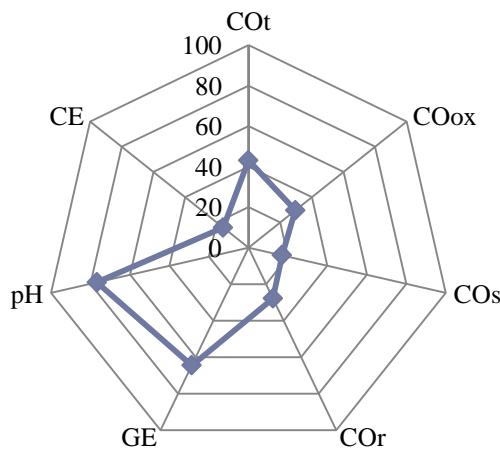
Al ser el grado de estabilidad un parámetro altamente correlacionado con la cantidad de carbono orgánico recalcitrante, no es de extrañar que el pH y la conductividad eléctrica sigan la misma línea que la establecida en la última ecuación, de tal manera que se puede establecer la siguiente expresión:

$$GE (\%) = 9,795 + 10,680 (\text{pH}) - 0,016 (\text{CE} (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})); \quad R^2 = 0,786; \quad \text{P-Value} < 0,001$$

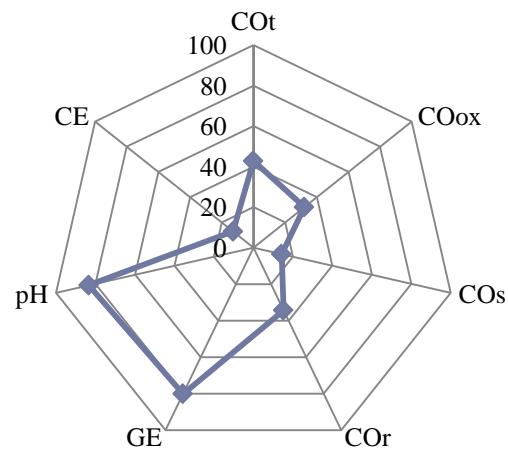
Confeccionando un modelo radial de los parámetros característicos de los *biochars* de alperujo (*Figura 5.7*) se pueden comparar las diferentes muestras analizadas. Se observa que la muestra con una mayor diferencia al resto es el ALP 7 mientras que las tres muestras restantes ALP 1, ALP 2 y ALP 3 (como muestra media de la pirolisis de 500º C) son bastante parecidas. A partir de estas características se ha seleccionado el ALP 2 y el ALP 7 como *biochar* utilizado como enmienda del suelo.

De este modo la elección del ALP 2 permite reducir variabilidad de un aspecto productivo (ambas muestras se obtienen a la misma temperatura) pero a la vez posee parámetros característicos intermedios a las muestras obtenidas a 400 y 500º C, y permitirá analizar el comportamiento de este tipo de muestra cuando se aplica al suelo.

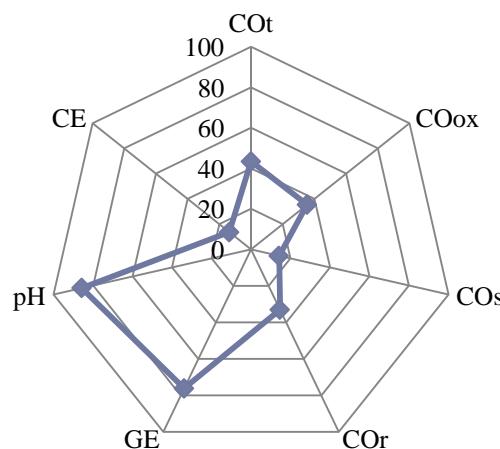
Alperujo 1



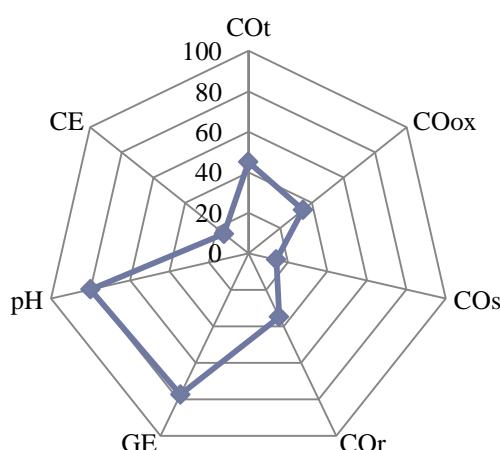
Alperujo 2



Media alperujos 3, 4 y 5



Alperujo 6



Alperujo 7

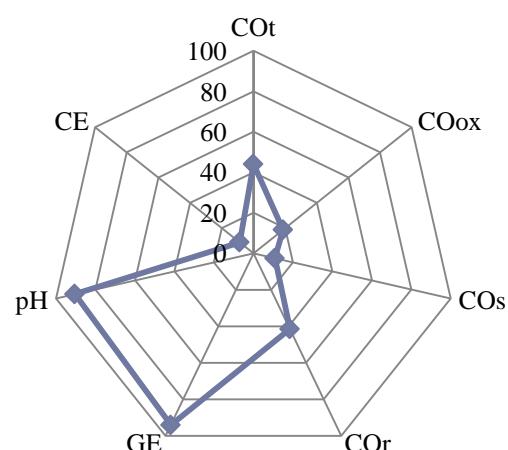


Figura 5.7. Representación gráfica de los parámetros químicos analizados en las muestras de biochar de alperujo. COt, COox, COs, COr y GE en porcentaje; CE en $mS \cdot dm^{-1}$ y pH·10.

5.3. Análisis de los suelos

El estudio de los suelos es de gran importancia antes de la incorporación del *biochar* con el fin de conocer la cantidad de enmienda a aportar y estudiar las modificaciones producidas en el sustrato a causa del *biochar*.

Los suelos de partida de este trabajo tienen las siguientes características¹:

	pH	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Humedad (%)	Capacidad de campo (%)	Tierra fina ($< 2\text{ mm}$) (%)	Elementos gruesos ($> 2\text{ mm}$) (%)	Carbono orgánico oxidable (%)
Calcisol	8,80	84,3	4,65	-	90,05	9,95	$0,3016 \pm 0,0294$
Gypsisol	7,74	1.741	10,90	$26,52 \pm 3,36$	73,73	26,27	$0,8871 \pm 0,0438$

Tabla 5.4. Resultados del análisis de suelos.

	Densidad aparente calcisol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		Densidad aparente gypsisol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
0-6 cm	1.423,1	0-5 cm	2.259,2
6-12 cm	1.517,2	5-10 cm	1.089,4
12-18 cm	1.517,3	10-15 cm	965,9
18-24 cm	1.569,1	15-20 cm	1.330,3
Media	1.506,7	Media	1.193,9

Tabla 5.5. Densidad aparente de los suelos.

¹ Ampliación bibliográfica en el *Anejo I*.

5.4. Cinética de mineralización del *biochar*. Dinámica de la producción de CO₂ (Respiración del suelo)

Los estudios de incubación, permiten cuantificar la fracción de carbono orgánico lúbil o materia volátil. Según los estudios de Nannipieri y colaboradores (1990) citados por Emran *et al.* (2012), la base teórica de esta metodología es la cuantificación del dióxido de carbono desprendido por los microorganismos en su actividad metabólica para obtener energía y utilizarla en su crecimiento a través de la descomposición de los restos orgánicos. Sin embargo, es un método de cuantificación que se ve muy influenciado por las condiciones de preparación de la muestra a incubar. Por este motivo, para una correcta incubación, es necesario homogeneizar cuidadosamente la mezcla de suelo-*biochar* con el agua a mitad de la capacidad de campo, para evitar una degradación irregular que altere las tasas (*Knicker et al.*, 2013).

La tasa de respiración expresada como la cantidad de C-CO₂ acumulado · 100 g⁻¹ de suelo seco, producido por cada muestra y cada tratamiento, sigue un modelo logarítmico durante el periodo de incubación (*Figura 5.8*).

En todas las muestras se puede observar que la curva muestra dos fases diferentes según la pendiente de la recta. La fase inicial, más rápida, se caracteriza por la utilización de los compuestos de carbono más fácilmente disponibles y se asigna a la reactivación de la microflora por las condiciones óptimas a las que se somete el suelo con *biochar* (temperatura y humedad idónea). Posteriormente, existe una estabilización de la respiración, durante la cual se metabolizan los restos microbianos muertos y degradan los compuestos de carbono más resistentes (*Knicker et al.*, 2013; *Zavalloni et al.*, 2011).

Respiración acumulada

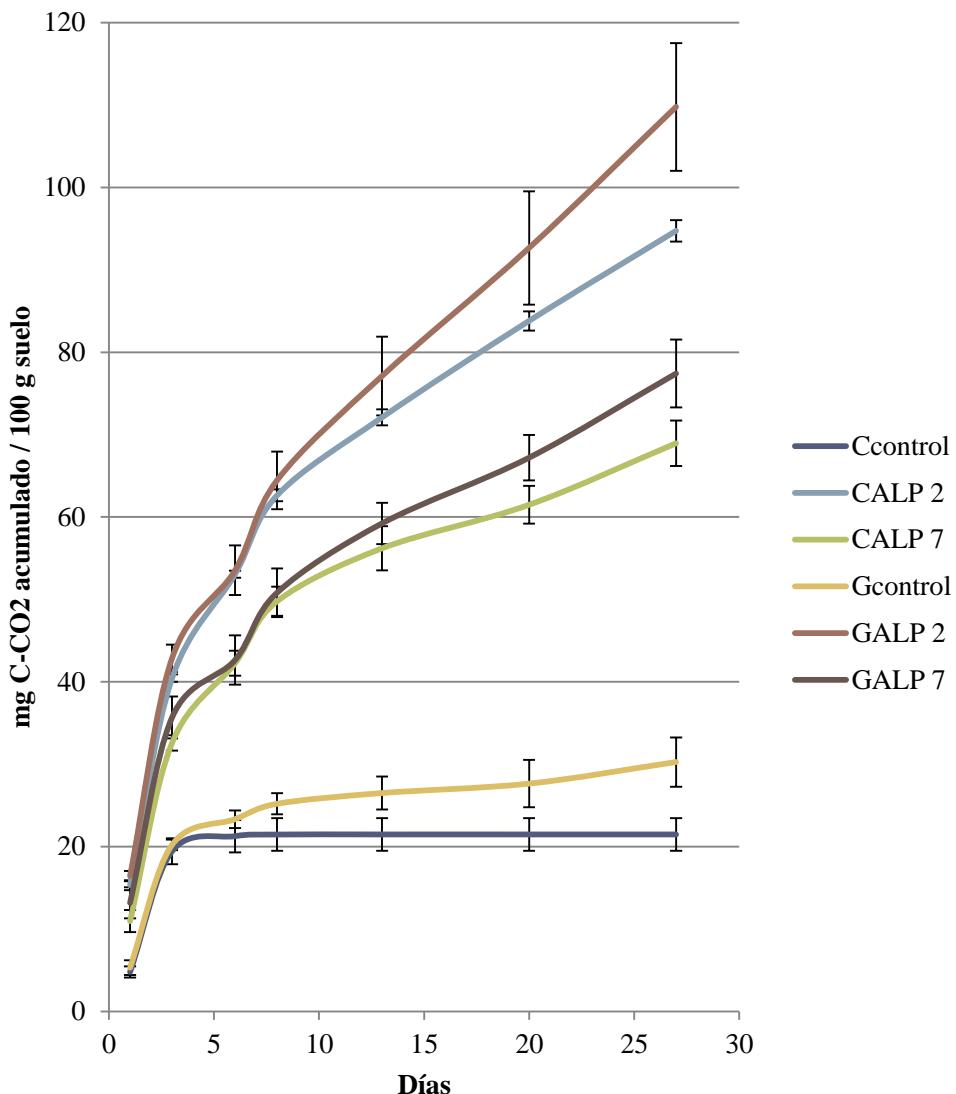


Figura 5.8. Respiración acumulada (mg C-CO₂/100 g de suelo seco) por cada tipo de suelo y tipo de biochar aplicado con un tiempo de incubación de un mes. Las barras de error representan la desviación típica (n=5).

Existen diferencias estadística y altamente significativas (P-Value < 0,001) entre las diferentes mezclas suelo-biochar y la respiración acumulada, la respiración basal y la respiración normalizada (Tabla 5.6).

Tratamiento	Calcisol			Gypsisol		
	Ccontrol	CALP 2	CALP 7	Gcontrol	GALP 2	GALP 7
mg C-CO₂ acum. / 100 g suelo	21,48 ± 1,97 (f)	94,73 ± 1,29 (b)	68,95 ± 2,75 (d)	30,17 ± 3,09 (e)	110,31 ± 7,82 (a)	77,76 ± 4,14 (c)
Respiración basal mg C-CO₂ / 100 g suelo día	0,80 ± 0,07 (f)	3,51 ± 0,05 (b)	2,55 ± 0,10 (d)	1,12 ± 0,12 (e)	4,09 ± 0,29 (a)	2,88 ± 0,15 (c)
Respiración normalizada mg C-CO₂ / g Corg día	2,65 ± 0,24 (a)	1,44 ± 0,02 (b)	1,02 ± 0,04 (d)	1,26 ± 1,13 (c)	1,35 ± 0,10 (bc)	0,93 ± 0,05 (d)

Tabla 5.6. Valores medios de emisión de C-CO₂ de los tratamientos de incubación planteados.

Las distintas letras indican las diferencias de emisión (P-Value < 0,001).

En las muestras de suelos sin *biochar* (Ccontrol y Gcontrol) se observa que después de 5 días de incubación la tasa de respiración decrece fuertemente (menor pendiente en los controles de la Figura 5.8), llegando a estabilizarse entre los 7 y 12 días con una producción media de CO₂ de 0,01 mg · 100 g⁻¹ de suelo seco en el calcisol control y 0,96 mg CO₂ · 100 g⁻¹ de suelo seco en gypsisol control. En las muestras incubadas con *biochar*, también se observa el mismo patrón, pero con un retraso respecto al inicio de las medidas, produciéndose la disminución de la tasa respiratoria, una semana más tarde que en las muestras controles (a los 12 días de incubación).

La relación entre el carbono lábil del *biochar* y la respiración acumulada durante la incubación puede representarse mediante una ecuación lineal de regresión simple:

Para el calcisol:

$$C\text{-CO}_2 = 17,951 + 1,656 (\% \text{ COs} + \text{COox}); \quad R^2 = 0,962; \quad P\text{-Value} < 0,001$$

Para el gypsisol:

$$C\text{-CO}_2 = 14,900 + 2,039 (\% \text{ COs} + \text{COox}); \quad R^2 = 0,847; \quad P\text{-Value} < 0,001$$

La incorporación de *biochar* producido a menores presiones durante la pirolisis (ALP 2), produce un mayor incremento en la emisión de CO₂ (P -Value < 0,001) tanto en suelos calizos como en suelos yesosos, mientras que adición del ALP 7, representa una emisión de CO₂ un 28% (en calcisoles) y 29,5% (en gypsisoles) menor. Estudios previos (Cowie *et al.*, 2012; Smith *et al.*, 2010; Zavalloni *et al.*, 2011) sobre la mineralización del *biochar* atribuyen las altas tasas respiratorias a la presencia de un mayor contenido de carbono orgánico soluble y a la existencia de una elevada fracción de carbono con poco grado de condensación en este tipo de *biochar*.

Las tasas de emisión de C-CO₂ de este estudio son similares a las tasas descritas en los trabajos de Cowie y colaboradores (2012) con *biochar* de eucalipto y de estiércol de aves de corral y vacas. Sin embargo, son ligeramente superiores a las tasas obtenidas por Zavalloni y colaboradores (2011) y Smith y colaboradores (2010) en *biochar* de origen vegetal (madera y gramíneas), aunque otros estudios de incubación de laboratorio (Hamer *et al.*, 2004) han demostrado que el 0,26 – 0,79 % del carbono total del *biochar* se pierde durante los primeros 60 días de incubación.

Muchas de estas diferencias pueden atribuirse a la composición inicial del *biochar*, al tamaño de partícula incorporado al suelo, a la dosis utilizada y a las condiciones de incubación (Nocentinia *et al.*, 2010). Si comparamos los valores obtenidos con trabajos realizados en suelos con la misma composición (Badía *et al.*, 2013) se observa que la respiración normalizada de las muestras con *biochar* son en todos los casos inferiores a los producidos por suelos similares pero con incorporación de paja de cereal. Las muestras control, sin embargo, presentan emisiones de CO₂ normalizado muy parecidos.

El incremento de la tasa de respiración del suelo debido a la adición de *biochar* es relativamente superior en los suelos con presencia de yeso, sin embargo, cuando se tiene en cuenta la respiración normalizada (en base al carbono orgánico del suelo), se puede observar que los suelos que más respiran son los calizos, seguidos por los suelos enmendados con ALP 2, indistintamente de su composición química, seguidos por los suelos yesosos y, finalmente los suelos enmendados con ALP 7, donde nuevamente desaparecen las diferencias entre los tipos de suelo (*Tabla 5.6*).

En la incubación de Steinbess y colaboradores (2009) los tratamientos con *biochar* respiraron el doble que los controles. En este trabajo la respiración de los suelos con ALP 7 es aproximadamente dos veces y media mayor que los controles, y la del ALP 2, tres veces y media superior. Pero cuando se referencia el CO₂ al contenido de carbono orgánico inicial de la muestra (se normaliza) para poder comparar, se puede apreciar que esto no es así.

Las tasas de degradación de las muestras vienen definidas por el tipo de *biochar* añadido y no dependen del suelo en sí o cualquier interacción suelo-*biochar* (Steinbeiss *et al.*, 2009). Esto es apreciable en la *Tabla 5.7* donde se diferencian tres grupos en cuanto a la descomposición: los controles, el alperujo 2 y el alperujo 7, siendo este último el que muestra diferencias más significativas.

Para describir la mineralización del carbono del *biochar*, se ha utilizado una ecuación exponencial de primer orden. El grado de conformidad entre los datos experimentales y los valores previstos por la ecuación se expresa por el valor R² (entre 0,64 y 0,92). En la *Tabla 5.7* se relacionan las constantes de degradación (k), promedio de las cinco réplicas y sus desviaciones estándar para

cada muestra de *biochar* y suelo. Los valores obtenidos representan la velocidad de mineralización de prácticamente el 100 % de la fracción lábil (a). Son relativamente bajos ya reflejan la tasa de emisión de CO₂ del primer tramo de la curva de la *Figura 5.8*. Sin embargo, son valores parecidos a los hallados en la degradación del *biochar* de eucaliptus tanto de madera como de hoja producidos a 550° C (Cowie *et al.*, 2012).

	a (% CO ₂ lábil)	k₁ (años ⁻¹)	TMR 1/k ₁ (años)
Ccontrol	96,4222	0,6716 ± 0,0326	1,4919 ± 0,0754
CALP 2	99,0828	0,4745 ± 0,0000	2,1075 ± 0,0000
CALP 7	99,2590	0,3285 ± 0,0258	3,0594 ± 0,2431
Gcontrol	98,7455	0,3796 ± 0,0554	2,6742 ± 0,3431
GALP 2	99,2856	0,4453 ± 0,0400	2,2594 ± 0,1915
GALP 7	99,3867	0,2993 ± 0,0163	3,3486 ± 0,1702

Tabla 5.7. Coeficiente de mineralización y tiempo medio de residencia de la fracción carbono orgánico lábil del *biochar*.

El tiempo medio de residencia, calculado como 1/k (Knicker *et al.*, 2013) acumulado durante un mes, oscila entre un año y medio (controles) y tres años y medio (suelo con ALP 7). Estos tiempos son relativamente cortos, pero hay que tener en cuenta que se refieren exclusivamente a la fracción lábil del carbono orgánico. A pesar de todo son valores muy similares a los obtenidos en la mineralización de *biochar* obtenido a partir de raygrass (3,2 años) y comparables a los valores descritos en recientes estudios (Zimmerman, 2010) con *biochar* producidos a partir de madera de roble y pino. También hay que considerar que el tamaño de partícula del *biochar* añadido al suelo influyen en su reactividad (Nocentinia *et al.*, 2010) y que en condiciones de campo, la descomposición del *biochar* se considera 10 veces más lenta (Kuzyakov *et al.*, 2009). A pesar de todo se pone de manifiesto que la incorporación de *biochar* de alperujo, fundamentalmente el obtenido a 600° C y 10 atm, posibilita un almacenamiento de carbono en el suelo, que se puede ver incrementado con el tiempo.

En el presente estudio, se ha trabajado con tiempos de incubación muy cortos, que permiten calcular el tiempo de residencia de la fracción de carbono orgánico menos polimerizada. El aumento del tiempo de incubación, permitiría llegar a una estabilización de las tasas de emisión de CO₂ en las muestras con *biochar* (actualmente no alcanzados), permitiendo ajustar los tiempos de residencia y las tasas de degradación de las fracciones más recalcitrantes de este residuo (Cowie *et al.*, 2012).

Por otra parte, también hay que tener en cuenta los trabajos de Steinbeiss y colaboradores (2009) en los que se concluye que los microorganismos heredados del suelo se adaptan a la presencia de *biochar* y lo utilizan como nueva fuente de carbono, modificándose el tiempo medio de residencia durante períodos largos de incubación. Según estos mismos autores, la normalización de las pérdidas es fundamental para la mejora de la comparabilidad de los diversos tratamientos.

5.5. Efecto de la incubación y adición de *biochar* sobre determinadas propiedades edáficas

Además del efecto del secuestro de carbono en el suelo por la adición de *biochar*, es necesario conocer cómo se modifican diferentes propiedades edáficas relacionadas con su productividad. En este sentido un parámetro analítico muy importante es el valor de pH, ya que da información de la disponibilidad o no de los nutrientes, así como de si puede haber problemas de crecimiento de las plantas por alcalinidad.

Tras la incubación de un mes y el secado de las muestras se procedió a la medición de pH obteniendo los siguientes resultados:

	pH
Ccontrol	8,55 ± 0,04
CALP 2	8,87 ± 0,06
CALP 7	9,09 ± 0,13
Gcontrol	7,86 ± 0,18
GALP 2	8,01 ± 0,10
GALP 7	8,09 ± 0,02

Tabla 5.8. Valores de pH tras la incubación.

Se pueden observar diferencias estadística y altamente significativas (P-Value < 0,001) entre las diferentes mezclas del bioensayo y el pH de las mismas. Los valores más elevados se obtienen en las muestras de suelos calizos a los que se ha añadido *biochar*, mientras que los suelos yesosos no presentan diferencias significativas por esta práctica.

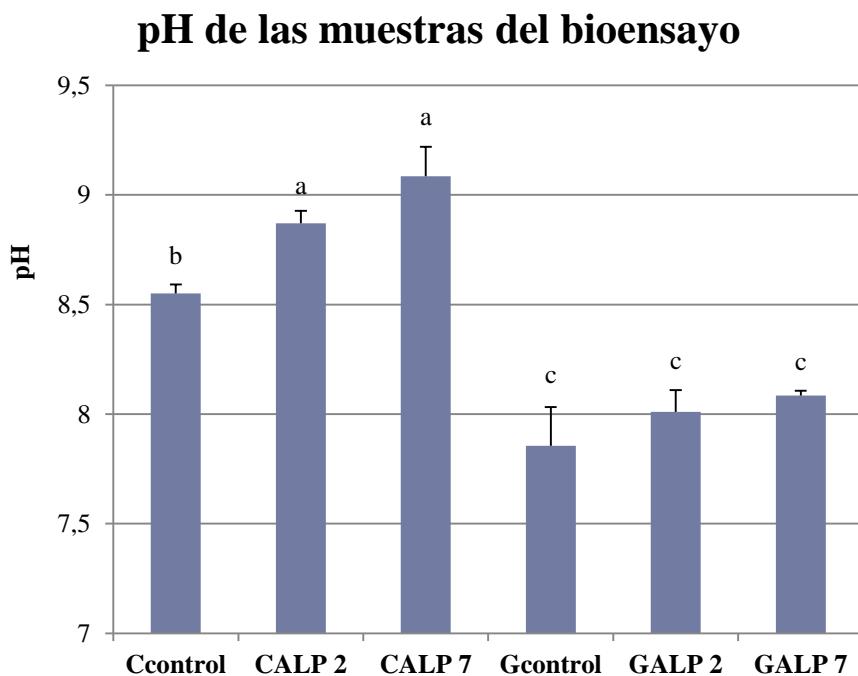


Figura 5.9. pH del bioensayo cuantificado para cada muestra. Las distintas letras indican diferencias (P-Value < 0,001) entre los tipos de muestra.

Tras relacionar el pH inicial del suelo y el del *biochar* aplicado, con los pH finales se obtiene la siguiente ecuación:

$$\text{pH final} = -0,519 + 0,877 \text{ (pH suelo)} + 0,204 \text{ (pH biochar)}; \\ R^2 = 0,977; \text{ P-Value} < 0,001$$

De la cual se puede concluir que el pH del suelo tiene más importancia sobre el pH final del bioensayo que el pH del *biochar* añadido.

Los diferentes valores de pH entre *biochar* y el suelo puede ser la razón principal para el cambio de pH del suelo. Un *biochar* ácido también podría aumentar el pH del suelo cuando se usa en suelos con un pH más bajo valor (Liu & Zhang, 2012).

5.6. Análisis del contenido medio de metales totales

El contenido medio de metales totales analizados en las muestras de suelo-*biochar* expone dos grupos de elementos diferenciados por el valor relativo. Así existe un conjunto de metales cuyo contenido es superior al 0,1 % del contenido total de la muestra (*Tabla 5.9*) y otro grupo constituido por Cr, Mn, V, Ni, Cu, Zr, Cd, Sn, Sb y Pb con valores porcentuales muy próximos y por debajo del 0,05 % del total de la muestra.

	Si	Ca	Al	Fe	K	S	Ti
Ccontrol	21,43 ± 0,52	13,46 ± 0,30	6,18 ± 0,95	3,24 ± 0,29	3,10 ± 0,06	0,32 ± 0,00	0,29 ± 0,00
CALP 2	20,55 ± 0,41	13,60 ± 0,20	6,10 ± 0,81	3,00 ± 0,13	3,59 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,28 ± 0,01
CALP 7	19,93 ± 0,74	13,24 ± 0,33	5,27 ± 0,00	3,27 ± 0,25	3,59 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,31 ± 0,02
Gcontrol	5,33 ± 0,02	19,33 ± 0,15	0,00 ± 0,00	0,50 ± 0,01	0,79 ± 0,01	7,74 ± 0,07	0,08 ± 0,03
GALP 2	5,28 ± 0,18	17,80 ± 0,57	0,00 ± 0,00	0,52 ± 0,05	1,05 ± 0,00	7,25 ± 0,27	0,08 ± 0,01
GALP 7	5,28 ± 0,47	18,66 ± 1,27	0,00 ± 0,00	0,48 ± 0,00	1,10 ± 0,06	7,20 ± 0,12	0,09 ± 0,01

Tabla 5.9. Valores porcentuales del contenido de metales totales analizados por XRF. Valores medios y desviaciones estándar de cada uno de los tratamientos estudiados en la incubación (n=2).

Utilizando un análisis de componentes principales (ACP) se obtiene una visión sintética de las interrelaciones existentes entre todos los metales analizados. De forma general el componente (factor) 1 y el componente 2, explican aproximadamente el 82 % de la variabilidad total.

El componente número 1 (eje X), que representa el 73 % de la varianza total de los datos, queda definida por las variables que se relacionan con la composición mineralógica de los dos tipos de suelos estudiados. A lo largo de este eje, se ha observado una correlación negativa, entre las variables más abundantes en los suelos carbonatados y los suelos yesosos.

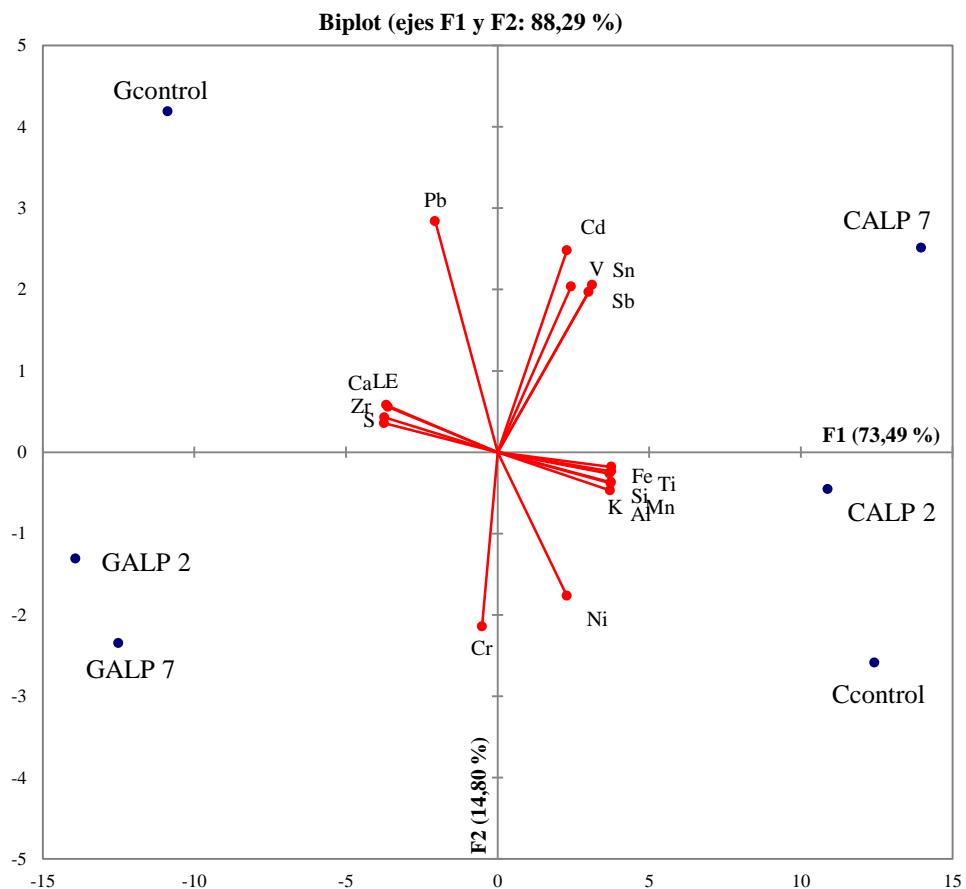


Figura 5.10. Distribución ortogonal del análisis de componentes principales (ACP) del contenido de metales totales.

El contenido de Al, Si, Fe, Mn y Ti están altamente correlacionados y su contenido es significativamente superior en los calcisoles. Estos suelos tienen una proporción mayor de arcillas mineralógicas cuyas unidades estructurales están constituidas por Si (elemento central de las capas tetraédricas), con el Fe y el Al como cationes de enlace o como cationes susceptibles a inducir sustituciones isomórficas dentro de las capas, principalmente, octaédricas de los filosilicatos. El hierro y el titanio, son a su vez metales característicos de la composición mineralógica de las arcillas de tipo illítico, pudiéndose encontrar entre las líneas estructurales de tetraedros y octaedros.

Por el contrario, el Ca y el S son dos elementos químicos muy abundantes en los gypsisoles ya que forman parte de la molécula del yeso (CaSO_4). El Zr es un catión de enlace en los nesosilicatos, también se puede encontrar en filosilicatos bilaminares (1:1) como la caolinta o como catión intralaminar de algunas micas. Es un mineral muy resistente a la meteorización por lo que se acumula de manera residual en la fracción arena.

El componente número 2 (eje Y), representa un porcentaje menor de la varianza (15 % aproximadamente), y refleja las variables con contenidos porcentuales muy bajos (del orden de 0,001 a 0,02 %) y con poco grado de variación entre las muestras analizadas.

La adición de *biochar* sólo queda reflejada en el contenido de potasio y en la fracción de elementos ligeros (LE) en la que se incluye fundamentalmente el carbono. Los valores obtenidos para este último conjunto de elementos oscilan entre el 68 % en los suelos yesosos y el 57 % de los suelos calizos. A pesar que la composición elemental del *biochar* es muy parecida a la de su materia prima y que, por lo tanto, incluyen macros y micronutrientes tales como calcio, cobre, hierro, potasio, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, fósforo, azufre, y zinc (Brewer, 2012), las cantidades aportadas son tan pequeñas que quedan encubiertas por el efecto de la matriz.

El dendrograma obtenido (*Figura 5.11*) después de realizar un análisis jerárquico, separa las muestras en dos grupos claramente diferenciados según el material original de los suelos estudiados.

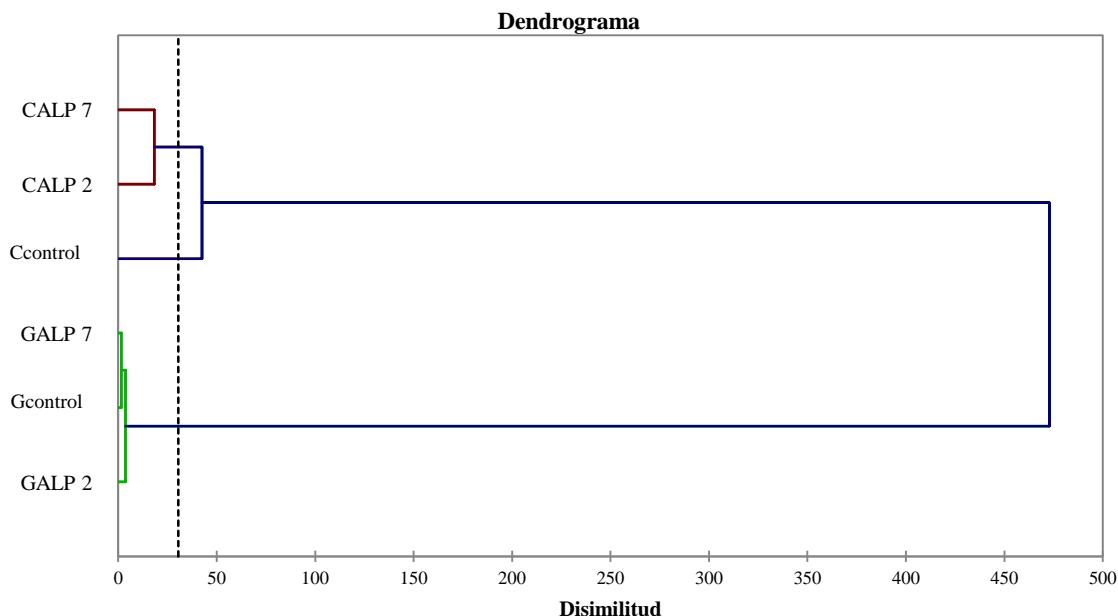


Figura 5.11. Dendrograma de agrupación de las muestras suelo-biochar después de un análisis jerárquico.

A un nivel de detalle superior, se pueden distinguir dos grupos dentro de los suelos calizos, según hayan sido enmendaos con *biochar* o no. Sin embargo no se observa ninguna diferencia apreciable según el tipo de *biochar* utilizado en estos suelos (ALP 2 o ALP 7). Estas diferencias no se aprecian en las muestras yesosas.

6.- Conclusiones

Tras la realización de los experimentos y una vez obtenidos los resultados de los mismos, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- 1) Se ha constatado efecto de las condiciones de pirólisis (temperatura y presión) en los parámetros físico-químicos estudiados, especialmente en la fracción de carbono orgánico dominante.
- 2) El tipo de carbono orgánico predominante determinará otros parámetros tales como el pH y la conductividad eléctrica los cuales tienen importancia sobre la ecología y las propiedades agronómicas del suelo.
- 3) Existe una gran relación entre todas las variables analizadas y, por tanto, una modificación en las condiciones de producción tiene gran repercusión en las características de las muestras con relevancia en la incorporación del material pirogénico al sustrato edáfico.
- 4) La composición y las características de la biomasa inicial, influyen en la proporción de las distintas fracciones de carbono del *biochar*.
Las variaciones que se observan entre las muestras 3 y 5 están dentro del margen de heterogeneidad de la muestra.
- 5) Se observa un incremento de CO₂ con la adición de *biochar* al suelo a la vez que se almacena carbono en el mismo. La muestra que menos respira respecto al carbono inicial existente es la constituida por ALP 7 (*biochar* con mayor grado de aromaticidad y, por tanto, recalcitrancia) seguida de la muestra ALP 2 y, por último, la muestra control. Con tiempo, esta adición supone un secuestro de CO₂ con efecto sobre la mitigación del calentamiento global del planeta.
- 6) La incorporación de *biochar* no modifica significativamente el pH del suelo puesto que el valor inicial de pH del sustrato cobra mayor importancia que el valor de pH del *biochar* añadido.
- 7) No ha sido posible ajustar los tiempos de residencia y las tasas de degradación de las fracciones más recalcitrantes del residuo debido al corto periodo de incubación de las muestras durante el bioensayo.
- 8) Con la adición de *biochar* se aumenta la fertilidad ya que se puede observar un incremento de la actividad microbiana.

Como **Trabajos Futuros** se deberían contemplar:

- Ampliación del periodo de incubación hasta la estabilización de las tasas de emisión de CO₂ en las muestras con *biochar* lo cual permitiría ajustar los tiempos de residencia y las tasas de degradación de las fracciones más recalcitrantes de este residuo.
- Analizar aspectos agronómicos tras la incorporación de *biochar* en el sustrato edáfico tales como la capacidad de intercambio catiónico, la capacidad de retención de agua disponible, la interacción con fitosanitarios y fertilizantes, etc.

7.- Bibliografía

- Abdullah, H., & Wu, H. (2009). Biochar as a Fuel: 1. Properties and Grindability of Biochars Produced from the Pyrolysis of Mallee Wood under Slow-Heating Conditions. *Energy & Fuels*, 23(8), 4174–4181. doi:10.1021/ef900494t
- Anderson, J. P. (1982). Soil respiration. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. (2nd ed., pp. 831–871). Madison, Wisconsin: Agronomy Series, nº 9.
- Armas-Herrera, C. M., Mora, J. L., Arbelo, C. D., & Rodríguez-Rodríguez, A. (2013). Labile carbon pools and biological activity in volcanic soils of the Canary Islands. *Spanish Journal of Soil Science*, 3(1), 7–27. Retrieved from http://sjss.universia.net/pdfs_revistas/articulo_291_1363339624806.pdf
- 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.
- Aznar, J. M., Poch, R. M., & Badía, D. (2013). Soil catena along gypseous woodland in the middle Ebro Basin: soil properties and micromorphology relationships. *Spanish Journal of Soil Science*, 3(1), 28–44. Retrieved from http://sjss.universia.net/pdfs_revistas/articulo_282_1363339636712.pdf
- Badía, D., Cuchí, J. A., Martí, C., & Casanova, J. (2006). *Los suelos de los viñedos de la Denominación de Origen Somontano*. Prensas Universitarias de Zaragoza.
- Badía, D., Martí, C., & Aguirre, A. J. (2013). Straw management effects on CO₂ efflux and C storage in different Mediterranean agricultural soil. *Science of The Total Environment, En prensa*.
- Barrow, C. J. (2012). Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. *Applied Geography*, 34, 21–28. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0143622811001780/1-s2.0-S0143622811001780-main.pdf?_tid=8643a04c-6f0a-11e2-80bb-00000aacb35e&acdnat=1360010356_4bd8c8b0446e55e0ff3506ac3f4de7b5
- Benito, R. (2013). El confidencial. *La “marca Italia” se queda con el aceite español*. Retrieved from <http://www.elconfidencial.com/economia/2013/02/10/la-marca-italia-se-quedan-con-el-aceite-espanol-114533/>

- Brewer, C. E. (2012). *Biochar characterization and engineering. Graduate Theses and Dissertations.*
- Brodowski, S., John, B., Flessa, H., & Amelung, W. (2006). Aggregate-occluded black carbon in soil. *European Journal of Soil Science*, 57(4), 539–546. doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00807.x
- Buchmann, N. (2000). Biotic and abiotic factors controlling soil respiration rates in *Picea abies* stands. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(11-12), 1625–1635. doi:10.1016/S0038-0717(00)00077-8
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*, 107, 419–28. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.084
- Castillo, E. (2008). Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano. Retrieved from http://www.tecnicana.org/pdf/2009/tec_v13_no21_2009_p18-23.pdf
- Certini, G., Forte, C., D'Acqui, L. P., & Santi, C. A. (2007). Spectroscopic properties of bulk and dichromate oxidation resistant soil organic matter from an anthroposequence in a Mediterranean environment. *Plant and Soil*, 291, 55–65. Retrieved from <http://connection.ebscohost.com/c/articles/24513205/spectroscopic-properties-bulk-dichromate-oxidation-resistant-soil-organic-matter-from-anthroposequence-mediterranean-environment>
- Cheng, C. H., Lehmann, J., & Engelhard, M. H. (2008). Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6), 1598–1610. doi:10.1016/j.gca.2008.01.010
- Cowie, A. L., Singh, B. P., & Smernik, R. J. (2012). Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environmental science & technology*, 46(21), 11770–11778. doi:10.1021/es302545b
- Cui, L., Zhang, A., Pan, G., Li, L., Hussain, Q., Zhang, X., Zheng, J., et al. (2010). Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 139, 469–475. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com.roble.unizar.es:9090/science/article/pii/S0167880910002215>

- Dawson, J. J. C., & Smith, P. (2007). Carbon losses from soil and its consequences for land-use management. *Science of The Total Environment*, 382(2-3), 165–190. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com.roble.unizar.es:9090/science/article/pii/S0048969707003695>
- Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2009). Physical properties of biochar. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 13–32). Londres: Earthscan. Retrieved from <http://www.biochar-international.org/projects/book>
- Emran, M., Gisper, M., & Pardini, G. (2012). Comparing measurements methods of carbon dioxide fluxes in a soil sequence under land use and cover change in North Eastern Spain. *Geoderma*, 170, 176–185. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0016706111003314/1-s2.0-S0016706111003314-main.pdf?_tid=20430dca-907d-11e2-8de4-00000aab0f27&acdnat=1363687966_212b3b097e6442674f67578191515168
- Gómez-Brandón, M., Lazcano, C., & Domínguez, J. (2008). The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure. *Chemosphere*, 70(3), 436–444. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.06.065
- Guggenberger, G. (2005). Humification and mineralization in soils. In A. Varma & F. Buscot (Eds.), *Microorganisms in Soils: Roles in Genesis and Functions* (Vol. 3, pp. 85–106). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. doi:10.1007/b137872
- Hamer, U., Marschner, B., Brodowski, S., & Amelung, W. (2004). Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. *Organic Geochemistry*, 35(7), 823–830. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.03.003
- Huerta, Ò., López, M., Soliva, M., Pich, M., Lumbreiras, F., & Codinach, E. (2010). *Procés de compostatge: Caracterització de mostres* (p. 432). Barcelona: Diputació de Barcelona. Àrea de Presidència. Direcció de Comunicació.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2007). *Climate change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate change*. (p. 996). Cambridge: Cambridge University Press. Retrieved from http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg1_report_the_physical_science_basis.htm
- International Biochar Initiative. (2012). *What is biochar?* Retrieved April 17, 2013, from <http://www.biochar-international.org>
- Kim, K. H., Kim, J.-Y., Cho, T.-S., & Choi, J. W. (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of

pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, 118, 158 – 162. Retrieved from http://journals.ohiolink.edu/ejc/article.cgi?issn=09608524&issue=v118inone_c&article=158_iopstopfpoppr

- Knicker, H., González Vila, F. J., & González Vázquez, R. (2013). Biodegradability of organic matter in fire-affected mineral soils of Southern Spain. *Soil Biology & Biochemistry*, 56, 31–39. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0038071712000764/1-s2.0-S0038071712000764-main.pdf?_tid=19ee76b8-871c-11e2-befd-00000aacb35d&acdnat=1362656733_c5fc63fa21acc72df1aa1677a7a44ec0
- Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I., & Xu, X. (2009). Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(2), 210–219. doi:10.1016/j.soilbio.2008.10.016
- Laguarta, S. (2012). *Estudio de la influencia de la temperatura final y de la presión durante la pirólisis lenta de alperujo para la obtención del biochar*. Universidad de Zaragoza.
- Leavitt, S. W., Follett, R. F., & Paul, E. A. (2006, March 31). Estimation of slow- and fast-cycling soil organic carbon pools from 6N HCl hydrolysis. *Radiocarbon*. doi:10.2458/azu_js_rc.v.1903
- Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature*, 447(7141), 143–4. doi:10.1038/447143a
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0038071711001805/1-s2.0-S0038071711001805-main.pdf?_tid=a7d08ece-6f09-11e2-b8cf-00000aacb362&acdnat=1360009983_477edc5b0dc0c2ec84a3a2d37168690
- Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R., & Ziolkowski, A. (2012). Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*, 87(2), 151–157. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0045653511013750/1-s2.0-S0045653511013750-main.pdf?_tid=f2212942-6f05-11e2-b8cf-00000aacb362&acdnat=1360008390_9fa808b0e82f986c826e090a7fb2ed3c
- Liu, X.-H., & Zhang, X.-C. (2012). Effect of biochar on pH of alkaline soils in the Loess Plateau: results from incubation experiments. *International Journal of Agriculture & Biology*, 14(5), 745–750. Retrieved from http://www.fspublishers.org/ijab/past-issues/IJABVOL_14_NO_5/10.pdf
- López, M., Huerta-Pujol, O., Martínez-Farré, F. X., & Soliva, M. (2010). Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical stability degree for OM

and N quality assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(2), 171–181. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com.rob.le.unizar.es:9090/science/article/pii/S0921344910002065>

- Lutzow, M. V., Kogel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., & Flessa, H. (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57(4), 426–445. doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00809.x
- Major, J. (2010). Biochar for soil quality improvement, climate change mitigation and more. Retrieved from <http://biochar-atlantic.org/assets/pdf/BiocharSoilFertility.pdf>
- Marschner, B., Brodowski, S., Dreves, A., Gleixner, G., Gude, A., Grootes, P. M., Hamer, U., et al. (2008). How relevant is recalcitrance for the stabilization of organic matter in soils? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(1), 91–110. doi:10.1002/jpln.200700049
- Mašek, O., Brownsort, P., Cross, A., & Sohi, S. (2013). Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel*, 103, 151–155. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0016236111005187/1-s2.0-S0016236111005187-main.pdf?_tid=1b12b1a4-6f0b-11e2-9da8-0000aab0f6b&acdnat=1360010606_ad4937d7c2c0a933c9b10d838263de12
- Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. (1994). *Métodos oficiales de análisis. Tomo III* (p. 662). Madrid.
- Nguyen, B. T., Lehmann, J., Hockaday, W. C., Joseph, S., & Masiello, C. A. (2010). Temperature Sensitivity of Black Carbon Descomposition and Oxidation. *Environmental Science & Technology*, 44, 3324–3331. Retrieved from <http://binhthanhnguyen.files.wordpress.com/2011/10/temperature-sensitivity-of-black-carbon-decomposition-and-oxidation.pdf>
- Nguyen, B. T., Lehmann, J., Kinyangi, J., Smernik, R., Riha, S. J., & Engelhard, M. H. (2008). Long-term black carbon dynamics in cultivated soil. *Biogeochemistry*, 89, 295–308. Retrieved from <http://cgospace.cgiar.org/handle/10568/2173>
- Nocentinia, C., Certinia, G., Knickerc, H., Franciosod, O., & Rumpel, C. (2010). Nature and reactivity of charcoal produced and added to soil during wildfire are particle-size dependent. *Organic Geochemistry*, 41(7), 682–689. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0146638010000781/1-s2.0-S0146638010000781-main.pdf?_tid=5634fd6c-6f03-11e2-ada0-00000aab0f02&acdnat=1360007269_05814ce5b2678b6344a1cd2d6a947e86

- Olk, D. C., & Gregorich, E. G. (2006). Meaningful pools in determining soil C and N dynamics. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 967–974.
- Paco, D. (2012). *Evaluación de los efectos de varios tipos de biochar en suelo y planta*. Universidad Autónoma de Barcelona. Retrieved from http://ddd.uab.cat/pub/trerecpro/2012/hdl_2072_202695/PFC_DanielPacoAbenza.pdf
- Paul, E. A., Morris, S. J., Conant, R. T., & Plante, A. F. (2006). Does the Acid Hydrolysis–Incubation Method Measure Meaningful Soil Organic Carbon Pools? *Soil Science Society of America Journal*, 70(3), 1023. doi:10.2136/sssaj2005.0103
- Petersen, J. B., Neves, E., & Heckenberger, M. J. (2001). Gift from the past: Terra Preta and prehistoric Amerindian occupation in Amazonia. *Unknown Amazonia, British Museum Press* (pp. 86–105). Londres.
- Porta, J., López-Acevedo, M., & Rodríguez, R. (1986). *Técnicas y experimentos en edafología* (Collegi Of., p. 283). Barcelona.
- Porta, J., López-Acevedo, M., & Roquero, C. (2003). *Edagología para la agricultura y el medio ambiente* (Ediciones ., p. 929). Madrid.
- Ramankutty, N., Evan, A. T., Monfreda, C., & Foley, J. A. (2008). Farming the planet: 1. Geographic distribution of global agricultural lands in the year 2000. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(1), n/a–n/a. doi:10.1029/2007GB002952
- Rondon, M., Ramirez, J., & Lehmann, J. (2005). Greenhouse Gas Emissions Decrease with Charcoal Additions to Tropical Soils. *Third USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry*. Baltimore.
- Rovira, P., & Vallejo, V. R. (2003). Physical protection and biochemical quality of organic matter in mediterranean calcareous forest soils: a density fractionation approach. *Soil Biology and Biochemistry*, 35(2), 245–261. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com.roble.unizar.es:9090/science/article/pii/S0038071702002572>
- Saña, J. (2001). Mineralització de la fracció organiconitrogenada dels adobs orgànics: possibles vies per a la seva estimació. *Dossiers agraris ICEA. Problemes moderns en l'ús dels sòls: nitrats*, 5, 29–40. Retrieved from <http://www.raco.cat/index.php/DossiersAgraris/article/view/229805>
- Singh, B., Shan, Y. H., Johnson-Beebout, S. E., Singh, Y., & Buresh, R. J. (2008). Chapter 3 Crop Residue Management for Lowland Rice-Based Cropping Systems in Asia. *Advances in Agronomy*, 98, 117–199. doi:10.1016/S0065-2113(08)00203-4

- Six, J., Conant, R. T., Paul, E. A., & Paustian, K. (2002). Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil*, 241, 155–176. Retrieved from http://www.plantsciences.ucdavis.edu/agroecology/staff/documents/PLS_CSAT.pdf
- Smith, J. L., Collins, H. P., & Bailey, V. L. (2010). The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(12), 2345–2347. doi:10.1016/j.soilbio.2010.09.013
- Sokal, R. R., & Rohlf, F. J. (1986). *Introducción a la Bioestadística* (p. 380). Barcelona: Reverté.
- Sollins, P., Homann, P., & Caldwell, B. A. (1996). Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74(1-2), 65–105. doi:10.1016/S0016-7061(96)00036-5
- Steinbeiss, S., Gleixner, G., & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1301–1310. Retrieved from http://ac.els-cdn.com/S0038071709001242/1-s2.0-S0038071709001242-main.pdf?_tid=0ef90d3a-6f03-11e2-9da7-00000aab0f6b&acdnat=1360007150_16478a265be9f612122763df9be02be0
- Swift, R. S. (2001). Sequestration of carbon by soil. *Soil Science*, 166, 858–871. Retrieved from http://www.uq.edu.au/uqresearchers/researcher/swiftrs.html?uv_category=pub&pub=2121585
- Thompson, L. M., & Troeh, F. R. (1982). *Los suelos y su fertilidad* (Reverté., p. 649). Barcelona.
- Torn, M. S., Swanston, C. W., Castanha, C., & Trumbore, S. E. (2009). Chapter 6. Storage and Turnover of Organic Matter in Soil. In N. Senesi, B. Xing, & P. M. Huang (Eds.), *Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/9780470494950
- Tortosa, G. (2007). *Extracción de materia orgánica soluble de un compost de orujo de oliva de dos fases*. Universidad de Murcia. Facultad de Química. Retrieved from <http://digital.csic.es/handle/10261/24568>

- Usanquen, S. M. (2008). *Aprovechamiento y valorización del alpeorjo tratado térmicamente como fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol*. Universidad Pontificia Javeriana. Retrieved from <http://www.javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis125.pdf>
- Van Bavel, C. H. M. (1949). Mean weight diameter of soil aggregates as a statistical index of aggregation. *Soil Science Society of America Journal*, 14, 20–23.
- Van Zwieten, L., Singh, B., Joseph, S., Cowie, A., Chan (2009). Biochar and emission of non-CO₂ greenhouse gases from soil. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 227 – 249). Londres: Earthscan. Retrieved from http://www.researchgate.net/publication/202861172_Biochar_and_emission_of_non-CO2_greenhouse_gases_from_soil
- Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29–38.
- Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature communications*, 1, 56. doi:10.1038/ncomms1053
- Yuan, J.-H., Xu, R.-K., & Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource technology*, 102(3), 3488–97. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.018
- Zavalloni, C., Alberti, G., Biasiol, S., Delle Vedove, G., Fornasier, F., Liu, J., & Peressotti, A. (2011). Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study. *Applied Soil Ecology*, 50, 45–51. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com.roble.unizar.es:9090/science/article/pii/S0929139311001569>
- Zhang, L., Xu, C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51, 969–982. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com.roble.unizar.es:9090/science/article/pii/S0196890409004889>
- Zibilske, L. M. (1994). Carbon mineralization. In W. R. Weaver (Ed.), *Methods of soil analysis. Part 2. Microbiological and Biochemical properties*. (pp. 835–863). Madison, Wisconsin.
- Zimmerman, A. R. (2010). Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar). *Environmental science & technology*, 44(2), 1295–1301. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es903140c>

ANEJOS

ANEJO I: Características del Calcisol y Gypsisol háplico

CALCISOL HÁPLICO

SITUACIÓN: Camino de Novallas. Término municipal de Salas Altas. Referencia 6.

COORDENADAS U.T.M.: 31 T 259675-4667075

ALTITUD: 495 msnm

GEOMORFOLOGÍA: Glacis holoceno al pie de la Sierra de Salinas. Pendiente 3% Sur.

MATERIAL ORIGINAL: Material detrítico (pardo pálido) de poca potencia sobre marga de la formación Sariñena.

VEGETACIÓN O USO: Viña en secano.

PEDREGOSIDAD: 5% de gravas y cantos. Sin bloques.

DRENAJE: Bien drenado.

CLIMA DEL SUELO: Xérico-Térmico.

DESCRIPCIÓN DEL HORIZONTE Ap (0-25 cm):

ESTADO DE HUMEDAD: Seco. ESTADO REDOX: Oxidado. COLOR DE LA MATRIZ DEL SUELO: Pardo pálido (10 YR 5,5/3) en seco y Marrón (10 YR 4/4) en húmedo. MANCHAS: No hay. ELEMENTOS GRUESOS: Pocos (1-5%), en forma de grava media y fina, redondeada, dispuesta sin orientación no distribución preferente. ACUMULACIONES: Inexistentes. TEXTURA: Franco-Arenosa. ESTRUCTURA: Moderada, en bloques subangulares. COMPACIDAD: Poco compacto. MATERIA ORGÁNICA: Muy poco (0,2-1%). ACTIVIDAD DE LA FAUNA: Abundante (5-20%), en forma de deyecciones de gusanos y sus galerías. ACTIVIDAD ANTRÓPICA: No aparente. RAICES: De vid, frecuentes y con aspecto normal, medianas y gruesas. TEST DE CAMPO (reacción de la matriz al HCl al 11%): Media. LÍMITE INFERIOR: Abrupto por el laboreo, plano. OTROS: Presencia de abono localizado a los 20 cm de profundidad, aproximadamente en el centro de la calle. HORIZONTE DE DIAGNÓSTICO: Epipedión ócrico.

PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL HORIZONTE Ap (0-25 cm):

	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Corg (%)	MO (%)	Nt (g kg ⁻¹)	C/N	CO ₃ ²⁻ (%)	Caliza activa (%)
Ap (0-25 cm)	8,4	7,7	0,51	0,88	0,052	9,8	25,8	5,1

	Arena (%)	Limo grueso (%)	Limo fino (%)	Arcilla (%)	Clase textural (USDA)	Elementos gruesos (%)	Estabilidad estructural (%)
Ap (0-25 cm)	53,0	10,2	22,2	14,6	F-Arenosa	4,9	14,4

	Fósforo (mg kg⁻¹)	Potasio (mg kg⁻¹)	Magnesio (cmol (+) kg⁻¹)	CIC (cmol (+) kg⁻¹)	pF 0,33 MPa (%)	pF 1,5 MPa (%)	CEes (dS m⁻¹)
Ap (0-25 cm)	6,6	118	0,83	12,9	16,4	6,4	0,99

GYPSISOL HÁPLICO²

SITUACIÓN: Montes de Castejón. Remolinos.

COORDENADAS U.T.M.: 30 T 658002/4639196

ALTITUD: 400 msnm

GEOMORFOLOGÍA: Ladera cóncava. Pendiente 7-10 %. Orientación norte.

MATERIAL ORIGINAL: Yeso mioceno.

VEGETACIÓN O USO: *Brachypodium retusum*, *Ephedra nebrodensis nebrodensis*, *Pinus halepensis* y *Echynops ritro*.

PEDREGOSIDAD: Inexistente.

DRENAJE: Buen drenaje.

CLIMA DEL SUELO: Xérico-Mésico.

DESCRIPCIÓN DEL HORIZONTE Ap (0-30 cm):

ESTADO DE HUMEDAD: Seco. ESTADO REDOX: Oxidado. COLOR (de la matriz del suelo): 10YR 6/3 (pardo pálido) en seco y 10YR 4/3 (pardo amarillento oscuro) en húmedo. MANCHAS: No hay. ELEMENTOS GRUESOS: No hay. TEXTURA: Franca. ESTRUCTURA: Granular, desarrollo: muy fuerte, tamaño: 4 mm. COMPACIDAD: Moderadamente compacto. MATERIA ORGÁNICA: 1,78%. ACTIVIDAD DE LA FAUNA: Abundante. RAÍCES: Abundantes, de 1 a 3 mm de grosor. GRIETAS: No hay. TEST DE CAMPO (reacción de la matriz al HCl): Alto. ACUMULACIONES: Inexistentes. CEMENTACIONES: Inexistentes. REVESTIMIENTOS: Inexistentes. LIMITE INFERIOR: Plano y neto.

PARÁMETROS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL HORIZONTE Ap (0-30 cm):

	pH (H ₂ O)	Corg oxidable (%)	MO oxidable (%)	Nt (%)	C/N	CO ₃ ²⁻ (%)
Ap (0-25 cm)	8,0	1,03	1,78	0,27	12,3	35,2

² El Gypsisol háplico descrito no es exactamente el mismo suelo que el utilizado en el estudio aunque sí el suelo tipo de la zona.

	Arena (%)	Limo grueso (%)	Arcilla (%)	Clase textural (USDA)	Elementos gruesos (%)	Estabilidad estructural (%)
Ap (0-30 cm)	45,9	34	21,1	Franca	2,9	95,3

	Fósforo (mg kg⁻¹)	Potasio (cmol (+) kg⁻¹)	Magnesio (cmol (+) kg⁻¹)	CIC (cmol (+) kg⁻¹)	CEes (dS m⁻¹)
Ap (0-30 cm)	6	1,21	4,2	20,2	1,6

Índice de figuras

Figura 1.1. *Distribución de los productos procedentes de la pirólisis* (Pág. 8)

Figura 1.2. *Ilustración-resumen del proceso de pirólisis de biomasa* (Pág. 10)

Figura 1.3. *Producción de aceite de oliva en toneladas* (Pág. 11)

Figura 1.4. *Sistemas de extracción del aceite de oliva* (Pág. 12)

Figura 1.5. *Biochar utilizado en el estudio proporcionado por Sergio Laguarta* (Pág. 13)

Figura 1.6. *Propiedades del biochar* (Pág. 14)

Figura 1.7. *Estricta división en cuanto a composición del biochar* (Pág. 18)

Figura 4.1. *Columna de tamices* (Pág. 23)

Figura 4.2. *Molienda y tamizado de las muestras* (Pág. 24)

Figura 4.3. *Conductímetro calibrado empleado* (Pág. 25)

Figura 4.4. *pH-metro calibrado utilizado* (Pág. 25)

Figura 4.5. *Cuantificación del carbono orgánico soluble* (Pág. 26)

Figura 4.6. *Valoración según el método Walkley & Black, 1934* (Pág. 27)

Figura 4.7. *Método para la determinación de carbono orgánico recalcitrante* (Pág. 28)

Figura 4.8. *Digestión ácida para la determinación del carbono orgánico recalcitrante* (Pág. 28)

Figura 4.9. *Parámetros y métodos utilizados para la caracterización del biochar* (Pág. 29)

Figura 4.10. *Realización del bioensayo* (Pág. 30)

Figura 4.11. *Calcisol háplico por cortesía de David Badía* (Pág. 31)

Figura 4.12. *Gypsisol háplico por cortesía de Javier Martínez* (Pág. 32)

Figura 4.13. *Procedimiento para cuantificar la densidad aparente por cortesía de David Badía* (Pág. 33)

Figura 4.14. *Medida de la capacidad de campo* (Pág. 33)

Figura 4.15. *Parámetros y métodos utilizados para la caracterización de los suelos* (Pág. 34)

Figura 5.1. *Representación gráfica de la distribución del tamaño de los agregados* (Pág. 38)

Figura 5.2. *Carbono orgánico total cuantificado para cada muestra* (Pág. 42)

Figura 5.3. *Carbono orgánico soluble cuantificado para cada muestra* (Pág. 43)

Figura 5.4. *Carbono orgánico oxidable cuantificado para cada muestra* (Pág. 44)

Figura 5.5. *Carbono orgánico recalcitrante cuantificado para cada muestra* (Pág. 45)

Figura 5.6. *Grado de estabilidad cuantificado para cada muestra* (Pág. 47)

Figura 5.7. *Representación gráfica de los parámetros químicos analizados en las muestras de biochar de alperujo. COt, COox, COs, COr y GE en porcentaje; CE en $mS \cdot dm^{-1}$ y pH·10* (Pág. 51)

Figura 5.8. *Respiración acumulada (mg C-CO₂/ 100 g de suelo seco) por cada tipo de suelo y tipo de biochar aplicado con un tiempo de incubación de un mes. Las barras de error representan la desviación típica (n=5)* (Pág. 54)

Figura 5.9. *pH del bioensayo cuantificado para cada muestra* (Pág. 59)

Figura 5.10. *Distribución ortogonal del análisis de componentes principales del contenido de metales totales* (Pág. 61)

Figura 5.11. *Dendrograma de agrupación de las muestras suelo-biochar después de un análisis jerárquico* (Pág. 62)

Índice de tablas

Tabla 1.1. *Cantidad de productos según la tecnología utilizada* (Pág. 9)

Tabla 4.1. *Condiciones de producción de las muestras* (Pág. 22)

Tabla 5.1. *Distribución porcentual del tamaño de los agregados* (Pág. 37)

Tabla 5.2. *Valores obtenidos de pH y conductividad eléctrica* (Pág. 39)

Tabla 5.3. *Porcentajes de carbono de los distintos biochar del estudio y grado de estabilidad* (Pág. 41)

Tabla 5.4. *Resultados del análisis de suelos* (Pág. 52)

Tabla 5.5. *Densidad aparente de los suelos* (Pág. 52)

Tabla 5.6. *Valores medios de emisión de C-CO₂ de los tratamientos de incubación planteados* (Pág. 55)

Tabla 5.7. *Coeficiente de mineralización y tiempo medio de residencia de la fracción carbono orgánico lúbil del biochar* (Pág. 57)

Tabla 5.8. *Valores de pH tras la incubación* (Pág. 58)

Tabla 5.9. *Valores porcentuales del contenido de metales totales analizados por XRF. Valores medios y desviaciones estándar de cada uno de los tratamientos estudiados en la incubación (n=2)* (Pág. 60)