



**UNIVERSIDAD DE  
VALLADOLID**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**MASTER OFICIAL EN  
INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Cambio en las propiedades químicas de un  
biochar de sarmientos de vid por adición a  
pilas de compostaje.**

**Autor: ANDREA MÉNDEZ FERNÁNDEZ**

**Tutor Académico: FRANCISCO LAFUENTE ÁLVAREZ  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS AGROFORESTALES. ÁREA DE  
EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA**

**Valladolid, 2017**



# ÍNDICE

<b>1. Resumen</b> .....	1
<b>2. Justificación y Objetivos</b> .....	1
<b>3. Introducción</b> .....	3
3.1 ¿Qué es el Biocarbón o Biochar? .....	3
3.2 Biochar y cambio climático .....	4
3.3 Características del biochar y sus efectos sobre el suelo. ....	6
3.4 Producción de biochar .....	7
3.5 Biochar en procesos de compostaje .....	8
3.6 Perspectivas de futuro .....	9
<b>4. Material y métodos</b> .....	10
4.1 Caracterización del material .....	10
4.1.1 Residuos de la industria vitivinícola .....	10
4.1.2 Obtención del biochar .....	10
4.1.3 Activación de biochar mediante co-compostaje .....	11
4.1.4 Residuos ganaderos .....	12
4.2 Métodos .....	12
4.2.1 Preparación de muestras para su análisis .....	12
4.2.1.1 Biochar .....	12
4.2.1.2 Compost .....	13
4.2.2 Métodos analíticos .....	13
4.2.2.1 Humedad .....	13
4.2.2.2 Capacidad encalante .....	14
4.2.2.3 Carbonatos .....	14
4.2.2.4 pH y Conductividad eléctrica .....	14
4.2.2.5 Capacidad de cambio catiónico .....	15
4.2.2.6 Carbono fácilmente oxidable .....	15
4.2.2.7 Fósforo asimilable .....	15
4.2.2.8 Nitratos .....	16
4.2.2.9 Amonio .....	16
4.2.2.10 C, O, e H totales .....	16
4.2.2.11 C extraíble con agua .....	16
4.2.2.12 Contenido en Materia volátil y Cenizas .....	16
4.2.2.13 Ca, Mg, K, Na, P, S, Fe, Mn, Cu y Zn totales. ....	17
4.2.2.14 Fitotoxicidad .....	18
4.2.2.15 Análisis estadístico .....	19



<b>5.</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>20</b>
5.1	Capacidad encalante.....	20
5.2	Carbonatos.....	21
5.3	pH y Conductividad eléctrica.....	22
5.4	Capacidad de cambio catiónico.....	24
5.5	Carbono fácilmente oxidable.....	25
5.6	Fósforo asimilable.....	27
5.7	Nitratos.....	29
5.8	Amonio.....	31
5.9	C, O e H totales.....	32
5.10	C extraíble con agua.....	36
5.11	Materia volátil y cenizas.....	37
5.12	Fitotoxicidad.....	39
<b>6.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>43</b>



## 1. Resumen

---

Se estudió el efecto de la aplicación de biocarbón, o biochar, de sarmientos de vid, a pilas de compostaje de residuos ganaderos (vacuno, ovino y gallinaza) con paja de cereal, sobre las propiedades del biochar. Este tratamiento, denominado activación o carga del biochar, busca mejorar su calidad como enmienda del suelo y se ha encontrado efectivo en diversos estudios. Para conocer la naturaleza de dicho efecto se compararon las características del biochar sin tratar y co-compostado. El principal cambio se produjo en el contenido de nitrato aumentando desde un valor muy bajo a un contenido elevado. Aumentaron también la capacidad de cambio catiónico y la materia orgánica oxidable, con un incremento mayor en ambos casos en el tratamiento más largo. Disminuyó el contenido de carbonato, sin cambios en el pH salvo en gallinaza que disminuyó. Los cambios en fósforo soluble no fueron importantes, aunque se encontraron diferencias que dependieron del extractante, ya que mientras no se encontraron diferencias significativas en el P extraíble con bicarbonato, se observó un descenso en el P extraíble con ácido fórmico. No se encontraron efectos de fitotoxicidad ni antes ni después de la activación.

## 2. Justificación y Objetivos

---

La preocupación actual por la conservación del medio ambiente, así como por tratar de paliar los efectos del cambio climático, incentivan el uso de técnicas sostenibles, que sean por tanto económicamente viables, ambientalmente responsables y socialmente beneficiosas. Dentro de este campo y de esta nueva visión, se puede enmarcar el biochar o biocarbón como un material, o bien entendido como un sistema, que satisface las premisas anteriormente citadas.

La producción de biochar para su posterior uso como enmienda del suelo permite el secuestro de C en los suelos y ayuda de esta manera a la mitigación del cambio climático contribuyendo al cumplimiento de los compromisos establecidos en el Protocolo de Kyoto y Acuerdo de París, permitiendo revalorizar multitud de residuos cuya gestión es uno de los principales problemas actuales para el medioambiente. De este modo, contribuirá también al aprovechamiento energético de la biomasa mediante pirólisis, una de las tecnologías carbono-negativas incluidas en los compromisos derivados del citado Protocolo (Figura 1).

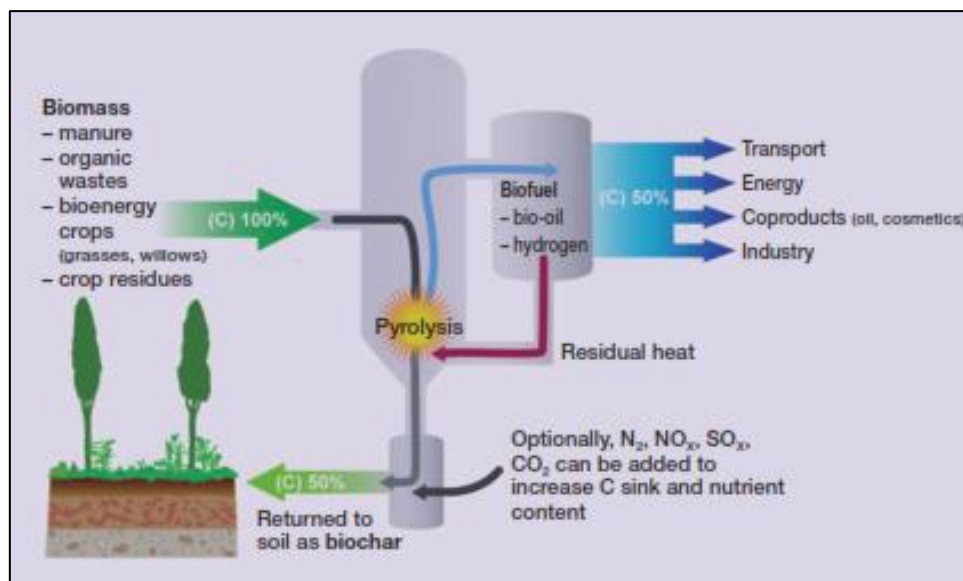


Figura 1. Sistema Biochar: entrada de biomasa, generación of bio-energía y secuestro en el suelo de aproximadamente el 50% del carbono de la biomasa (Lehmann 2007).

Se han propuesto diferentes tipos de tratamiento para mejorar las características del biochar antes de su aplicación al suelo. Este tratamiento, denominado de forma genérica activación o carga, busca principalmente mejorar su capacidad de adsorción y su contenido en nutrientes.

El desarrollo de este proyecto pretende impulsar el uso del biochar como enmienda de los suelos, para lo que se pretende conocer el efecto que se observa en las diversas propiedades químicas de un biochar producido a partir de sarmientos de vid, tras su aplicación a pilas de compostaje de materiales residuales de diferente origen, estableciendo los beneficios que se pueden derivar de la combinación de ambos productos para posteriormente ser empleados con fines de mejora del suelo. Se estudiaron por ello los cambios que supone la activación del biochar asociada a distintos residuos compostados.

De esta forma, el objetivo que se plantea es mejorar las características del biochar con materiales residuales, compost, para en último término optimizar la aplicación de dicho producto al suelo.

Se determinó:

- si existen beneficios vinculados a la activación del biochar,
- si el tiempo considerado para su activación se convierte en un factor determinante,
- si el origen de los residuos con los que se produjo la mezcla influyó en las propiedades del biochar.



### 3. Introducción

---

#### 3.1 ¿Qué es el Biocarbón o Biochar?

El biocarbón es conocido con mayor frecuencia por su término en inglés biochar, que será empleado a lo largo del presente documento. Se trata de un material similar al carbón vegetal, obtenido a partir de distintos tipos de biomasa que, por pirólisis, habitualmente a temperaturas entre 350 y 650°C y en un ambiente con bajas o nulas concentraciones de oxígeno, permite obtener energía y un material muy estable (Verheijen *et al.*, 2010). Esta materia orgánica carbonizada se procesa para alcanzar un producto de grano fino y poroso, que tomará el nombre de biochar cuando se utiliza para mejorar la fertilidad de los suelos; aspecto que permite la diferenciación respecto al denominado carbón vegetal. Las materias primas a partir de las cuales se produce pueden ser muy diversas, siendo estas las responsables junto con otros factores, de las propiedades que a posteriori presente el biochar y que por consiguiente repercutirán en las características de los suelos en los que se aplique. (Rosas *et al.*, 2015). Se emplean como materia prima maderas, residuos agrícolas, estiércoles, residuos forestales o biosólidos, siendo la biomasa maderera aquella con mayor representación en la producción de biochar.

Las características y estructura del biochar estarán estrechamente relacionadas con los atributos de la biomasa de partida, así como con las condiciones de operación del proceso. Algunos de los factores que pueden tener un papel fundamental en dicho proceso son la especie y la parte de la planta empleada, el tiempo de cosecha de la materia prima, así como la temperatura de operación durante la pirólisis (Suliman *et al.*, 2016).

Una de las particularidades del biochar es su alto contenido en carbono orgánico. Estas estructuras de carbono se forman a lo largo del proceso de pirólisis y son fundamentales a la hora de definir propiedades como la mineralización y la adsorción del biochar. Las propiedades químicas de estas estructuras presentes en el biochar difieren mucho de las que ostenta la materia prima a partir de la cual se ha obtenido el material (Lehmann y Joseph, 2015). Estas formas de carbono son altamente recalcitrantes en los suelos, es decir, cuentan con tiempos de residencia entre 10 y 1000 veces superiores a los de otro tipo de materia orgánica presente en los suelos. De esta forma, la incorporación de biochar a un suelo puede considerarse como un sumidero de carbono (REC, 2014). Será preciso a su vez controlar en el biochar incorporado a los suelos el nivel de metales pesados o contaminantes orgánicos, de tal forma que se evite cualquier tipo de contaminación de los suelos tratados (Lehmann y Joseph, 2015).

Considerando todo lo anteriormente expuesto se podría resaltar que la transformación en biochar de residuos agrícolas, ganaderos o de otra procedencia representa una forma conveniente de eliminación de los mismos (Rosas *et al.*, 2015), contribuyendo por tanto al aprovechamiento de este tipo de residuos y por consiguiente



Cambio en las propiedades químicas de un biochar de sarmientos de vid por adición a pilas de compostaje.

a la reducción de impactos sobre el medioambiente, convirtiéndose así en un producto de creciente interés (Figura 2).

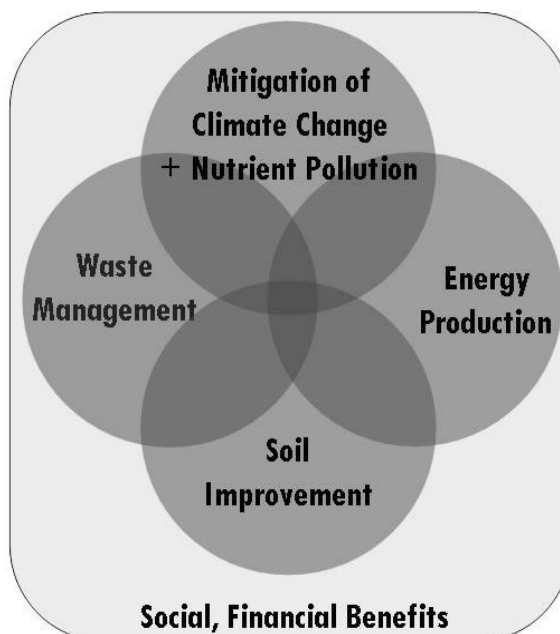


Figura 2. Componentes del sistema Biochar (Lehmann y Joseph, 2009).

### 3.2 Biochar y cambio climático

Resulta ineludible la aceptación de una situación climática alarmante a nivel mundial, cuyas repercusiones son ya evidentes y están presentes a todas las escalas. La problemática reside no solo en los cambios experimentados, sino en la rapidez de los mismos, responsabilidad que recae de forma íntegra sobre el ser humano, siendo este por tanto el encargado de mitigar y eliminar en la medida de lo posible, los daños provocados como consecuencia directa de su actitud y sus acciones.

Es por ello que en la actualidad se ha de apostar por medidas y soluciones que no comprometan el futuro de las generaciones venideras, siguiendo el concepto de desarrollo sostenible. En este ámbito se abre paso al uso del biochar como un material que además de los múltiples beneficios que supone su incorporación a los suelos, y que se detallarán a lo largo del presente documento, se trata de una medida de mitigación de este proceso de cambio climático. Es preciso señalar que *The International Biochar Initiative* (IBI) apunta que el término “biochar” ha de hacer referencia a aquellos productos ricos en carbono que además de cumplir una serie de propiedades relacionadas tanto con su valor como con su seguridad, participen en el secuestro de carbón.

Por ello con mayor frecuencia se está reconociendo el potencial que presenta dicho material en las estrategias de mitigación del cambio climático. La producción así como





el uso de biochar en suelos incide en el ciclo de carbono, permitiendo el uso de una parte de la biomasa con fines energéticos y por otro lado concediendo al suelo la capacidad de retención de carbono, dado la estabilidad y recalcitrancia del biochar, al convertirse los compuestos de carbono fácilmente mineralizables de la biomasa de partida en estructuras de anillos condensados en el biochar (Figura 3). De esta forma, se posibilita que el gran número de residuos forestales, agrícolas y otras biomásas generados en diferentes procesos productivos, que por lo general se degradan de forma natural o son incinerados liberando a la atmósfera los conocidos como gases de efecto invernadero (GEI), reciban un tratamiento alternativo que permita su aprovechamiento y que a su vez contribuya a la reducción de estas emisiones (Woolf *et al.*, 2010).

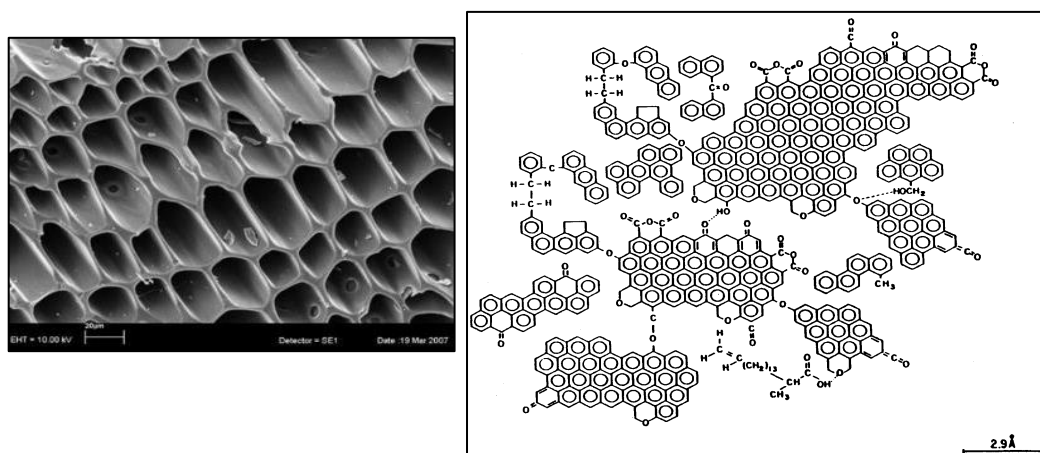


Figura 3. Estructura del biochar (Cowie *et al.*, 2017).

Como apuntan Rondon *et al.*, (2005) el biochar se puede emplear como una herramienta para el almacenamiento de carbono en suelos a largo plazo, para incrementar la fertilidad de estos, además de constituir un elemento importante para la mitigación del cambio climático. Si bien destaca la escasez actual de referencias sobre sus efectos tanto sobre los flujos netos de gases de efecto invernadero, como sobre el calentamiento global. Aun así, se ha comprobado que la producción sostenible de biochar que posteriormente se aplica a los suelos supone una contribución en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, de forma que según recoge Woolf *et al.*, (2010), las emisiones máximas evitadas anualmente toman un valor de 1,8 Pg CO<sub>2</sub>-equivalente y de 130 Pg CO<sub>2</sub>-equivalente a lo largo de un siglo, preservando de forma paralela tanto la biodiversidad y la seguridad alimentaria como la estabilidad del ecosistema. De esta forma el potencial de mitigación del biochar, sería cuatro veces mayor al que se obtendría si la misma biomasa fuese quemada con fines energéticos. Debido a su estabilidad química, el biochar es ideal para secuestrar C en el suelo (Woolf *et al.*, 2010), reduciendo también la liberación de otros gases de efecto invernadero (Spokas *et al.*, 2009, Woolf *et al.*, 2010).



El papel que desempeña el biochar en relación con la reducción de emisiones de los GEI representa un campo de estudio que aún no se ha completado satisfactoriamente. Así es que la repercusión de la aplicación de biochar en suelos en la emisión de GEI distintos al CO<sub>2</sub>, como son el metano (CH<sub>4</sub>) o el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), requiere de una mayor investigación y aun no se conoce con exactitud el alcance que supone el uso del biochar como instrumento de mitigación de las emisiones de estos gases (Sohi *et al.*, 2009). Según cita Renner, (2007), estudios realizados en Colombia encontraron una reducción del 80% en las emisiones de óxido nitroso en estudios de invernadero y campo y del 100 % en pastizales. Cayuela *et al.*, 2010) recogen que la aplicación de biochar al suelo permite reducir las emisiones de N<sub>2</sub>O en suelos agrícolas.

Se podría concluir que como señalan Verheijen *et al.*, (2010) el biochar ha de ser considerado como una estrategia que ha de complementarse con otras herramientas de mitigación del cambio climático y no ser considerada, como una única alternativa para afrontar el difícil objetivo de reducir las emisiones de los GEI.

### **3.3 Características del biochar y sus efectos sobre el suelo**

El biochar se trata de un material con una alta estabilidad química que, junto a bioenergía, se obtiene a partir de biomasa de origen muy diverso sometida a un proceso de pirólisis. Según Lehmann *et al.*, (2009) la estabilidad del biochar es de vital importancia, en primera instancia porque determinará el tiempo que está el carbono secuestrado en el suelo al ser aplicado como biochar y cuanto tiempo podrá influir en las emisiones de los GEI contribuyendo a la mitigación del cambio climático; en segundo lugar la estabilidad también establecerá el tiempo que el biochar aplicado otorgue beneficios tanto a la calidad del suelo como del agua.

El biochar es considerado como un acondicionador del suelo, que mejora sus propiedades físicas, químicas y biológicas, añadido al suministro y retención de nutrientes (Glaser *et al.*, 2002; Laird *et al.*, 2010; Uzoma *et al.*, 2011), mejorando su fertilidad (Lehmann, 2009, Abenza, 2012, Upadhyay *et al.*, 2014) liberando importantes cantidades de fósforo y otros nutrientes esenciales como el azufre (González-Chávez *et al.*, 2013) y su productividad (Glaser *et al.*, 2001). Estos beneficios del biochar se han atribuido a diversos efectos, como la disminución en la densidad aparente, la mejora de la dinámica del agua al modificar la estructura del suelo y la capacidad de almacenamiento de agua del terreno (Lehmann y Joseph, 2015), el aumento de la capacidad de intercambio catiónico y el efecto encalante (Glaser *et al.*, 2002, Verheijen *et al.*, 2010, Woolf *et al.*, 2010). Así mismo, su alta superficie específica (Glaser *et al.*, 2002) reduce la lixiviación de nutrientes (Laird *et al.*, 2010) y el efecto tóxico, tanto de contaminantes orgánicos (Rogovska *et al.*, 2012) como inorgánicos (Houben *et al.*, 2013). En relación a este último atributo Jiang *et al.*, (2012) asegura por tanto que el biochar puede tratarse de una enmienda efectiva para el tratamiento de suelos



contaminados ya que provoca un incremento del pH y reduce la disponibilidad de los contaminantes.

Sin embargo, también se han encontrado efectos negativos en hongos micorrícicos (Warnock *et al.*, 2010) y en la producción agrícola, que tanto Deenik *et al.*, (2010) en un ultisol como Lentz e Ippolito (2012) en un suelo calizo atribuyeron a la inmovilización de N. Otro de los aspectos menos ventajosos de este material es su amplia variación en cuanto a sus propiedades dependiendo estas del tipo de biomasa y condiciones de pirólisis empleados (Spokas y Reicosky, 2009; Zimmerman *et al.*, 2011 Gonzaga *et al.*, 2017), siendo la temperatura uno de los parámetros más significativos (Rosas *et al.*, 2015).

Dadas las circunstancias actuales de concienciación frente al cambio climático, y el creciente uso del biochar como una medida de atenuación de este fenómeno se ha de conocer entre otros aspectos cuál es la estabilidad del biochar en el medio así como las consecuencias sobre los distintos procesos y funciones del suelo, ya que la aplicación de este material sobre el suelo es definitiva.

### **3.4 Producción de biochar**

El desarrollo actual de la industria bioenergética, aquella que permite la obtención de biochar como un subproducto, favorece un creciente interés por el biochar como un material cuyos beneficios atañen a múltiples campos. Según recoge “*The International Biochar Initiative*” (IBI, 2012) en “Guiding Principles for a Sustainable Biochar Industry”, su producción ha de estar respaldada por una serie de pautas que permitan una obtención del biochar sostenible, desde el punto de vista económico, medioambiental y social. La determinación de dichos principios ha sido establecida por las diferentes partes interesadas, agricultores, defensores del medio ambiente, y la comunidad científica, entre otros. La necesidad de uso del biochar con fines de mejora de los suelos, la prioridad en el uso de biomasa residual para la obtención del producto, la exigencia de constituir sistemas seguros, limpios, económicos y eficientes o la mejora continua y contribución de forma necesaria de las partes interesadas a lo largo de todo el proceso, son alguno de los principios establecidos por esta organización.

A su vez “*The European Biochar Certificate*” (EBC) establece de igual modo una serie de directrices que permiten el control y certifican una producción sostenible de biochar. Tanto el origen de las materias primas como los métodos de producción, las propiedades del biochar o el modo en el que este se aplica quedarán definidos.

Si como se apuntó en apartados previos el origen de la biomasa a partir de la cual se obtendrá el biochar puede ser muy diverso, los métodos de producción llevados a cabo se encuentran en cierto modo más definidos, teniendo en cuenta a su vez, que se trata de un proceso que en la actualidad continúa siendo objeto de múltiples investigaciones y



que por tanto está sujeto a mejoras constantes. En la actualidad conviven tecnologías modernas con otras tradicionales y menos eficientes (García-Pérez *et al.*, 2010).

Para la producción de biochar a escala industrial se presentan diferentes tecnologías de pirólisis, proceso fundamental a partir del cual se obtiene el biochar junto a otros productos en mayor o menor proporción.

La pirólisis es la degradación térmica o volatilización de la biomasa que en ausencia de oxígeno permite obtener una fracción de sólidos, líquidos y gases. El producto líquido o bioaceite podrá ser transformado y aprovechado como un combustible rico en hidrocarburos para la generación de energía térmica o mecánica o su combustión en motores. El gas de síntesis a su vez también puede ser empleado en la generación de energía térmica o mecánica o bien ser empleado para la producción de otros productos químicos. Finalmente el material sólido, fracción de la que se obtendrá el biochar, se puede destinar además, bien a su combustión en procesos industriales o como materia prima para generar carbón activado (Gómez *et al.*, 2008).

Según apunta Woolf *et al.*, (2010) la pirólisis puede ser clasificada según la velocidad a la que se produce la transformación de la biomasa empleada como materia prima. De esta forma la producción de biochar se llevará a cabo a partir de lo que se denomina pirólisis lenta, con tiempos de residencia largos y donde la obtención de biochar es mucho mayor que en los procesos de pirólisis rápida, donde predominará la obtención de bioaceite. La tasa de transferencia de calor durante el proceso de pirólisis es por tanto la que determinará tanto el rendimiento como las propiedades de los productos obtenidos. Cuando se trata de un proceso de degradación de la biomasa lento, la velocidad de calentamiento oscila entre 5-7 °C/min, frente a los 300 °C/min alcanzados en un proceso de pirólisis rápida (García-Pérez *et al.*, 2010); así mismo la temperatura alcanzada en la pirólisis lenta, en torno a 400 °C suele ser menor que en la rápida, en torno a 500 °C.

### **3.5 Biochar en procesos de compostaje**

La llamada activación o carga del biochar pretende favorecer sus características como mejorante del suelo, aumentando su contenido en nutrientes, microorganismos y capacidad de adsorción, con el fin de incrementar los beneficios que reporta este producto al ser incorporado al suelo. Así es que según respalda Schulz *et al.*, (2013) recientes estudios apuntan que tanto el crecimiento de las plantas como la fertilidad del suelo se verán incrementadas tras la incorporación de biochar activado. Una forma de activación consiste en la mezcla de biochar con residuos en su proceso de compostaje (co-compostaje), objeto de estudio en el presente estudio, que aporta más beneficios que la simple mezcla con los materiales previamente compostados.

El co-compostaje con biochar, permitirá una mayor eficacia en el uso de nutrientes, así como una mejor gestión del flujo de materiales y una capacidad de secuestro de carbono más a largo plazo (Fischer *et al.*, 2012). Así, Steiner *et al.*, (2011) encontraron una mayor absorción de agua por la adición de biochar, lo que mejoró el proceso de



compostaje. De igual forma indicaron que la mezcla de biochar y compost incrementó la disponibilidad de oxígeno, lo que indujo el crecimiento microbiano así como las tasas de respiración. Yoshizawa *et al.* (2005) comprueban la fijación de microorganismos en la superficie externa e interna de las partículas de biochar, lo que favorece el compostaje, a la vez que actúa como potencial transformador de las características del propio biochar.

Por todo ello, existe un creciente interés en los posibles efectos sinérgicos de los procesos de compostaje y biochar, favoreciendo el aprovechamiento y puesta en valor de residuos orgánicos y contribuyendo por tanto a una gestión sostenible de los recursos naturales.

### 3.6 Perspectivas de futuro

A pesar del desarrollo existente en cuanto a las tecnologías para la producción de biochar, con múltiples factores determinantes que condicionan los productos obtenidos; existe una carencia en cuanto a la explotación y a un mercado del producto con unos objetivos suficientemente marcados.

El planteamiento inicial que lo sitúa como un producto cuyo uso favorece y contribuye a la lucha contra el cambio climático hace pensar a priori que se encuentre respaldado por una industria ampliamente desarrollada y extendida. Si bien es cierto, que en la actualidad el mercado del biochar apenas cuenta con una producción destacable, basada fundamentalmente en proyectos de investigación que permiten que de manera progresiva se dé a conocer la importancia de este material.

A pesar de ello la inexistencia de metodologías aprobadas oficialmente que cuantifiquen la contribución del uso del biochar como una técnica de secuestro de C, hace que los proyectos vinculados al uso de este material no puedan verse beneficiados de los pagos establecidos por compensaciones de C (Major, 2010).

El uso del biochar como enmienda de suelos precisa por tanto de mayor trabajo de investigación que atenúe aquellos aspectos menos estudiados, como son el desarrollo de técnicas más precisas que permitan cuantificar el biochar en el suelo, teniendo en cuenta distintos factores, como la interacción del biochar con otros constituyentes del propio suelo, la variabilidad en su estructura química o la presencia de compuestos semejantes al biochar cuya presencia en los suelos sea anterior a la aplicación de este (Manning *et al.*, 2009).

Por todo ello, a pesar de la existencia de diferentes organizaciones, como el IBI (*International Biochar Initiative*) o el EBC (*European Biochar Certificate*) mencionados con anterioridad y cuya labor constituye un papel fundamental para establecer las mejores prácticas de la industria y los estándares ambientales y éticos para una producción de biochar segura y viable económicamente, continua siendo necesaria la puesta en marcha de políticas que permitan un control más exhaustivo y sin precedentes, que a su vez permita el desarrollo de un mercado de amplia difusión del biochar.



## **4. Material y métodos**

---

### **4.1 Caracterización del material**

#### **4.1.1 Residuos de la industria vitivinícola**

A pesar de la ya comentada variabilidad en cuanto a las materias primas a partir de las cuáles se puede obtener biochar, en este estudio concreto la producción de dicho material se centrará en los residuos procedentes de la industria vitivinícola, es decir residuos cuyo origen se encuentra en el cultivo de la vid. Más concretamente se sometieron al proceso de obtención de biochar los sarmientos de vid obtenidos de la poda de invierno, realizada tanto para limitar el crecimiento como para mejorar la producción de dicho cultivo.

El origen de dichos residuos se sitúa en una finca emplazada en la Denominación de Origen Ribera del Duero concretamente en Gumiel del Mercado, provincia de Burgos. La parcela en cuestión cuenta con una superficie de 13,56 ha ocupadas por un viñedo en el que la variedad plantada es tinto fino o tempranillo, empleando 15 clones diferentes y con una producción media de 3200 kg/ha.

#### **4.1.2 Obtención del biochar**

El material objeto del presente estudio ha sido obtenido tras la carbonización en campo de sarmientos de vid, a través de la combustión incompleta de los mismos, permitiendo la obtención de este material cuya propiedad más distintiva será su alto contenido en carbono.

El proceso de obtención, basado en la técnica tradicional de producción del denominado “cisco” de encina, usado como combustible para braseros, consistió en la formación de una pila de residuos, en este caso concreto de sarmientos de vid, que fueron carbonizados evitando un gran desarrollo de las llamas de tal forma que la combustión de los sarmientos no fuera excesiva. Se obtuvo por tanto una pila de ascuas, cuya combustión se interrumpió mediante la adición de agua. En la Figura 4 se aprecia el aspecto del biochar obtenido, que conserva la estructura original del material vegetal de partida.

El biochar se almacenó en los sacos en los que se recogió tras su preparación, con humedad residual, hasta el momento de su adición a las pilas de compostaje. En ese momento se separaron muestras representativas como testigos. La incorporación del biochar a las pilas O y G no se realizó de forma inmediata tras la preparación del biochar, como se hizo en la pila V, sino que permaneció 1 y 2 meses almacenado respectivamente antes de su incorporación. Será por tanto necesario considerar que



además de los posibles cambios producidos tanto en la composición como en las propiedades de la mezcla, el material sin compostar ha podido sufrir efectos provocados por el tiempo de almacenamiento ya que este fue almacenado con humedad y a temperatura ambiente.



Figura 4. Biochar durante la fase de secado.

#### 4.1.3 Activación de biochar mediante co-compostaje

La activación del biochar se ha llevado a cabo mediante su mezcla con diferentes tipos de material a compostar, cuyas características ya han sido recogidas en la Tabla 1. De esta forma, se ha incorporado el biochar a las pilas de compostaje, de manera que se contó con tres pilas, Pila V, O y G. A continuación en la Tabla 1, se recoge la correspondencia entre las pilas y el origen del material compostado.

Tabla 1. Características de las pilas de compostaje

	Identificación en campo	Material compostado	Biochar incorporado	Tiempo de almacenamiento biochar (mes)
<b>Pila V</b>	1	Estiércol de vacuno + paja de trigo	Procedente de la carbonización de sarmientos de vid	-
<b>Pila O</b>	4	Estiércol de ovino + paja de trigo	Procedente de la carbonización de sarmientos de vid	1
<b>Pila G</b>	7	Estiércol de gallinaza + paja de trigo	Procedente de la carbonización de sarmientos de vid	2



#### 4.1.4 Residuos ganaderos

Los compost se prepararon a partir de estiércol de tres tipos (de ganado vacuno, ovino y gallinaza) a los que se añadió paja de trigo en cantidad necesaria para alcanzar una relación C/N inicial de 25. Se añadió también el biochar en el momento de la preparación de las pilas de compostaje. El tiempo final de compostaje fue de 9, 7 y 6 meses respectivamente. Se realizó el compostaje de unos 900 kg de estiércol de partida, en pilas de forma cónica de hasta 1,5 m de alto, que se voltearon periódicamente, al menos una vez cada mes, para airearlas y reponer la humedad perdida. En la Tabla 2 se recogen algunas de las características de los compost obtenidos, destacando en todos el elevado pH y el elevado valor de conductividad eléctrica de los compost de vacuno y ovino, que puede deberse a la presencia de restos de sal empleada en la alimentación de este tipo de ganado (puesta a su libre disposición y que acaba mezclándose accidentalmente con el estiércol). Altos niveles de fósforo en todos ellos y de Ca y Zn en el de gallinaza se pueden explicar por la composición del alimento empleado en las granjas correspondientes.

Tabla 2. Caracterización de los diferentes tipos de compost producidos

Compost	pH *	C. e.** dS/m	Ca*** g/kg	K g/kg	Na g/kg	P g/kg	S g/kg	Mg g/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg
Vacuno	9,88	13,9	97,4	80,4	6,4	5,3	6,6	10,2	3111	10,2	36,7	122,8
Ovino	9,68	14,0	63,6	66,4	5,0	6,9	6,8	5,6	1138	5,6	16,8	91,6
Gallinaza	8,92	6,2	149,1	41,6	1,6	12,6	5,9	4,8	843,2	4,8	33,6	302,7

\* medido en suspensión 1:5 compost:agua; \*\*C.e.: Conductividad eléctrica en suspensión 1:5 compost:agua. \*\*\*Concentraciones totales de elementos, expresados sobre materia seca.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparación de muestras para su análisis

#### 4.2.1.1 Biochar

Tras el secado al aire, se procedió a su molienda, empleando para ello un molinillo eléctrico. A continuación, el material resultante sería tamizado a 0,5 mm para su homogeneización, de tal forma que el material que no superó el tamiz se volvió a moler y se mezcló para volver a ser tamizado.

Es preciso señalar que el biochar procedente de las pilas de compostaje, fue sometido a un proceso de limpieza previo para separar los restos de materia orgánica que presentaban. Para ello, el material se introdujo durante un período de tiempo relativamente corto, 30 min aproximadamente, en estufa a 50 °C, de manera que dichos





residuos se desprendían con mayor facilidad, siendo a continuación molido y tamizado de igual forma que el biochar no activado.

Se tomaron muestras de biochar co-compostado en las diferentes pilas (“V”, “O” y “G”) en dos tiempos de co-compostaje, de forma que podrá determinarse el efecto no solo que tiene el mero hecho de activar el biochar sino también determinar si el tiempo que este permanece en mezcla con los residuos compostados resulta determinante a la hora de mejorar el material de partida para su uso como enmienda en suelos. A continuación se recogen en la Tabla 3 la nomenclatura y los tiempos de compostaje considerados en la toma de muestras.

*Tabla 3. Muestras de biochar con diferentes tiempos de co-compostaje*

Identificación	Tiempo de co-compostaje del biochar (meses)		
	Pila V	Pila O	Pila G
NC	0	0	0
C1	7	5	4
C2	9	7	6

#### 4.2.1.2 Compost

Para la determinación de la composición de los distintos tipos de compost (vacuno, ovino y gallinaza) recogidos con anterioridad en la Tabla 1, ha sido necesario una primera fase de secado del compost al aire, para posteriormente tomar muestras representativas del mismo que fueron molidas en mortero de vidrio.

#### 4.2.2 Métodos analíticos

Con el propósito de caracterizar los materiales y estudiar algunas de sus propiedades químicas se llevaron a cabo diferentes métodos analíticos para determinar la humedad, capacidad encalante, carbonatos, pH, conductividad eléctrica, capacidad de cambio catiónico, materia orgánica oxidable, fósforo asimilable, nitratos, amonio, nitrógeno total, hidrógeno, oxígeno, carbono total, inorgánico y orgánico, materia volátil, cenizas, así como la determinación de fitotoxicidad del material ensayado. Es necesario señalar que todas las determinaciones se realizaron por triplicado, exceptuando las de pH y conductividad eléctrica.

##### 4.2.2.1 Humedad

La determinación de la humedad se realizó por pérdida de peso en estufa a 105-110 °C hasta peso constante. Cabe destacar que este dato se ha tenido en cuenta para la



corrección de los pesos tomados en el resto de determinaciones que a continuación se recogen.

#### 4.2.2.2 Capacidad encalante

El método analítico empleado fue el 955.01, “Neutralizing value for liming materials”, de la AOAC (1990), recomendado por *International Biochar Initiative* (2015).

Se llevó a cabo la medida aplicando el método de la valoración potenciométrica del exceso de ácido añadido, ya que la valoración mediante un indicador colorimétrico no fue posible al tratarse de muestras que presentan color. Para el desarrollo de este método se ha empleado un peso de 0,5 g.

Se expresó la presencia de sustancias encalantes como porcentaje de  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.2.2.3 Carbonatos

Se empleó el método gasométrico del Calcímetro de Bernard (M.A.P.A., 1994), mediante el cual se realiza la medida del volumen de  $\text{CO}_2$  desprendido tras la reacción que se establece entre los carbonatos presentes en la muestra con un ácido. La determinación del carbonato cálcico se estableció por comparación con patrones de carbonato cálcico puro. De esta manera se ha empleado un peso de 1,5 g para las muestras y de 0,05g de patrón, es decir  $\text{CaCO}_3$  secado a  $105^\circ\text{C}$ , por desprender un volumen similar de  $\text{CO}_2$ .

#### 4.2.2.4 pH y Conductividad eléctrica

Ambas determinaciones se llevaron a cabo de acuerdo al método propuesto por Rajkovich *et al.*, (2011), tal como se propone en la guía “*Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil*” (IBI, 2015), utilizando una suspensión 1:20 (p:v) muestra:agua destilada con una agitación de 90 minutos, para lo cual se empleó un agitador rotatorio. Dada la homogeneidad de las muestras se utilizó un peso de 0,3 g de biochar en 6 ml de agua, que se colocaron en pequeños frascos de plástico para su agitación; la medida de pH se realizó en tubos de ensayo de diámetro adecuado mediante la utilización de un pH-metro como se muestra en la Figura 5, y tras ella se realizó la de conductividad eléctrica con conductímetro.



Figura 5. Medida de pH.

#### 4.2.2.5 Capacidad de cambio catiónico

Se empleó el método de Bascomb (1964), recomendado para esta determinación en suelos básicos, en el que se propone la saturación del complejo de cambio en dos etapas, la primera con catión bario y la segunda con catión magnesio. En dicho análisis se utilizó un peso de 1g de muestra.

#### 4.2.2.6 Carbono fácilmente oxidable

El método seguido para conocer el carbono fácilmente oxidable ha sido el propuesto por Walkey y Black (1934), descrito en M.A.P.A (1994) y Sparks *et al.*, (1996). Se empleó para ello un peso de muestra de 0,35 g. El dato final se ha expresado como materia orgánica oxidable, teniendo para ello en cuenta el conocido como factor de Van Bemmelen, que toma un valor de 1,724. De esta forma este factor de conversión será el resultado de asignar un 58% al contenido de carbono orgánico en la materia orgánica (Tabatabai, 1996).

#### 4.2.2.7 Fósforo asimilable

Para la determinación del fósforo disponible se han ensayado dos métodos de extracción, detallados a continuación, empleándose dos extractantes diferentes.

Por un lado se ha determinado el fósforo asimilable o disponible a través del método Olsen (1954) con bicarbonato sódico 0,5 M a pH 8,5, en cuyo ensayo se utilizó un peso de muestra de 0,35 g.

El otro método ensayado con el mismo objetivo ha sido el propuesto por Wang *et al.*, (2012), recomendado a su vez por el IBI (2015), y en el cual se emplea como extractante ácido fórmico al 2%, utilizándose en este caso un peso igual que en el método anterior, de 0,35 g.

Es importante señalar que en las muestras de biochar que ha sido activado mediante su mezcla con diferentes tipos de compost ha sido necesario la adición de carbón activo para eliminar el color presente en los extractos debido a la materia orgánica extraída.



Cambio en las propiedades químicas de un biochar de sarmientos de vid por adición a pilas de compostaje.

Finalmente, la determinación del fósforo extraído se llevó a cabo por el método del complejo fosfomolibdico, recogido por Sparks *et al.*, (1996).

#### **4.2.2.8 Nitratos**

En la determinación de nitratos, se llevó a cabo una extracción con cloruro potásico 2 M basada en el método recogido por M.A.P.A (1994). De tal forma que se empleó un peso de muestra de 0,5 g a los que se adicionaron 20 ml del extractante en el caso de las muestras de biochar procedentes de la pila de compostaje “G”, mientras que para las muestras procedentes de las otras dos pilas “V” y “O” se emplearon 15 ml.

Posteriormente, el método empleado para la determinación del nitrato extraído fue el método de Norman *et al.*, (1985) con medida en el ultravioleta a 210 y 270 nm tras realizar las diluciones adecuadas.

#### **4.2.2.9 Amonio**

Para conocer la concentración de amonio se partió del extracto obtenido en la determinación de nitratos que se ha descrito con anterioridad. Posteriormente, se llevó a cabo la medida de la absorbancia a 667 nm del complejo verde esmeralda, formado entre el amonio y el salicilato en presencia de hipoclorito y nitroprusiato a pH alto, según el método de Nelson (1983), descrito también en Sparks *et al.*, (1996).

#### **4.2.2.10 C, O, e H totales**

Se realizó mediante analizador LECO CHN-2000, empleando el procedimiento de Lafuente *et al.* (2004) diseñado para completa descomposición del carbonato cálcico en suelos calizos. Se empleó para ello un peso de 0,06 g. Para el cálculo del carbono orgánico se descontó al C total el C de carbonatos, determinado como se indica en el apartado 4.2.2.3 del presente documento.

#### **4.2.2.11 C extraíble con agua**

Para la determinación del carbono extraíble en agua, se agitaron 0,3 g en 30 ml de agua destilada en agitador rotatorio durante 30 minutos, tras lo cual se introdujo las muestras en centrífuga a 11000 rpm durante 5 min. Finalmente se filtró sobre papel de filtro y posteriormente sobre membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.2.12 Contenido en Materia volátil y Cenizas**

Se determinaron siguiendo el método estándar ASTM D1762-84 (*Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal*), recomendado por el IBI (2015), por pérdida de peso en horno mufla de 0,5 g en las condiciones indicadas a continuación:



Cambio en las propiedades químicas de un biochar de sarmientos de vid por adición a pilas de compostaje.

- La materia volátil se determinó colocando el crisol tapado 2 minutos sobre la tapa abierta de la mufla a 950 °C, a continuación 3 minutos en el borde de la mufla (Figura 6) y 6 minutos más en el interior, ya con la mufla cerrada. Finalmente se extraen las muestras y se dejan enfriar en estufa precalentada.

- En la determinación de cenizas se empleó el crisol procedente del análisis anterior, sin tapa, en mufla a 750 °C durante 6 h.



*Figura 6. Mufla abierta para la determinación de materia volátil*

#### 4.2.2.13 Ca, Mg, K, Na, P, S, Fe, Mn, Cu y Zn totales

Se realizó una digestión ácida como se refleja en la Figura 7, con ácido nítrico y agua oxigenada en microondas (Ethos Touch Control Advanced Microwave Labstation, Milestone) siguiendo los métodos recogidos en el manual del aparato, incluyéndose un blanco; la cuantificación se realizó directamente sobre el extracto obtenido, o con las diluciones necesarias en su caso, mediante espectroscopía de absorción atómica (Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES Radial Simultáneo Varian 725-ES) en la Unidad de Análisis Elemental del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid. Este procedimiento se siguió también para la caracterización de las muestras de compost.



*Figura 7. Tubos del microondas con muestra (izquierda) y colocación de los tubos en el interior del microondas.*



#### 4.2.2.14 Fitotoxicidad

La determinación de la fitotoxicidad se basó en el método propuesto por Zucconi *et al.* (1981). De esta forma se testaron extractos 1:5 p:v y diluciones 1:5 de los mismos, con dos especies: lechuga (*Lactuca sativa* L.var. *Valladolid*) y rabanito (*Raphanus sativus* L. var. *Saxa Sara*) en cámara de incubación en oscuridad durante 4 días a  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Para la obtención del extracto se pesaron 0,3 g de biochar en pesasustancias flexible y se colocaron en tubos de centrifuga de 50 ml con 30 ml de agua destilada, agitándose en agitador rotatorio durante 30 minutos. Se centrifugó a 11000 rpm durante 5 minutos y se filtró a través de membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ . Se preparó también una dilución 1:5 del extracto.

En dicha determinación se emplearon 6 placas Petri (repeticiones) por muestra (extractos y sus diluciones y un blanco con agua destilada). Se colocó en cada placa Petri un disco de papel de filtro, añadiéndose 3 mL de extracto, evitando que se formasen bolsas de aire. Se realizó la prueba con dos especies: lechuga (*Lactuca sativa* L. var. *Valladolid*) y rabanito (*Raphanus sativus* L. var. *Saxa Sara*) de las que se colocaron 11 y 12 semillas por placa respectivamente, lo más separadas entre sí; se taparon las placas, colocándolas en cámara de incubación en oscuridad durante 4 días a una temperatura de  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Una vez descrito el método operativo, será importante detallar el modo en que se llevaron a cabo las medidas así como los cálculos oportunos. Se registró el número de semillas que germinaron normalmente, considerando como criterio de germinación la aparición visible de la radícula. Utilizando papel milimetrado, se procedió a medir la longitud de la radícula de cada una de las plántulas. La medida de longitud de la radícula se considera desde el nudo (región más engrosada de transición entre la radícula y el hipocotilo) hasta el extremo de la radícula. Con los datos obtenidos se calcularon los siguientes índices: Longitud de radícula relativa (LR), Germinación relativa (GR) e Índice de germinación (IG), como se indica a continuación.

$$LR = \frac{\text{Longitud de la radícula en el extracto}}{\text{Longitud media de la radícula en agua destilada}} \times 100$$

$$GR = \frac{\text{Número de semillas germinadas en el extracto}}{\text{Número medio de semillas germinadas en agua destilada}} \times 100$$

$$IG = \frac{LR \times GR}{100} \times 100$$



#### 4.2.2.15 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados se realizó con Statgraphics Centurión XVII para Windows, mediante un Modelo Lineal General (GLM). Se estudió para cada factor: Residuo (“V”, “G”, “O”) y tipo (“NC”, “C1” y “C2”), así como para su interacción, si existían diferencias significativas, utilizando el test LSD de Fisher con una significación del 95 % ( $p < 0,05$ ). Previamente se comprobó la normalidad de los residuales y la homocedasticidad (igualdad de varianzas) mediante el test de Kolmogorov-Smirnov y el test de Levene, respectivamente. En los casos en que fallaron la normalidad de los residuales o la homocedasticidad, se utilizó la mediana, en vez de la media para realizar el estudio de diferencias significativas. En cada parámetro analizado, cuando las diferencias resultaron estadísticamente significativas entre tipos (efecto de la activación del biochar) se han asignado letras diferentes en los datos de cada tipo diferente para mostrar esta significación; se utilizó como criterio asignar la letra *a* al valor más alto.

También se utilizó este software para la representación de los resultados.



## 5. Resultados y Discusión.

### 5.1 Capacidad encalante

La presencia habitual de valores apreciables en cuanto a la capacidad encalante en el biochar supone una amplia utilización del mismo con el fin de neutralizar el exceso de acidez en suelos con estas características. Por tanto, como apunta Gómez *et al.*, (2016) el uso de biochar reduciría la necesidad de uso de cales, como consecuencia del poder encalante que presenta este material. Gilces (2014) encontró incrementos notables de pH por aplicación de un biochar similar a un suelo ácido, que se tradujo en mejoras importantes en su productividad.

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para este parámetro en los distintos tipos de biochar (NC: No activado; C1: activado en tiempo intermedio; C2 activado durante mayor tiempo) y residuos empleados.

*Tabla 4. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable capacidad encalante para cada uno de los factores y su interacción.*

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
CAPACIDAD ENCALANTE (% CaCO <sub>3</sub> )	NC	7,5	7,4	7,6	<b>7,5</b>	<b>7,5 a</b>	Tipo	0,000
	C1	2,6	3,5	3,2	<b>3,1 a</b>	<b>3,1 c</b>	Residuo	0,095
	C2	5,1	3,9	2,9	<b>4,0 b</b>	<b>4,3 b</b>	Tipo*Residuo	0,002

*Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuo*

A la vista de la Tabla 4, se puede comprobar que se han encontrado diferencias significativas en las medias de los tipos C1 y C2 y que a su vez, la comparación de medianas de estos dos con el tipo NC, de menor varianza que los anteriores, ha reportado diferencias entre las muestras activadas y no activadas.

El análisis de varianza determina que la interacción de ambos factores resulta significativa, es decir no se podría interpretar los resultados del factor Tipo sin tener en cuenta el factor Residuo. Así, como se puede observar en la Figura 8, en el residuo V (línea rosa) el efecto de tiempo de activación es distinto que en el G (línea azul), ya que en V es más alto el valor de C2, mientras que en G ocurre lo contrario. Por tanto, se verifica que el efecto del tipo es distinto según el residuo (C1 y C2 son muy parecidos en O y G, y muy distintos de NC, pero no así en V). De esta forma estudiar el efecto del Tipo sin tener en cuenta estas diferencias no permitiría observar estos detalles.



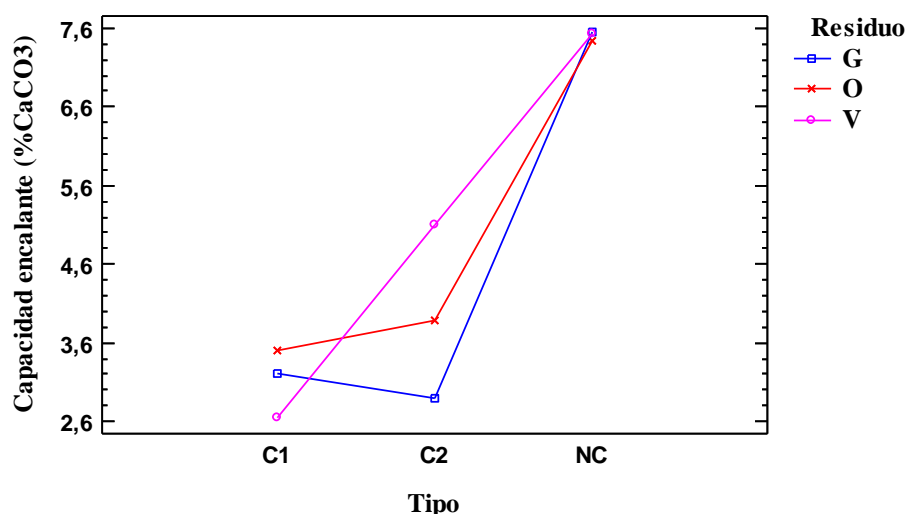


Figura 8. Gráfica de interacciones para la variable capacidad encalante.

Se puede apreciar por tanto, que la activación supone una disminución en la capacidad encalante del biochar, independientemente del residuo, por reacción con los ácidos liberados durante el compostaje o bien por dilución o paso de sustancias encalantes a la masa en compostaje.

## 5.2 Carbonatos

Al igual que la capacidad encalante, la presencia de carbonatos nos indica que se trata de un biochar con una alta capacidad para reducir la acidez del suelo y que por tanto presentará una mayor influencia en la fertilidad del mismo (Steiner *et al.*, 2007). Dicho contenido en carbonatos procede de la carbonatación de los óxidos formados durante el proceso de pirólisis.

Tabla 5. Valores medios y estudio estadístico de la variable carbonatos para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo				Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Factor	p-Valor
CARBONATOS (% CaCO <sub>3</sub> )	NC	4,0	4,6	4,7	<b>4,4 a</b>	Tipo	0,000
	C1	1,9	2,0	2,0	<b>2,0 b</b>	Residuo	0,034
	C2	2,2	2,2	2,1	<b>2,2 b</b>	Tipo*Residuo	0,077

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

Como se puede apreciar en la Tabla 5, el mayor contenido de carbonatos se encuentra en aquellas muestras de biochar no activado (NC), porcentaje que se ve



notablemente reducido si hablamos de los Tipos C1 y C2 donde el contenido de este se reduce hasta un 50%.

El análisis estadístico realizado permite determinar que existen diferencias estadísticamente significativas tanto entre los tipos como entre los residuos ensayados, de forma que se puede afirmar que el contenido en carbonatos será dependiente tanto del residuo como de la activación o no del biochar. En cuanto a este último factor se puede afirmar que existen diferencias significativas entre el grupo NC y los otros dos grupos C1 y C2, de tal manera que en la Figura 9, en la que se representan los valores medios atendiendo al factor tipo se aprecia claramente como la no activación del biochar supone un mayor contenido de carbonatos, que podrían verse reducidos a causa de la reacción con los ácidos que se producen durante el proceso de compostaje.

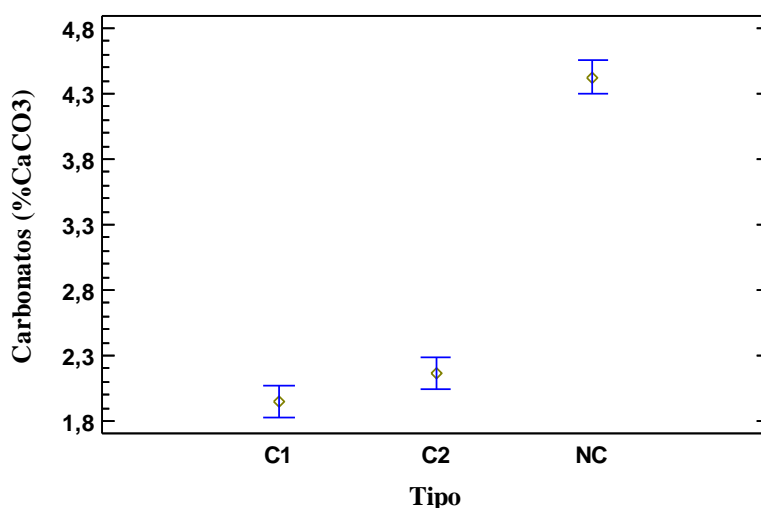


Figura 9. Gráfica de valores medios con intervalos LSD (Least significant difference) de 95% para la variable carbonatos en función del factor Tipo.

### 5.3 pH y Conductividad eléctrica

La ausencia de réplicas en cuanto a valores de pH y conductividad eléctrica, justificada esta por la necesidad de una cantidad de muestra significativa que a su vez garantiza la representatividad de la misma, no permite la realización de un análisis estadístico de los resultados obtenidos; por lo que a continuación se presentan de forma gráfica el comportamiento de ambos parámetros.

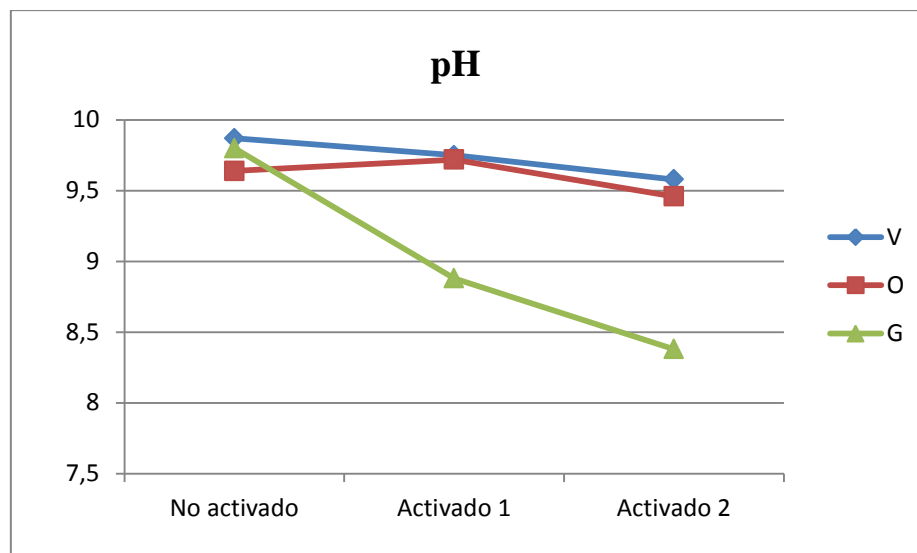


Figura 10. Gráfica de valores de pH en función del tipo y residuo.

El comportamiento del pH, como se refleja en la Figura 10, muestra diferencias fundamentalmente en función del tipo de residuo. De esta forma los valores más bajos se sitúan por debajo de 8,5 y corresponden al residuo G, mientras que el residuo V es aquel que a priori otorga un pH más básico en torno a 10. En referencia a la activación o carga del biochar, esta presenta una tendencia general que provoca una reducción del pH, independientemente del tipo de residuo considerado.

A la vista de estos resultados y como recoge Verheijen (2009), la mayoría de biochars presentan un pH neutro a básico. Esto permite por tanto, un aumento del pH del suelo tras la aplicación de biochar en aquellos casos en los que el pH inicial presentaba valores bajos (Omil *et al.*, 2007).

A su vez, la conductividad eléctrica determina el contenido en sales solubles que se incorporarán al suelo, de manera que podría repercutir en la salinidad del mismo, dando lugar en algunos casos a problemas radiculares o casos de estrés hídrico. En la Figura 11 se puede observar como esta, en contraposición a lo que se recogió anteriormente para el pH, aumenta notablemente en las muestras de biochar activado para los residuos V y O. En este caso, al igual que ocurría con el pH, el residuo V es aquel que presenta un mayor valor, sobre todo frente al G el cual además de presentar el menor valor de conductividad eléctrica muestra una diferencia menos marcada entre las muestras activadas y no activadas. El aumento de conductividad en las muestras de residuos V y O se debió principalmente a la presencia de cloruro sódico en el estiércol, por restos de sal utilizada en la alimentación de las vacas y ovejas de la explotación de la que se recogieron dichos estiércoles.

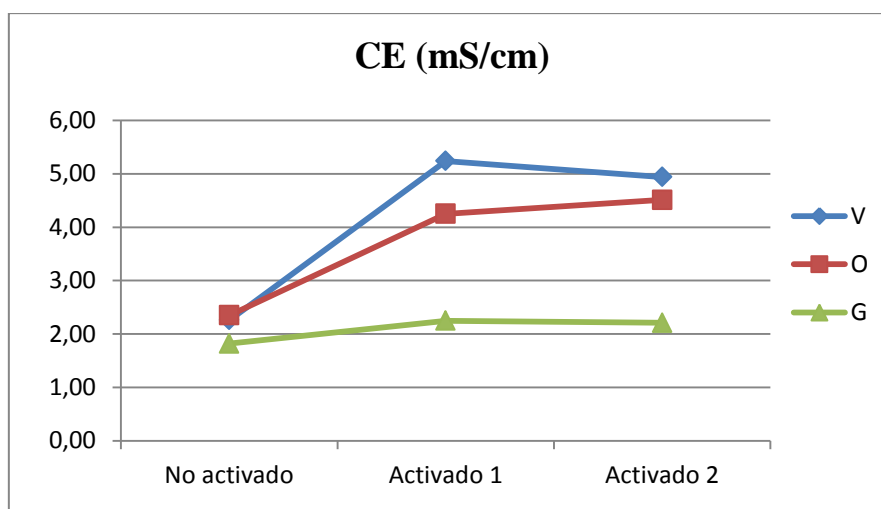


Figura 11. Gráfica valores de CE en función del tipo y residuo.

## 5.4 Capacidad de cambio catiónico

La capacidad de cambio catiónico o capacidad de intercambio iónico (CIC) se trata de una propiedad que en último término establecerá la fertilidad del suelo, resultando positiva la incorporación al suelo de biochar como enmienda con alta CIC. El efecto de la presencia de oxígeno y altas temperaturas en la pila de compostaje puede favorecer la oxidación del biochar y formación de grupos funcionales carboxílicos que aumenten su CIC.

El efecto de la activación del biochar, como se muestra en la Tabla 6, resulta efectivo en cuanto a que se produce un incremento de la capacidad de cambio catiónico del material, estableciéndose además una diferencia entre los dos grupos del factor tipo, C1 y C2 siendo este último el que mejores resultados reporta.

La comparación de medianas, que hace referencia a las diferencias entre los tipos sin iguales varianzas, determina que no existen diferencias significativas entre los tipos NC y C1. Sin embargo, al igual que en la comparación de medias, se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre los tipos C1 y C2, es decir entre las muestras de biochar activado con tiempos de co-compostaje diferentes.

Tabla 6. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable capacidad de cambio catiónico para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo			Análisis de varianza			
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
CIC (cmol/kg)	NC	25,6	24,6	16,3	22,2	24,2 b	Tipo	0,000
	C1	30,0	29,0	26,8	28,5 b	28,6 b	Residuo	0,000
	C2	33,0	33,2	29,2	31,8 a	32,3 a	Tipo*Residuo	0,004

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos



A la vista del análisis estadístico realizado, se comprueba que existen diferencias estadísticamente significativas para ambos factores estudiados, el Tipo y el Residuo, si bien es cierto que su interacción también resulta significativa, por lo que su interpretación ha de realizarse de manera conjunta.

Como se apuntó anteriormente y así se muestra en la Figura 12, los valores más elevados próximos a 34 cmol/kg corresponden al residuo O, tipo C2, mientras que los valores menos elevados de CIC se encuentran en las muestras de biochar no activadas.

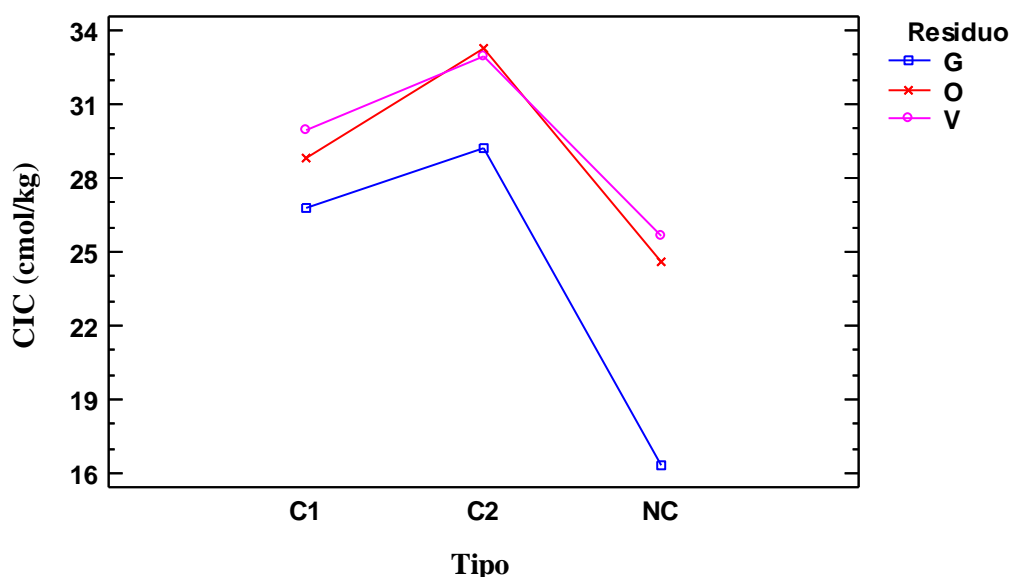


Figura 12. Gráfica de interacciones para la variable CIC.

De esta forma se podría afirmar que la activación del biochar provoca un efecto positivo en cuanto a la capacidad de cambio catiónico, de tal manera que como apunta Escalante *et al.*, (2016) este incrementará la retención de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , gracias a la elevada superficie específica y a la alta carga superficial negativa que presenta el biochar. Esta idea era apoyada ya por Sombroek *et al.*, (1993) quienes afirman que el biochar presenta una mayor capacidad de cambio catiónico, por unidad de carbono, que la materia orgánica del suelo, debido tanto a su mayor área y carga negativa superficial como a una mayor densidad de carga (potencial por unidad de área).

### 5.5 Carbono fácilmente oxidable

El carbono fácilmente oxidable, expresado habitualmente como materia orgánica oxidable, hace referencia en el suelo a aquella fracción de materia orgánica de más rápida transformación, y en general más activa, determinando por tanto la fertilidad de dicho suelo. En el caso del biochar servirá para conocer las posibles transformaciones sufridas en la activación o qué tipo de materia orgánica ha incorporado en este proceso.



La Tabla 7 recoge los valores medios, medianas y el estudio estadístico realizado para observar el comportamiento del porcentaje de materia orgánica oxidable presente en las diferentes muestras de biochar estudiadas. A la vista de lo expuesto se puede afirmar que el proceso de activación del biochar reporta resultados positivos en cuanto al contenido de materia orgánica oxidable alcanzando valores entorno al 12% para el tipo C2 y el residuo O. La comparación de medias determina que existen diferencias estadísticamente significativas entre los tipos C1 y C2. Por otro lado la comparación de medianas determina también la existencia de diferencias significativas entre las muestras de biochar activado y no activado.

*Tabla 7. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable carbono fácilmente oxidable, expresado como materia orgánica oxidable, para cada uno de los factores y su interacción.*

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
M.O. OXIDABLE (%)	NC	6,2	6,1	5,8	<b>6,0</b>	<b>6,0 c</b>	Tipo	0,000
	C1	8,7	9,4	9,3	<b>9,1 a</b>	<b>9,3 b</b>	Residuo	0,000
	C2	10,3	12,0	10,2	<b>10,8 b</b>	<b>10,5 a</b>	Tipo*Residuo	0,001

*Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos*

Dado un p-valor inferior a 0,05 para la interacción de los factores estudiados, Tipo y Residuo, se hace necesaria la interpretación conjunta de ambos factores para comprender el comportamiento del contenido de materia orgánica oxidable en las muestras de biochar. En la Figura 13 se comprueba gráficamente cómo aquellas muestras de biochar no activado presentan los porcentajes más bajos de materia orgánica oxidable, mientras que para los tipos C1 y C2 dichos porcentajes crecen notoriamente. El residuo O fue aquel que presentó un aumento más significativo entre los tipos C1 y C2, es decir, entre las muestras de biochar co-compostado con tiempos diferentes.

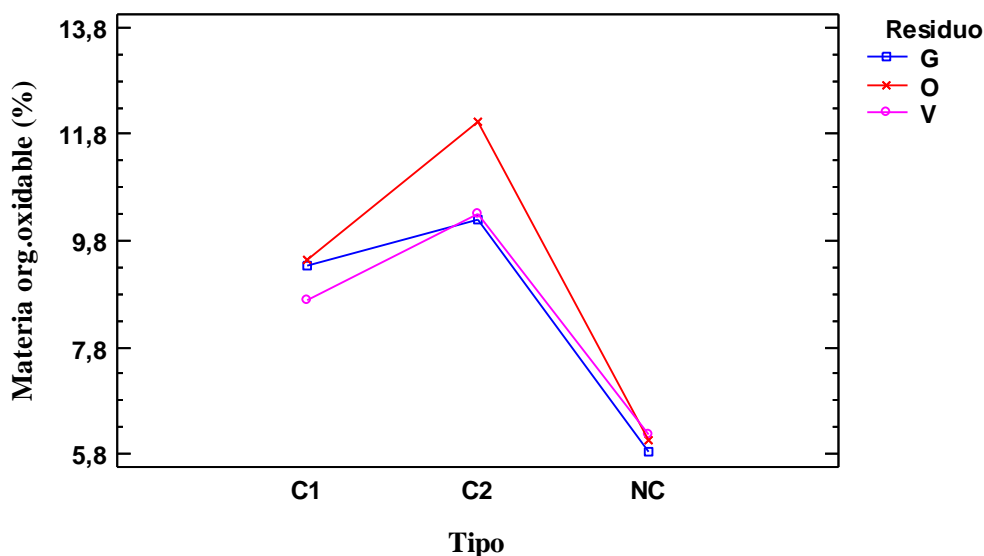


Figura 13. Gráfica de interacciones para la variable carbono fácilmente oxidable (espresada como materia orgánica oxidable).

A la vista de los resultados que luego se comentarán sobre el cambio en el contenido de C total en el biochar, así como del carbono orgánico soluble en agua, por efecto de su presencia en la pila de compostaje cabe pensar que al menos parte de este incremento en el carbono fácilmente oxidable sea debido a la adsorción de materia orgánica soluble procedente de la pila.

## 5.6 Fósforo asimilable

La determinación del fósforo asimilable resulta un parámetro de interés ya que se trata de un macronutriente de vital importancia y cuya presencia ha de tenerse en cuenta a la hora de incorporar el biochar al suelo. La fracción asimilable o disponible es la que mayor interés tiene para conocer su movilidad en el suelo.

A continuación (Tablas 8 y 9) se recogen los resultados del contenido de fósforo asimilable para los dos extractantes empleados:

- bicarbonato (método Olsen), uno de los más utilizados en suelos y
- ácido fórmico, recomendado por el IBI para biochar,

observándose resultados distintos según el extractante empleado.



Tabla 8. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable fósforo asimilable (\*bicarbonato) para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
<b>FÓSFORO ASIMILABLE (*bicarbonato)</b> (g/kg)	NC	1,0	0,8	0,9	<b>0,9</b>	<b>0,87 a</b>	Tipo	0,000
	C1	1,0	1,0	0,6	<b>0,8</b>	<b>0,94 a</b>	Residuo	0,000
	C2	1,1	1,1	0,7	<b>1,0</b>	<b>1,04 a</b>	Tipo*Residuo	0,000

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

La comparación de medianas para el contenido de fósforo disponible basado en el método Olsen, concluye que no existen en este caso diferencias estadísticamente significativas entre el tipo NC, correspondiente a las muestras de biochar no activado y los tipos C1 y C2.

Sin embargo la significación de la interacción de los factores estudiados (Tabla 8), que se muestra gráficamente en la Figura 14, indica cómo el análisis de ambos factores ha de realizarse conjuntamente. A la vista de ello, el residuo G difiere tanto del residuo O como de V ya que en el primero de ellos el valor más elevado en cuanto al contenido de fósforo disponible se asigna a aquellas muestras de biochar no activadas (NC), mientras que para los otros dos (O y V) será el tipo C2 aquel con mejores resultados.

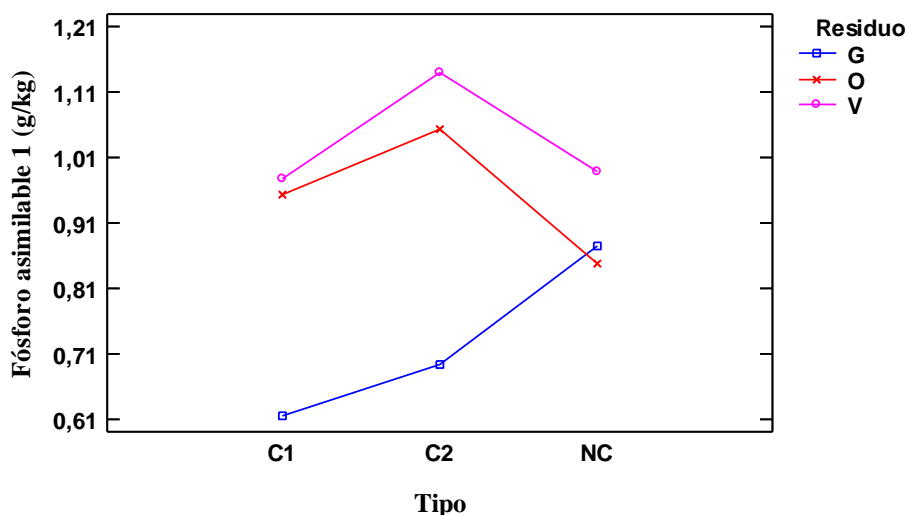


Figura 14. Gráfica de interacciones para la variable fósforo asimilable (\*bicarbonato).

A continuación en la Tabla 9, se recogen los resultados obtenidos para la extracción realizada con ácido fórmico 2%, que muestran de forma general valores más elevados. En términos generales se puede observar cómo el contenido en fósforo asimilable más elevado corresponde a las muestras de biochar no activado, dando lugar el co-compostaje a una disminución del mismo. De forma que se han encontrado diferencias significativas en las medias de los tipos C1 y C2 y a su vez, la comparación de





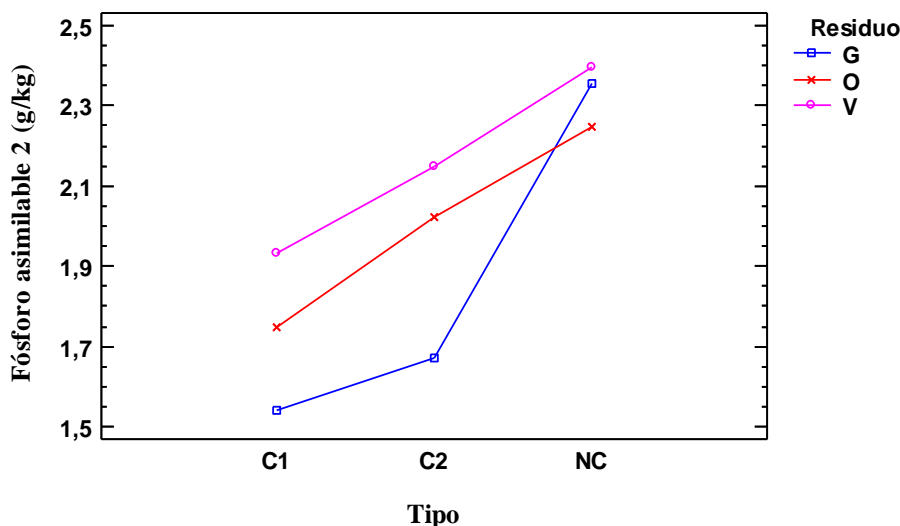
medianas de estos dos con el tipo NC, de menor varianza que los anteriores, ha reportado diferencias entre las muestras activadas y no activadas. En cualquier caso los valores de los distintos tipos son elevados.

*Tabla 9. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable fósforo asimilable (\*fórmico) para cada uno de los factores y su interacción.*

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
<b>FÓSFORO ASIMILABLE (*fórmico)</b> (g/kg)	NC	2,4	2,2	2,4	<b>2,3</b>	<b>2,34 a</b>	Tipo	0,000
	C1	2,0	1,7	1,5	<b>1,7 a</b>	<b>1,75 b</b>	Residuo	0,000
	C2	2,1	2,0	1,7	<b>2,0 b</b>	<b>1,95 b</b>	Tipo*Residuo	0,000

*Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos*

El análisis estadístico realizado determina que la interacción de los factores Tipo y Residuo resulta significativa por lo que en la Figura 15, se muestra esta gráficamente. Se puede observar como el residuo V es aquel que presenta un mejor resultado siguiendo la premisa anteriormente comentada de que el efecto de la activación resultaba ser adverso. Es notorio que asumido este efecto negativo de la activación, el residuo G presente valores muy por debajo de los residuos O y V, con valores entorno a 1,5 g/kg.



*Figura 15. Gráfica de interacciones para la variable fósforo asimilable (\*fórmico).*

## 5.7 Nitratos

La presencia de nitratos en el biochar es una variable de estudio que puede resultar interesante si se tiene en cuenta la influencia de este material en la reducción de emisiones de óxido nitroso, además de proporcionar a los suelos aumento de la



fertilidad que disminuye el uso de fertilizantes de síntesis, reduciendo la contaminación por nitratos. De forma general el contenido en nitrógeno del biochar es bajo al producirse la combustión de la biomasa empleada como materia prima, por lo que su incorporación durante la activación en pilas de compostaje resulta muy interesante.

Tabla 10. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable nitratos para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
NITRATOS (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /kg)	NC	282	226	116	208	226,6 b	Tipo	0,000
	C1	7956	3203	3848	5003	3874 a	Residuo	0,000
	C2	8570	4984	5971	6508	6015 a	Tipo*Residuo	0,000

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

A través de la Tabla 10, a partir de la comparación de medianas, se evidencia que existen diferencias significativas entre las muestras activadas y no activadas de biochar, es decir entre los tipos C1 y C2 respecto al tipo NC.

La Figura 16 refleja la influencia tanto de la activación del biochar como de los residuos empleados en el proceso de co-compostaje. Los valores más bajos corresponden al tipo NC, mientras que tras el proceso de co-compostaje el contenido de nitratos aumenta considerablemente, siendo más notorio para el residuo V, alcanzando valores por encima de 8000 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg.

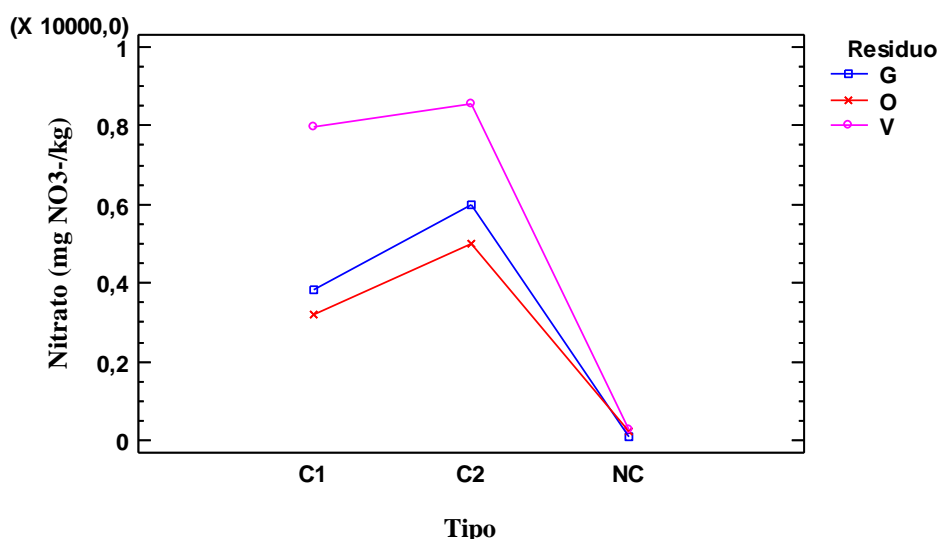


Figura 16. Gráfica de interacciones para la variable nitratos.



## 5.8 Amonio

El contenido de amonio en el biochar no resulta a priori significativo, sin embargo la presencia de este a lo largo del proceso de compostaje hace que se convierta en una variable a ensayar en el presente estudio. De tal forma que en aquellos materiales que no hayan completado el proceso de compostaje de forma idónea, el nitrógeno se encontrará más frecuentemente en forma de amonio que de nitratos.

Tabla 11. Valores medios y estudio estadístico de la variable amonio para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo				Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Factor	p-Valor
AMONIO (mg/Kg)	NC	0,4	1,7	0,0	<b>0,7 c</b>	Tipo	0,000
	C1	3,7	4,7	1,6	<b>3,3 a</b>	Residuo	0,000
	C2	3,4	3,2	0,9	<b>2,5 b</b>	Tipo*Residuo	0,141

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

Como se muestra en la Tabla 11, el mayor contenido en amonio se encuentra en aquellas muestras de biochar activado (C1 y C2) siendo más elevado en el tipo C1 lo que indica que tras un cierto tiempo en el proceso de compostaje el nitrógeno ya no se encuentra en forma de amonio. Por el contrario, las muestras NC cuentan con valores muy bajos como se había previsto.

El análisis estadístico realizado permite determinar que existen diferencias estadísticamente significativas tanto entre los tipos como entre los residuos ensayados, de forma que se puede afirmar que la presencia de amonio será dependiente tanto del residuo como de la activación o no del biochar. En cuanto a este último factor se puede afirmar que existen diferencias significativas entre los tres grupos, NC, C1 y C2, de tal manera que en la Figura 17, en la que se representan los valores medios atendiendo al factor tipo se aprecia claramente como la no activación del biochar supone una menor presencia de amonio, que en aquellas muestras sometidas a procesos de compostaje donde sí tiene cabida la presencia de nitrógeno en forma de amonio.

Las bajas concentraciones de amonio en las muestras NC, entorno a 0,7 mg/kg, se sitúan próximas a aquellas que recogen Cayuela *et al.*, (2010), quienes encuentran en materiales pirolizados concentraciones muy bajas, entorno a 2 mg/kg, muy por debajo de las que presentan otro tipo de residuos, como el estiércol, lodos de digestión anaerobia o residuos vegetales.

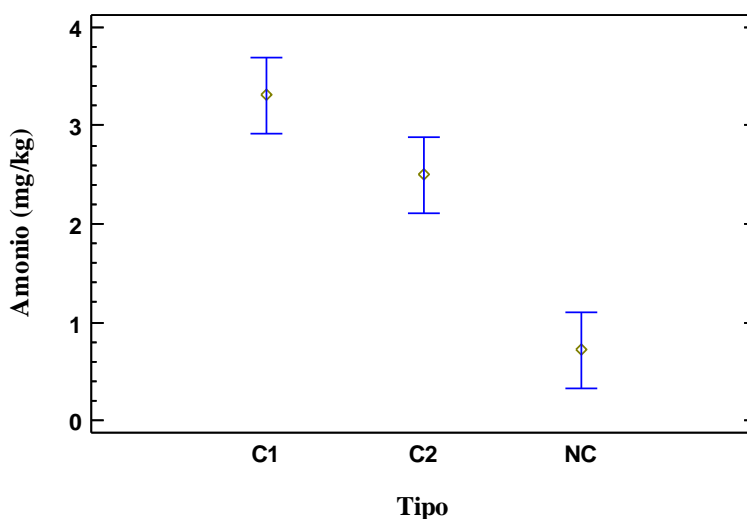


Figura 17. Gráfica de valores medios con intervalos LSD (Least significant difference) de 95% para la variable amonio en función del factor Tipo

### 5.9 C, O e H totales

El análisis de la presencia de estos elementos en el biochar permitirá finalmente obtener los ratios H/C y O/C para las muestras de biochar ensayado, de tal forma que se comprobará si cumplen con los requisitos impuestos tanto por el IBI como por el EBC, siendo por tanto una variable de gran interés, que depende de las condiciones en las que se ha realizado la pirólisis.

En la tabla siguiente (Tabla 12) se muestran los valores medios para el porcentaje de C total.

Tabla 12. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable C total para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
C total (%)	NC	78,9	79,5	78,5	<b>79,0</b>	<b>78,8 a</b>	Tipo	0,000
	C1	71,8	73,3	76,2	<b>73,8 a</b>	<b>73,3 b</b>	Residuo	0,000
	C2	71,9	72,4	76,5	<b>73,6 a</b>	<b>72,4 b</b>	Tipo*Residuo	0,000

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

Se puede comprobar cómo el contenido en C total es mayor para aquellas muestras de biochar no activado (tipo NC), mientras que los valores obtenidos para los otros dos tipos, C1 y C2 presentan valores más bajos, próximos entre sí. A su vez la comparación de medianas nos permite comprobar la existencia de diferencias estadísticamente



significativas entre las muestras pertenecientes al tipo NC respecto a las muestras de biochar activadas.

El análisis estadístico permite comprobar que la interacción del Tipo y Residuo resulta significativa, mostrándose esta en la Figura 18. Se observa que el residuo G es aquel que presenta un mayor contenido en C total, mientras que los otros dos residuos, O y V, reportan valores similares. Resulta destacable la gran disminución en el porcentaje de carbono total para los residuos O y V en aquellas muestras de biochar co-compostado. Esto se debe, como se verá a continuación, a un cambio en la composición elemental del biochar, con enriquecimiento en O, que explica esta pérdida en la proporción de C sobre el total.

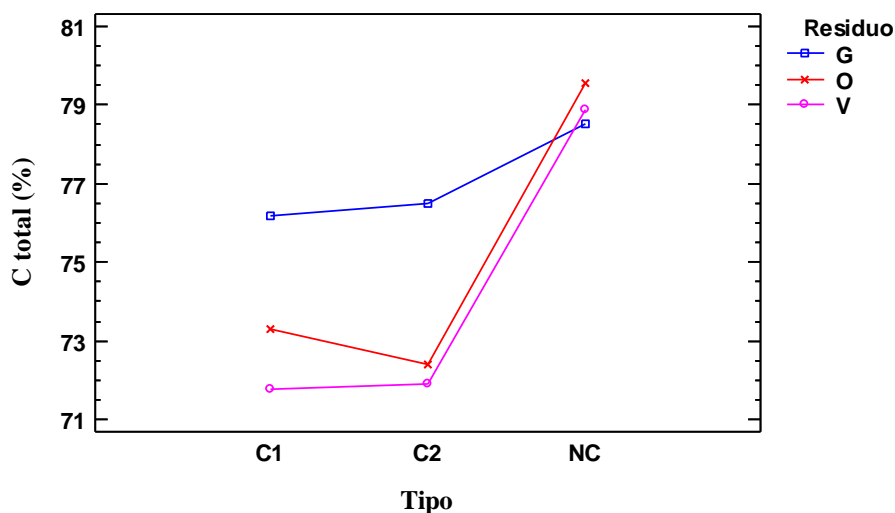


Figura 18. Gráfica de interacciones para la variable C total.

De forma análoga se presentan los resultados para el % de O total (Tabla 13).

Tabla 13. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable O total para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
O total (%)	NC	7,6	7,4	8,0	<b>7,7</b>	<b>7,6 b</b>	Tipo	0,000
	C1	12,7	12,8	11,0	<b>12,2 a</b>	<b>12,7 a</b>	Residuo	0,000
	C2	12,6	12,8	10,8	<b>12,1 a</b>	<b>12,5 a</b>	Tipo*Residuo	0,000

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

En este caso los valores más altos se corresponden con los tipos C1 y C2, mientras que las muestras de biochar no activado reportan valores inferiores. La comparativa de



medianas en este caso también reporta el mismo resultado que para el contenido en C total, y es que también existen diferencias significativas entre las muestras activadas y no activadas.

De nuevo en la Figura 19 se muestra la interacción del Tipo y Residuo para el contenido de O total. En este caso, y de forma opuesta a lo ocurrido con el porcentaje de C total, el residuo G será aquel con un menor contenido en O, mientras que se alcanzan valores entorno al 12% para los residuos O y V.

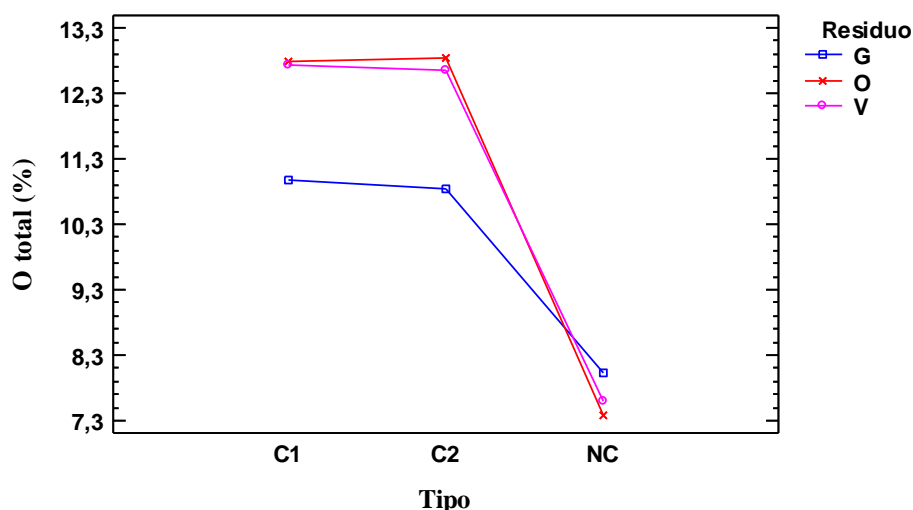


Figura 19. Gráfica de interacciones para la variable O total.

Finalmente se realiza el estudio del contenido de H total (Tabla 14), manifestándose un menor porcentaje de H para el tipo NC, respecto a las muestras activadas (tipos C1 y C2). La comparación de medias permite afirmar que existen diferencias estadísticamente significativas entre los tipos C1 y C2, y estos a su vez, tras la comparación de medianas, presentan diferencias significativas con el tipo NC, es decir con las muestras de biochar no activado. A pesar de que las diferencias son estadísticamente significativas, resultan mínimas en valor absoluto.

Tabla 14. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable H total para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
H total (%)	NC	2,0	2,0	1,9	<b>2,0</b>	<b>1,96 b</b>	Tipo	0,000
	C1	2,3	2,5	2,4	<b>2,4 a</b>	<b>2,39 a</b>	Residuo	0,000
	C2	2,2	2,4	2,4	<b>2,3 b</b>	<b>2,33 a</b>	Tipo*Residuo	0,000

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos



El análisis de varianza en este caso determina que la interacción de ambos factores resulta significativa, es decir no se podría interpretar los resultados del factor Tipo sin tener en cuenta el factor Residuo. Se comprueba que en cuanto al contenido de H, es el residuo O aquel que reporta valores más elevados, siendo estos aun mayores si se considera la activación del biochar; a pesar de que el tiempo de co-compostaje podría resultar decisivo, ya que se comprueba que se obtienen porcentajes de H total mayores para el tipo C1 (Figura 20).

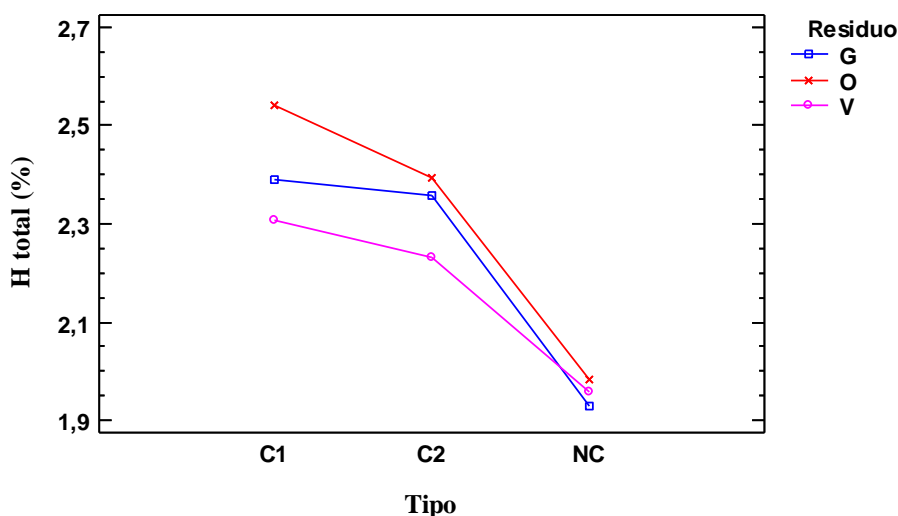


Figura 20. Gráfica de interacciones para la variable H total

Una vez realizado el análisis e interpretación de los porcentajes de C, H y O totales presentes en las diferentes muestras y su comportamiento en función de los factores estudiados, se recogen a continuación el estudio de los ratios H/C y O/C. De esta forma en la Tabla 15 se muestran los valores medios obtenidos atendiendo al factor tipo.

Tabla 15. Ratios H/C y O/C según el factor Tipo.

TIPO	H/C	O/C
NC	0,03	0,10
C1	0,03	0,17
C2	0,03	0,16

A la vista de los resultados expuestos se realiza una comparación de dichos ratios con los valores propuestos tanto por el IBI como por el EBC. En cuanto a la relación H/C el valor máximo admitido por el EBC es de 0,7; de manera que los valores obtenidos por las muestras ensayadas para los tres grupos del factor tipo cumplen con



dicha condición. Por otro lado tanto el IBI como el EBC establecen que el límite máximo para la relación O/C es de 0,4, por lo que de nuevo las muestras ensayadas se sitúan dentro de los límites establecidos.

El aumento de la relación O/C encontrado en la activación del biochar podría ser debido a la formación de grupos carboxílicos y por tanto a la adquisición de grupos funcionales interesantes en la reactividad del biochar en el suelo como intercambiador de cationes y agente quelante.

## 5.10 C extraíble con agua

La determinación del carbono orgánico total extraíble, COT, resulta interesante tanto para comprobar el efecto de la activación del biochar como para indicar su calidad, ya que es considerado como un indicador de calidad del suelo, por lo que su determinación resultará imprescindible teniendo en cuenta que el biochar será empleado como enmienda del suelo.

Los valores medios obtenidos para el COT se presentan en la Tabla 16. Se comprueba que los valores medios para los tipos C1 y C2 son muy superiores a la media del tipo NC, biochar no activado, existiendo a su vez, diferencias significativas entre C1 y C2. La comparación verifica la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las muestras activadas y no activas de biochar.

*Tabla 16. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable COT soluble para cada uno de los factores y su interacción.*

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
COT (%)	NC	0,1	0,3	0,1	<b>0,2</b>	<b>0,12 b</b>	Tipo	0,000
	C1	4,7	3,6	3,3	<b>3,9 a</b>	<b>3,56 a</b>	Residuo	0,000
	C2	5,2	4,2	3,3	<b>4,2 b</b>	<b>4,15 a</b>	Tipo*Residuo	0,000

*Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos*

Dado que el análisis de varianza determina que la interacción de los factores estudiados resulta significativa, la Figura 21 nos muestra cómo el residuo V es aquel que alcanza para el tipo C2 el valor de COT mayor, mientras que el residuo G presenta un porcentaje de COT similar en C1 y C2.



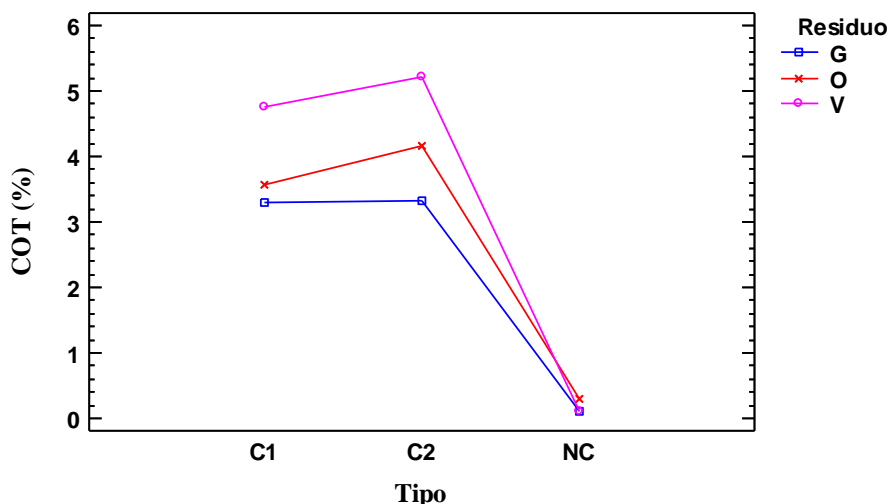


Figura 21. Gráfica de interacciones para la variable COT.

### 5.11 Materia volátil y cenizas

La materia volátil y cenizas son dos variables cuyo estudio resulta fundamental ya que se tratan junto al Carbono y la humedad de los componentes principales del biochar. Son utilizadas como indicadores de la intensidad del tratamiento de pirolisis y de su calidad.

Por ello en la Tabla 17 se puede observar que el mayor contenido en materia volátil se encuentra en aquellas muestras de biochar activado, tipos C1 y C2 entre los cuales no se pueden establecer diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 17. Valores medios y estudio estadístico de la variable materia volátil para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo				Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Factor	p-Valor
MATERIA VOLÁTIL (%)	NC	21,4	23,3	20,7	<b>21,8 b</b>	Tipo	0,000
	C1	24,2	27,1	26,7	<b>26,0 a</b>	Residuo	0,375
	C2	27,5	26,6	26,7	<b>26,9 a</b>	Tipo*Residuo	0,349

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

El análisis estadístico realizado permite determinar por tanto que existen diferencias estadísticamente significativas entre los tipos ensayados, de forma que se puede afirmar que el contenido en materia volátil será dependiente de la activación o no del biochar. En cuanto a este factor se puede afirmar que existen diferencias significativas entre el grupo NC y los grupos C1 y C2; de tal manera que en la Figura 22, en la que se representan los valores medios atendiendo al factor Tipo, se aprecia claramente cómo la



no activación del biochar supone un menor contenido en materia volátil, que en los tipos C1 y C2.

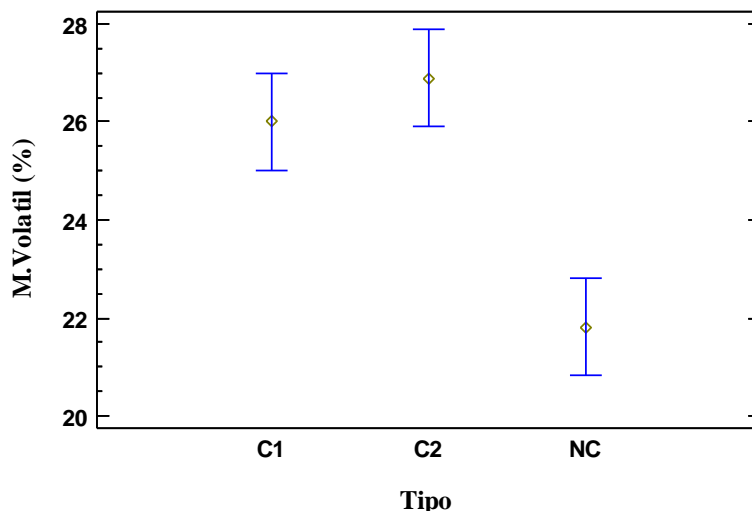


Figura 22. Gráfica de valores medios con intervalos LSD (Least significant difference) de 95% para la variable materia volátil en función del factor Tipo.

En este estudio, el incremento en el contenido de materia orgánica volátil debido a la activación por co-compostaje sería indicativo de la retención por parte del biochar de materia orgánica menos estable que la original.

Los resultados obtenidos en cuanto al porcentaje de cenizas de las muestras ensayadas se recogen en la Tabla 18, donde se puede comprobar cómo dicho porcentaje presenta para el tipo NC los valores más elevados. A la vista de los resultados se comprueba que existen diferencias estadísticamente significativas entre los tipos C1 y C2, sin embargo la comparación de medianas determina que no existen diferencias significativas entre las muestras activas y no activadas.

Tabla 18. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable cenizas para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
CENIZAS (%)	NC	9,4	9,0	9,5	<b>9,3</b>	<b>9,37 a</b>	Tipo	0,000
	C1	10,2	8,8	7,9	<b>9,0 a</b>	<b>8,83 a</b>	Residuo	0,000
	C2	10,2	9,6	7,7	<b>9,2 b</b>	<b>9,48 a</b>	Tipo*Residuo	0,000

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos

Tras el análisis de varianza se comprueba que la interacción de los factores estudiados resulta significativa, de manera que en la Figura 23 se recoge gráficamente la influencia de ambos factores en el contenido de cenizas. Se puede observar como la influencia del Tipo ha de estudiarse conjuntamente con el factor Residuo, ya que a la



vista de lo expuesto para el residuo G las muestras con mayor contenido en cenizas son las del tipo NC, mientras que para el residuo V ocurre todo lo contrario, ya que las muestras de material no activado serán aquellas con un menor porcentaje en cenizas.

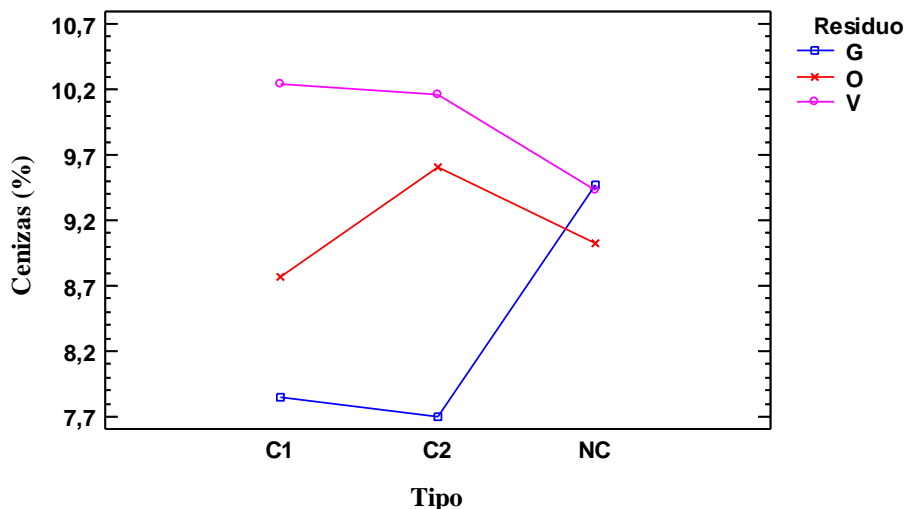


Figura 23 . Gráfica de interacciones para la variable cenizas.

## 5.12 Fitotoxicidad

El estudio de esta variable se realiza para conocer el posible efecto fitotóxico del biochar, antes y después de la activación.

En la Tabla 19 se recogen los valores obtenidos para el Índice de germinación, que integra dos índices intermedios, porcentaje de germinación y longitud de radícula; y su estudio estadístico. A la vista de los resultados se comprueba que existen diferencias estadísticamente significativas entre los tipos C1 y C2, así como entre las medianas de estos y el biochar sin activar.

Tabla 19. Valores medios, medianas y estudio estadístico de la variable Índice de Germinación (IG) para cada uno de los factores y su interacción.

VARIABLE	Tipo	Residuo					Análisis de varianza	
		V	O	G	Media	Mediana	Factor	p-Valor
ÍNDICE DE GERMINACIÓN (%)	NC	102	101	90,4	<b>98,0</b>	<b>99,0 b</b>	Tipo	0,000
	C1	133	106	113	<b>117 b</b>	<b>118 a</b>	Residuo	0,000
	C2	144	117	135	<b>132 a</b>	<b>128 a</b>	Tipo*Residuo	0,063

Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ; test LSD) según tipo para el conjunto de residuos



En el estudio estadístico se incluyó el factor especie utilizada en el ensayo (lechuga y berro), que resultó significativa (p-valor 0,021), pero al no resultar significativa la interacción con el factor Tipo, se comentarán los resultados sin diferenciar entre especies.

No se observaron efectos fitotóxicos ni en el biochar sin activar, ni tras la activación. Esto es debido a que el tiempo de compostaje en las pilas fue suficiente para alcanzar la madurez de compost.

Tampoco se observó un efecto negativo por la alta C.E. en las muestras activadas con los residuos V y O.

El mayor IG de las muestras activadas puede deberse al mayor contenido de ciertos nutrientes como el nitrato. Esto da pie a pensar en un efecto favorable en el crecimiento de los cultivos en el suelo.

En la Figura 24 se representan los valores de IG según los factores Tipo y Residuo, observándose un mayor índice de germinación para el residuo V en las muestras activadas.

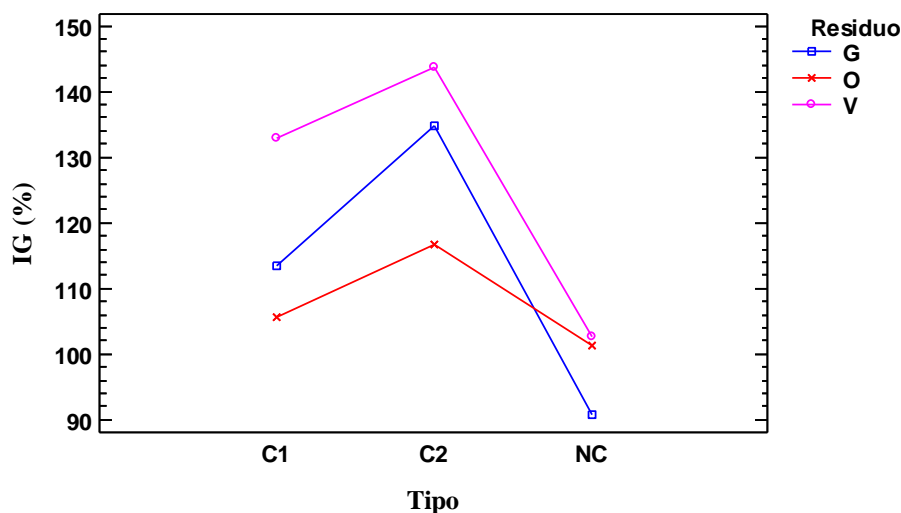


Figura 24. Gráfica de interacciones para la variable Índice de germinación (IG).



## 6. Conclusiones.

---

A partir de los datos experimentales obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El estudio del factor Tipo, es decir el análisis de muestras de biochar no activado y activado con tiempos de co-compostaje distintos, resultó ser significativo para las variables estudiadas, de tal forma que se comprobó cómo de forma general el hecho de cargar el biochar reporta efectos positivos sobre las propiedades químicas de este y por tanto del suelo al utilizarse como enmienda.
- El tiempo de permanencia en la pila de compostaje tuvo efecto en las propiedades finales del biochar, siendo en general beneficioso un tiempo más largo.
- El estudio del factor Residuo, utilización de diferentes tipos de residuos para el proceso de co-compostaje del biochar, no permite extraer una conclusión clara sobre la idoneidad de uno u otro. Se constató su influencia en el cambio en ciertas propiedades del biochar.
- Se ha comprobado el poder encalante esperado del biochar, aunque disminuyendo el contenido en carbonatos por efecto de la activación.
- El pH y la conductividad se han mantenido sin cambios significativos tras el proceso de carga del biochar, exceptuando el residuo de gallinaza que dio lugar a una disminución tanto del pH como de la CE.
- La capacidad de cambio catiónico y la materia orgánica oxidable aumentaron durante la activación del biochar, con un incremento mayor en ambos casos en el tratamiento más largo.
- El contenido en fósforo disponible no sufrió cambios importantes, aunque se han podido observar diferencias basadas en el extractante empleado; así, para el P extraíble con bicarbonato no se encontraron diferencias significativas, mientras que se comprobó una reducción vinculada a la activación del biochar para el P extraíble con ácido fórmico.
- El contenido en nitrato aumentó de manera significativa hasta alcanzar en el tratamiento de co-compostaje más duradero valores muy elevados. El contenido en amonio a su vez también se vio incrementado, aunque en este caso los niveles alcanzados fueron bajos.



Cambio en las propiedades químicas de un biochar de sarmientos de vid por adición a pilas de compostaje.

- El aumento en la relación O/C durante la activación del biochar podría ser indicativo de la formación de grupos carboxílicos que mejoren la reactividad del biochar en el suelo.
- La presencia de COT soluble, así como de materia volátil ha aumentado por efecto de la activación, siendo un incremento más significativo el primero de ellos.
- No se han detectado efectos de fitotoxicidad ni antes ni después de la activación.



## 7. Bibliografía.

---

- Abenza, D. (2012). Evaluación de efectos de varios tipos de biochar en suelo y planta. Proyecto fin de carrera en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de Barcelona.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. (1990). Official methods of analysis. 15th edition.
- Bascomb, C. L. (1964). Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non calcareous soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 15(12), 821-823.
- Cayuela, M. L., Oenema, O., Kuikman, P. J., Bakker, R. R., & Van Groenigen, J. W. (2010). Bioenergy by-products as soil amendments? Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. *Gcb Bioenergy*, 2(4), 201-213.
- Cowie, A Van Zwieten, L., Lehmann, J., Cornelissen, G., Singh, B., Anaya de la Rosa, R., Joseph, S. (2017) Biochar for sustainable land management and climate change mitigation Consulta: 22/06/2017. Disponible en: <https://www.slideshare.net/ExternalEvents/biochar-for-sustainable-land-management-and-climate-change-mitigation>
- Deenik, J. L., McClellan, T., Uehara, G., Antal, M. J., & Campbell, S. (2010). Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. *Soil Science Society of America Journal*, 74(4), 1259-1270.
- Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., & Etchevers Barra, J. D. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34(3).
- Fischer, D., & Glaser, B. (2012). Synergisms between compost and biochar for sustainable soil amelioration. *En: Management of Organic Waste*. Sunil, K. & Bharti, A. (Eds.), Chapter 10, (pp. 167-198). Rijeka: INTECH Open Access Publisher.
- Garcia-Perez, M., Lewis, T., & Kruger, C. E. (2010). Methods for producing biochar and advanced biofuels in Washington State. Washington State University, Pullman, WA, 137.
- Gilces, A. (2014). Efectos de la aplicación de biochar y cenizas en las propiedades del suelo. Trabajo Fin de Máster. Máster en Tecnologías Avanzadas para el Desarrollo Agroforestal. Universidad de Valladolid.



- Glaser, B., Lehmann, J., Fühnböter, M., Solomon, D., & Zech, W. (2001). Carbon and nitrogen mineralization in cultivated and natural savanna soils of Northern Tanzania. *Biology and Fertility of Soils*, 33(4), 301-309.
- Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal-a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35(4), 219-230.
- Gómez, A., Klose, W., Rincón, S. (2008). *Pirólisis de biomasa: cuesco de palma de aceite*. kassel university press GmbH.
- Gómez, L. A., Cruz-Dominguez, A., Jiménez-Madrid, D., Ocampo-Duran, Á., & Parra-González, S. (2016). BIOCHAR AS AN AMENDMENT IN AN OXISOL AND ITS EFFECT ON THE GROWTH OF CORN. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 19(2), 341-349.
- Gonzaga, M.I.S., Mackowiak, C.L., Comerford, N.B., da Veiga Moline, E.F., Shirley, J.P., Guimaraes, D.V. (2017). Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition. *Soil Tillage Research*, 165, 59–65.
- González-Chávez María del C., Carrillo-González R., & Hernández-Godínez I. (2013). 5.1 Estabilización de metales en suelos contaminados con biochar y microorganismos para rehabilitación. En: *Estado Actual del Conocimiento del Ciclo del Carbono y sus Interacciones en México*, 618-623.
- Houben, D., Evrard, L., & Sonnet, P. (2013). Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, 57, 196-204.
- IBI. International Biochar Initiative. (2012). *Guiding Principles for a Sustainable Biochar Industry*.
- IBI. International Biochar Initiative. (2015). *Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil*.
- Jiang, J., Xu, R. K., Jiang, T. Y., & Li, Z. (2012). Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*, 229, 145-150.
- Lafuente F., M.E. Alonso, C. Ruiperez, M.B. Turrion, O. Lopez, R. Mulas, C. Blanco y J.C. Arranz. (2004). Determinación de carbono orgánico en suelos calizos mediante analizador LECO CHN-2000. Libro de Actas, Tercer Congreso Virtual Iberoamericano sobre Gestión de Calidad en Laboratorios, IBEROLAB. pp. 344-347.





- Laird, D. A., Fleming, P., Davis, D. D., Horton, R., Wang, B., & Karlen, D. L. (2010). Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3), 443-449.
- Lehmann J. (2007), 'Bioenergy in the black'. *Frontiers in Ecology and the Environment* 5, 381-387.
- Lehmann J. (2009). Terra Preta de Indio. *Encyclopedia of Soil Science*. Ithaca. Cornell University.p.1-4
- Lehmann, J., Czimczik, C., Laird, D., & Sohi, S. (2009). Stability of biochar in soil. *En: Lehmann, C.J., Joseph, S. (Eds.) Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 183-206.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Routledge. 976 p.
- Lentz, R. D., & Ippolito, J. A. (2012). Biochar and manure affect calcareous soil and corn silage nutrient concentrations and uptake. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1033-1043.
- Major, J. (2010). Biochar for soil quality improvement, climate change mitigation and more. A literature review by Julie Major, Ph.D. Consulta: 22/06/2017. Disponible en: <http://www.gara.de/fileadmin/gara/Untersuchungen/BiocharSoilFertility.pdf>
- Manning, D. A., & Lopez-Capel, E. (2009). Test procedures for determining the quantity of biochar within soils. *En: Lehmann, C.J., Joseph, S. (Eds.) Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 301-316.
- M.A.P.A. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (1994). *Métodos oficiales de análisis. Tomo III: Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas para riegos*. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.
- Nelson, D. W. (1983). Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method 1. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 14(11), 1051-1062.
- Norman, R. J., Edberg, J. C., & Stucki, J. W. (1985). Determination of nitrate in soil extracts by dual-wavelength ultraviolet spectrophotometry. *Soil Science Society of America Journal*, 49(5), 1182-118.
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S., & Dean, L. A. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circ*, 939.



- Omil, B., Piñeiro, V., & Merino, A. (2007). Trace elements in soils and plants in temperate forest plantations subjected to single and multiple applications of mixed wood ash. *Science of the total environment*, 381(1), 157-168.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A. R., & Lehmann, J. (2011). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48(3), 271-284.
- REC. Red Española de Compostaje (2014). Enmiendas orgánicas de nueva generación: biochar y otras biomoléculas III. 8 (Vol.8). Ediciones Paraninfo, SA.
- Renner, R. (2007). Rethinking biochar. *Environmental Science and Technology*, 42 (17), 5932-5933.
- Rogovska, N., Laird, D., Cruse, R. M., Trabue, S., & Heaton, E. (2012). Germination tests for assessing biochar quality. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1014-1022
- Rondon, M., Ramirez, J. A., & Lehmann, J. (2005, March). Greenhouse gas emissions decrease with charcoal additions to tropical soils. *En: Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration*, Baltimore, USA (Vol. 208).
- Rosas, J. G., Gómez, N., Cara, J., Ubalde, J., Sort, X., & Sánchez, M. E. (2015). Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 239-247
- Schulz, H., Dunst, G., & Glaser, B. (2013). Positive effects of composted biochar on plant growth and soil fertility. *Agronomy for Sustainable Development*, 33(4), 817-827.
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*, 5(09), 17-31.
- Sombroek, W. G., Nachtergaele, F. O., & Hebel, A. (1993). Amounts, Dynamics and Sequestering of Carbon in Tropical and Subtropical Soils. *AMBIO*, 22, 417-426.
- Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., Loeppert, R. H., & Rhoades, J. D. (1996). *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods*. SSSA Book Series 5. Soil Science Society of America: Madison, WI, 961-1010.
- Spokas, K. A., & Reicosky, D. C. (2009). Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science*, 3(1): 179-193



- Spokas, K. A., Koskinen, W. C., Baker, J. M., & Reicosky, D. C. (2009). Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere*, 77(4), 574-581
- Spokas, K. A., & Reicosky, D. C. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, 1 (2), 289–303.
- Steiner, C., Teixeira, W. G., Lehmann, J., Nehls, T., de Macêdo, J. L. V., Blum, W. E., & Zech, W. (2007). Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and soil*, 291(1-2), 275-290
- Steiner, C., Melear, N., Harris, K., & Das, K. C. (2011). Biochar as bulking agent for poultry litter composting. *Carbon Management*, 2(3), 227-230.
- Suliman, W., Harsh, J. B., Abu-Lail, N. I., Fortuna, A. M., Dallmeyer, I., & Garcia-Perez, M. (2016). Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, 84, 37-48.
- Tabatabai, M. A. (1996). Soil organic matter testing: an overview. En: *Soil organic matter: Analysis and interpretation*; Magdoff, F.R., Tabatabai, M.A. and Hanlon, E.A. (Eds.). Soil Science Society of America , Special Publication No. 46, 67 pp. Madison, WI.
- Upadhyay, K. P., George, D., Swift, R. S., & Galea, V. (2014). The influence of biochar on growth of lettuce and potato. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(3), 541-546.
- Uzoma, K. C., Inoue, M., Andry, H., Fujimaki, H., Zahoor, A., & Nishihara, E. (2011). Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. *Soil Use and Management*, 27(2), 205-212.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van Der Velde, M., Diafas, I., & Parsons, C. (2009). Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability, Ispra, Italy.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149pp.
- Walkley, A., Black, I.A. (1934). An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29-38.
- Wang, T., Camps-Arbestain, M., Hedley, M., & Bishop, P. (2012). Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil*, 357(1-2), 173-187.



Cambio en las propiedades químicas de un biochar de sarmientos de vid por adición a pilas de compostaje.

- Warnock, D. D., Mummey, D. L., McBride, B., Major, J., Lehmann, J., & Rillig, M. C. (2010). Influences of non-herbaceous biochar on arbuscular mycorrhizal fungal abundances in roots and soils: results from growth-chamber and field experiments. *Applied Soil Ecology*, 46(3), 450-456.
- 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.
- Yoshizawa, S.; Tanaka, S.; Ohata, M.; Mineki, S.; Goto, S.; Fujioka, K.; Kokubun, T. (2005). Composting of food garbage and livestock waste containing biomass charcoal, *En: Proceedings of the International Conference and Natural Resources and Environmental Management*, Consultado: 23/06/2017. Disponible en: [www.geocities.jp/yasizato/Yoshizawa6.pdf](http://www.geocities.jp/yasizato/Yoshizawa6.pdf)
- Zimmerman, A. R., Gao, B., & Ahn, M. Y. (2011). Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1169-1179.
- Zucconi, F., Pera, A., Forte, M., & De Bertoldi, M. (1981). Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle* 22: 54–57.

#### PÁGINAS WEB CONSULTADAS

- **EBC (European Biochar Certificate)**. Consulta: 04/05/17. Disponible en: <http://www.european-biochar.org/en>
- **IBI (International Biochar Initiative)**. Consulta: 04/05/2017. Disponible en: <http://www.biochar-international.org/>
- **MAPAMA (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente)**. Consulta: 31/05/2017. Disponible en: <http://www.mapama.gob.es/es/>