

Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Química



Título de Tesis:

Determinación de la mineralización biótica y abiótica de dos biocarbones de madera producidos mediante dos técnicas diferentes, horno de pirólisis de cortina de llamas Kon-Tiki y gasificación.

> Que para obtener el Título de: Química

> > Presenta: Sara Florido Ortega

Directora: Christina Desirée Siebe Grabach

Ciudad de México Año 2023



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor. "Para el 2030, luchar contra la desertificación, rehabilitar las tierras y los suelos degradados, incluidas las tierras afectadas por la desertificación, la sequía y las inundaciones, y procurar lograr un mundo con una degradación neutra del suelo."

Meta del 3 Objetivo de Desarrollo Sostenible No. 15. Vida de Ecosistemas terrestres, ONU.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: ZAMORA MARTÍNEZ OLIVIA VOCAL: VILLALOBOS PEÑALOSA MARIO SECRETARIO PROF: SIEBE GRABACH CHRISTINA DESIRÉE SUPLENTE 1 PROF: RIVERA CÁRDENAS CLAUDIA INÉS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Edafología Ambiental del Depto. de Ciencias Ambientales y del Suelo, primer piso, Instituto de Geología de la UNAM, Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM).

Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P. 044510, Ciudad de México, México.

Asesora del Tema: Dra. Christina Desirée Siebe Grabach

Sustentante: Sara Maetzin Margarita Florido Ortega

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Facultad de Química** por haberme brindado los recursos necesarios durante toda mi formación profesional.

Al Instituto de Geología al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) sede Ciudad Universitaria de la UNAM, por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales. Así como el apoyo constante de su personal académico.

A la **planta de gasificación G2E** con sede en la planta de composta de la UNAM, por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales, así como al personal técnico y académico que me apoyo en la producción del biocarbón.

Mis agradecimientos a mi asesora **Dra. Christina Desirée Siebe Grabach** por su apoyo, dedicación y valiosos conocimientos a lo largo de la elaboración de este trabajo de tesis. Gracias por la guía y consejos brindados para poder completar esta tesis.

Mi sincero agradecimiento a la **Dra. Lucy Natividad Mora Palomino** y a **Gustavo Adolfo Gutiérrez Fernández** por su ayuda proporcionada durante la experimentación, especialmente durante la pandemia.

Agradezco a mi familia, principalmente a mis padres **Jesús y Guillermina** por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida. Con su amor me han impulsado a perseguir mis metas y a enfrentar cualquier adversidad que se presente. Valoro mucho su esfuerzo diario para apoyarme material y económicamente durante mis estudios. También agradezco a mi tía **Rufina (Rufi)**, a mis hermanos **Karla (Peque) y Jesús (Chuchin)** y a mis primos **José Roberto (Bus) y Jonathan (Johny)** por el apoyo incondicional en cada proyecto que empiezo, crecer junto a ellos me ha convertido en la persona que soy.

Finalmente agradezco a mis amigos, mayormente a **Helen** y a **Luis**, por nuestra amistad a lo largo de la carrera y estos años, su guía y consejos me ayudaron a completar este proceso de titulación.

3

Contenido

Abreviaturas	6
Resumen	6
Introducción	7
1.Marco teórico	9
1.1 Biocarbón	9
1.2 Marco histórico del biocarbón	. 11
1.3 Producción del biocarbón	. 13
1.3.1 Producción de biocarbón mediante pirólisis	15
1.3.2 Producción de biocarbón agrícola mediante el horno de cortina de llamas "Ko Tiki"	on- 16
1.3.3 Producción de biocarbón industrial mediante gasificación	19
1.4 Estabilidad del biocarbón en el ambiente.	. 23
1.3.4 Tipos de biomasa	24
1.4.1 Propiedades físicas y químicas del biocarbón relacionadas con su estabilidad en el ambiente.	d 26
1.5 Influencia del biocarbón en la mineralización del carbono orgánico del suelo: efecto priming positivo y negativo	31
1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control	ado 33
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control 2. Planteamiento del problema 	ado 33 35
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control 2. Planteamiento del problema 3. Hipótesis y objetivos 	ado 33 35 36
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control 2. Planteamiento del problema 3. Hipótesis y objetivos 4.Materiales y metodología 	ado 33 35 36 37
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control 2. Planteamiento del problema	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 39
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema	ado 33 35 36 37 37 37 39 40
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema Hipótesis y objetivos Hipótesis y metodología 4.1 Propuesta experimental. 4.2 Pretratamiento y preparación de las muestras de suelo y biocarbón 4.3 Caracterización del biocarbón 4.4 Tipos de Incubaciones. 4.1 Experimento: Incubación con trampas de NaOH, medición a base de valorac volumétrica. 	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 39 . 40 ión 40
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema Hipótesis y objetivos Amateriales y metodología 4.1 Propuesta experimental. 4.2 Pretratamiento y preparación de las muestras de suelo y biocarbón 4.3 Caracterización del biocarbón 4.4 Tipos de Incubaciones. 4.4.1 Experimento: Incubación con trampas de NaOH, medición a base de valorace volumétrica. 4.4.2 Metodología valoración ácida del <i>CO</i>2 	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 39 . 40 ión 40 43
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema Hipótesis y objetivos 4.Materiales y metodología 4.1 Propuesta experimental. 4.2 Pretratamiento y preparación de las muestras de suelo y biocarbón 4.3 Caracterización del biocarbón 4.4 Tipos de Incubaciones. 4.4.1 Experimento: Incubación con trampas de NaOH, medición a base de valorac volumétrica. 4.2 Metodología valoración ácida del <i>CO</i>2 4.5 Tiempo Medio de Residencia 	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 39 . 40 40 40 43 47
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 39 . 40 40 43 43 . 47 . 48
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema Hipótesis y objetivos 4.Materiales y metodología 4.1 Propuesta experimental 4.2 Pretratamiento y preparación de las muestras de suelo y biocarbón 4.3 Caracterización del biocarbón 4.4 Tipos de Incubaciones 4.4.1 Experimento: Incubación con trampas de NaOH, medición a base de valorac volumétrica. 4.2 Metodología valoración ácida del <i>CO2</i> 4.5 Tiempo Medio de Residencia 4.6 Efecto priming 	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 37 . 37 . 37 . 37 . 40 . 40 40 43 . 47 . 48 . 50
 1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio control Planteamiento del problema	ado 33 . 35 . 36 . 37 . 37 . 37 . 37 . 37 . 37 . 37 . 40 . 40 . 40 . 43 . 47 . 48 . 50 . 50

ſ

5.3 Ef	fecto priming6	51
6. Discusi	ón6	2
6.1	Caracterización 6	52
6.2	Incubación biótica y abiótica6	;3
6.3 Ti	empo medio de residencia7	'3
6.4 Et	fecto priming7	'4
7. Conclus	sión General7	6
8.Conclus	iones finales7	7
9.Bibliogra	afía7	8
Anexo 1		6
Especifi y tratam	caciones del pretratamiento y preparación de las muestras de suelo, biocarbón iientos de incubación	6
Anexo 2. ⁻	Titulación9	1
Anexo 3. /	Análisis de Datos	4
3.1 Cálo	culos mineralización biótica y abiótica por tratamiento sin día 5	4
3.2 Cálo	culos del MRT y Tiempo de vida media del C de cada tratamiento 10	4
4.4 Cálo	culos del Efecto Priming de cada tratamiento10	8
4.5 Cálo 10%KK,	culo prueba de t para el cálculo de Efecto Priming de los tratamientos de Suelo , Suelo 20%KK, Suelo 10%PG y Suelo 20%PG11	4

Abreviaturas

- Biocarbón Producido en el Gasificador (B-PG)
- Biocarbón Kon-Tiki (B-KK)
- Carbono Orgánico (Corg)
- Carbono Orgánico del Suelo (COS)
- Efecto Priming (PE)
- Gases de Efecto Invernadero (GEI)
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)
- Iniciativa Internacional del Biocarbón (IBI)
- Material Carbonoso Pirogénico (MCP)
- Materia Orgánica (MO)
- Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)
- Temperaturas Altas de Tratamiento (HTT) Temperatura de pirólisis (TP)
- Tiempo Medio de Residencia (MRT)
- Tiempo de vida media $(t_{1/2})$

Resumen

El presente trabajo de investigación cuantificó el potencial de mineralización biótica y abiótica, el tiempo medio de residencia (MRT) y el efecto priming (EP) de dos biocarbones (B-PG y B-KK), producidos a partir de dos procesos distintos, uno industrial (Gasificación) y otro tradicional (Horno de pirólisis de cortina de llamas Kon-Tiki) a altas temperaturas $(X > 600^{\circ}C)$. Para determinar la estabilidad del biocarbón se realizó un experimento de incubación en tres diferentes medios: uno con arena de cuarzo y agua (degradación abiótica), otro con arena de cuarzo e inóculo bacteriano obtenido de compostas (degradación biótica y abiótica máximas) y uno de suelo natural con dos dosis de aplicación de ambos biocarbones. Las incubaciones se llevaron a cabo en un cuarto de temperatura controlada del Instituto de Geología de la UNAM durante 42 días, la biomasa utilizada fue astilla de madera variada, un suelo tipo Regosol vítrico tomado del volcán del Ajusco y arena de cuarzo autoclavizada. Para determinar el tiempo medio de residencia y el efecto priming, se procesaron los valores obtenidos a partir de las diferentes incubaciones mediante modelos matemáticos (cinética de primer orden) y estadísticos (prueba de t). Los resultados indican que las altas temperaturas de producción y la biomasa lignocelulósica favorecen la formación de un biocarbón con un menor tamaño de partícula, menor contenido de carbono lábil, alta porosidad y mayor área superficial, características que le permitieron a ambos biocarbones tener una mayor estabilidad frente a la degradación biótica y abiótica.

Palabras clave: biocarbón, mineralización, pirólisis, gasificación, incubación

Introducción

Los suelos son fundamentales para la vida en la Tierra, ya que, son un hábitat indispensable para la actividad biológica y el almacenamiento de carbono del planeta (Wiesmeier et al., 2019). Sin embargo, a nivel mundial, una quinta parte de la superficie terrestre (más de 2,000 millones de hectáreas) está degradada, lo que representa una superficie casi del tamaño de la India y la Federación Rusa juntas (ONU, 2020). Se estima que en México 4´934.87 km^2 de suelos se encuentran en grado de degradación extrema, lo que representa el 0.5 % del territorio nacional (INEGI, 2014). Hoy en día, el cambio climático acelera el ritmo de degradación de los suelos, teniendo importantes repercusiones en la seguridad alimentaria y el bienestar de los pequeños agricultores (Soussana et al., 2019).

Revertir la tendencia actual de degradación de los suelos contribuiría positivamente a la crisis climática mediante la restauración y la conservación de zonas de cultivo (ONU, 2020) (Reporte ODS-2020). La ONU plasma en su Objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) número 15 "Vida en los ecosistemas terrestres", en la meta 15.3, la importancia de la fertilidad del suelo y la retención de C, puesto que la materia orgánica del suelo es un importante indicador de la fertilidad y la salud del mismo (ONU, 2020).

Las enmiendas orgánicas como el estiércol animal, los lodos residuales, los alcolchados y la composta se han usado para mejorar la fertilidad del suelo, proteger al suelo de la erosión y, en ciertos casos, mitigar el cambio climático (El-Naggar, Awad, et al., 2018). Sin embargo, con frecuencia contribuyen de forma limitada al almacén de carbono orgánico en los suelos debido a su rápida mineralización (El-Naggar et al., 2019). En las últimas dos décadas, el biocarbón, material carbonoso recalcitrante producido mediante pirólisis a partir de biomasa residual (IPCC, 2018; Lehmann & Joseph, 2012), ha sido ampliamente estudiado como enmienda para suelos debido a sus propiedades físicas y químicas (Lehmann & Joseph, 2015).

Actualmente, se han observado diversos efectos positivos tras su aplicación en los suelos, tales como: incremento de rendimientos agrícolas (Zimmerman et al., 2011), retención de agua y nutrientes (El-Naggar et al., 2019), inmovilización de contaminantes e incremento en el almacén de C estable (Owsianiak et al., 2021; Rawat et al., 2019). Por ello, este material no solo representa una estrategia prometedora y rentable para

mejorar la fertilidad del suelo y contribuir a la seguridad alimentaria, sino que también puede ser un material apropiado para secuestrar el CO_2 atmosférico en los suelos a largo plazo (El-Naggar et al., 2019; Lehmann & Joseph, 2012).

Actualmente México se encuentra entre los 15 países con mayores emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) a nivel mundial (Muhlia et al., 2008), de acuerdo a las cifras reportadas en el "Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero" publicado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), México emitió 683 millones de toneladas de dióxido de carbono en el 2015 (INECC, 2018). Según Lehmann & Joseph (2015), si se convirtiera toda la producción mundial anual de residuos forestales y agrícolas en biocarbón, y se aplicara como enmienda en suelos, se evitaría la emisión de alrededor 4 gigatoneladas de CO_2 a la atmósfera, derivadas de la mineralización de los residuos.

Diversos experimentos a largo plazo han estimado que el tiempo medio de residencia del C en los biocarbones varía de 90 a 1600 años, dependiendo de los componentes de C lábiles contenidos en él (Budai et al., 2013; Tomczyk et al., 2020). El C aromático altamente condensado contenido en el biocarbón, requiere de una alta demanda de energía de activación para su metabolización (Singh et al., 2019). Siguiendo el estudio realizado por Zimmerman (2010), la degradación del biocarbón puede ocurrir tanto abióticamente (oxidación química y fotooxidación) como bióticamente (incorporación microbiana o respiración oxidativa del carbono).

La eficacia del uso del biocarbón como estrategia para mitigar el cambio climático y mejorar la calidad del suelo se basa en su lenta tasa de mineralización, es decir, en el retorno lento de carbono orgánico del suelo y del mismo biocarbón a dióxido de carbono atmosférico (Mateo, 2013). Sin embargo, a pesar de la relevancia fundamental de este parámetro, la Iniciativa Internacional del Biocarbón (IBI por sus siglas en inglés) apoyada por un panel de expertos en biocarbón han revisado los diferentes métodos para determinar la estabilidad del carbono del biocarbón en el medio ambiente (Budai et al., 2013); las diversas técnicas utilizadas incluyen la determinación del contenido de materia volátil, a determinación de la relaciones molares (H/C_{org}) y (O/C) e incubaciones controladas y en campo (Budai et al., 2013; Vantieghem, 2016).

Una vez aplicado en el suelo, la estabilidad del biocarbón determina el tiempo que el C que lo compone permanecerá retenido en el suelo (Zimmerman, 2010), es decir,

8

el horizonte temporal durante el cual se puede considerar su contribución a la mitigación al cambio climático (El-Naggar et al., 2019; *IPCC*, 2018). Además, resulta importante analizar si la adición de biocarbón en el suelo inhibe temporalmente la mineralización de la materia orgánica/actividad biológica o la incentiva, lo cual se conoce como "efecto priming" (EP) (El-Naggar et al., 2019). Es así como, el objetivo principal de este trabajo de tesis fue cuantificar la estabilidad a la degradación biótica y abiótica, el tiempo de residencia y el efecto priming de dos biocarbones, a base de madera variada, producidos a partir de dos procesos distintos, uno industrial (Gasificación) y otro tradicional (Horno de pirólisis de cortina de llamas Kon-Tiki) a altas temperaturas (x > 600 °C).

1.Marco teórico

1.1 Biocarbón

El biocarbón, comúnmente conocido como "*biochar* "es un material sólido rico en carbono obtenido de la conversión térmica parcial de biomasa, preferentemente residual, en una atmósfera deficiente en oxígeno." (IBI, 2022).

De forma técnica, el biocarbón es producido por la descomposición termoquímica de un material orgánico (biomasa como madera, abono, hojas secas, etc.) bajo un suministro limitado de oxígeno a bajas temperaturas ($< 700 \,^{\circ}C$) (IBI, 2022). El biocarbón se distingue de otros productos carbonizados o carbonosos pirogénicos de C debido a que está destinado para ser utilizado como enmienda en suelos o para gestión ambiental y no como un combustible (Lehmann & Joseph, 2015). La diferencia entre el biocarbón y otras estructuras de carbón pirogénicas se explica en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura del biocarbón y materiales similares de C, adaptación de (Lehmann & Joseph, 2015).

Biocarbón	Producto sólido de la pirólisis, cuyo propósito es ser utilizado como
	enmienda ambiental, tiene una gama amplia de aplicaciones como
	enmienda de suelos y como medio para la mitigación de Gases de

	Efecto Invernadero (GEI) (Budai et al., 2013; Owsianiak et al., 2021;
	Tomczyk et al., 2020). Para ser reconocido como biocarbón, el material
	tiene que cumplir con una serie de parámetros fisicoquímicos, por
	ejemplo, las relaciones H/C y O/H que se relacionan con el grado de
	aromaticidad (Budai et al., 2013; Lehmann & Joseph, 2015).
Carbón	Se obtiene por conversión térmica de la biomasa (principalmente
vegetal	madera) para la generación de energía. El término se utiliza a veces en
	el contexto de otros usos, por ejemplo, medicina, filtración, separación,
	etc. (Lehmann & Joseph, 2015). Sin embargo, el carbón vegetal se
	utilizaba y se utiliza principalmente como combustible para cocinar,
	calentar y producir acero (Hagemann et al., 2018).
Carbón	Se produce a partir de cualquier fuente de carbono (fósil, de desecho o
activado	renovable) y está diseñado para ser utilizado como absorbente en los
	procesos de filtración o separación, p.ej. el tratamiento de agua, la
	desalinización y la purificación de aire. (Hagemann et al., 2018;
	Heidarinejad et al., 2020; Lehmann & Joseph, 2015).
	La activación física se lleva a cabo en una atmósfera de gases oxidantes
	como el vapor de agua, CO_2 , N_2 en un rango de temperaturas de 800-
	1100°C (Heidarinejad et al., 2020; Pallarés et al., 2018). En la activación
	química los precursores orgánicos se activan en presencia de productos
	químicos (KOH, NaOH, H_3PO_4 , H_2SO_4 y ZnCl ₂) a altas temperaturas
	(400-900 °C), el carbono activado se obtiene del lavado repetido de la
	mezcla resultante (Heidarinejad et al., 2020).
Carbono	Término ampliamente usado en las ciencias geológicas, atmosféricas,
negro	ciencias del suelo y literatura ambiental para referirse al material en su
	totalidad, no sólo la fracción aromática o el C atómico (Lehmann &
	Joseph, 2015). Material carbonoso producido en incendios forestales,
	que posteriormente es dispersado en el ambiente a través de la
	atmósfera, el agua, los suelos y los sedimentos (Hagemann et al., 2018).
Hollín	Es un producto sólido rico en carbono, que se condensa a partir de la
	fase de vapor durante la combustión de los diferentes materiales
	carbonosos (Buseck et al., 2012; Lehmann & Joseph, 2015). El hollín
	tiene un amplio campo de aplicación en la industria química, por

ejemplo, como relleno de neumáticos, como tóner en copiadoras o colores de impresión (Bockhorn, 2013).
Es la fracción mineral que incluye óxidos y carbonatos inorgánicos
(Lehmann & Joseph, 2015). El contenido de ceniza es uno de los índices
más importantes de la calidad del carbón, es un método de medición
estándar del porcentaje de impurezas según las relaciones de peso
antes y después de la combustión (Zhang et al., 2014). Las cenizas
tienen una amplia variedad de aplicaciones entre las que se incluyen las
de material de construcción (adición en la fabricación de cemento),
fertilizante, así como la producción de zeolitas (Izquierdo & Querol,
2012).

1.2 Marco histórico del biocarbón

El concepto del biocarbón tiene su origen en los suelos conocidos como *Terra Preta de Indio o Tierras Oscuras de la Amazonia.* El *Terra Preta* es un suelo negro con alta y sostenida fertilidad originalmente descubierto en la Amazonia brasileña (Glaser et al., 2001a). Las investigaciones sugieren que los suelos de Terra Preta pueden tener entre 2500- 3000 años de antigüedad (Bezerra et al., 2019; Cornelissen et al., 2016). Una hipótesis sobre su formación es que los nativos de la región amazónica arrojaban sus residuos orgánicos en un agujero en la tierra, los quemaban y luego depositaban el carbón y las cenizas en su entorno. El llamado *Terra Preta de Indio*, muestra una mayor fertilidad que los suelos adyacentes de baja fertilidad típicos de zonas tropicales fuertemente intemperizadas y desbasificadas (Rodrigues et al., 2019). Actualmente se han identificado suelos similares en diversas partes del mundo, como Ecuador y Perú (Sohi et al., 2009), África occidental, la sabana sudafricana, en Alemania, China y Australia (Lehmann & Joseph, 2015a; Sohi et al., 2009).

A pesar de que el auge en el estudio de los suelos de Terra Preta y el biocarbón es relativamente reciente, los primeros reportes sobre su existencia datan de hace casi 200 años Tabla 2. Desde las primeras menciones de suelos fértiles con altos contenidos de carbón vegetal, el interés en carbón como enmienda para suelos ha crecido y mermado en función de diversos factores como la aparición de agroquímicos y la creciente concientización sobre el cambio climático (El-Naggar et al., 2019; Lehmann & Joseph, 2015).



Figura 1. Izquierda: Terra Preta de Indio, Derecha: Oxisol (Glaser et al., 2001a).

1879	Herbert Smith identificó los suelos Terra Preta en el área del Río
	Tapajós y Santarém y los describió como "lo mejor del Amazonas"
	(Bezerra et al., 2019).
1950/1960	En los años sesenta, el edafólogo holandés, Wim Sombroek,
	descubrió un suelo rico en materia orgánica (MO), N, P, K y otros
	elementos nutritivos para las plantas (Chen et al., 2019).
1980	Desde los años 80s, el suelo Terra Preta se ha articulado en un
	amplio debate sobre la historia ecológica y social del Amazonas,
	sobre la naturaleza, sobre las relaciones del hombre con la
	naturaleza. El debate dio lugar a la aparición de una nueva visión de
	la Amazonia en la que el bosque ya no se considera una zona
	homogénea, si no diversa, con una pluralidad de paisajes, suelos y
	tribus indígenas que lo habitan (Bezerra et al., 2019).

2002	La idea de replicar el suelo Terra Preta ganó fuerza, ya que los
	científicos no conocían exactamente como fue creado. Por lo que en
	el 2002, científicos de Brasil, Estados Unidos y Europa se reunieron
	en Manaos, Brasil, para organizar talleres de reproducción del suelo
	Terra Preta, lo que denominaron Terra Preta Nova (Glaser et al.,
	2001) con la finalidad de:
	1. Contribuir al uso sustentable de los suelos de la Amazonia
	por los agricultores de la región.
	2. Conservar los bosques mediante la reproducción de los
	suelos Terra Preta.
	3. Contribuir al secuestro de carbono en los suelos del
	Amazonas.
	Sin embargo, el concepto de Terra Preta Nova fue de corta duración
	y pronto fue remplazado por el concepto del biocarbón. Una de las
	razones de esto podría ser que Terra Preta Nova todavía estaba
	ligado al Amazonas y a las prácticas precolombinas, mientras que el
	biocarbón representaba una nueva tecnología, con el prefijo "bio"
	distanciando al biocarbón de las asociaciones negativas del carbón
	(Bezerra et al., 2019).
2006	Se llevó a cabo el 18 Congreso Mundial de Suelos en Philadelphia,
	Pennsylvania, EUA, en la que el biocarbón fue un tema de debate.
	El término "biocarbón" se utilizó para referirse a un tipo de enmienda
	de suelos (Lehmann & Joseph, 2012) y como un concepto
	significado histórico y cultural de la Amazonia (Bezerra et al., 2019).

1.3 Producción del biocarbón

El biocarbón es producido mediante diversos procesos termoquímicos, siendo los más comúnmente utilizados: pirólisis, torrefacción, gasificación, carbonización rápida y carbonización hidrotermal; en la Tabla 3 se detallan las condiciones de conversión térmica y rendimientos de los diferentes procesos. De todos estos métodos, la pirólisis es el método más utilizado, en donde, los componentes orgánicos presentes en la biomasa se descomponen y reordenan a temperaturas específicas (x > 200 °C) en una atmósfera deficiente de oxígeno (Chi et al., 2021; Rawat et al., 2019; Yaashikaa et al., 2020).

Técnica	Temperatura (°C)	Tiempo de Residencia	Rendimiento biocarbón (%)	Referencias
Pirólisis	300-700 (lenta)	Hora-Día (lenta)	35 (lenta)	(Cantrell et al., 2012)
	500-1,000 (rápida)	< 2 s (rápida)	12 (rápida)	
Carbonización Hidrotermal	180-300	1-16 h	50-80	(Funke & Ziegler, 2010)
Gasificación	750-900	10-20 s	10	(Klinghoffer et al., 2015)
Torrefacción	290	10-60 mn	80	(Bergman & Boersma, 2005)
Carbonización rápida	300-600	< 30 mn	37	(Nunoura et al., 2006)

Tabla 3. Técnicas de conversión térmica y sus condiciones de proceso, tomada y adaptada de (Yaashikaa et al., 2020).

Los métodos de producción del biocarbón utilizados en el proceso experimental de esta tesis fueron la pirólisis y la gasificación, por lo que ambos serán explicados con más detalle.

Pirólisis es el proceso de descomposición térmica de materiales orgánicos en un reactor cerrado con una atmósfera libre de oxígeno, generalmente en el rango de temperatura de 250-900 °C (Chi et al., 2021; Yaashikaa et al., 2020)

La biomasa vegetal se compone aproximadamente de 50 % de C, el cual la planta toma de la atmósfera en forma de CO_2 . Con la energía del Sol, las plantas separan en el proceso de fotosíntesis el carbón del CO_2 y lo transforman en moléculas orgánicas como glucosa, celulosa y lignina (Yamaguchi et al., 2019). Cuando la planta es quemada o descompuesta por microorganismos, el carbono asimilado es liberado nuevamente como *CO*₂, haciendo que la energía derivada de la quema de biomasa sea en principio, C neutro.

1.3.1 Producción de biocarbón mediante pirólisis

La pirólisis es uno de los métodos más antiguos de producción de carbón a partir de biomasa (Chi et al., 2021). Es un proceso termoquímico que se lleva a cabo en una atmósfera con un bajo contenido de O₂, por lo cual generalmente se lleva a cabo en "reactores" cerrados, que antiguamente y a la fecha, en la producción artesanal, consisten en estructuras en forma de domo, hornos, etc., donde el fuego derivado de la combustión del propio material provee el calor para el proceso de carbonización (Chi et al., 2021; Sparrevik et al., 2015). En la actualidad existen también procesos pirolíticos de alta tecnología para producción industrial a gran escala, así como procesos pirolíticos a escala laboratorio (Tomczyk et al., 2020).

El mecanismo de reacción de la pirólisis, en el proceso de producción del biocarbón, consiste en tres etapas generales: prepirólisis, pirólisis principal y formación de productos de carbono (Chi et al., 2021; Tomczyk et al., 2020).

• Primera etapa (Temperatura ambiente hasta 200 °C)

Se atribuye a la evaporación de la humedad y la de volátiles ligeros. La evaporación de la humedad provoca la ruptura de enlaces y la formación de grupos, -COOH y -CO.

• Segunda etapa (200 °C-500 °C)

Desvolatilización y descomposición de las hemicelulosa y la celulosa a un ritmo rápido.

• Tercera etapa (X > 500 °C)

Degradación de la lignina y otras materias orgánicas recalcitrantes.

En el proceso pirolítico conviven una fracción sólida, una líquida y una gaseosa. Los productos sólidos y líquidos comprenden al biocarbón y el bioaceite, respectivamente, mientras que los productos gaseosos son los gases no condensables dentro de los cuales destacan el CO, el CO_2 , y el syngas o gas de síntesis (CH_4 y C_2H_6) (Yaashikaa et al., 2020). Los porcentajes de obtención de cada uno de los productos se observaron en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en donde se describe un poco más el rendimiento de cada producto en cada tratamiento en función de la temperatura.

1.3.1.1 Tipos de pirólisis

La pirólisis es generalmente clasificada como rápida, moderada y lenta en función de la temperatura, el tiempo de residencia, el tamaño de partículas y la velocidad de calentamiento (Chi et al., 2021; Rawat et al., 2019). Dependiendo de sus condiciones de producción, las características de cada tipo de pirólisis se describen a continuación de forma más detallada:

• Pirólisis rápida/moderada

Es definida como un proceso termodinámico directo que puede transformar la biomasa sólida en bioaceite con un alto potencial de aplicación energética (Yaashikaa et al., 2020).

Las características de la pirólisis rápida son:

- 1. Calentamiento rápido de las partículas de biomasa (X > 100 °C/min).
- Interacción de las partículas de biomasa y los vapores de pirólisis (0.5-2 s) a altas temperaturas.
- 3. La pirólisis moderada se lleva a cabo en el rango de temperaturas de (400-600 °C)

La pirólisis rápida y la pirólisis moderada tienen como objetivo la producción de un producto en menos de 30 s. Esta también se suele llevar a escala de laboratorio para investigar el comportamiento pirolítico de diferentes materias primas durante la conversión termoquímica utilizando espectroscopía de masas (Hagemann et al., 2018).

Pirólisis lenta

La velocidad de calentamiento es menor, alrededor de 5-7 °C/min y posee un tiempo de residencia más largo (horas a días). La ventaja de la pirólisis lenta sobre la rápida con respecto a la producción de biocarbón y carbón vegetal es que tiene un mayor rendimiento que los otros procesos termoquímicos (Yaashikaa et al., 2020).

Si la pirólisis es lenta se lleva a cabo a bajas temperaturas (X<300 °C), el proceso es conocido como torrefacción, el cual es principalmente utilizado para incrementar la densidad energética y facilitar el manejo del material antes de la combustión para la producción de energía. A altas temperaturas (300-900 °C), la pirolisis lenta es conocida como carbonización (Hagemann et al., 2018).

1.3.2 Producción de biocarbón agrícola mediante el horno de cortina de llamas "Kon-Tiki"

El uso de recursos de biomasa para cocinar y calentar es tan antiguo como el origen de la civilización humana, debido a que la biomasa está disponible en casi todas partes y puede quemarse directamente (Manoj Kumar et al., 2013). La pirólisis de residuos orgánicos o materiales leñosos produce carbón vegetal, el cual puede utilizarse para cocinar o mezclarse con el suelo (biocarbón). En las zonas rurales la producción del biocarbón se lleva a cabo en tecnologías tradicionales como los hornos de pozo de tierra y las estufas pirolíticas de leña (Figura 2) (Sparrevik et al., 2015). Sin embargo, en la mayoría de los casos, no se utiliza el biocarbón para la agricultura, sino para producir carbón vegetal para cocinar o para su comercio (Cornelissen et al., 2016; Smebye et al., 2017).





Figura 2. Producción de biocarbón en un horno de 90 cm de profundidad con una circunferencia de piedras en la superficie, fotos tomadas de (Schmidt & Taylor, 2021). Ejemplos de estufas pirolíticas, fotos tomadas de (Manoj Kumar et al., 2013)

La necesidad de mantener los niveles del carbono orgánico del suelo (COS) por un lado, y de proporcionar la biomasa necesaria para cocinar en los hogares por el otro lado, genera escasez de biomasa en muchas comunidades rurales y justifica el desarrollo de nuevas tecnologías, preferiblemente accesibles y gratuitas para los agricultores que hagan un mejor uso de los recursos de biomasa (Torres-Rojas et al., 2011). Es imperativo que estas tecnologías generen las menores emisiones posibles de GEI y permitan la producción de biocarbón en cantidades suficientes (Cornelissen et al., 2016). Una alternativa actual a esta problemática es el horno de cortina de llamas "Kon-Tiki" el cual se explica a detalle a continuación.

Horno de pirólisis de cortina de llamas Kon-Tiki

El horno Kon-Tiki diseñado por Schmidt & Taylor (2021) en Suiza en el 2014, es un método de bajo costo que permite la producción de biocarbón en cantidades relativamente grandes (700 a 850 L de volumen de biocarbón, en 4-5 h) (Pandit et al., 2017), el cual se ha implementado con resultados satisfactorios en más de 50 países (Cornelissen et al., 2016).

El horno de cortinas de llamas es una tecnología prometedora con aplicación en las áreas rurales, ya que combina la simplicidad del horno tradicional con la combustión de los gases de pirólisis en la cortina de llamas (similar a los hornos de retorta), creando un sistema con bajas emisiones y de producción rápida sencillo de operar (Owsianiak et al., 2021). Los hornos de cortina de llamas se presentan en dos formas básicas: como un recipiente cónico de cono profundo totalmente de acero Figura 3 y como una simple fosa de tierra, que consiste en un agujero de forma cónica en el suelo que puede ser excavado en unas pocas horas y que esencialmente no tiene costo de inversión (Cornelissen et al., 2016; Smebye et al., 2017).





Figura 3. Producción de biocarbón en un Kon-Tiki de acero, fotos tomadas en la Planta de Gasificación UNAM SAGARPA G2E, última foto tomada de (Schmidt & Taylor,2021).

El funcionamiento de un horno de cortina de llamas sigue el principio de pirolizar la biomasa capa tras capa en un horno metálico abierto o en un pozo de tierra, de construcción cónica (Pandit et al., 2017). Primero se inicia un fuego en el horno, y las brasas ardientes se extienden hasta formar una primera capa en el fondo del horno. A continuación, se añade una capa delgada de biomasa sobre las brasas, que se calienta rápidamente y comienza a pirolizarse. El gas de pirólisis emitido asciende y queda atrapado en una corriente toroidal de aire que se genera en el borde del horno es combustionado al reaccionar con el aire ambiente, evitando las emisiones comúnmente asociadas con los procesos pirolíticos artesanales

(Cornelissen et al., 2016). Cuando la ceniza aparece en la biomasa que se está carbonizando, la siguiente capa de biomasa se reparte homogéneamente. La energía convectiva y radiante de las llamas de arriba y de las capas calientes de pirólisis de abajo calientan la capa de biomasa fresca, que empieza a pirolizar. El biocarbón que se encuentra por debajo de la capa de pirólisis superior está protegido del oxígeno por la propia cortina de fuego. La zona de combustión forma así una cortina de fuego que protege el biocarbón subyacente de la oxidación y quema límpiame los gases de pirólisis al pasar por este frente de combustión (Cornelissen et al., 2016; Schmidt & Taylor, 2021).

Una de las desventajas de esta tecnología es que no permite el control de la temperatura del proceso, que es uno de los parámetros más importantes en la determinación de las propiedades fisicoquímicas del biocarbón. En un estudio realizado por Schmidt & Taylor (2021) se observó que las temperaturas en un Kon Tiki metálico alcanzaban hasta los 750-800 °C; los autores Cornelissen et al. (2016), también mencionan que las temperaturas de pirólisis en los hornos de cortina de llamas (T=~700°C) son más altas que las de tecnologías tradicionales (hornos de tierra o estufas pirolíticas) (T= 400-500 °C), lo que da lugar a un biocarbón más poroso y más condensado, aumentando su potencial para inmovilizar contaminantes y retener nutrientes (El-Naggar et al., 2019).

1.3.3 Producción de biocarbón industrial mediante gasificación

"La gasificación se refiere a la conversión termoquímica de cualquier materia prima carbonosa en un producto gaseoso." (Agarwal et al., 2018).

El proceso de gasificación de biomasa consiste en la conversión de un compuesto orgánico sólido en una fase gaseosa y una fase sólida. Durante el proceso de gasificación se forma una mezcla de gases compuesta por CO, CO_2, CH_4, H_2 y N_2 , así como hidrocarburos ligeros (etano y el propano) e hidrocarburos más pesados (alquitranes) (Molino et al., 2016; Yaashikaa et al., 2020). Uno de los productos principales de la gasificación es el "gas de síntesis" o "syngas", una mezcla de CO y H_2 derivada de la gasificación de carbón mineral (Agarwal et al., 2018). El syngas tiene un alto valor económico ya que puede utilizarse en procesos de generación eléctrica o térmica substituyendo otros energéticos como gas LP, gas natural y diésel, ver Figura 4 (Puig-Arnavat et al., 2010).

A nivel mundial, la gasificación se ha utilizado desde hace más de 50 años, principalmente en las industrias de refinado, fertilizantes, productos químicos y en la industria eléctrica (Sohi et al., 2009). Hoy en día, la gasificación de biomasa es una tecnología prometedora que combina el potencial para manejar de forma sustentable grandes volúmenes de desechos orgánicos, urbanos o agrícolas, ligado con la producción de energía sostenible y el aprovechamiento de su residuo orgánico, el biocarbón, como enmienda de suelos (Agarwal et al., 2018).



Figura 4. Tratamiento de la biomasa en un proceso de gasificación, adaptado de (Pedrazzi et al., 2019).

1.3.3.1 Proceso de gasificación paso a paso

Las principales reacciones de la gasificación son endotérmicas y la energía necesaria para el proceso es, generalmente, otorgada por la oxidación de la biomasa, a través de un proceso autotérmico. En el proceso autotérmico, el gasificador se calienta internamente mediante la combustión parcial de la biomasa; mientras que en el proceso alotérmico, la energía necesaria para la gasificación se suministra externamente (Molino et al., 2016) a través de un intercambiador de calor o un procesador indirecto (Puig-Arnavat et al., 2010).

La gasificación puede analizarse como una secuencia de varias etapas (Molino et al., 2016), de las cuales se hace una representación esquemática simplificada en la Figura 5 y una explicación más detalla a continuación:

(1)-Oxidación

 El objetivo principal de la oxidación de la biomasa es obtener la energía térmica necesaria para los procesos endotérmicos posteriores y mantener la temperatura operativa (Yaashikaa et al., 2020). La oxidación se lleva a cabo en condiciones deficientes de oxígeno, en donde la biomasa carbonizada y el oxígeno del aire dan lugar a la formación de CO₂. El hidrógeno presente en la biomasa también se oxida con la oxidación del carbono. Si el oxígeno está presente en cantidades subestequiométricas, puede producirse una oxidación parcial del carbono generando *CO* (Puig-Arnavat et al., 2010). Las principales reacciones que tienen lugar durante la fase de oxidación son las siguientes (Molino et al., 2016):

 $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $\Delta H = -394 \ kJ/mol$ Combustión del carbono $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$; $\Delta H = -111 \ kJ/mol$ Oxidación parcial $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$; $\Delta H = -242 \ kJ/mol$ Combustión del hidrógeno

El producto de la combustión es una mezcla gaseosa de CO, CO_2 , $y H_2O$.

(2)-Secado

 El secado consiste en la evaporación de la humedad contenida en la materia prima. El contenido de humedad varía según el material de la biomasa. La cantidad de calor en esta etapa es proporcional a la humedad de la materia prima (Molino et al., 2016; Yaashikaa et al., 2020).

(3)-Pirólisis

- Esta fase consiste en la descomposición termoquímica de los materiales carbonosos de la matriz, que resulta en tres fracciones: una sólida, una líquida/condensada y una gaseosa (Molino et al., 2016).
 - La fracción sólida comprende los materiales inertes contenidos en la biomasa (cenizas), y las fracciones recalcitrantes de C, H, O y N (Molino et al., 2016; Pedrazzi et al., 2019).
 - La fracción líquida, normalmente conocida como "alquitrán", varía según el tipo de gasificador y está constituida por sustancias orgánicas complejas, condensables a temperaturas relativamente bajas (Molino et al., 2016).
 - La fracción gaseosa es una mezcla de gases incondensables a temperatura ambiente. En este punto, la fracción gaseosa se denomina "gas de pirólisis" y consiste principalmente en hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de

carbono e hidrocarburos ligeros como el metano; los componentes menores son gases ácidos o inertes (Molino et al., 2016).

 Las reacciones de pirólisis tienen lugar generalmente a una temperatura de entre 250 y 700 °C. Son endotérmicas y, al igual que en la fase de secado, el calor necesario procede de la fase de oxidación del proceso (Molino et al., 2016).

El proceso de pirólisis puede esquematizarse con la siguiente reacción global, adaptada de (Molino et al., 2016):

 $Biomasa \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)} + CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} + Alquitrán_{(l)} + Biocarbón_{(s)}$

(3)-Reducción

 En la etapa de reducción intervienen todos los productos de las etapas anteriores de pirólisis y oxidación; la mezcla de gases y el carbón vegetal reaccionan entre sí dando lugar a la formación del gas de síntesis final (Molino et al., 2016). Las principales reacciones que se producen en la etapa de reducción son:

$$C + CO_{2} \leftrightarrow 2CO \quad \Delta H = 172 \, kJ/mol \quad Reacción \ de \ Boudouard \ (1)$$
$$C + H_{2}O \leftrightarrow CO + H_{2} \quad \Delta H = 131 \, kJ/mol \quad (2)$$
$$CO + H_{2}O \leftrightarrow CO_{2} + H_{2} \quad \Delta H = -41 \, kJ/mol \quad (3)$$
$$C + 2H_{2} \leftrightarrow CH_{4} \quad \Delta H = -75 \, kJ/mol \quad (4)$$

En general, se puede afirmar que las reacciones endotérmicas (1 y 2) se ven favorecidas (la condición de equilibrio se desplaza hacia la formación de productos) cuando aumenta la temperatura, mientras que las reacciones (3 y 4) se ven favorecidas a bajas temperaturas. La temperatura a la que se realiza la etapa de reducción tiene un papel fundamental en la determinación de la composición del syngas y, por lo tanto, en sus características: las temperaturas

elevadas aumentan la oxidación del carbón, incrementando el poder calorífico del gas, y reducen la formación de alquitrán (Agarwal et al., 2018; Molino et al., 2016).

La influencia de la temperatura en todo el proceso de gasificación ha llevado al desarrollo de múltiples soluciones tecnológicas, cada una de ellas caracterizada por una composición diferente del gas de síntesis y una cantidad diferente de residuos sólidos. El rango de temperatura típico en el que se han desarrollado los procesos de gasificación a escala completa es de 800-1100 °C, mientras que en los procesos que utilizan oxígeno para la etapa de gasificación, las temperaturas del proceso están en el rango de 500-1600 °C (Molino et al., 2016; Pedrazzi et al., 2019).



Figura 5. Etapas principales del proceso de gasificación, adaptado de (Molino et al., 2016)

1.4 Estabilidad del biocarbón en el ambiente.

Recalcitrante significa difícil de degradar. Los compuestos y materiales naturales recalcitrantes (por ejemplo, la lignina) son más resistentes a la biodegradación (Knapp & Bromley-Challoner, 2003).

La estabilidad del carbono hace referencia al grado de resistencia de la materia orgánica adquirida por mecanismos físicos y químicos que ayuden a prolongar su tiempo de residencia en el suelo (Mateo, 2013). Una vez aplicado en el suelo, la estabilidad del biocarbón determina el horizonte de tiempo durante el cual puede actuar como un agente de secuestro de C y como enmienda en la mejora de la fertilidad del suelo (El-Naggar et al., 2019; Leng et al., 2019).

La conversión de la biomasa residual en biocarbón mediante pirólisis, transforma el C en una forma más estable y recalcitrante que podría permanecer en el suelo durante varios años (Lehmann & Joseph, 2012). Diferentes estudios han estimado que el tiempo medio de residencia del C en diferentes biocarbones varía de 90 a 1600 años, dependiendo de los componentes de C lábiles contenidos (Tomczyk et al., 2020).

Hay diferentes factores que determinan la estabilidad del biocarbón aplicado en el suelo: sus características físicas y químicas (Leng et al., 2019), las condiciones a las que fue producido (pirólisis, gasificación, TP, etc.) y el tipo de biomasa utilizada (Leng & Huang, 2018). A continuación, se explica un poco más a detalle la influencia de cada una en la estabilidad del biocarbón.

1.3.4 Tipos de biomasa

El biocarbón puede producirse a partir de una amplia gama de materiales orgánicos, como: residuos agroindustriales, estiércoles, residuos forestales, desechos de madera, plantas acuáticas, pasto, cáscara de arroz, paja de trigo, etc. (Lehmann & Joseph, 2015; Pedrazzi et al., 2019; Rawat et al., 2019). En la mayoría de los casos, la estructura original de la biomasa influye en gran medida en la estructura final del biocarbón, en sus características físicas y su interacción con el suelo (Lehmann & Joseph, 2015). Debido a que la madera fue la biomasa utilizada para producir el biocarbón utilizado en este trabajo de tesis, se decidió analizar más a fondo sus características y cambios estructurales durante el proceso de pirólisis y gasificación tal y como se observa en la Tabla 4.

La biomasa está compuesta principalmente de tres componentes orgánicos: hemicelulosa, celulosa y lignina. En el caso específico de la madera, las paredes celulares están compuestas principalmente de lignina (Figura 6), un biopolímero que le brinda resistencia mecánica y representa entre el 16-33 % de la masa total de la madera (Ponnusamy et al., 2019). A su vez la celulosa (Figura 7) representa entre el 40-50 % de su masa y la hemicelulosa que tiene una estructura aleatoria-amorfa (Figura 8), representa el 25-35 % de la masa total de la madera seca (Wan et al., 2020). La celulosa y la hemicelulosa constituyen en mayor porcentaje la estructura de la madera; estás se unen mediante enlaces covalentes y puentes de hidrógeno a las moléculas de lignina, haciendo que la estructura de la madera sea fuerte y recalcitrante (Ponnusamy et al., 2019).

Las matrices de las plantas también contienen otros compuestos orgánicos conocidos como "extractivos", entre los que se encuentran las resinas, las grasas y los ácidos grasos, los fenoles y los fitoesteroles. Los extractivos se clasifican como hidrofílicos o lipofílicos, dependiendo de si son solubles en agua o en disolventes orgánicos. Los extractivos pueden influir en los perfiles de emisión de gases durante la pirólisis Tabla 4, pero no se cree que influyan en el rendimiento del carbón vegetal debido a sus bajas concentraciones (Lehmann & Joseph, 2015).

Tabla 4. Ejemplo de la estequiometría y fracción de masa para la carbonización de la madera a 400 °C (no se indica la velocidad de calentamiento) (adaptado de (Lehmann & Joseph, 2015).

Reacción	Biomasa $\rightarrow CO_{2(g)} + CO_{(g)} + Agua_{(l)} + Alquitrán_{(l)} + Carbón_{(s)}$
Relación molar	$C_{84}H_{120}O_{56} \rightarrow 5CO_2 + 3CO + 28H_2O + C_{28}H_{34}O_9 + C_{48}H_{30}O_6$
Fracción de masa	$100\% \rightarrow 11\% + 4\% + 25\% + 25\% + 35\%$



Figura 6. Monómeros que componen la lignina.



Figura 7. Estructura química de la celulosa, unidad de celobiosa, tomada de (Lehmann & Joseph, 2015).



Figura 8. Fórmula estructural de una hemicelulosa común en las maderas blandas (GAL= galactosa, GLC=glucosa, MAN=manosa, Ac= grupo acetilo, XYL= xilosa, ARA=arabinosa).

1.4.1 Propiedades físicas y químicas del biocarbón relacionadas con su estabilidad en el ambiente.

1.4.1.1 Biomasa de origen

El tipo de biomasa o sus composiciones bioquímicas pueden ser un factor decisivo que afecte a la estabilidad del biocarbón (Leng & Huang, 2018). Como ya se mencionó en el apartado anterior, los principales componentes de la materia prima de la biomasa de madera son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (Wang et al., 2020). Debido a la diferencia de cristalinidad y polimerización, la lignina es el componente más estable en la biomasa inalterada, seguido de la celulosa y la hemicelulosa.

Un mayor contenido de lignina en la materia prima conduce comúnmente a un mayor contenido de C aromático en el biocarbón y una tasa de mineralización del biocarbón más lenta (Leng & Huang, 2018; Li et al., 2014). Esto se demostró en un estudio de meta-análisis, en donde se realizaron 24 estudios analizando biocarbones derivados de más de 20 tipos de materias primas, en donde se concluyó que los biocarbones derivados de cultivos se descomponen más rápido (0.025 %/día = media-rápida), los derivados de hierba un poco más

lento (0.007 %/día = lenta-media), mientras que los biocarbones derivados de la madera tienen la tasa de descomposición más lenta (0.004 %/día (media) (Leng & Huang, 2018; Wang et al., 2016). Varios autores han concluido que el biocarbón procedente de la madera suele ser más estable que los procedentes de hierbas, lodos y cáscaras (El-Naggar, Lee, et al., 2018; Leng & Huang, 2018; Ma et al., 2019; Zimmerman, 2010).

1.4.1.2 Temperatura de pirólisis

Al iniciar el proceso de pirólisis e ir aumentando poco a poco la temperatura, disminuye el contenido de macromoléculas como la hemicelulosa (170-240 °C), la celulosa (240-310 °C), la lignina (300-550 °C) (Wang et al., 2020), las proteínas y los polisacáridos en el residuo sólido, mientras que comienzan a formarse anillos aromáticos aislados (Keiluweit et al., 2010; Suárez-Abelenda et al., 2017). Al seguir aumentando la temperatura de pirólisis (TP) se crean láminas pequeñas de anillos aromáticos condensados que se apilan formando una estructura turboestática más estable y recalcitrante (Leng & Huang, 2018) tal y como se observa en la Figura 9.

Diversos estudios concluyen que durante la producción del biocarbón la TP tiene una gran influencia en el cambio de propiedades físicas como el tamaño de partícula, el área superficial y la porosidad de la superficie (Akhil et al., 2021; Fahad et al., 2020; Leng et al., 2021; Wang et al., 2013), así como en las propiedades químicas como el pH y la aromaticidad (Lian & Xing, 2017; Wang et al., 2013), factores importantes que influyen positivamente en la tasa de mineralización del biocarbón (Leng & Huang, 2018).



Figura 9. Estructura molecular dinámica del carbón negro derivado de la biomasa vegetal (biocarbón) a través de un gradiente de carbonización. (A) Características físicas y químicas de fases orgánicas, controladas tanto por las condiciones de carbonización (temperatura, duración y la atmósfera) y los componentes de la biomasa vegetal (hemicelulosa, celulosa y lignina). (B) Composición del carbón

27

deducida del análisis gravimétrico. Los rendimientos, la materia volátil, el C fijo y el contenido de cenizas. Tomado y adaptado de (Keiluweit et al., 2010; Leng & Huang, 2018)

El efecto del incremento de la TP con la estabilidad de diferentes biocarbones fue estudiado por Wei et al. (2019), quienes concluyen que la porción de carbono estable en los biocarbones aumenta a medida que incrementa la temperatura de pirólisis (Figura 10). Las temperaturas altas de pirólisis promueven la producción de un biocarbón con un área superficial más alta, mayor porosidad y pH, así como un alto contenido de cenizas y carbono, aunque también se estima que conforme aumenta la temperatura disminuye el rendimiento de producción del biocarbón (Figura 10) (Akhil et al., 2021; Tomczyk et al., 2020; Wei et al., 2019).



Figura 10. Porcentajes de carbono orgánico estable/recalcitrante, rendimiento del biocarbón y contenido de ceniza conforme al aumento de temperatura de pirólisis en diferentes tipos de biocarbones (RS= paja de arroz, PW=madera de pino, PM=estiércol de cerdo y SS=lodos de depuración), gráficas tomadas y adaptadas de Wei et al.(2019).

1.4.1.3 Composición química y aromaticidad

El biocarbón se compone principalmente de C, H y O (Akhil et al., 2021) pero también tiene cantidades mínimas de N, K, Mg y Na (Wang et al., 2013; Windeatt et al., 2014). El contenido de cada elemento depende principalmente de la biomasa utilizada y las condiciones de producción del biocarbón (Leng et al., 2021).

La aromaticidad y la condensación aromática del biocarbón brindan información directa para evaluar la estabilidad del biocarbón (dominado por el C aromático) (Leng & Huang, 2018). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) define la aromaticidad como la estructura espacial y electrónica de los sistemas moleculares cíclicos que muestran los efectos de la deslocalización cíclica de los electrones que proporcionan su mayor estabilidad termodinámica y la tendencia a mantener el tipo estructural durante las transformaciones químicas (Chemistry (IUPAC), 2014) Sólo los sistemas π que contienen 2, 6, 10, 14 o más electrones tienen la estabilidad que se asocia con la aromaticidad (Lehmann & Joseph, 2015).

Los principales grupos funcionales presentes en la superficie del biocarbón, que aumentan su capacidad de sorción, son: grupos carboxílico, hidroxilos, aminas, amidas y lactonas; estos grupos funcionales superficiales pueden actuar como aceptores o donadores de electrones (Figura 11) (Chi et al., 2021) lo que lleva a la formación de zonas cuyas propiedades pueden variar de ácidas a básicas y de hidrofílicas a hidrofóbicas (Tomczyk et al., 2020). El contenido de anillos aromáticos y el grado de condensación aromática son determinantes de la funcionalidad del biocarbón y su persistencia en el ambiente (B. Singh et al., 2019; Leng & Huang, 2018; Pusceddu et al., 2017).

a) Grupos funcionales ácidos



b) Grupos funcionales básicos



Figura 11. Superficie del biocarbón grupos funcionales ácidos y básicos

1.4.1.4 Composición estructural

Conforme aumenta la TP el biocarbón adopta una estructura turboestática, tendiendo a volverse grafítica (Tomczyk et al., 2020). En la matriz del biocarbón, las láminas bidimensionales forman una fase turboestática que consiste en láminas de grafeno sin una estructura de apilamiento, típica del grafito hexagonal, h-grafito. Este comportamiento se debe a defectos en las capas grafénicas formadas, como jorobas y torceduras (Figura 12) (Chi et al., 2021; Pusceddu et al., 2017). Si los anillos aromáticos estuvieran ordenados en láminas perfectamente apiladas y alineadas, esta sustancia se llamaría grafito. Sin embargo, debido a que las temperaturas promedio de producción del biocarbón son 500-700°C, el grafito no se forma (Lehmann & Joseph, 2012; Wang et al., 2013). Se estima que estas estructuras están correlacionadas con la aromaticidad y por lo tanto con la estabilidad del biocarbón en el ambiente (Lehmann & Joseph, 2015b; Leng & Huang, 2018).



Figura 12. Estructura del grafito y del biocarbón, adaptado de (Pusceddu et al., 2017; Weiss-Hortala et al., 2020).

1.4.1.5 Tamaño de partícula

Es necesario incluir el tamaño de las partículas del biocarbón en la evaluación de la estabilidad, ya que se espera que el tamaño de partícula influya fuertemente en la interacción del biocarbón con el entorno (Leng & Huang, 2018), debido a que las partículas pequeñas pueden ser más susceptibles al ataque microbiano (Spokas, 2010) y dispersarse mejor en el suelo (Zimmerman, 2010). La degradación biológica del biocarbón depende de las enzimas, que tienen mayor actividad en los tamaños de partícula más pequeños (Ameloot et al., 2013; Leng & Huang, 2018).

1.5 Influencia del biocarbón en la mineralización del carbono orgánico del suelo: efecto priming positivo y negativo.

La eficacia del uso del biocarbón como estrategia para mitigar el calentamiento el global se basa en su lenta tasa de mineralización (Mateo, 2013). La mineralización de la materia orgánica del suelo depende de la reserva de C lábil en el mismo (Zhao et al., 2008), en el caso del biocarbón la reserva de C lábil es pequeña y fácil de mineralizar, mientras que la reserva de C recalcitrante representa la mayor parte, volviéndolo resistente a la mineralización (Leng et al., 2019a).

La mineralización es la transformación de un compuesto orgánico en sus componentes inorgánicos (Poffenbarger et al., 2018).

La mineralización es el proceso de degradación de los compuestos orgánicos en sus productos inorgánicos sencillos (NH_4 , CO_2 , NO_2 , H_2O , etc.), es decir, en el caso del carbono, es el retorno lento de carbono orgánico terrestre a dióxido de carbono atmosférico (Mateo, 2013; Sharma & Garg, 2018). Desde el punto de vista bioquímico la mineralización consiste en dos etapas (Wang et al., 2020): en la primera, los microorganismos presentes en el suelo secretan enzimas extracelulares para convertir los polímeros insolubles del Corg en compuestos que puedan ser absorbidos por las células microbianas y en la segunda etapa, el carbono se libera en forma de CO_2 . Esta última etapa se relaciona con la respiración del suelo, la cual es la principal forma de intercambio del flujo de carbono entre el suelo y la atmósfera (Wang et al., 2020).

Aunque la actividad de la biota del suelo es probablemente la principal vía de mineralización del biocarbón, los procesos abióticos también pueden conducir a una importante evolución del CO_2 y facilitar la mineralización biótica (Lehmann & Joseph, 2015). Según Qiu et al. (2018), los factores abióticos como el clima (por ejemplo, la temperatura y la precipitación) y las propiedades fisicoquímicas del suelo (por ejemplo, la humedad y la aireación del suelo, etc.) son factores clave de la mineralización del COS.

1.5.2.1. Efecto priming positivo y negativo

El efecto de imprimación o cebado, mejor conocido como efecto priming (EP), se describe como cambios a corto plazo en la tasa de descomposición de la materia orgánica del

suelo tras la adición de una enmienda orgánica fresca en el suelo, en comparación con el suelo sin la adición de la enmienda. En el transcurso del efecto priming se pueden liberar o inmovilizar en el suelo grandes cantidades de C, N, P y otros nutrientes en muy poco tiempo (Kuzyakov et al., 2000).

"El EP es un término que se refiere a la aceleración o inhibición de la tasa de mineralización de la materia orgánica como resultado de la aplicación de enmiendas orgánicas." (El-Naggar et al., 2019).

La predicción de si hay una aceleración (EP positivo) o una inhibición (EP negativo) de la mineralización de la materia orgánica tras la adición de enmiendas en el suelo es de gran importancia para entender la influencia de los diferentes tipos de enmiendas en la mineralización del COS (El-Naggar, Awad, et al., 2018; El-Naggar et al., 2019).

-*Efecto priming positivo* (aceleración de la descomposición de la materia orgánica del suelo), según lo descrito por Kuzyakov et al. (2000), se deriva de la "co-metabolización" de la MO del suelo como efecto directo en el aumento de la producción de enzimas extracelulares debido al sustrato añadido, lo que favorece mecanismos indirectos como, la mejora de la aireación, la humedad y la estructura del suelo (Zimmerman et al., 2011).

-*Efecto priming negativo* (inhibición de la descomposición de la materia orgánica del suelo) es la inhibición de la actividad microbiana debido a algún cambio en el entorno del suelo (Zimmerman et al., 2011). Según Kuzyakov et al. (2000), es cualquier retraso en la mineralización de la MO debido a la adición de cualquier tratamiento o sustrato.



Figura 13. Diagrama del efecto priming inducido por el biocarbón en el suelo. El Caso A muestra el efecto priming negativo (N-EP) y el Caso B representa el efecto priming positivo (P-EP) (El-Naggar et al., 2019).

Se ha comprobado que la aplicación de biocarbón al suelo afecta a la mineralización del Corg a largo plazo, dando lugar a un EP positivo o negativo en el suelo. Diversos estudios han analizado el EP tras la adición de diferentes biocarbones en diferentes tipos de suelos; concluyen que es importante determinar la tasa de mineralización y el efecto priming de cada tipo de biocarbón antes de ser utilizado como enmienda orgánica (El-Naggar et al., 2019; El-Naggar, Lee, et al., 2018; Zimmerman et al., 2011).

1.6 Incubación: Determinación de la estabilidad del biocarbón en un medio controlado

La estabilidad del biocarbón a degradación biótica y abiótica en el suelo puede utilizarse para describir su potencial de secuestro de carbono (Leng et al., 2019). Hoy en día se utilizan métodos de descomposición biótica, química y térmica para describir la mineralizabilidad del biocarbón a corto y largo plazo (El-Naggar et al., 2019). El IBI a través de una revisión realizada por un panel de 14 expertos en biocarbón, clasificó diferentes métodos de prueba de estabilidad del biocarbón en tres grupos principales (Budai et al., 2013):

I. Métodos alfa

Los métodos alfa son los más baratos y se utilizan para realizar estimaciones rutinarias de la estabilidad del biocarbón. El tiempo necesario para realizarlos es del orden de horas. Son bastante sencillos y no proporcionan una medida absoluta de la estabilidad del biocarbón, sino que hacen una estimación basada en una cualidad que está relacionada con la estabilidad. Por lo tanto, la estabilidad se mide indirectamente, se necesita una calibración utilizando un método beta o gamma, el cual es el mayor inconveniente de estos métodos. En la actualidad se utilizan principalmente dos métodos alfa en el ámbito científico: la determinación del contenido de volátiles y la determinación de las relaciones molares (H/C_{org}) y (O/C) (Budai et al., 2013; Vantieghem, 2016).

II. Métodos beta

Los métodos beta más utilizados en la actualidad son las incubaciones de laboratorio y de campo. Los métodos beta se aplican en combinación con la modelación para estimar la pérdida y la estabilidad del biocarbón durante un periodo de tiempo mucho más largo. Una característica de estos métodos es que cuantifican directamente la pérdida de biocarbón a lo largo de un periodo de tiempo determinado. Con el conocimiento adquirido por estas técnicas beta, se puede calibrar un método alfa para proporcionar una herramienta rápida para estimar la estabilidad del biocarbón. Está claro que el tiempo requerido para ejecutar una prueba de estabilidad beta es mucho más largo en comparación con una prueba alfa y, como consecuencia, los costos asociados son mucho mayores (Budai et al., 2013; Vantieghem, 2016).

III. Métodos gamma

Los métodos gamma, se basan en mediciones de las propiedades moleculares o de la composición química de las muestras de carbón vegetal, que están relacionadas con la estabilidad a largo plazo del biocarbón. El tiempo necesario para ejecutar un método gamma es bastante corto. Además, los resultados de estos experimentos son muy fiables para estimar la estabilidad. Ejemplos de pruebas de estabilidad gamma que se utilizan habitualmente son diferentes tipos de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) y pirólisis analítica (Budai et al., 2013; Vantieghem, 2016). Se describirán un poco más a detalle los métodos Beta, por el enfoque de los procesos de experimentación en este trabajo.

1.6.1 Métodos beta

Los métodos beta son aquellos que proporcionan una medida absoluta del carbono que permanecerá en el biocarbón durante al menos 100 años (estimación conservadora de la estabilidad). La incubación permite evaluar la estabilidad del biocarbón (Leng et al., 2019), mediante la medición periódica de los flujos de CO_2 en condiciones controladas de laboratorio y de campo (por ejemplo, humedad, temperatura) (El-Naggar, Lee, et al., 2018). Al tratarse de sistemas cerrados y en condiciones no variables, las estimaciones de estabilidad basadas en estas mediciones pueden considerarse conservadoras (Budai et al., 2013; Vantieghem, 2016).

Generalmente, el valor del tiempo medio de residencia (MRT) del biocarbón se calcula a partir de la modelización de los datos de incubación por un intervalo de tiempo (Budai et al., 2013). La estabilidad real del biocarbón sólo puede obtenerse incubando el biocarbón en el suelo hasta que se degrade completamente, y registrar la duración de su degradación completa. Sin embargo, la longevidad de un biocarbón es tan larga que el registro de un valor real es imposible y poco práctico (Leng et al., 2019). Los experimentos de incubación de
biocarbón más largos han durado durante casi una década (Kuzyakov et al., 2000; Weng et al., 2017).

La incubación del biocarbón con el suelo y la modelización de la mineralización del C, consideran tanto los efectos de la degradación biótica como los efectos de degradación abiótica en el biocarbón, convirtiéndolos en una metodología fundamental para estudiar la estabilidad del biocarbón a largo plazo (Lehmann & Joseph, 2015; S. Wang et al., 2020; Zimmerman, 2010; Zimmerman et al., 2011).

2. Planteamiento del problema

Los efectos positivos de la mitigación del cambio climático por medio de la aplicación del biocarbón a los suelos, dependen de que el C contenido en el biocarbón tenga una alta resistencia a largo plazo a los procesos de degradación que propician su mineralización, y con ello su regreso en forma de CO₂ a la atmósfera (Vantieghem, 2016). De acuerdo con lo concluido por Budai et al. (2013), la estabilidad del biocarbón determina el tiempo en el que permanecerá en el suelo como enmienda orgánica y contribuirá al secuestro de C en el suelo y con ello contribuya a la mitigación del cambio climático.

Las metodologías para estimar la estabilidad del biocarbón se basan en tres categorías: la estructura del carbono, el carbono lábil/estable y la mineralización biótica-abiótica en la incubación y modelación. De éstas, la incubación y la modelización son una buena opción para estimar la degradación del biocarbón, ya que los resultados se relacionan directamente con la recalcitrancia del biocarbón en el suelo (Jindo & Sonoki, 2019). Es así como, diversos experimentos han estudiado la tasa de mineralización del biocarbón mediante incubación para estimar su estabilidad a corto y largo plazo. (Jindo & Sonoki, 2019; Leng et al., 2019; Zimmerman et al., 2011).

La aplicación de biocarbón en el suelo afecta la mineralización de la MO del suelo a largo plazo, dando lugar a un PE positivo o negativo en el suelo (El-Naggar et al., 2019). El biocarbón induce un PE negativo, debido a su alta área superficial y recalcitrancia lo que reduce su degradabilidad a través de la descomposición microbiana (Zimmerman et al., 2011). Sin embargo, se ha observado que la porosidad podría proporcionar un hábitat adecuado para los microorganismos, lo que mejoraría su proliferación, induciendo así un EP positivo en el suelo (Lehmann & Joseph, 2012). Aunque la actividad de la biota del suelo es probablemente la principal vía de mineralización del biocarbón, los procesos abióticos también pueden conducir a una importante evolución del CO_2 de los biocarbones (Lehmann & Joseph, 2015).

Es importante señalar que la estabilidad del biocarbón también depende de las condiciones de producción, como la TP y la biomasa. A medida que aumenta la TP, aumenta el contenido de anillos aromáticos teniendo un impacto positivo en la condensación aromática y estabilidad del biocarbón (Leng & Huang, 2018). En términos de estabilidad a corto plazo (1-2 años) la biomasa utilizada en el proceso de producción tiene una fuerte influencia en las características iniciales del biocarbón (Bruun et al., 2012). A su vez Majumder et al. (2019) y Zimmerman et al. (2011) concluyeron que los biocarbones producidos a bajas temperaturas (250-400 °C) tienden a tener un EP positivo en el suelo, mientras que los biocarbones producidos a altas temperaturas (X > 500 °C) inducen un EP negativo.

Dadas las posibilidades de un EP positivo (mineralización de C) o de un EP negativo (estabilización de C) al agregar biocarbón al suelo (El-Naggar et al., 2018) y que la estabilidad del biocarbón depende de la biomasa de origen y las condiciones de producción (Lehmann & Joseph, 2015), el propósito de este trabajo de Tesis fue cuantificar la mineralización biótica y abiótica de dos biocarbones producidos a partir de dos técnicas diferentes, pirólisis en un horno Kon-Tiki (B-KK) a ~600 °C y gasificación industrial (B-PG) a ~1000 °C. Para determinar la mineralización de cada biocarbón se estimó su tiempo medio de residencia (MRT por sus siglas en inglés), tiempo de vida media ($t_{1/2}$), su respiración de CO_2 (mediante incubaciones a corto plazo con valoración ácido-base) y su efecto priming (EP).

3. Hipótesis y objetivos

Objetivo

Comparar la estabilidad biótica y abiótica de dos biocarbones producidos a partir de madera por procesos de B-PG y de B-KK.

Hipótesis

"Dado que en el proceso de gasificación la temperatura de producción es mayor (TP=1000 °C), el biocarbón B-PG tenderá a ser más recalcitrante, al tener un mayor tiempo de residencia y propiciará un efecto priming negativo en el suelo. En comparación el biocarbón B-KK, al haber sido producido a una menor temperatura (TP= ~600 °C) en un horno de cortina de llamas Kon-Tiki por pirólisis, tenderá a tener un mayor contenido de carbono lábil, menor tiempo de residencia y propiciará un efecto priming positivo en el suelo."

Metas

- Cuantificar la estabilidad biótica y abiótica de los biocarbones B-PG y B-KK, en dos medios diferentes (suelo y arena), mediante un experimento de incubación de corta duración.
- Comparar la estabilidad de cada biocarbón con base en su temperatura de producción (~600 °C) en el horno de cortina de llamas Kon-Tiki y (~1000 °C) en el gasificador.
- Evaluar la cinética de mineralización, calculando el tiempo medio de residencia (MRT) y el efecto priming de cada tipo de biocarbón (B-PG y B-KK) en un suelo de tipo Regosol vítrico del Ajusco.

4. Materiales y metodología

4.1 Propuesta experimental

Se realizaron experimentos de incubación de 42 días para estimar el potencial de secuestro mineralización de C de biocarbones de madera producidos mediante distintos procesos gasificación y pirólisis en un horno de pirolisis de cortina de llamas Kon-Tiki. Las tecnologías utilizadas para dicha producción son dos estrategias potencialmente implementables en México, por lo cual resulta relevante su determinación.

Con la finalidad de conocer a mayor detalle los mecanismos de mineralización del material, se siguió la metodología propuesta por Zimmerman (2010) en donde se ejecutaron tres tipos de incubaciones: una en arena estéril (degradación abiótica), una en arena estéril con presencia de un inóculo bacteriano obtenido de compostas (degradación biótica y abiótica máximas) y una en suelo natural con dos dosis de aplicación de ambos biocarbones.

Con los resultados obtenidos de las incubaciones se determinaron el MRT, el $t_{1/2}$ y el EP derivado de la adición de los biocarbones B-KK y B-PG en los tratamientos de suelo y con arena esterilizada mediante autoclave.

4.2 Pretratamiento y preparación de las muestras de suelo y biocarbón

Para las determinaciones se utilizaron dos tipos de biocarbones producidos previamente en la Planta de Gasificación UNAM - SAGARPA - G2E en las primeras semanas de febrero del año 2018. La biomasa carbonizada fue astilla de madera variada, la cual fue tamizada, secada y pesada antes de ser transformada. El primer tipo de biocarbón se produjo por gasificación a una TP de ~1000 °C (B-PG). El segundo método de producción utilizado

fue un horno de pirolisis de cortina de llamas Kon-Tiki (Pandit et al., 2017) en donde se alcanzó una TP de ~650 °C (B-KK). El suelo utilizado en los diferentes experimentos es un suelo tipo Andosol que fue tomado del volcán del Ajusco, el cual fue secado al aire libre por 4 días, limpiado de tejidos orgánicos muertos (ramas, raíces, hojas, insectos) y tamizado a 2mm. Para tomar una muestra representativa del total, se siguió el muestreo por cuarteo (Dosal Gómez et al., 2007), el cual se explica con mayor detalle en el Anexo 1.



Figura 14 . Biomasa, astilla de madera variada. Biocarbón producido a partir de esta astilla.



Figura 15. Secado al Sol de la astilla de madera utilizada para la producción del biocarbón.



Figura 16. Planta de gasificación UNAM - SAGARPA - G2E.

4.3 Caracterización del biocarbón

La caracterización de los biocarbones se llevó a cabo en colaboración con los resultados de experimentación de estudiantes y colaboradores del Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo del Instituto de Geología de la UNAM. Las pruebas de caracterización multielemental de ambos biocarbones fue llevada a cabo por personal interno del Laboratorio de Espectroscopías Atómicas mediante digestión ácida (HCL y *HNO*₃) asistida por microondas y Espectrometría de Emisión Ótica de Plasma (ICP-OES), técnica especializada en muestras de suelos, agua y plantas (Laboratorio de Espectroscopías Atómicas Instituto de Geología UNAM, *2022*). En la *Tabla 5* se presentan los resultados la de composición elemental de cada uno de los biocarbones (B-KTK y B-PG), en la que se observa como los biocarbones B-KTK y B-PG tienen un mayor porcentaje de Ctotal, Corg y Ntotal que su biomasa de procedencia (astilla de madera variada).

Muestra	% Ctotal	% Corg	% N total	% H total	% S total	% O
KTK	75.44	74.5	0.63	2.88	0	21.04
	73.34	72.70	0.66	2.67	0	23.34
PG	78.23	77.94	0.28	0.97	0.08	20.44
	77.15	75.88	0.17	0.92	0	21.77
Astilla Var	46.76	46.08	0.11	5.97	0	47.16
	47.96	46.33	0.28	6.13	0.92	44.69

Tabla 5. Composición element	al de la astilla de madera	variada y los biocarbones de KTK	y PG.
------------------------------	----------------------------	----------------------------------	-------

De igual forma se determinó el área superficial de cada uno de los biocarbones mediante el análisis de Brunauer Emmett Teller (BET), el cual mide directamente el área superficial y el tamaño de los poros de las muestras en polvo en condiciones de alto vacío (Palchoudhury et al., 2015). Las mediciones de la superficie se basan en la adsorción/desorción física de las moléculas de gas (CO_2 y N_2) en los micro, meso y macro poros de las capas del biocarbón ya que se supone que el gas tiene acceso a toda la superficie del material (Palchoudhury et al., 2015). Los resultados obtenidos señalan que el biocarbón B-KK tiene un área superficial de 249 m^2/g y el biocarbón B-PG de 351 m^2/g .

Igualmente se determinó el tamaño de los microporos presentes en la superficie de cada uno de los biocarbones con las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich, las cuales definen un parámetro n de heterogeneidad que considera la estructura superficial del material sorbente (Palomba & Frazzica, 2021). El análisis se realizó por medio de isotermas de adsorción y entalpías de inmersión (Blanco et al., 2010). Los resultados obtenidos indican que los biocarbones B-PG y B-KTK tienen una anchura promedio de microporos de 1.36 nm y 1.45 nm respectivamente.

4.4 Tipos de Incubaciones

4.4.1 Experimento: Incubación con trampas de NaOH, medición a base de valoración volumétrica.

Las incubaciones se llevaron a cabo en frascos de vidrio (Mason Jars) de 1 L de capacidad, los cuales fueron incubados en la obscuridad, en un cuarto de temperatura constante a 25 °C en el Instituto de Geología de la UNAM. Como referencia principal para las incubaciones se siguió la metodología reportada por Zimmerman (2010). en su artículo "Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar)".

4.4.1.1 Incubación biótica y abiótica con arena de cuarzo

Se realizaron incubaciones replicadas con una mezcla de 40 g de biocarbón en polvo (previamente secado, molido y tamizado (2 mm)) y 200 g de arena de cuarzo (2 mm), previamente lavada con H_2SO_4 y esterilizada (en una autoclave a altas presiones), para mantener las condiciones abióticas esterilizadas, incrementar la permeabilidad del material, aumentar la accesibilidad del agua y oxígeno al biocarbón (Zimmerman, 2010).

Durante el experimento se llevó un control gravimétrico para mantener la humedad en torno al 60% de la capacidad de campo. Para determinar la capacidad máxima de saturación de agua las muestras se hidrataron hasta saturación, posteriormente se secaron en la estufa a 100°C, hasta que alcanzaron un peso constante. Se determinó la capacidad de campo mediante la diferencia entre el peso inicial hidratado y final seco (Mateo, 2013), siguiendo los cálculos del Anexo 1.

En los tratamientos abióticos se adicionó el volumen necesario de agua destilada, (previamente hervida y libre de CO_2) para completar el 60% de capacidad de campo, de cada tipo de sustrato. En los tratamientos bióticos, se agregaron 20 mL de inóculo bacteriano acuoso y 15mL de solución nutritiva de N, S, K y P (preparada con $(NH_4)_2SO_4$ y KH_2PO_4) (Zimmerman, 2010), el volumen restante para alcanzar el 60% de capacidad de campo se completó con agua destilada (previamente hervida y libre de CO_2). Los volúmenes del inóculo y la solución nutritiva se mantuvieron constantes en todos los tratamientos para mantener condiciones iguales de comunidades bacterianas. Para la preparación del inóculo se utilizó la técnica denominada "Té de composta" (Ingham, 2005), el cual fue preparado con composta a base de biocarbón, previamente preparada en la planta G2E, a la cual se le añadió melaza y agua en proporciones 1:4; para fomentar la actividad microbiana, la composta reposó durante cuatro días; se utilizó una bomba de pecera para mantener la aireación en el inóculo.

Por cada tipo de biocarbón se realizaron muestras por cuatriplicado, con sus respectivos blancos. Con la finalidad de identificar cada tratamiento, se le asignó una clave a cada uno, las cuales se explican en la Tabla 6:

Incubación abiótica con arena de cuarzo				
Clave del tratamiento	Tipo de contenido	No. de réplicas		
AKK	Arena de cuarzo, biocarbón	4		
	(Kon-Tiki), Agua.			
APG	Arena de cuarzo, biocarbón	4		
	(Gasificación), Agua.			
Incub	ación biótica con arena de c	uarzo		
ВКК	Arena de cuarzo, Biocarbón	4		
	(Kon-Tiki), Inóculo			
	bacteriano, Solución			
	Nutritiva, Agua.			
BPG	Arena de cuarzo, Biocarbón	4		
	(Gasificación), Inóculo			
	bacteriano, Solución			
	Nutritiva, Agua.			
Blancos				
BA	Arena de cuarzo, Agua.	4		
BB	Arena de cuarzo, Inóculo	4		
	bacteriano, Solución			
	Nutritiva, Agua.			
Número total o	de tratamientos	24		

Tabla 6. Descripción de los tratamientos de la incubación biótica y abiótica con arena de cuarzo.

4.4.1.2 Incubación con suelo

Se realizaron incubaciones replicadas de dos dosis de concentración diferentes de cada tipo de biocarbón, 20 g (10 %) y 40 g (20 %) en polvo (el biocarbón fue previamente secado a 105 °C 48 h antes, molido y tamizado (2 mm)) + 200 g de suelo (previamente secado a 105 °C 48 h antes y tamizado (2mm)), con un porcentaje de humedad del 60% de capacidad de campo. Para fomentar la actividad microbiana en el suelo y el biocarbón, se alcanzó el porcentaje de humedad requerido mediante la adición de agua previamente hervida, 20 mL del inóculo bacteriano en solución acuosa (Ingham, 2005) y 15 mL de solución nutritiva acuosa de N, S, K y P (preparada con $(NH_4)_2SO_4$ y KH_2PO_4) (Zimmerman, 2010), los volúmenes del inóculo y la solución nutritiva se mantuvieron constantes, para igualar su concentración en cada frasco, las especificaciones de cada tratamiento pueden ser consultadas más a detalle en el

Anexo 1.

Por cada tipo de dosis y de biocarbón se realizaron muestras por cuatriplicado, con sus respectivos blancos, en esta ocasión también se decidió añadir un blanco "vacío" (frasco Mason Jar con una trampa de sosa) de referencia para ambos tipos de incubaciones. Con la finalidad de identificar cada tratamiento, se le asignó una clave a cada uno, las cuales se explican en la siguiente Tabla 7:

Incubación biocarbón 10% m/m					
Clave del Tratamiento	Tipo de contenido	No. de Réplicas			
10 %-BKK	Suelo, Biocarbón (Kon-	4			
	Tiki), Agua, Inóculo				
	bacteriano y Solución				
	Nutritiva.				
10 %-BPG	Suelo, Biocarbón	4			
	(Gasificación), Agua,				
	Inóculo bacteriano y				
	Solución Nutritiva.				
Incubación biocarbón 20 m/m					
20 %-BKK	Suelo, Biocarbón (Kon-	4			
	Tiki), Inóculo bacteriano,				
	Solución Nutritiva, Agua.				

Tabla 7. Descripción de los tratamientos de la incubación de suelo con dos diferentes dosis de concentración de biocarbón.

20 %-BPG	Suelo, Biocarbón	4	
	(Gasificación), Inóculo		
	bacteriano, Solución		
	Nutritiva, Agua.		
Blancos			
BS	Suelo, Inóculo bacteriano,	4	
	Solución Nutritiva, Agua.		
BAbs	Frasco "vacío" o con aire	1	
	atmosférico		
Número total de Tratamientos		21	

4.4.2 Metodología valoración ácida del CO2

Durante la incubación de cada uno de los frascos, el CO_2 producido fue atrapado en una solución de 20mL de NaOH 2M colocada en pequeños frascos ámbar dentro del frasco de incubación (trampa de sosa) Figura 17. El NaOH fue muestreado y remplazado con NaOH nuevo previamente normalizado en cada medición, mayores detalles respecto a la preparación de las soluciones puede consultarse el "Anexo 2. Titulación". Para estimar las emisiones derivadas de la mineralizaón, se utilizó el procedimiento estándar para respiración basal empleado por el laboratorio de Edafología Experimental del Instituto de Geología y detallado por Wang et al. (2020) que, en breve, consiste en la captura del CO₂ emitido en las trampas de NaOH, precipitación de carbonatos en la solución de NaOH con $BaCl_2$,1 M, la titulación ácido-base se llevó a cabo con HCl 1M y fenolftaleína como indicador. Las determinaciones del C mineralizado se hicieron cada día durante la primera semana, posteriormente con intervalos de 2, 3, 5 y 7 días y posteriormente cada 15 días (2 semanas) hasta cumplir 42 días de incubación.



Figura 17. El frasco del experimento de incubación se compone de un frasco Mason Jar y un frasco medidor con NaOH. En el fondo del frasco se encuentra el suelo o arena+ biocarbón, dependiendo del tipo de tratamiento, adaptado de (Wang et al., 2020).





Figura 18. Incubación de los tratamientos en el cuarto de temperatura constante del Instituto de Geología de la UNAM

Según Fernández (2019) las reacciones correspondientes en esta valoración ácidobase son: 1. El *CO*₂ atmosférico contenido en el frasco se disuelve en el agua y forma ácido carbónico:

$$H_2O_{(l)} + CO_{2(aq)} \stackrel{\sim}{\leftarrow} H_2CO_{3(aq)} \quad (1)$$

 El hidróxido de sodio presente reacciona con el ácido carbónico, formando bicarbonato de sodio y agua:

$$H_2CO_{3(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \stackrel{\sim}{\leftarrow} HCO_{3^{-}(aq)} + H_2O_{(l)}$$
 (2)

3. Al haber un exceso de OH^- en el vial, sucede una segunda reacción ácido base que produce carbonato:

$$HCO_{3}^{-}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)} \stackrel{\sim}{\leftarrow} CO_{3}^{2-}{}_{(aq)} + H_{2}O_{(l)}$$
(3)

4. Al adicionar el cloruro de bario, el Ba^{2+} reacciona con el carbonato formando carbonato de bario el cual precipita y es insoluble en el agua:

$$CO_3^{2-}(aq) + Ba^{2+} \stackrel{\sim}{\leftarrow} BaCO_{3(s)}$$
(4)

5. Finalmente, el exceso de OH^- se titula con ácido clorhídrico previamente normalizado: $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \stackrel{\sim}{\leftarrow} H_2 O_{(l)}$ (5)



Figura 19. Valoración de los blancos de arena.

El cálculo de la respiración de los gramos de CO_2 producidos en cada medición se estimó mediante la siguiente fórmula (Brewer, 2001; Fernández, 2019):

$$gCO_2 = \left(\frac{\Delta V \cdot N \cdot \frac{V_T}{V_A} \cdot 1}{2}\right) \cdot M_{CO_2}$$

En donde:

 $\Delta V = V_B - V_m [L]$

 $V_B = Volumen promedio de HCl consumido en la titulación de los blancos [L]$

 $V_m = Volumen de HCl consumido en la titulación de cada muestra [L]$

N = Normalidad del HCl eq/L

 $V_T = Volumen total de la trampa de CO_2 [mL]$

$$M_{CO_2} = Masa molar del CO_2$$

 $2 = moles \ de \ OH^- \ consumidos \ por \ cada \ CO_2$

 $1 = mol OH^-/mol H^+$

Posteriormente se calculó el $C - CO_2$ por unidad de masa seca de suelo o biocarbón por unidad de tiempo transcurrido, tomando como ejemplo los cálculos realizados por Brewer (2001) y Fernández (2019), en donde:

$$mgC - CO_2 \Big/ g_{suelo \ seco} \ o \ g_{biocarbón \ seco} / día = \frac{mgCO_2 \cdot \frac{M_C}{M_{CO_2}}}{M_s \cdot t}$$

En donde:

 $M_s = Masa seca del suelo o biocarbón [mg]$

$$\frac{M_C}{M_{CO_2}} = Masa \ molar \ del \ C/Masa \ molar \ del \ CO_2 \ [mg]$$

t = tiempo [día]

4.5 Tiempo Medio de Residencia

Debido al corto plazo de incubación los datos obtenidos en este trabajo fueron incorporados a un modelo de decaimiento exponencial simple. Este modelo se conoce como "Degradación 1G" porque asume que el material, el biocarbón en este caso, está compuesto por un solo componente que se degrada a una sola velocidad (Ladygina & Rineau, 2013). El cálculo de la velocidad de mineralización sigue la cinética de primer orden, considera que la mineralización es proporcional al contenido de materia orgánica, cuya constante de proporcionalidad *k* es independiente de este contenido (Ladygina & Rineau, 2013; Mateo N., 2013; Zimmerman, 2010b). En este modelo el cálculo de MRT puede ser calculado como el inverso de k y el tiempo de vida media $t_{\frac{1}{2}}$ del C puede ser calculado como el Ln(2) sobre k, tal y como se muestra a continuación:

$$BC_{t} = BC_{i}(1 - e^{-kt})$$
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{Ln(2)}{k}$$
$$MRT = \frac{1}{k}$$

En donde:

 $BC_t = Carbono de materia orgánica soluble tras la incubación realizada durante un tiempo t.$

47

 $BC_i = Carbono de la materia orgánica soluble al inicio de la incubación$

k = Tasa de mineralización de la materia orgánica

MRT = Tiempo Medio de Residencia

t = Tiempo (día)

 $t_{\frac{1}{2}} = Tiempo \ de \ vida \ media$

El modelo de cinética de primer orden expresa un comportamiento lineal, por lo que se graficó: el tiempo (días) en las abscisas y el logaritmo natural de $mg C - \frac{CO_2}{gC_{org}}$ por día en las ordenadas. De esta manera, la cantidad de $mgC - \frac{CO_2}{gC_{org}}$ emitida durante la incubación se ajusta al modelo 1G en donde la pendiente de la recta corresponde a la constante k (Mateo N., 2013). Dado que el tiempo fue introducido en días, el valor de *k* tiene unidades de dia^{-1} . Se ajustó cada gráfica con una regresión lineal, para posteriormente calcular el MRT y el $t_{1/2}$ del $mg C - \frac{CO_2}{gC_{org}}$ de cada biocarbón por tratamiento, los resultados fueron transformados de días a años para facilitar el análisis.

4.6 Efecto priming

Se determinó el EP de cada uno de los tratamientos: Suelo 10 % KK, Suelo 10 % PG, Suelo 20 % KK y Suelo 20 % PG, sumando la emisión en $mgC - CO_2$ por unidad de masa seca del suelo + biocarbón en el tratamiento, el valor obtenido se comparó con la emisión real/predictiva calculada de $mgC - CO_2$ por unidad de masa seca del suelo + biocarbón por separado. Para el cálculo de la $Emisión_{Predicción}$, se tomó en cuenta el blanco de suelo (BS) y el tratamiento abiótico con arena de cuarzo del biocarbón (BKK) para obtener la emisión real/predictiva del suelo y el biocarbón KK por separado y sumarlas entre sí. El objetivo de realizar los cálculos con estos tratamientos fue medir el EP del biocarbón en el suelo sin tomar en cuenta la aportación del inóculo.

Incubación biocarbón 10% M/M			
Clave del Tratamiento	Tipo de contenido		
10 % -BKK	Suelo + 10 % Biocarbón (Kon-Tiki) + Agua + Inóculo		
	bacteriano + Solución Nutritiva.		

Tabla 8.	Tratamientos n	ecesarios para	i calcular el ef	^f ecto primina	en el tratamient	o de Suelo 10 % KK.
14514 01	in a cannented bit	cocsarios para	curcului ci cj	coto prining	ch ch thatanhcht	

BKK	Arena de cuarzo + Biocarbón (Kon-Tiki) + Inóculo bacteriano +
	Solución Nutritiva + Agua.
BS	Suelo + Inóculo bacteriano + Solución Nutritiva + Agua.

Para el cálculo de la *Emisión_{Tratamiento}* se tomaron en cuenta los resultados obtenidos de las réplicas del tratamiento de Suelo 10 % KK, para obtener la emisión del suelo y el biocarbón KK en el tratamiento.

Para precisar si hubo un EP positivo o negativo se compararon los valores obtenidos de la emisión del tratamiento con la emisión real/predictiva.

 $EP_{Positivo}$ si Emisión_{Tratamiento} > Emisión_{Predicción}

EP_{Negativo} si Emisión_{Tratamiento} < Emisión_{Predicción}

Emisión_{Tratamiento}

$$\coloneqq \left\{ \left(\bar{X} \left(\frac{\sum mgCO_2 por \ dia \ por \ réplica \ Suelo \ 10\% KK}{\bar{X} \left(\sum Masa \ seca \ (g) \ biocarbón + suelo_{Suelo \ 10\% KK} \right) \right) \right\}$$
$$\cdot \left(\bar{X} \left(\sum Masa \ seca \ (g) \ del \ biocarbón + suelo \ Suelo \ 10\% KK} \right) \right)$$

Emisión_{Predicción}

$$= \left\{ \left(\bar{X} \left(\frac{\sum mgCO_2 por \ dia \ por \ replica_{BKK}}{\bar{X} (\sum Masa \ seca \ (g) \ biocarbon_{BKK})} \right) \right) \\ \cdot \left(\bar{X} (Masa \ seca \ (g)Biocarbon_{Suelo} \ {}_{10\%KK} - Masa \ seca \ (g) \ suelo_{Suelo} \ {}_{10\%KK}) \right) \right\} \\ + \left\{ \left\{ \left(\bar{X} \left(\frac{\sum mgCO_2 por \ dia \ por \ replica_{BS}}{\bar{X} (\sum Masa \ seca \ (g) \ suelo_{BS})} \right) \right) \\ \cdot \left(\bar{X} (Masa \ seca \ (g)Suelo_{Suelo} \ {}_{10\%KK}) \right) \right\} \right\}$$

Los cálculos detallados para cada tratamiento de suelo se pueden consultar en el Anexo 3. Análisis de Datos.

5. Resultados

5.1 Incubación Biótica y Abiótica





Figura 21 y Figura 22

representan el carbono mineralizado acumulado y la tasa de mineralización por día, de los biocarbones B-PG y B-KK bajo (a) incubación abiótica y (b) incubación biótica respectivamente. Las mediciones se realizaron cada 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13, 15, 20, 25, 32 y 42 días, por lo que se considera una incubación de corta duración. Para medir la mineralización del C en ambos biocarbones, se determinaron los mg de $C - CO_2$ por g de suelo (mgC-CO2/gCorg) a partir del análisis periódico del flujo de CO_2 durante el periodo de incubación. El desglose de los cálculos para llegar hasta aquí se puede consultar en el











observa cómo, la cantidad de carbono mineralizado disminuyó conforme pasó el tiempo de incubación, se percibe como las tasas de mineralización son más altas en las primeras 24 h (primer punto), las mediciones se fueron estabilizando poco a poco hasta alcanzar un comportamiento asintótico constante. Los datos con mayor dispersión se presentan en la primera semana, especialmente entre los 3-5 días, en donde hay un aumento y descenso abrupto de los flujos de CO_2 , esto es debido a un error experimental, ya que en el quinto día de medición se decidió aumentar la concentración de la solución de NaOH de 1 M a 1.5 M, debido a la alta saturación de las trampas de sosa y para mejorar la resolución de detección en las titulaciones ácido-base.

Los valores obtenidos de mg C-CO₂/g Corg acumulado en las gráficas de tratamientos de suelo (Figura 22) son menores a los tratamientos bióticos esterilizados



(con arena de cuarzo (



Figura **21**). El valor

acumulado máximo en los tratamientos con B-KTK fue de 11.8 mg C-CO₂/g Corg en un medio arenoso y de 1.43 mg C-CO₂/g Corg en un medio con suelo, mientras que los tratamientos con B-PG, el valor máximo fue de 1.54 y de 1.21 mg C-CO₂/g Corg en los tratamientos de arena y suelo respectivamente. Es importante destacar que en las incubaciones con suelo (Figura 22), desde el inicio hasta el final de la incubación, los tratamientos con dosis alta de biocarbón (20 % KK y 20 % PG) presentan una taza de mineralización menor con respecto a los tratamientos de dosis baja (10 % KK y 10 % PG).













Figura 20), se observa como

el flujo de *CO*₂ emitido por día y acumulado de los tratamientos bióticos con B-KTK es mayor que el de los tratamientos abióticos, con valores acumulados máximos de 11.8 y 6.26 mg C-CO₂/g Corg (biótico y abiótico) y de 2 y 3 mg C-CO₂/g Corg por día respectivamente. En el caso de los tratamientos con B-PG, las gráficas tuvieron emisiones similares en condiciones bióticas y abióticas, ya que alcanzaron valores acumulados máximos de 1.54 y 1.60 mg C-CO₂/g Corg (biótico y abiótico).

Al analizar los resultados por su proceso de producción se observa como el biocarbón producido en el Kon-Tiki tuvo una mayor tasa de mineralización, en comparación con el biocarbón producido en el Gasificador, esto se observa claramente en las gráficas de los tratamientos con arena de cuarzo, en donde los tratamientos BKK y AKK tuvieron mayores emisiones de CO_2 que los tratamientos APG y BPG. El comportamiento en los tratamientos con suelo es semejante, en donde 10 % KK y 20%KK, tuvieron mayores emisiones que los tratamientos 10 % PG y 20 % PG. Es importante analizar detalladamente la diferencia entre ambos tipos de biocarbones (condiciones de producción, composición química y propiedades físicas) para poder explicar las causas por las cuáles la mineralización de los tratamientos B-PG fue menor en condiciones bióticas y abióticas, así como en un medio arenoso y con suelo.

5.2 Tiempo medio de residencia

Los valores de k, MRT y $t_{1/2}$ obtenidos de cada tratamiento se despliegan en la Tabla 9, el desglose de los cálculos puede consultarse en el Anexo 3. Análisis de Datos.

Tratamiento	K(1/día)	Incertidumbre	MRT (años)	t ½ (años)
BPG	-9.46E-06	2.67E-06	289.68	200.79
ВКК	-1.30E-04	3.55E-05	21.06	14.60
APG	-1.29E-05	2.68E-06	213.01	147.65
AKK	-5.91E-05	1.08E-05	46.35	32.13
10 % PG	-8.13E-06	2.07E-06	336.95	233.55
10 % KK	-1.41E-05	3.79E-06	193.64	134.22
20 % PG	-1.76E-05	3.56E-06	155.60	107.85
20 % KK	-1.89E-05	5.12E-06	144.84	100.40

Tabla 9. Parámetros de tasa de degradación de los diferentes tratamientos utilizando el modelo1G

Al revisar rápidamente la tabla anterior y comparar los tratamientos por tipo de biocarbón, se observa que, los tratamientos con biocarbón producido por gasificación (BPG, APG, 10 % PG y el 20 % PG) tienen mayores tiempos de residencia y tiempo de vida media que los tratamientos con biocarbón producido en el horno de cortina de llamas Kon-Tiki (BKK, AKK, 10 % KK y 20 % KK). Un ejemplo notable son los tratamientos bióticos BPG y

BKK, en donde el primero tiene un MRT de 289.684 años y el segundo tan solo de 21.062 años, esto se repite en los tratamientos abióticos APG y AKK, con un MRT de 213.010 años y 46.351 años respectivamente. Los valores más altos se observan en el tratamiento de suelo 10 % PG con un MRT de 336.947 años y $t_{1/2}$ de 233.554 años, mientras que el tratamiento biótico BKK que tiene un MRT de 21.062 años y $t_{1/2}$ de 14.599 años, presenta los valores más bajos.



a) Tasa de mineralización abiótica por día y acumulado.



Figura 20. Gráficas tratamientos abióticos con arena + B-PG o B-KK, arriba tasa de mineralización por día y abajo tasa de mineralización acumulada.

b) Tasa de mineralización biótica por día y acumulado.





Figura 21.Gráficas tratamientos bióticos con arena + B-PG o B-KK, arriba tasa de mineralización por día y abajo tasa de mineralización acumulado.





Figura 22. Gráficas tratamientos bióticos con suelo + BPG o BKK, arriba tasa de mineralización por día y abajo tasa de mineralización acumulado.

Como el objetivo principal de este trabajo de tesis es comparar la mineralización biótica y abiótica de los biocarbones de madera producidos en el Kon-Tiki y el gasificador se propuso comparar el modelo de cinética de primer orden 1G con el modelo 2G, el cual considera que el biocarbón es un material heterogéneo compuesto por dos componentes que se degradan simultáneamente, tanto biótica como abióticamente, a diferentes velocidades (Ladygina & Rineau, 2013), en el modelo 2G la evolución del C en el biocarbón se ajusta a un modelo doblemente exponencial utilizando la siguiente ecuación:

$$BC_t = BC_1(1 - e^{-k_1 t}) + BC_2(1 - e^{-k_2 t})$$

En donde:

 $k_1, k_2 = constantes de velocidad de degradación de primer orden del conjunto lábil y recalcitrante$

En este modelo se supone que:

$$BC_{(total)} = BC_1 + BC_2$$

Para aplicar el modelo 2G se tomaron en cuenta los resultados obtenidos de la Tabla 9, pero en esta ocasión se consideraron los valores de MRT y $t_{1/2}$ de los tratamientos bióticos y abióticos de cada biocarbón. Para el análisis del modelo 2G se sumaron las aportaciones bióticas (BKK y BPG) y abióticas (AKK y APG) de cada tipo de biocarbón.

El análisis del modelo 2G se muestra a continuación:

Biocarbón producido por Gasificación:

Biocarbón Gasificación_{Total} = BPG $(1 - e^{-k_{BPG}t}) + APG(1 - e^{-k_{APG}t})$ MRT_{Biocarbón Gasificación} = 289.684 años_{biótico} + 213.010 años_{abiótico} $t_{1/2Biocarbón Gasificación}$ = 200.793 años_{biótico} + 147.647 años_{abiótico}

Biocarbón producido en el horno de cortina de llamas-Kon-Tiki:

$$\begin{split} Biocarbón \, Kontiki_{Total} &= BKK \big(1 - e^{-k_{BKK}t} \big) + AKK \big(1 - e^{-k_{AKK}t} \big) \\ MRT_{Biocarbón \, Kontiki} &= 21.062 \, a \| os_{biótico} + 46.351 \, a \| os_{abiótico} \\ t_{1/2Biocarbón \, Kontiki} &= 14.599 \, a \| os_{biótico} + 32.128 \, a \| os_{abiótico} \end{split}$$

5.3 Efecto priming

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los tratamientos de suelo (Suelo 10 % KK, Suelo 20 % KK, Suelo 10 % PG y Suelo 20 % PG).

Cálculos Emisiones (<i>mgC0</i> ₂)	Suelo 10 % KK	Suelo 20 % KK	10 % PG	20 % PG
Emisión _{Predicción}	3250.88	4203.45	2769.62	3237.85
Emisión _{Tratamiento}	2799.91	3230.69	2624.55	2821.08
Efecto Priming	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo

Tabla 10. Efecto Priming en el suelo de los biocarbones PG y KK a diferentes concentraciones

Para corroborar el EP positivo o negativo en las emisiones de CO_2 de cada uno de los tratamientos se utilizó el análisis de "t de student" al 95 % de confianza. El cálculo se realizó en Excel 2021 y como referencia teórica se tomó lo descrito por Ireland (2010) para análisis de muestras pequeñas con n < 30. En el cálculo se tomó en cuenta la emisión real predictiva vs la emisión esperada (tratamiento) de los tratamientos con 10 % y 20 % de concentración de los biocarbones B-KK y B-PG, suponiendo varianzas iguales. El análisis consistió en calcular el valor estadístico y crítico de t para determinar si se cumple la hipótesis nula que supone que ambas emisiones son iguales.

Las hipótesis supuestas fueron las siguientes:

 $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$; $H_0: \mu_1 = \mu_2$

Se rechaza la hipótesis nula H_0 si $t > t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right),(n_1+n_2-2)}$

Los resultados obtenidos para cada uno de los tratamientos fueron los siguientes:

Tabla 11. Resultados prueba t de student de las emisiones de predicción y tratamiento de los
tratamientos de suelo.

Tratamiento	Estadístico t	Valor crítico de t	Decisión
10 % KK	5.764	2.447	Se rechaza la hipótesis nula
20 % KK	10.7986	2.447	Se rechaza la hipótesis nula
10 % PG	8.340	2.447	Se rechaza la hipótesis nula

20 % PG	2.329	2.447	Se acepta la hipótesis nula

Recordando que:

 $EP_{Positivo}$ si Emisión_{Tratamiento} > Emisión_{Predicción}

EP_{Negativo} si Emisión_{Tratamiento} < Emisión_{Predicción}

Se determinó que los tratamientos Suelo 10 % KK, Suelo 20 % KK, Suelo 10 % PG y Suelo 20 % PG tienen un EP negativo. Los resultados de la prueba de t de student para estos tratamientos corrobora que hay diferencias entre si al rechazar la hipótesis nula. El tratamiento 20%PG destaca entre los demás, debido a que es el único que acepta la hipóteis nula en la prueba de t de student, lo que determina que no hay diferencia entre las emisiones de tratamiento y predicción.

6. Discusión

6.1 Caracterización

Varios artículos han concluido que la TP es un factor determinante de la composición elemental, el área superficial y la porosidad del biocarbón (Akhil et al., 2021; Gutiérrez et al., 2022; Leng et al., 2021, 2021; Muvhiiwa et al., 2019; Wei et al., 2019; Yaashikaa et al., 2020). Recordando que el B-PG fue producido a una TP de ~1000 °C en un gasificador industrial y el B-KTK a una TP de ~650 °C en un horno de cortina de llamas Kon-Tiki, se puede observar una diferencia entre los valores del área superficial (KTK=249 m^2/g , PG=351 m^2/g) y la composición química Tabla 5 de cada biocarbón.

Los autores Muvhiiwa et al. (2019) describen que, en el proceso de gasificación a partir de los 800 °C se produce el gas de síntesis "syngas", el cual puede provocar la apertura de los poros aumentando el área superficial y la microporosidad del biocarbón. Estos autores también mencionan que hay un aumento significativo de la superficie de BET entre los 700-900 °C, que podría promover la formación de mesoporos en el biocarbón. En el proceso de pirólisis el aumento de temperatura entre los 400-500 °C, provoca la cristalización del C por condensación, eliminando volátiles y creando regiones dispersas que dan lugar a grietas en el material, generando así más porosidad (Leng et al., 2021).

El valor del área superficial para el biocarbón B-KK concuerda con los valores obtenidos por Wang et al. (2013) para biocarbones de madera producidos entre los 500-700 °C con áreas

superficiales entre 62.5-240 m^2/g , así como con el estudio realizado por Leng et al. (2021) para biocarbones producidos de madera de pino a 600 °C con áreas superficiales entre los 200-300 m^2/g . El valor del área superficial del biocarbón B-PG se asemeja a los resultados obtenidos por Gutiérrez et al. (2022) y Muvhiiwa et al. (2019) de 364.432 y 367.33 m^2/g para biocarbones producidos en un gasificador a 900 y 1000 °C, respectivamente.

Los valores de composición elemental de ambos biocarbones mostrados en la Tabla 5*¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.* se asemejan a los resultados obtenidos por Akhil et al. (2021) y Sajjadi et al. (2020) para biocarbones de madera de pino producidos a 900 °C con rangos de porcentajes m/m iguales a: % C= 78.01 - 86.55 %, % H= 2.12 - 2.79 % y % N= 0.19 - 2.43 %. Los autores Yoo et al. (2018) observaron que él % C (m/m) aumenta de 22.2 % a 94.9 % conforme aumenta la TP de 300 a 1000 °C para biocarbones de madera de pino. Se estima que el aumento de la TP incrementa el contenido de carbono debido a la liberación de especies volátiles (Akhil et al., 2021), pero disminuye el contenido de hidrógeno y oxígeno, debido a la deshidratación y desoxigenación de la biomasa (Tomczyk et al., 2020). En el estudio realizado por Y. Wang et al. (2013) para biocarbones de madera producidos entre los 500-700 °C, se obtuvo un rango de % N= 0.01-0.51 %. Los autores concluyen que conforme va aumentando la TP las formas gaseosas de N (p.ej.*HCN*, *NH*₃, *N*₂) se volatilizan (Wang et al., 2013), lo que puede explicar porque el biocarbón B-PG tiene un menor contenido de N en comparación con el biocarbón B-KK.

Diferentes autores han concluido que los biocarbones producidos a partir de madera tienen áreas superficiales más grandes en comparación con otros biocarbones producidos a partir de otros tipos de biomasa, Leng et al. (2021), Tomczyk et al. (2020) y Wang et al. (2013), concluyen que se debe a que la madera tiene un alto contenido de lignina, la cual se descompone a temperaturas altas (X>500 °C) en comparación con la celulosa y hemicelulosa. Los autores Tomczyk et al. (2020) mencionan que, a temperaturas mayores a los 500°C la lignina se transforma en hidrocarburos policíclicos aromáticos, lo que hace que la estructura del biocarbón sea más hidrofóbica y estable.

6.2 Incubación biótica y abiótica





Figura 21 y Figura 22 se observa un

incremento notable del flujo de *CO*₂ durante los primeros 15 días de incubación de cada tratamiento, el cuál alcanzó un comportamiento final asintótico conforme pasó el tiempo. Diferentes autores Jindo & Sonoki, (2019), Quan et al. (2020) y Zimmerman (2010) concuerdan que durante los primeros días de incubación se lleva a cabo la degradación del componente lábil del biocarbón (C lábil, volátil y con mayor O), mientras que conforme avanza el experimento se lleva a cabo la degradación del componente no volátil (C aromático y menor O). El comportamiento asintótico de las gráficas coincide con lo observado por Budai et al. (2013), Jindo & Sonoki (2019), Kuzyakov et al. (2000), Leng et al. (2019 y Zimmerman (2010), aunque en estos estudios las condiciones de incu8bación fueron diferentes, en detalles como el tipo de materia prima, condiciones de producción del biocarbón y temperatura y tiempo de incubación, en todos se alcanzó un comportamiento final asintótico en las tazas de mineralización de cada biocarbón.

Diferentes estudios describen que la degradación del biocarbón puede tener lugar a través de procesos bióticos (degradación microbiana, respiración oxidativa, enzimas, diversidad microbiana, etc.) y abióticos (solubilización, oxidación, disolución de carbonos, desintegración física, pH, etc.) (Jindo & Sonoki, 2019; Murtaza et al., 2020; J. Wang et al., 2016; Yu et al., 2020; Zimmerman, 2010). Recordando que los tratamientos bióticos BKK y BPG fueron incubados en un medio arenoso con un inóculo de té de composta y los tratamientos abióticos AKK y APG fueron incubados en un medio arenoso con agua desionizada, se observó una diferencia notable en las tasas de mineralización de CO_2 acumulado y por día en las gráficas de la









у



Figura 21. También es importante destacar la diferencia en los medios de incubación, entre los tratamientos bióticos de suelo (Figura







• Procesos abióticos

Autores como Murtaza et al. (2020) reportaron una mayor mineralización (Wang et al., 2016) del C en el biocarbón en un medio arenoso, debido a la ausencia de un sistema de protección al utilizar arena en lugar de suelo, la degradación del biocarbón en el suelo se ve sometida a las propiedades y condiciones del suelo (pH, humedad, porosidad, aireación, contenido de materia orgánica, comunidad bacteriana, etc.) (Mateo, 2013; Murtaza et al., 2020; Zimmerman, 2010), mientras que en la incubación en arena se excluye la mineralización de la materia orgánica del suelo y sus interacciones, al estar en un medio esterilizado (Bruun et al., 2011). Esto puede explicar por qué las gráficas de las emisiones acumuladas (





Figura 21) en arena alcanzaron

valores cercanos a los 12 mg C-CO₂/g Corg, mientras que el máximo valor de los tratamientos incubados en suelo (Figura 22) fue de 1.4 mg C-CO₂/g Corg.

La mineralización del biocarbón afecta la composición y las propiedades en la superficie (Fan et al., 2018). Autores como Tomczyk et al. (2020 y Wei et al. (2019) describen que la evolución abiótica del CO_2 puede atribuirse a la desorción del CO_2 en las superficies de biocarbón. La oxidación es un mecanismo de descomposición importante presente en la superficie del biocarbón, en el que aumenta el contenido de O y disminuye el contenido de C (Fan et al., 2018;

Wang et al., 2016) la oxidación favorece la formación algunos de grupos funcionales como los grupo carboxilo (-COOH) y carbonilo (-C(=O)) que se estima elevan la Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC por sus siglas en inglés) (Fan et al., 2018; Tomczyk et al., 2020). Los autores Prévoteau et al. (2016) demostraron que los biocarbones son donadores y aceptores de electrones; observaron que en la superficie del biocarbón se encuentran grupos aceptores (p. ej. quinonas) y donadores de electrones (p. ej. fenoles), por lo que sería importante realizar una prueba con espectrometría de infrarrojo para determinar la formación de diferentes grupos funcionales a diferentes temperaturas y poder comparar los biocarbones B-PG y B-KK más detalladamente.

Los autores Bruun et al. (2014) proponen que una fracción de la liberación abiótica de CO_2 al inicio de la incubación puede proceder de carbonatos. Consideran que durante el proceso de producción del biocarbón se produce CaO; explican que en un biocarbón de madera producido a 1200 °C, se formó CaO a los 850 °C. Los autores argumentan que el CaO reacciona con el CO_2 para formar $CaCO_3$ que puede afectar la mineralización abiótica. También describen que la presencia de carbonatos puede darse a partir de la formación de minerales de silicato como la wollastonita ($CaSiO_3$), que puede formarse a temperaturas alrededor de los 350 °C, en donde tras el enfriamiento, estos minerales pueden reaccionar con el CO_2 para producir carbonatos. Lo propuesto por Bruun et al. (2014) puede explicar porque se presenta una mineralización del biocarbón del so APG y AKK (





• Procesos bióticos

Se estima que en la presencia de un inóculo bacteriano, el C lábil dentro de los tratamientos puede servir como fuente de energía para las bacterias oligótrofas y copiotróficas (Ding et al., 2018; Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia et al., 2015). Los autores
Wang et al. (2016 y Yu et al. (2020) proponen a las bacterias copiotróficas (G-) (Bacteroidota y Proteobacteria) como las capaces de metabolizar los productos orgánicos fácilmente disponibles en el biocarbón, y a las bacterias oligótrofas (G+) (Acitinobacterias y Firmicutes) como las capaces de degradar los compuestos orgánicos aromáticos y recalcitrantes presentes en el biocarbón.

Las exoenzimas y los hongos también pueden afectar la degradación del biocarbón, ya que las exoenzimas oxidativas, como las peroxidasas, las fenoloxidasas y las lacasas, suelen ser responsables de la degradación de compuestos polifenólicos como la lignina (J. Wang et al., 2016; Zimmerman, 2010). En los resultados experimentales Yu et al. (2020) observaron una mayor presencia de microorganismos fúngicos como los Leotiomycetes y Zygomycota conforme pasaba el tiempo de incubación, lo que corrobora el efecto de la presencia fúngica en la mineralización del biocarbón.

Los efectos del biocarbón en la biota del suelo pueden deberse tanto a sus propiedades físicas como a sus propiedades químicas (Lehmann et al., 2011). El área superficial y la porosidad del biocarbón pueden ser importantes en los procesos biológicos. Los autores Lehmann et al. (2011) describen que la estructura del biocarbón protege la materia orgánica del suelo, al ser un buen hábitat para la biota, lo que propicia la retención de humedad y nutrientes del suelo. Yu et al. (2020) observaron que la mineralización de la materia orgánica del suelo disminuyó tras la adición del biocarbón (sustrato recalcitrante); concluyen que la presencia del biocarbón afecta la diversidad e interacción de bacterias y hongos en el suelo. Se cree que tanto las bacterias como los hongos están mejor protegidos contra los herbívoros o competidores en los hábitats de los poros del biocarbón, la alta porosidad del biocarbón permite la adhesión microbiana, debido a que en los poros se mantienen buenas condiciones de húmedad y nutrientes para la supervivencia de los microrganismos (Lehmann et al., 2011; Prévoteau et al., 2016; Yu et al., 2020).

Diferentes estudios han concluido que los biocarbones producidos a TP más altas son más resistentes a la mineralización, que los biocarbones producidos a bajas temperaturas (Jindo & Sonoki, 2019; Ladygina & Rineau, 2013; Leng et al., 2019; Mateo, 2013; Murtaza et al., 2020; Wei et al., 2019; Zimmerman, 2010) debido a que conforme se incrementa la TP aumenta la aromaticidad y la recalcitrancia del biocarbón (Jindo & Sonoki, 2019; Zimmerman, 2010). Al aumentar la TP se propicia la formación de láminas de anillos aromáticos. La disposición de estas láminas u hojas de carbono aromáticos sufren cambios en su orientación formando estructuras tridimensionales con una estructura turboestática más estable (Figura 12) (Lehmann et al., 2011; Mateo, 2013; Pusceddu et al., 2017; Weiss-Hortala et al., 2020). El área superficial y la porosidad

también aumentan con la TP (Gutiérrez et al., 2022; Leng et al., 2021; Muvhiiwa et al., 2019; Y. Wang et al., 2013).

De acuerdo con la literatura y la discusión anterior no es sorpresa que los tratamientos bióticos y abióticos del B-PG hayan tenido una menor tasa de mineralización a lo largo del experimento de incubación, debido a que fue producido a una mayor TP, tiene una mayor área superficial, porosidad y un alto contenido de C total. El B-KK producido a una TP relativamente más baja (600 °C), tiene una menor área superficial y parece mineralizarse más rápidamente, ya que emitió mayores valores de mg C-CO₂/g Corg en las gráficas de las





20,



Figura 21 y Figura **22** tuvo un

menor contenido de C total. Esta información permite estimar que el biocarbón BKK tenía más carbono lábil disponible para los procesos bióticos y abióticos al inicio de la incubación, ya que presenta una mayor respiración en los tratamientos bióticos y su mayor contenido de O estima que fue más propenso a la oxidación abiótica.

6.3 Tiempo medio de residencia

Seleccionar la modelización adecuada para estudiar la mineralización del biocarbón mediante incubación depende de dos factores principales, el tiempo de incubación y el número de reservas de carbono que se quiere estudiar (Leng et al., 2019).

Se estima que las incubaciones de corta duración tienen resultados bajos de MRT y $t_{1/2}$, debido a que miden principalmente la mineralización del C lábil disponible en el biocarbón y no las tasas exponenciales del carbono recalcitrante en el suelo (Leng et al., 2019). Un ejemplo de esto son las incubaciones de corta duración de 14 y 65 días respectivamente, realizadas por Bruun et al. (2012) en donde se reportaron tiempos de vidas medias de 2 a 10

años, mientras que en el estudio de Zimmerman (2010) en el que se realizó una incubación de 1 año de diferentes tipos de biocarbones se reportaron vidas medias de 27 hasta 193 años. Los resultados obtenidos de ambos biocarbones son relativamente altos en comparación con los estudios mencionados anteriormente, ya que el MRT más bajo fue de 21.06 años (BKK) y el más alto fue de 289.68 años (BPG) respectivamente, lo cual puede atribuirse a las altas TP, su alta porosidad y área superficial de ambos biocarbones, características que promueven una mayor estabilidad del biocarbón en el medio ambiente (Akhil et al., 2021; Fahad et al., 2020; Leng et al., 2021; Wang et al., 2013).

Al analizar los resultados del modelo 2G se observa una tendencia interesante, en el biocarbón por gasificación, en donde la degradación de los procesos bióticos parece ser más lenta que la degradación abiótica. En el biocarbón producido en el Kon-Tiki ocurre lo contrario, la degradación biótica parece ser más rápida que la degradación abiótica a lo largo del tiempo. Es probable que la alta porosidad y el área superficial del B-PG, propicien hábitats favorables para los microorganismos, así como la retención de nutrientes y C en los poros del biocarbón (Lehmann et al., 2011; Yu et al., 2020).

La principal diferencia entre el modelo 1G y el modelo 2G son las reservas de carbono que se quieren estudiar; el modelo 1G supone que todo el C del biocarbón se descompone a una tasa de descomposición media (Leng et al., 2019). A su vez, el modelo 2G estudia dos reservas de carbono: la reserva de C lábil (pequeña y fácil de mineralizar) y la reserva de C recalcitrante (resistente a la mineralización y de mayor proporción) (Ladygina & Rineau, 2013). Teniendo en cuenta que el C del biocarbón se compone en diferentes tasas exponenciales, se estima que el modelo 2G representa un mejor ajuste para estimar la mineralización biótica y abiótica. Sin embargo, debido al corto tiempo de incubación (42 días) se puede estimar que los datos obtenidos de flujos de CO_2 representan mayormente la degradación del C lábil de los biocarbones estudiados, que la degradación del carbono recalcitrante, por lo que el modelo de degradación 1G representa el mejor ajuste para este trabajo de tesis.

6.4 Efecto priming

Algunos autores describen que el EP positivo puede producirse por el aumento de la actividad microbiana, debido la creación de hábitats favorables a en la superficie del biocarbón, a la disponibilidad de N u otros nutrientes en el suelo y al efecto co-metabólico de exoenzimas microbianas que degradan el Corg nativo del suelo (Ding et al., 2018; Fang et al., 2015; Zimmerman & Ouyang, 2019). El EP negativo puede producirse por la estabilización de materia orgánica a través de las interacciones órgano-minerales inducidas por la creación de un hábitat

menos favorable para los microorganismos (p.ej. cambios de pH) (Fang et al., 2015; Zimmerman & Ouyang, 2019).

En el meta análisis de 1170 grupos de datos y 27 estudios con incubaciones controladas realizado por Ding et al. (2018) determinaron los principales factores (propiedades del suelo, propiedades del biocarbón y condiciones de incubación) que afectan las tasas de descomposición del NSOC (nitrógeno, azufre, oxígeno y carbono) durante un experimento de incubación controlada con biocarbón y sin biocarbón. Concluyeron que los biocarbones a base de madera, producidos en altas temperaturas, tienen mayor probabilidad de tener un EP negativo, debido a su alta área superficial y porosidad (Ding et al., 2018).

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa como las emisiones en mg*CO*₂ de los tratamientos de suelo con biocarbón BPG tienen valores muy cercanos de emisión real y de tratamientos, que no superan las 300 unidades entre si. En los tratamientos con biocarbón BKK la diferencia entre ambas emisiones va de las 400-900 unidades, lo que puede relacionarse con las carácterísticas de cada biocarbón. Se estima que la capacidad de sorción del biocarbón aumenta con la TP (Ding et al., 2018), ya sea a través de la encapsulación o sorción en las superficie, la inmovilización del Corg (especialmente C de bajo peso molecular) en los poros de la superficie del biocarbón, puede propiciar un EP negativo y enmascarar el papel de los microorganismos al inicio de la mineralización (Kuzyakov et al., 2000; Yu et al., 2020). Los resultados de EP negativo obtenidos en los tratamientos coinciden con lo anterior, debido a que los B-KK y B-PG provienen de madera variada de eucalipto y fueron producidos a altas temperaturas (T > 600 °C), por lo que es probable que sus mecanismos iniciales de sorción hayan propiciado un EP negativo, también explica por que los tratamientos con B-PG tuvieron emisiones de tratamiento similares a las emisiones reales al probablemente presentar una mayor sorción en su superficie.

Los autores Ding et al. (2018) también concluyen que el tiempo de incubación es el factor principal que afecta el EP; observaron que en diferentes estudios de corta y larga duración, durante los primeros 206 días se presenta un EP negativo, para después cambiar a un EP positivo alcanzando un pico a los 773 días y finalmente disminuir bruscamente a los 1185 días alcanzando un EP negativo constante. Es importante recordar que el tiempo de incubación del experimento realizado fue de 42 días, por lo que es probable que si el experimento hubiera tenido mayor duración la evolución del EP de los tratamientos con EP negativo hubieran evolucionado a un EP positivo hasta alcanzar un pico máximo, para posteriormente decaer y alcanzar un comportamiento constante.

7. Conclusión General

En este estudio de tesis se observó que la conversión de residuos agrícolas en biocarbón, además de producir energía y disminuir el volumen de residuos, también propicia la recalcitrancia de la biomasa a largo plazo. Los biocarbones utilizados se produjeron a base de madera variada mediante dos técnicas diferentes, pirólisis en horno de cortina de llamas Kon-Tiki a 600 °C (BKK) y gasificación a 1000°C (BPG).

Se determinó el potencial de mineralización de ambos biocarbones mediante un experimento de incubación controlada de corta duración (42 días) en tres medios diferentes: uno con arena de cuarzo y agua (degradación abiótica), otro con arena de cuarzo e inóculo bacteriano obtenido de compostas (degradación biótica y abiótica máximas) y uno de suelo natural con dos dosis de aplicación de ambos biocarbones. Al analizar el comportamiento de los resultados, se observó un incremento notable del flujo de CO_2 durante los primeros 15 días de incubación de cada tratamiento, el cuál alcanzó un comportamiento final asintótico con el paso el tiempo. Los tratamientos bióticos incubados en un medio arenoso tuvieron tasas de mineralización más altas que los tratamientos incubados en suelo, por lo que se puede concluir que el biocarbón al estar en un medio esterilizado y arenoso es más propenso a tener una mayor degradación física al no tomar en cuenta las interacciones con el suelo.

Los tratamientos bióticos y abióticos del biocarbón B-PG tuvieron una menor tasa de mineralización a lo largo del experimento de incubación en comparación con los tratamientos del biocarbón B-KK. Se observó que el biocarbón KTK producido a una TP relativamente más baja, con una menor área superficial y porosidad en comparación con el B-PG, se mineralizó más rápidamente, al emitir mayores valores de mg C-CO₂/g Corg durante los primeros días de incubación. Esto puede deberse a que el biocarbón KTK tenía mayor contenido de carbono lábil disponible para los procesos bióticos y abióticos de mineralización y a su alto contenido de O que lo hizo más propenso a la oxidación abiótica.

Algunas recomendaciones para obtener mejores resultados durante el proceso de experimentación previo y durante la incubación son:

- Determinar y mantener la capacidad de campo del suelo al 60% durante todo el experimento para evitar estrés hídrico en los tratamientos.
- Tener una alta concentración del titulante en comparación con la del analito para mejorar la sensibilidad de la titulación.

 Realizar una incubación previa de una semana para familiarizarse con la técnica, revisar el material de trabajo, detectar posibles errores durante la experimentación y revisar el área de trabajo a largo plazo.

Igualmente es importante señalar que al realizar un experimento de incubación controlada es importante diseñar un experimento de larga duración, mínimo un año, ya que los tiempos cortos de monitoreo pueden sobreestimar la mineralizabilidad del biocarbón al captar únicamente la fase inicial en donde se mineraliza la fracción lábil disponible y sobreestimar mineralización del carbono recalcitrante. Debido a la corta duración del experimento de incubación realizado se puede estimar que los datos obtenidos representan mayormente la degradación del C lábil de los biocarbones estudiados, que la degradación del carbono recalcitrante, por lo que el modelo de degradación 1G se ajusta mejor a los datos al momento de determinar el MRT y $t_{1/2}$.

Los resultados obtenidos del experimento de incubación y la caracterización permitieron comparar ambos biocarbones, B-PG y B-KK, entre sí. El biocarbón B-PG presentó tasas bajas de mineralización biótica y abiótica, indujo un EP negativo y tuvo altos valores de MRT y $t_{1/2}$, por lo que se estima que el proceso de gasificación a 1000°C favoreció la formación de un biocarbón con menor tamaño de partícula, bajo contenido de carbono lábil, alta porosidad y mayor área superficial, características que le permitieron al biocarbón tener una mayor estabilidad frente a la degradación biótica y abiótica. A su vez, el biocarbón B-KK también obtuvo buenos resultados en sus valores de porosidad y área superficial en comparación con otros biocarbones consultados en la literatura, indujo un EP negativo en el suelo, lo que también permite concluir que el biocarbón KTK producido en un horno de cortina de llamas "Kon-Tiki" a ~650°C es un biocarbón relativamente estable ante la mineralización biótica y abiótica.

8. Conclusiones finales

- Los biocarbones a base de biomasa lignocelulósica producidos a altas temperaturas (X > 600°C) ya sea por gasificación o pirólisis en un horno de cortina de llamas Kon-Tiki presentan una mayor recalcitrancia y estabilidad a la mineralización biótica-abiótica, un alto tiempo de residencia e inducen un efecto priming negativo en el suelo.
- Las altas temperaturas de producción (X > 600°C) durante el proceso de gasificación o pirólisis favorecen la formación de biocarbones con propiedades físicas y químicas estables, como alta porosidad, área superficial y alto contenido de carbono elemental.

 Al determinar la estabilidad de un biocarbón por incubación es importante realizar un experimento de larga duración, controlar el porcentaje de humedad de los tratamientos, elegir una buena concentración del titulante y familiarizarse con la técnica antes de la experimentación.

9. Bibliografía

Agarwal, A. K., De, S., Moholkar, V. S., & Thallada, B. (Eds.). (2018). *Coal and Biomass Gasification: Recent Advances and Future Challenges* (1st ed. 2018). Springer Singapore : Imprint: Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7335-9

Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D.-V. N., Arun, J., & Gopinath, K. P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: A review. *Environmental Chemistry Letters*, *19*(3), 2261– 2297. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7

Ameloot, N., Graber, E. R., Verheijen, F. G. A., & De Neve, S. (2013). Interactions between biochar stability and soil organisms: Review and research needs: Biochar stability and soil organisms. *European Journal of Soil Science*, *64*(4), 379–390. https://doi.org/10.1111/ejss.12064

Singh, M. Arbestain, & J. Lehmann. (2019). *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. CRC Press.

Bergman, P. C., & Boersma, A. R. (2005). *Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations*. https://doi.org/ECN-C-05-013.

Bezerra, J., Turnhout, E., Vasquez, I. M., Rittl, T. F., Arts, B., & Kuyper, T. W. (2019). The promises of the Amazonian soil: Shifts in discourses of Terra Preta and biochar. *Journal of Environmental Policy & Planning*, *21*(5), 623– 635. https://doi.org/10.1080/1523908X.2016.12696 44

Blanco, D., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2010). APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER EN. *Revista Colombiana de Química, 39*(2), Art. 2. https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolqui m/article/view/20332

Bockhorn, H. (2013). Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models. Springer Science & Business Media.

Brewer, L. (2001). *Maturity and Stability Evaluation of Composted Yard Debris*. Oregon State University.

Bruun, E. W., Ambus, P., Egsgaard, H., & Hauggaard-Nielsen, H. (2012). Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, *46*, 73–79. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.11.019

Bruun, E. W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P. A., & Dam-Johansen, K. (2011). Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy*, *35*(3), 1182–1189. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.00 8

Bruun, S., Clauson-Kaas, S., Bobuľská, L., & Thomsen, I. K. (2014). Carbon dioxide emissions from biochar in soil: Role of clay, microorganisms and carbonates: CO ₂ emissions from biochar in soil. *European Journal of Soil*

Science, 65(1), 52–59. https://doi.org/10.1111/ejss.12073

Budai, A., Zimmerman, A. R., Cowie, A. L., Webber, J. B. W., Singh, B. P., Glaser, B., Masiello, C. A., Shields, F., Lehmann, J., Arbestain, M. C., Williams, M., Sohi, S., & Joseph, S. (2013). Biochar Carbon Stability Test Method: An assessment of methods to determine biochar carbon stability. *IBI*, 30.

Buseck, P. R., Adachi, K., Gelencsér, A., Tompa, É., & Pósfai, M. (2012). *Are black carbon and soot the same?* [Preprint]. Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). https://doi.org/10.5194/acpd-12-24821-2012

Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, *107*, 419–428. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084

Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. (2014). *IUPAC - aromaticity (A00442)*. https://doi.org/10.1351/goldbook.A00442

Chen, W., Meng, J., Han, X., Lan, Y., & Zhang, W. (2019). Past, present, and future of biochar. *Biochar*, 1(1), 75–87. https://doi.org/10.1007/s42773-019-00008-3

Chi, N. T. L., Anto, S., Ahamed, T. S., Kumar, S. S., Shanmugam, S., Samuel, M. S., Mathimani, T., Brindhadevi, K., & Pugazhendhi, A. (2021). A review on biochar production techniques and biochar based catalyst for biofuel production from algae. *Fuel, 287*, 119411. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119411

Cornelissen, G., Pandit, N. R., Taylor, P., Pandit, B. H., Sparrevik, M., & Schmidt, H. P. (2016). Emissions and Char Quality of Flame-Curtain "Kon Tiki" Kilns for Farmer-Scale Charcoal/Biochar Production. *PLOS ONE*, *11*(5), e0154617.

https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154617

Ding, F., Van Zwieten, L., Zhang, W., Weng, Z., Shi, S., Wang, J., & Meng, J. (2018). A metaanalysis and critical evaluation of influencing factors on soil carbon priming following biochar amendment. *Journal of Soils and Sediments*, *18*(4), 1507–1517.

https://doi.org/10.1007/s11368-017-1899-6

Dosal Gómez, M. A., Pasos González, M. P., & Sandoval Marquéz, R. M. (2007). *QUÍMICA ANALÍTICA EXPERIMENTAL I* (p. 47). Facultad de Química UNAM.

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/M anualdepracticasanaliticaexperimental_35916.p df

El-Naggar, A., Awad, Y. M., Tang, X.-Y., Liu, C., Niazi, N. K., Jien, S.-H., Tsang, D. C. W., Song, H., Ok, Y. S., & Lee, S. S. (2018). Biochar influences soil carbon pools and facilitates interactions with soil: A field investigation. *Land Degradation & Development*, *29*(7), 2162–2171. https://doi.org/10.1002/ldr.2896

El-Naggar, A., El-Naggar, A. H., Shaheen, S. M., Sarkar, B., Chang, S. X., Tsang, D. C. W., Rinklebe, J., & Ok, Y. S. (2019). Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: A review. *Journal of Environmental Management*, *241*, 458–467. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.044

El-Naggar, A., Lee, S. S., Awad, Y. M., Yang, X., Ryu, C., Rizwan, M., Rinklebe, J., Tsang, D. C. W., & Ok, Y. S. (2018). Influence of soil properties and feedstocks on biochar potential for carbon mineralization and improvement of infertile soils. *Geoderma*, *332*, 100–108. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.06.01 7

Escudero, L. M. T. (2021, enero 6). Biftalato de potasio: Estructura, nomenclatura, usos, riesgos. *Lifeder*. https://www.lifeder.com/biftalato-potasio/

Fahad, S., Hasanuzzaman, M., Alam, M., Ullah, H., Saeed, M., Ali Khan, I., & Adnan, M. (Eds.).

(2020). Environment, Climate, Plant and Vegetation Growth. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49732-3

Fan, Q., Sun, J., Chu, L., Cui, L., Quan, G., Yan, J., Hussain, Q., & Iqbal, M. (2018). Effects of chemical oxidation on surface oxygencontaining functional groups and adsorption behavior of biochar. *Chemosphere*, *207*, 33–40. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.0 5.044

Fang, Y., Singh, B., & Singh, B. P. (2015). Effect of temperature on biochar priming effects and its stability in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, *80*, 136–145. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.10.006

FAQs. (s/f). *Biochar-International*. Recuperado el 3 de julio de 2020, de https://biocharinternational.org/faqs/

Fernández, G. A. G. (2019). Práctica No. 16-Respiración Microbiana. En *Manual para trabajo en el Laboratorio de Ciencias del Suelo* (p. 6).

Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *4*(2), 160–177. https://doi.org/10.1002/bbb.198

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., & Zech, W. (2001a). The "Terra Preta" phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, *88*(1), 37–41. https://doi.org/10.1007/s001140000193

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., & Zech, W. (2001b). The "Terra Preta" phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, *88*(1), 37–41. https://doi.org/10.1007/s001140000193 Gutiérrez, J., Rubio-Clemente, A., & Pérez, J. F. (2022). Analysis of biochars produced from the gasification of pinus patula pellets and chips as soil amendments. *Maderas-Cienc Tecnol, 24*. http://revistas.ubiobio.cl/index.php/MCT/articl e/view/5521

Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H.-P., Kägi, R., Böhler, M., & Bucheli, T. (2018). Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs. *Water*, *10*(2), 182. https://doi.org/10.3390/w10020182

Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: A review. *Environmental Chemistry Letters*, *18*(2), 393–415. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0

INECC. (2018). Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. gob.mx. http://www.gob.mx/inecc/acciones-yprogramas/inventario-nacional-de-emisionesde-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero

INEGI. (2014). Erosión de Suelos en México (p. 8).

https://www.inegi.org.mx/contenidos/saladepr ensa/boletines/2014/especiales/especiales2014 _07_1.pdf

Ingham, E. (2005). *The Compost Tea Brewing Manual*. 91.

IPCC. (2018). Global warming of 1.5 °C: An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty : summary for policy-makers. Intergovernmental Panel on Climate Change.

Ireland, C. R. (2010). *Experimental Statistics for Agriculture and Horticulture*. CABI.

Izquierdo, M., & Querol, X. (2012). Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology*, *94*, 54–66. https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.006

Jindo, K., & Sonoki, T. (2019). Comparative Assessment of Biochar Stability Using Multiple Indicators. *Agronomy*, *9*(5), Art. 5. https://doi.org/10.3390/agronomy9050254

Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, *44*(4), 1247–1253. https://doi.org/10.1021/es9031419

Klinghoffer, N. B., Castaldi, M. J., & Nzihou, A. (2015). Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, *157*, 37–47. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.036

Knapp, J. S., & Bromley-Challoner, K. C. A. (2003). Recalcitrant organic compounds. En Handbook of Water and Wastewater Microbiology (pp. 559–595). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-012470100-7/50035-2

Kuzyakov, Y., Friedel, J. K., & Stahr, K. (2000). Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry*, *32*(11–12), 1485–1498. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00084-

5

Laboratorio de Espectroscopias atómicas Instituto de Geología UNAM. (s/f). Recuperado el 28 de noviembre de 2022, de https://www.geologia.unam.mx/departamento s/ciencias-ambientales-y-delsuelo/infraestructura/laboratorio-deespectroscopia-atomica

Ladygina, N., & Rineau, F. (2013). *Biochar and Soil Biota*. CRC Press.

Lehmann, J., & Joseph, S. (2012). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Routledge.

Lehmann, J., & Joseph, S. (2015a). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.

Lehmann, J., & Joseph, S. (2015b). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.

Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, *43*(9), 1812–1836. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022

Leng, L., & Huang, H. (2018). An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresource Technology, 270*, 627–642.

https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.030

Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H., & Huang, H. (2021). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*, *763*, 144204. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.14420 4

Leng, L., Xu, X., Wei, L., Fan, L., Huang, H., Li, J., Lu, Q., Li, J., & Zhou, W. (2019a). Biochar stability assessment by incubation and modelling: Methods, drawbacks and recommendations. *Science of The Total Environment, 664*, 11–23. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.298

Leng, L., Xu, X., Wei, L., Fan, L., Huang, H., Li, J., Lu, Q., Li, J., & Zhou, W. (2019b). Biochar stability assessment by incubation and modelling: Methods, drawbacks and recommendations. *Science of The Total Environment, 664*, 11–23. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.298

Li, F., Cao, X., Zhao, L., Wang, J., & Ding, Z. (2014). Effects of Mineral Additives on Biochar Formation: Carbon Retention, Stability, and Properties. *Environmental Science & Technology*, *48*(19), 11211–11217. https://doi.org/10.1021/es501885n

Lian, F., & Xing, B. (2017). Black Carbon (Biochar) In Water/Soil Environments: Molecular Structure, Sorption, Stability, and Potential Risk. *Environmental Science & Technology*, *51*(23), 13517–13532. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02528

Llanes, G. M., Bermúdez, D. O. R., Corrales, R. B. M., Silva, E. A. A., & Canales, H. A. D. (2020). Agricultura de conservación de suelos y su efecto en la erosión hídrica y propiedades hidrofísicas en la unidad hidrográfica Quebrada Arriba, Yalagüina, 2017. *La Calera, 20*(34), Art. 34. https://doi.org/10.5377/calera.v20i34.9773

Ma, Z., Yang, Y., Wu, Y., Xu, J., Peng, H., Liu, X., Zhang, W., & Wang, S. (2019). In-depth comparison of the physicochemical characteristics of bio-char derived from biomass pseudo components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *140*, 195–204. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.015

Majumder, S., Neogi, S., Dutta, T., Powel, M. A., & Banik, P. (2019). The impact of biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages. *Journal of Environmental Management*, *250*, 109466. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.10946

6

Manoj Kumar, Sachin Kumar, & Tyagi, S. K. (2013). Design, development and technological advancement in the biomass cookstoves: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26,* 265–285.

https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.010

Mateo N. (2013). Evaluación de la capacidad de secuestro de carbono en dos suelos del Valle del Ebro mediante la aplicación de biochar:

Estabilidad de la materia orgánica [Universidad de Zaragoza]. http://zaguan.unizar.es

Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, *25*(1), 10–25.

https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005

Muhlia, A., García Oliva, F., de Jong, B., & Etchevers, J. (2008). *Plan Científico del Programa Mexicano de Carbono*. http://www.pmcarbono.org/pmc/documentos. php#

Murtaza, G., Ahmed, Z., Usman, M., Areeb, A., Ditta, A., Ullah, Z., & Mahmood, F. (2020). *Impacts on biochar aging mechanism by ecoenvironmental factors*. 9.

Muvhiiwa, R., Kuvarega, A., Llana, E. M., & Muleja, A. (2019). Study of biochar from pyrolysis and gasification of wood pellets in a nitrogen plasma reactor for design of biomass processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(5), 103391. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103391

Nunoura, T., Wade, S. R., Bourke, J. P., & Antal, M. J. (2006). Studies of the Flash Carbonization Process. 1. Propagation of the Flaming Pyrolysis Reaction and Performance of a Catalytic Afterburner. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *45*(2), 585–599. https://doi.org/10.1021/ie050854y

ONU. (2020). Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2020. https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2020_Spanish.pdf

Owsianiak, M., Lindhjem, H., Cornelissen, G., Hale, S. E., Sørmo, E., & Sparrevik, M. (2021). Environmental and economic impacts of biochar production and agricultural use in six developing and middle-income countries. *Science of The Total Environment, 755*, 142455. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.14245 5 Palchoudhury, S., Baalousha, M., & Lead, J. R. (2015). Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials. En *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 8, pp. 153–181). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099948-7.00005-1

Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, *115*, 64–73. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.01 5

Palomba, V., & Frazzica, A. (2021). Modeling of sorption systems for thermal energy storage. En *Advances in Thermal Energy Storage Systems* (pp. 453–475). Elsevier.

https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819885-8.00015-2

Pandit, N. R., Mulder, J., Hale, S. E., Schmidt, H. P., & Cornelissen, G. (2017). Biochar from "Kon Tiki" flame curtain and other kilns: Effects of nutrient enrichment and kiln type on crop yield and soil chemistry. *PLOS ONE*, *12*(4), e0176378. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176378

Pedrazzi, S., Santunione, G., Minarelli, A., & Allesina, G. (2019). Energy and biochar coproduction from municipal green waste gasification: A model applied to a landfill in the north of Italy. *Energy Conversion and Management*, *187*, 274–282. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.03.0 49

Poffenbarger, H., Coyne, M. S., & Frye, W. W. (2018). Nitrogen in Soils/Cycle. En *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (p. B9780124095489114000). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11470-8

Ponnusamy, V. K., Nguyen, D. D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Banu, J. R., Saratale, R. G., Chang, S. W., & Kumar, G. (2019). A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology*, *271*, 462–472. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070

Prévoteau, A., Ronsse, F., Cid, I., Boeckx, P., & Rabaey, K. (2016). The electron donating capacity of biochar is dramatically underestimated. *Scientific Reports*, *6*(1), 32870. https://doi.org/10.1038/srep32870

Puig-Arnavat, M., Bruno, J. C., & Coronas, A. (2010). Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(9), 2841–2851. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030

Pusceddu, E., Montanaro, A., Fioravanti, G., Santilli, S. F., Foscolo, P. U., Criscuoli, I., Raschi, A., & Miglietta, F. (2017). *Comparison between Ancient and Fresh Biochar Samples, A Study on The Recalcitrance of Carbonaceous Structures During Soil Incubation. 3*(3), 8.

Qiu, H., Ge, T., Liu, J., Chen, X., Hu, Y., Wu, J., Su, Y., & Kuzyakov, Y. (2018). Effects of biotic and abiotic factors on soil organic matter mineralization: Experiments and structural modeling analysis. *European Journal of Soil Biology*, *84*, 27–34.

https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2017.12.003

Quan, G., Fan, Q., Zimmerman, A. R., Sun, J., Cui, L., Wang, H., Gao, B., & Yan, J. (2020). Effects of laboratory biotic aging on the characteristics of biochar and its water-soluble organic products. *Journal of Hazardous Materials*, *382*, 121071. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121071

Queré, Alan. (s/f). *Introducción al Laboratorio de Química Analítica Experimental*.

Rawat, J., Saxena, J., & Sanwal, P. (2019). Biochar: A Sustainable Approach for Improving Plant Growth and Soil Properties. En V. Abrol & P. Sharma (Eds.), *Biochar—An Imperative Amendment for Soil and the Environment*. IntechOpen.

https://doi.org/10.5772/intechopen.82151

Rodrigues, A. F., Novotny, E. H., Knicker, H., & de Oliveira, R. R. (2019). Humic acid composition and soil fertility of soils near an ancient charcoal kiln: Are they similar to Terra Preta de Índios soils? *Journal of Soils and Sediments*, *19*(3), 1374–1381. https://doi.org/10.1007/s11368-018-2162-5

Sajjadi, B., Chen, W.-Y., Mattern, D. L., Hammer, N., & Dorris, A. (2020). Low-temperature acoustic-based activation of biochar for enhanced removal of heavy metals. *Journal of Water Process Engineering*, *34*, 101166. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101166

Schmidt, H.-P., & Taylor, P. (s/f). *Kon-Tiki flame curtain pyrolysis for the democratization of biochar production*. 11.

Sharma, K., & Garg, V. K. (2018). Solid-State Fermentation for Vermicomposting. En *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 373–413). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63990-5.00017-7

Smebye, A. B., Sparrevik, M., Schmidt, H. P., & Cornelissen, G. (2017). Life-cycle assessment of biochar production systems in tropical rural areas: Comparing flame curtain kilns to other production methods. *Biomass and Bioenergy*, *101*, 35–43.

https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.04.00 1

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 Series*, 66.

Soussana, J.-F., Lutfalla, S., Ehrhardt, F., Rosenstock, T., Lamanna, C., Havlík, P., Richards, M., Wollenberg, E. (Lini), Chotte, J.-L., Torquebiau, E., Ciais, P., Smith, P., & Lal, R. (2019). Matching policy and science: Rationale for the '4 per 1000 - soils for food security and climate' initiative. *Soil and Tillage Research*, *188*, 3–15.

https://doi.org/10.1016/j.still.2017.12.002

Sparrevik, M., Adam, C., Martinsen, V., Jubaedah, & Cornelissen, G. (2015). Emissions of gases and particles from charcoal/biochar production in rural areas using medium-sized traditional and improved "retort" kilns. *Biomass and Bioenergy*, *72*, 65–73. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.01 6

Spokas, K. A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, *1*(2), 289–303. https://doi.org/10.4155/cmt.10.32

Suárez-Abelenda, M., Kaal, J., & McBeath, A. V. (2017). Translating analytical pyrolysis fingerprints to Thermal Stability Indices (TSI) to improve biochar characterization by pyrolysis-GC-MS. *Biomass and Bioenergy*, *98*, 306–320. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.02 1

Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *19*(1), 191–215. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3

Torres-Rojas, D., Lehmann, J., Hobbs, P., Joseph, S., & Neufeldt, H. (2011). Biomass availability, energy consumption and biochar production in rural households of Western Kenya. *Biomass and Bioenergy*, *35*(8), 3537–3546. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.00 2

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Hernández, D. R., Lizarazo, L. M., & Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. (2015). Bacterias heterotrofas y oligotróficas en zonas conservadas e intervenidas del páramo de La Cortadera, Boyacá, Colombia. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica, 18*(2). https://doi.org/10.31910/rudca.v18.n2.2015.17 8 Vantieghem, S. (2016). *Carbon dioxide* sequestration by means of biochar: Analytical pyrolysis as a stability proxy method.

Wan, J., Liu, L., Ayub, K. S., Zhang, W., Shen, G., Hu, S., & Qian, X. (2020). Characterization and adsorption performance of biochars derived from three key biomass constituents. *Fuel*, *269*, 117142.

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117142

Wang, D., Jiang, P., Zhang, H., & Yuan, W. (2020). Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review. *Science of The Total Environment*, *723*, 137775. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.13777 5

Wang, J., Xiong, Z., & Kuzyakov, Y. (2016). Biochar stability in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects. *GCB Bioenergy*, *8*(3), 512–523. https://doi.org/10.1111/gcbb.12266

Wang, S., Tang, J., Li, Z., Liu, Y., Zhou, Z., Wang, J., Qu, Y., & Dai, Z. (2020). Carbon Mineralization under Different Saline—Alkali Stress Conditions in Paddy Fields of Northeast China. *Sustainability*, *12*(7), 2921. https://doi.org/10.3390/su12072921

Wang, T., Camps-Arbestain, M., Hedley, M., Singh, B. P., Calvelo-Pereira, R., & Wang, C. (2014). Determination of carbonate-C in biochars. *Soil Research*, *52*(5), 495. https://doi.org/10.1071/SR13177

Wang, Y., Hu, Y., Zhao, X., Wang, S., & Xing, G. (2013). Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times. *Energy & Fuels*, *27*(10), 5890–5899. https://doi.org/10.1021/ef400972z

Wei, S., Zhu, M., Fan, X., Song, J., Peng, P., Li, K., Jia, W., & Song, H. (2019). Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge. *Chemosphere*, *218*, 624–631. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.1 1.177

Weiss-Hortala, E., Chesnaud, A., Haurie, L., Lyczko, N., Munirathinam, R., Nzihou, A., Patry, S., Pham Minh, D., & White, C. E. (2020). Solid Residues (Biochar, Bottom Ash, Fly Ash, ...). En A. Nzihou (Ed.), *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste and Related By-products* (pp. 1307–1387). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35020-8_15

Weng, Z., Van Zwieten, L., Singh, B. P., Tavakkoli, E., Joseph, S., Macdonald, L. M., Rose, T. J., Rose, M. T., Kimber, S. W. L., Morris, S., Cozzolino, D., Araujo, J. R., Archanjo, B. S., & Cowie, A. (2017). Biochar built soil carbon over a decade by stabilizing rhizodeposits. *Nature Climate Change*, *7*(5), 371–376. https://doi.org/10.1038/nclimate3276

Wiesmeier, M., Urbanski, L., Hobley, E., Lang, B., von Lützow, M., Marin-Spiotta, E., van Wesemael, B., Rabot, E., Ließ, M., Garcia-Franco, N., Wollschläger, U., Vogel, H.-J., & Kögel-Knabner, I. (2019). Soil organic carbon storage as a key function of soils—A review of drivers and indicators at various scales. *Geoderma*, 333, 149–162. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.02 6

Windeatt, J. H., Ross, A. B., Williams, P. T., Forster, P. M., Nahil, M. A., & Singh, S. (2014). Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment. *Journal of Environmental Management*, *146*, 189–197. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.003

Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports, 28*, e00570.

https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570

Yamaguchi, A., Mimura, N., Shirai, M., & Sato, O. (2019). Cascade Utilization of Biomass: Strategy for Conversion of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin into Useful Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(12), 10445–10451.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b007 86

Yoo, S., Kelley, S. S., Tilotta, D. C., & Park, S. (2018). Structural Characterization of Loblolly Pine Derived Biochar by X-ray Diffraction and Electron Energy Loss Spectroscopy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(2), 2621–2629.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b041 19

Yu, Z., Ling, L., Singh, B. P., Luo, Y., & Xu, J. (2020). Gain in carbon: Deciphering the abiotic and biotic mechanisms of biochar-induced negative priming effects in contrasting soils. *Science of The Total Environment, 746,* 141057. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.14105 7

Zhang, Z., Yang, J., Wang, Y., Dou, D., & Xia, W. (2014). Ash content prediction of coarse coal by image analysis and GA-SVM. *Powder Technology*, *268*, 429–435. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.044 Zhao, M., Zhou, J., & Kalbitz, K. (2008). Carbon mineralization and properties of waterextractable organic carbon in soils of the south Loess Plateau in China. *European Journal of Soil Biology*, *44*(2), 158–165. https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.09.007

Zimmerman, A. R. (2010a). Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar). *Environmental Science* & *Technology*, 44(4), 1295–1301. https://doi.org/10.1021/es903140c

Zimmerman, A. R. (2010b). Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar). *Environmental Science* & *Technology*, 44(4), 1295–1301. https://doi.org/10.1021/es903140c

Zimmerman, A. R., Gao, B., & Ahn, M.-Y. (2011). Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biocharamended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, *43*(6), 1169–1179. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.005

Zimmerman, A. R., & Ouyang, L. (2019). Priming of pyrogenic C (biochar) mineralization by dissolved organic matter and vice versa. *Soil Biology and Biochemistry*, *130*, 105–112. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.12.011

Anexo 1

Especificaciones del pretratamiento y preparación de las muestras de suelo, biocarbón y tratamientos de incubación.

• Toma de la muestra de suelo y biocarbón

Para tomar una muestra representativa del suelo y los biocarbones a utilizar en el experimento se siguió "el método de cuarteo" para muestras sólidas. Según Dosal Gómez et al. (2007), la muestra a se coloca sobre un área plana, para posteriormente ser homogenizada con una pala y finalmente dividirla en cuatro partes iguales (se recomienda

seguir el modelo de cuadrantes). En el "método de cuarteo" cada uno de los cuartos se combina entre sí de forma opuesta, p. ej. en la Figura 23 se combinaría el cuarto A con el cuarto C y el B con el D. Este proceso se realiza unas 2 o 3 veces, paa posteriormente proceder a eliminar dos cuartos (p. ej. el cuarto A y C en la Figura 23), dejando la mitad de la muestra, la cual se procede a cuartear, homogeneizar y se eliminan nuevamente 2 cuartos opuestos. El cuarto se realiza hasta obtener una muestra pequeña que sea representativa de la muestra original.



Figura 23. Tratamiento de muestras sólidas por cuarteo.

Porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad se determinó siguiendo la metodología de Llanes et al.(2020) en donde se pesaron muestras de suelo, B_{KK} , B_{PG} y arena de cuarzo, en charolas de aluminio, en una balanza analítica; los reactivos se pesaron solos o mezclados, para determinar la humedad de cada uno por separado y de las diferentes concentraciones utilizadas durante los diversos tratamientos de incubación.

Se tomó el peso de la charola de aluminio por separado y posteriormente el peso con el reactivo correspondiente, lo que se conoce como peso inicial de la muestra. En seguida, se colocaron las charolas en una estufa a 60 °C, y se midió el peso de cada tratamiento al 2, 5, 9 y 12 día después de haber iniciado el experimento, hasta que se alcanzó un peso constante.

Para el tratamiento de los resultados se utilizó la siguiente ecuación:

$$H_2O(\%) = 100 \cdot \frac{(M_{s+w} - M_s)}{(M_s - M_c)}$$

En donde:

 $M_{s+w} = Suelo + agua + charola de aluminio$

 $M_s = Suelo + charola de aluminio$

 $M_C = Peso \ de \ la \ charola \ de \ alumnio$

Los resultados obtenidos se despliegan en la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

# Charola	Prueba	Mc (unidad?)	Ms+w	Ms 08/02/19	Ms 12/02/19	Ms 15/02/19	Ms 18/02/19	%Н	%Н	%Н	%Н	Promedio	Promedio	Muestra
1	1	3.897	108.62	67.352	67.142	67.167	67.066	65.041	65.589	65.524	65.789	65.486		Biocarbón KK,
2	1.1	3.9	99.518	61.401	61.342	61.311	61.254	66.289	66.460	66.550	66.715	66.504	66.261	Porción 1:10 +
3	1.2	3.889	104.03	64.001	63.922	63.857		66.586	66.805	66.986		66.792		Suelo
4	2	3.93	95.068	55.459	55.411	55.408	55.326	76.867	77.032	77.043	77.325	77.067		Biocarbón KK,
5	2.1	3.928	96.733	56.602	56.543	56.486		76.187	76.385	76.576		76.383	78.143	doble porción +
6	2.2	3.915	94.094	55.41	53.277	53.19	53.169	75.122	82.689	83.012	83.090	80.978		Suelo
7	3	3.916	109.84	73.142	72.956	72.355		53.013	53.426	54.773		53.737		
8	3.1	3.911	110.35	74.307	73.997	73.872	73.878	51.195	51.863	52.135	52.122	51.829	52.664	SUELO SOLO
9	3.2	3.902	116.35	78.04	77.555	77.588	77.526	51.678	52.677	52.608	52.737	52.425		
10	4	3.909	103.91	64.182	64.123	64.124		65.913	66.076	66.073		66.021		Biocarbón PG,
11	4.1	3.897	102.46	64.113	63.987	63.917	63.851	63.686	64.029	64.220	64.401	64.084	67.378	porción 1:10
12	4.2	3.926	95.932	57.597	57.403	57.325	57.31	71.426	72.048	72.299	72.348	72.030		+Suelo
13	5	3.886	92.83	54.157	54.127	54.077	54.063	76.929	77.035	77.211	77.260	77.109		Biocarbón PG,
14	5.1	3.908	102.35	60.346	60.214	60.144	60.079	74.430	74.839	75.057	75.259	74.896	77.301	doble porción
15	5.2	3.907	93.671	53.885	53.81	53.796	53.726	79.607	79.877	79.927	80.180	79.898		+SUELO
16	6	3.931	149.48	121.494	121.496	121.491		23.806	23.804	23.809		23.806		
17	6.1	3.901	146.93	120.276	120.262	120.277		22.906	22.921	22.905		22.911	23.505	ARENA SOLA
18	6.2	3.922	139.57	113.49	113.488	113.49		23.798	23.800	23.798		23.799		
19	7	3.907	112.61	82.971	82.956	82.95		37.482	37.508	37.519		37.503		Biocarbón KK,
20	7.1	3.917	110.87	83.645	83.617	83.526		34.147	34.194	34.348		34.230	36.358	porción 1-10 +
21	7.2	3.889	97.904	72.352	72.342	72.328	72.348	37.322	37.342	37.371	37.330	37.341		Arena
22	8	3.897	110.77	77.025	77.004	77.028		46.144	46.186	46.138		46.156		Biocarbón KK,
23	8.1	3.898	102.33	66.395	66.355	66.364	66.301	57.505	57.606	57.583	57.742	57.609	50.763	doble porción +
24	8.2	3.884	111.08	76.071	76.051	76.054		48.499	48.540	48.534		48.524		Arena
25	9	3.917	109.39	80.777	80.755	80.73	80.75	37.222	37.262	37.306	37.270	37.265		Biocarbón PG,
26	9.1	3.902	116.88	86.553	86.536	86.511	86.479	36.687	36.715	36.756	36.809	36.742	36.154	porción 1:10 +
27	9.2	3.908	118.04	88.797	88.798	88.805	88.77	34.449	34.447	34.436	34.491	34.456		Arena
28	10	3.917	99.642	61.769	61.76	61.769	61.708	65.465	65.491	65.465	65.640	65.515		Biocarbón PG,
29	10.1	3.92	109.65	77.227	77.176	77.201		44.228	44.328	44.279		44.278	51.904	doble porción +
30	10.2	3.916	107.23	74.763	74.737	74.695	74.684	45.828	45.882	45.968	45.991	45.917		Arena

Tabla 12. Determinación del porcentaje de humedad de campo de cada uno de los tratamientos.

Incubación Abiótica con Arena de Cuarzo								
Biocarbó	n PG	Biocarbón KK						
%H-doble porción	%H-doble 45.097		50.763					
Arena (g)	Arena (g) 200		200					
Biocarbón PG (g)	40	Biocarbón KK (g)	40					
Volumen 60%H (mL) 64.940		Volumen 60%H (mL)	73.099					
Agua (mL)	64.940	Agua (mL)	73.099					

Incubación Biótica con Arena de Cuarzo								
Biocarbói	n PG	Biocarbón KK						
%H-doble 45.097 porción		%H-doble porción	50.763					
Arena (g) 200		Arena (g)	200					
Biocarbón PG (g) 40		Biocarbón KK (g)	40					
Volumen 60%H (mL)	64.93968	Volumen 60%H (mL)	73.09872					
Inoculo 20		Inoculo (mL)	20					
Sol.Nutritiva	15	Sol.Nutritiva (mL)	15					
Agua (mL)	29.93968	Agua (mL)	38.09872					

Incubación con Suelo								
10% Biocarbó	n PG	10% Biocarbón KK						
%Н	67.378	%Н	66.261					
Arena (g)	200	Arena (g)	200					
Biocarbón PG (g)	20	Biocarbón KK (g)	20					
Volumen 60%H (mL)	88.939	Volumen %H (mL)	87.46452					
Inoculo (mL)	20	Inoculo (mL)	20					
Sol.Nutritiva (mL)	15	Sol.Nutritiva (mL)	15					
Agua (mL) 53.93		Agua (mL)	52.46452					
20% Biocarbó	n PG	20% Biocarbón KK						
%Н	45.097	%Н	78.143					
Arena (g)	200	Arena (g)	200					
Biocarbón PG (g)	40	Biocarbón KK (g)	40					
Volumen 60%H (mL) 69.82		Volumen %H (mL)	120.995613					
Inoculo (mL)	20	Inoculo (mL)	20					
Sol.Nutritiva (mL)	15	Sol.Nutritiva (mL)	15					
Agua (mL)	34.828	Agua (mL)	85.9956129					

Tabla 13. Especificaciones del porcentaje de humedad de acuerdo con el tipo de incubación

Anexo 2. Titulación

Preparación de soluciones

Siguiendo las recomendaciones de Fernández (2019) cada solución se preparó con un máximo de 1 día de antelación, de ser posible, el mismo día. Para evitar interferencias del CO_2 atmosférico en contacto con en el agua destilada, esta se desgasificó hirviéndola durante 15-20 minutos, se guardó en un recipiente hermético de vidrio y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para el proceso de titulación se prepararon soluciones de NaOH 1M y 1.5M y de HCL 1M.

Normalización del NaOH

La normalización consiste en determinar la concentración de un patrón secundario, por medio de una titulación con un patrón primario (Queré,Alan, s/f). El NaOH se considera un patrón secundario, debido a que, es higroscópico y contiene carbonato de sodio (ya que absorbe dióxido de carbono de la atmósfera), lo que alteraría los resultados de la titulación.

De acuerdo a Queré, Alan (s/f), las características de una sustancia para poder ser utilizada como patrón primario, son las siguientes: tener alta pureza, ser estable a temperatura ambiente y que reaccioné rápida y estequiométricamente con el sustrato a determinar. En este parte del trabajo práctico se utilizó fenolftaleína como indicador y biftalato de potasio $KC_8O_4H_5$, como patrón primario. La reacción de normalización entre el biftalato y el hidróxido de sodio es la siguiente:



Figura 24. Reacción de normalización entre el Biftalato de Potasio y el Hidróxido de Sodio, tomada de (Escudero, 2021).

Procedimiento

Se siguió la metodología propuesta por Dosal Gómez et al. (2007) y Fernández (2019), se pesaron cuidadosamente cuatro muestras de entre 0.3 - 0.32 g de biftalato de potasio, previamente secado en la estufa a 60 °C, por un mínimo de 30mns, al sacar el biftalato se colocó en un desecador para mantener su peso constante. Las muestras se transfirieron a tres matraces Erlenmeyer, etiquetados con un número del 1 al 4, y se les añadieron aproximadamente 50mL de agua destilada (previamente hervida); en seguida se agitó cada matraz para solubilizar el biftalato contenido en él, en ocasiones fue necesario calentarlos un poco en la parrilla.

Previo a realizar la titulación se agregaron 3 gotas de fenolftaleína a cada uno de los matraces. Se prosiguió con el montaje del soporte universal y la pinza para bureta, en la que se colocó la bureta a utilizar. Posteriormente, se endulzó un poco y se llenó la bureta volumétrica de 50mL, con la disolución de NaOH por valorar. Se colocó una hoja de papel en la base del soporte, para apreciar mejor el cambio de color, y se prosiguió con la titulación. Para la titulación, se adicionó gota a gota, la solución de NaOH contenida en la bureta hasta que la disolución se tornó color rosa (el procedimiento se repitió en cada uno de los matraces Erlenmeyer) y se anotó el volumen requerido, para proseguir con los cálculos necesarios.

HCI

Se siguió la metodología propuesta por Dosal Gómez et al. (2007) y Fernández (2019), se utilizó Na_2CO_3 como patrón primario, el cuál fue secado previamente a 100 °C desde el día anterior, se pesaron muestras de 0.2- 0.25g de Na_2CO_3 previamente secado en 4 matraces Erlenmeyer (etiquetados del 1 al 4) a los cuales se les añadieron 50mL de agua destilada (previamente hervida) y se les agregaron dos gotas de verde de bromocresol con anaranjado de metilo como indicadores.

Se prosiguió con el montaje del soporte universal y la pinza para bureta, en la que se colocó la bureta a utilizar. Posteriormente, se endulzó un poco y se llenó la bureta volumétrica de 50mL, con la disolución de HCl por valorar. Se colocó una hoja de papel en la base del soporte, para apreciar mejor el cambio de color, y se prosiguió con la titulación. Para la titulación, se adicionó gota a gota, la solución de HCl contenida en la bureta hasta que la disolución se tornó color rojo (el procedimiento se repitió en cada uno de los matraces Erlenmeyer) y se anotó el volumen gastado, para proseguir con los cálculos necesarios.

En esta titulación se llevan a cabo las siguientes reacciones:

 $Na_2CO_3 + HCl \leftrightarrow NaHCO_3 + NaCl$

 $Na_2CO_3 + \text{HCl} \leftrightarrow H_2CO_3 + \text{NaCl}$

El desglose global de las concentraciones del HCl y el NaOH a lo largo del experimento de incubación se muestran a en la siguiente Tabla 14.

Fecha	No de Día	HCI (M)	NaOH (M)
27/4/2019	1	0.975	1.015
28/4/2019	2	0.975	0.973
29/4/2019	3	0.979	1.099
30/4/2019	4	0.979	1.603
1/5/2019	5	1.099	1.503
2/5/2019	6	1.441	1.518
3/5/2019	7	1.481	1.518
6/5/2019	10	1.468	1.518
8/5/2019	12	1.495	1.622
9/5/2019	13	1.495	1.070
12/5/2019	15	1.499	1.523
17/5/2019	20	1.495	1.490
22/5/2019	25	1.503	1.497
29/5/2019	32	1.503	1.493
8/6/2019	42	1.483	1.490

Tabla 14. Concentraciones de HCl y NaOH utilizadas a lo largo del experimento de incubación.

Anexo 3. Análisis de Datos

3.1 Cálculos mineralización biótica y abiótica por tratamiento sin día 5.

BAbs				
No de Día	CO ₂ (g)	CO ₂ (mg)	CO ₂ (mg) por día	CO ₂ (mg) Acumulado
1	0.00223	2.225	2.225	2.225
2	0.00000	0.000	0.000	2.225
3	0.08620	86.203	86.203	88.429
4	0.25729	257.293	257.293	345.721
5	0.00000	0.000	0.000	345.721
6	0.03853	38.535	38.535	384.256
7	0.00000	0.000	0.000	384.256
10	0.00000	0.000	0.000	384.256
12	0.04297	42.968	21.484	427.224
13	0.03077	30.772	30.772	457.996
15	0.01456	14.556	7.278	472.551
20	0.00000	0.000	0.000	472.551
25	0.00000	0.000	0.000	472.551
32	0.00000	0.000	0.000	472.551
42	0.01261	12.605	1.261	485.156

Tabla 15. Cálculos de flujos de CO2 del Blanco Absoluto.

BB				
No. de Día	CO ₂ (g)	CO ₂ (mg)	CO ₂ (mg) por día	CO ₂ (mg) Acumulado
1	0.071	70.818	70.818	70.818
2	0.155	154.513	154.513	225.331
3	0.125	124.869	124.869	350.201
4	0.133	133.481	133.481	483.682
5	0.088	88.400	88.400	572.082
6	0.032	31.706	31.706	603.788
7	0.064	63.543	63.543	667.332
10	0.126	125.946	41.982	709.314
12	0.118	118.377	59.188	768.502
13	0.094	93.715	93.715	862.217
15	0.092	92.325	46.162	908.379
20	0.122	121.665	24.333	932.712
25	0.056	56.208	11.242	943.953
32	0.048	47.943	6.849	950.802
42	0.046	45.683	4.568	955.371

Tabla 16. Cálculos de flujos de CO2 del Blanco Biótico.

BA				
No. de Día	CO2 (a)	CO2 (ma)	CO2 (mg)	CO2 (mg)
	(3)		por día	Acumulado
1	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.045	45.066	45.066	45.066
3	0.000	0.000	0.000	45.066
4	0.017	17.223	17.223	62.290
5	0.022	22.041	22.041	84.331
6	0.012	12.286	12.286	96.617
7	0.059	58.656	58.656	155.273
10	0.024	24.220	8.073	163.346
12	0.015	14.797	7.399	170.745
13	0.072	72.341	72.341	243.086
15	0.030	29.676	14.838	257.924
20	0.046	46.035	9.207	267.131
25	0.020	19.838	3.968	271.098
32	0.033	33.064	4.723	275.822
42	0.021	21.210	2.121	277.943

BS				
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado
1	0.132	131.980	131.980	131.980
2	0.254	254.302	254.302	386.282
3	0.183	182.998	182.998	569.280
4	0.140	139.940	139.940	709.220
5	0.131	130.826	130.826	840.046
6	0.119	118.899	118.899	958.945
7	0.081	81.466	81.466	1040.411
10	0.176	176.001	58.667	1216.412
12	0.109	108.512	54.256	1324.924
13	0.110	110.156	110.156	1435.080
15	0.120	120.352	60.176	1555.432
20	0.219	218.668	43.734	1774.099
25	0.102	102.498	20.500	1876.597
32	0.107	107.457	15.351	1984.054
42	0.096	96.260	9.626	2080.314

Tabla 17. Cálculos de flujos de CO2 del Blanco Abiótico.

Tabla 18. Cálculos de flujos de CO2 del Blanco

BKK							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.318	317.610	317.610	317.610	2.027	2.027	2.027
2	0.060	60.088	60.088	377.698	0.002	0.002	2.029
3	0.173	173.310	173.310	551.008	0.628	0.628	2.657
4	0.089	89.346	89.346	640.354	0.130	0.130	2.787
5	0.104	104.471	104.471	744.825	0.284	0.284	3.071
6	0.101	101.460	101.460	846.286	0.308	0.308	3.380
7	0.054	53.768	53.768	900.053	0.072	0.072	3.451
10	0.042	41.982	13.994	942.035	0.239	0.080	3.691
12	0.031	31.238	15.619	973.274	0.411	0.206	4.102
13	0.015	14.797	14.797	988.071	0.213	0.213	4.315
15	0.086	85.730	42.865	1073.801	0.626	0.313	4.941
20	0.016	16.441	3.288	1090.242	0.274	0.055	5.215
25	0.063	62.821	12.564	1153.063	0.459	0.092	5.674
32	0.076	76.047	10.864	1229.110	0.398	0.057	6.072
42	0.046	45.683	4.568	1274.792	0.193	0.019	6.265

Tabla 19. Cálculos de flujos de CO2 del tratamiento Biótico con Arena Biocarbón producido en el Kon-Tiki.

BPG							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.065	65.453	65.453	65.453	0.566	0.566	0.566
2	0.016	15.827	15.827	81.280	0.137	0.137	0.703
3	0.000	0.000	0.000	81.280	0.000	0.000	0.703
4	0.000	0.000	0.000	81.280	0.000	0.000	0.703
5	0.006	5.967	5.967	87.247	0.052	0.052	0.755
6	0.021	20.609	20.609	107.856	0.178	0.178	0.933
7	0.003	3.259	3.259	111.115	0.028	0.028	0.961
10	0.004	4.037	1.346	112.461	0.035	0.012	0.996
12	0.007	6.576	3.288	115.749	0.057	0.028	1.053
13	0.000	0.000	0.000	115.749	0.000	0.000	1.053
15	0.002	2.061	1.030	116.779	0.018	0.009	1.071
20	0.000	0.411	0.082	116.861	0.004	0.001	1.075
25	0.015	14.879	2.976	119.837	0.129	0.026	1.203
32	0.023	23.145	3.306	123.144	0.200	0.029	1.404
42	0.016	16.315	1.632	124.775	0.141	0.014	1.545

Tabla 20. Cálculos de flujos de CO2 del tratamiento Biótico con Arena Biocarbón producido por Gasificación.

AKK							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.219	218.893	218.893	218.893	2.027	2.027	2.027
2	0.000	0.268	0.268	219.161	0.002	0.002	2.029
3	0.068	67.817	67.817	286.978	0.628	0.628	2.657
4	0.014	13.994	13.994	300.972	0.130	0.130	2.787
5	0.031	30.710	30.710	331.683	0.284	0.284	3.071
6	0.033	33.292	33.292	364.975	0.308	0.308	3.380
7	0.008	7.739	7.739	372.714	0.072	0.072	3.451
10	0.026	25.835	8.612	398.549	0.239	0.080	3.691
12	0.044	44.391	22.196	442.940	0.411	0.206	4.102
13	0.023	23.018	23.018	465.958	0.213	0.213	4.315
15	0.068	67.595	33.797	533.553	0.626	0.313	4.941
20	0.030	29.594	5.919	563.147	0.274	0.055	5.215
25	0.050	49.596	9.919	612.742	0.459	0.092	5.674
32	0.043	42.983	6.140	655.725	0.398	0.057	6.072
42	0.021	20.802	2.080	676.527	0.193	0.019	6.265

Tabla 21. Cálculos de flujos de CO2 del tratamiento Abiótico con Arena Biocarbón producido en el Kon-Tiki.

APG							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	0.034	34.447	34.447	34.447	0.298	0.298	0.298
4	0.002	2.153	2.153	36.600	0.019	0.019	0.317
5	0.014	13.906	13.906	50.506	0.120	0.120	0.437
6	0.019	19.024	19.024	69.529	0.165	0.165	0.602
7	0.000	0.000	0.000	69.529	0.000	0.000	0.602
10	0.002	1.615	0.538	71.144	0.014	0.005	0.616
12	0.007	7.399	3.699	78.543	0.064	0.032	0.680
13	0.005	5.343	5.343	83.886	0.046	0.046	0.726
15	0.013	13.189	6.595	97.075	0.114	0.057	0.840
20	0.008	8.221	1.644	105.296	0.071	0.014	0.911
25	0.016	16.119	3.224	121.414	0.139	0.028	1.051
32	0.026	26.451	3.779	147.865	0.229	0.033	1.279
42	0.038	37.525	3.752	185.390	0.325	0.032	1.604

Tabla 22. Cálculos de flujos de CO2 del tratamiento Abiótico con Arena Biocarbón Producido por Gasificación.

10%KK							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.241	241.426	241.426	241.426	0.407	0.407	0.407
2	0.029	28.971	28.971	270.398	0.049	0.049	0.456
3	0.104	104.417	104.417	374.814	0.176	0.176	0.632
4	0.044	43.597	43.597	418.411	0.073	0.073	0.705
5	0.057	57.370	57.370	475.781	0.097	0.097	0.802
6	0.029	29.328	29.328	505.109	0.049	0.049	0.851
7	0.052	52.138	52.138	557.247	0.088	0.088	0.939
10	0.050	50.055	16.685	607.303	0.084	0.028	1.023
12	0.097	97.003	48.501	704.306	0.163	0.082	1.187
13	0.007	6.576	6.576	710.882	0.011	0.011	1.198
15	0.020	19.784	9.892	730.666	0.033	0.017	1.231
20	0.000	0.000	0.000	730.666	0.000	0.000	1.231
25	0.016	15.705	3.141	746.371	0.026	0.005	1.258
32	0.000	0.000	0.000	746.371	0.000	0.000	1.258
42	0.000	0.000	0.000	746.371	0.000	0.000	1.258

Tabla 23. Cálculos tratamiento biótico con suelo + 10% m/m de Biocarbón producido en el Kon-Tiki.

10%PG							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.268	268.252	268.252	268.252	0.422	0.422	0.422
2	0.000	0.000	0.000	268.252	0.000	0.000	0.422
3	0.069	68.893	68.893	337.145	0.108	0.108	0.530
4	0.044	44.135	44.135	381.280	0.069	0.069	0.600
5	0.039	38.738	38.738	420.017	0.061	0.061	0.661
6	0.016	15.853	15.853	435.871	0.025	0.025	0.686
7	0.026	26.069	26.069	461.940	0.041	0.041	0.727
10	0.006	6.459	2.153	468.399	0.010	0.003	0.737
12	0.051	50.968	25.484	519.366	0.080	0.040	0.817
13	0.000	0.000	0.000	519.366	0.000	0.000	0.817
15	0.066	65.946	32.973	585.312	0.104	0.052	0.921
20	0.000	0.000	0.000	585.312	0.000	0.000	0.921
25	0.045	44.636	8.927	629.948	0.070	0.014	0.991
32	0.033	33.064	4.723	663.012	0.052	0.007	1.043
42	0.026	26.104	2.610	689.117	0.041	0.004	1.084

Tabla 24. Cálculos tratamiento biótico con suelo + 10% m/m de Biocarbón producido en el Gasificador.

20%KK							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.082	82.085	82.085	82.085	0.127	0.127	0.127
2	0.108	108.374	108.374	190.459	0.167	0.167	0.294
3	0.080	80.207	80.207	270.666	0.124	0.124	0.418
4	0.140	139.940	139.940	410.606	0.216	0.216	0.634
5	0.082	81.927	81.927	492.533	0.127	0.127	0.761
6	0.068	68.480	68.480	561.013	0.106	0.106	0.867
7	0.039	39.082	39.082	600.095	0.060	0.060	0.927
10	0.047	47.148	15.716	647.243	0.073	0.024	1.000
12	0.055	55.223	27.612	702.466	0.085	0.043	1.085
13	0.001	1.233	1.233	703.700	0.002	0.002	1.087
15	0.081	80.613	40.306	784.312	0.125	0.062	1.212
20	0.007	6.595	1.319	790.907	0.010	0.002	1.222
25	0.081	80.648	16.130	871.555	0.125	0.025	1.346
32	0.076	76.047	10.864	947.602	0.117	0.017	1.464
42	0.064	64.252	6.425	1011.854	0.099	0.010	1.563

Tabla 25. Cálculos tratamiento biótico con suelo + 20% m/m de Biocarbón producido en el Kon-Tiki.

20%PG							
No de Día	CO2 (g)	CO2 (mg)	CO2 (mg) por día	CO2 (mg) Acumulado	mgC- CO2/gCorg	mgC- CO2/gCorg por día	mgC- CO2/gCorg Acumulado
1	0.044	43.993	43.993	43.993	0.063	0.063	0.063
2	0.020	19.851	19.851	63.844	0.029	0.029	0.092
3	0.100	100.111	100.111	163.955	0.144	0.144	0.236
4	0.041	41.175	41.175	205.129	0.059	0.059	0.296
5	0.065	64.616	64.616	269.746	0.093	0.093	0.389
6	0.063	63.413	63.413	333.158	0.091	0.091	0.481
7	0.054	53.768	53.768	386.926	0.078	0.078	0.558
10	0.079	79.120	26.373	466.046	0.114	0.038	0.672
12	0.081	80.562	40.281	546.608	0.116	0.058	0.788
13	0.015	14.797	14.797	561.405	0.021	0.021	0.810
15	0.114	113.757	56.879	675.162	0.164	0.082	0.974
20	0.038	37.815	7.563	712.977	0.055	0.011	1.028
25	0.094	94.232	18.846	807.208	0.136	0.027	1.164
32	0.061	61.168	8.738	868.376	0.088	0.013	1.252
42	0.038	37.525	3.752	905.901	0.054	0.005	1.307

Tabla 26. Cálculos tratamiento biótico con suelo + 20% m/m de Biocarbón producido en el Gasificador.

3.2	Cálculos	del	MRT	у	Tiempo	de	vida	media	del	С	de	cada	trat	tam	ient	to.
-----	----------	-----	-----	---	--------	----	------	-------	-----	---	----	------	------	-----	------	-----

mgC-	Corg total-	Ln (Corg
CO2/gCorg	Corg por	total-Corg
por día	día	por día)
BPG	BPG	LnBPG
0.56630904	31.5261878	3.45081856
0.13695154	31.5218678	3.45068152
0	31.5218678	3.45068152
0	31.5218678	3.45068152
0.05161685	31.5202396	3.45062987
0.17827776	31.514616	3.45045144
0.02818965	31.5137268	3.45042322
0.01164313	31.5133595	3.45041157
0.02844924	31.5124621	3.45038309
0	31.5124621	3.45038309
0.0089138	31.5121809	3.45037417
0.00071114	31.5121585	3.45037345

	Coeficientes	Error típico
Intercepción	3.450	5.12E-05
Variable X 1	-9.458E-06	2.675E-06

$MRT = \frac{1}{k}$	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{k}$
(anos)	(anos)
289.684	200.793





Donde:

Variable X1= pendiente= k

Error típico= incertidumbre

Intercepción= Ordenada al origen

mgC-	Corg total-	Ln(Corg
CO2/gCorg	Corg por	total-Corg
por día	día	por día)
BKK	BKK	LnBKK
2.94278234	29.3681648	3.37991126
0.55675563	29.3517656	3.3793527
1.60574809	29.3044686	3.37774002
0.82785171	29.2800843	3.37690757
0.9679614	29.2515732	3.37593336
0.94006114	29.2238838	3.37498631
0.49818467	29.2092099	3.37448407
0.12966479	29.2053906	3.3743533
0.14471664	29.201128	3.37420734
0.13711956	29.1970892	3.37406902
0.39716187	29.1853908	3.37366827
0.03046984	29.1844933	3.37363752
0.11640853	29.1810645	3.37352002
0.10065495	29.1780998	3.37341842
0.04232443	29.1768531	3.37337569

	Coeficientes	Error típico
Intercepción	3.377	6.220 E-04
Variable X 1	-1.301 E-04	3.555E-05

$MRT = \frac{1}{k}$ (años)	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{k}$ (años)
289.684	200.793

mgC-	Corg total-	Ln Corg		mgC-	Corg total-	LnCorg
CO2/gCorg	Corg por	total-Corg	AKK In(Corg total-Corg por día) vs Tiempo	CO2/gCorg	Corg por	total-Corg
por día	día	por día	(días) curva de regresión ajustada	por día	día	por día
APG	APG	LnAPG	(dias), cuiva de regresión ajustada	AKK	AKK	LnAKK
0	31.5499641	3.45157245	→ ^{3.381} → y = -6E-05x + 3.3801	2.02700828	29.3951388	3.38082931
0	31.5499641	3.45157245	$R^2 = 0.6959$ $N = .65.05x + 2.2801$			
0.29803833	31.540561	3.45127437	y = -0L - 03x + 3.3001	0.00248402	29.3950656	3.38082682
0.01862808	31.5399733	3.45125573	[∞] 3.379 -	0.62800004	29.3765679	3,38019735
0.12031741	31.5361773	3.45113537	♀	0.129583	29 3727511	3 38006741
0.16460324	31.530984	3.45097068	1 3.378 -	0 28438662	29 3643745	3 37978219
0	31.530984	3.45097068		0.30827942	29 3552942	3 37947291
0.00465679	31.5308371	3.45096602	Pronóstico para	0.07168404	20.0502042	2 27040000
0.03200717	31.5298273	3.450934	Ξ 0 20 40 00 γ	0.07100404	29.3531020	3.37940096
0.04623197	31.5283687	3.45088773	- Tiempo (dias)	0.07973691	29.3508341	3.37932097
0.05705766	31.5265685	3.45083063		0.2055517	29.3447796	3.37911466
0.0142253	31.5261197	3.4508164		0.21316354	29.3385009	3.37890068
0.00700006	21 5252207	2 45070040	APG Ln(Corg total-Corg por día) vs Tiempo	0.31296904	29.3292825	3.37858642
0.02769230	31.5252597	3.4307 0049	(días), curva de regresión ajustada	0.05480974	29.3276681	3.37853137
0.03269448	31.5242082	3.45075576	3.4514	0.00400074		
0.03246722	31.5231838	3.45072327	y = -1E - 05X + 5.4511	0.09186671	29.3249622	3.3784391
			v = -1E-05x + 3.4511	0.05686452	29 3232872	3 37838199
			$rac{a}{m}$ 3.451 - $R^2 = 1$	0.01926328	20 3227108	3 37836264
				0.01320320	29.5227190	3.37030204
	Coeficientes	Error típico	<u>Υ</u> 3.4508 - Υ			
Intercepción	3.38012395	0.00018958	9 3.4506 -			
Variable X 1	-5.9109E-05	1.0836E-05	5 3.4504		Coeficientes	Error típico
			S 0 20 40 60 v	Intercepción	3.4511453	5.2072E-05

$MRT = \frac{1}{k}$	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{k}$
(años)	(años)
46.350	32.128

Donde:

Variable X1= pendiente= k

Tiempo (días)

Error típico= incertidumbre

Intercepción= Ordenada al origen

$MRT = \frac{1}{k}$	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{k}$
(años)	(años)
213.010	147.647

-1.2862E-05

Variable X 1

2.678E-06

Υ

	mgC-	Corg total-	Ln(Corg			mgC-	Corg total-	Ln(Corg
	CO2/gCorg	Corg por	total- Corg			CO2/gCorg	Corg por	total-Corg
	por día	día	por día)	10% KK Ln(Corg total-Corg por d	lía) vs Tiempo	por día	día	por día)
	10%KK	10%AKK	Ln10%KK	(días), curva de regresión a	ajustada	10%PG	10%PG	Ln10%PG
	0.4068699	14.6865761	2.68693389	2 687 ¬	y = -1E-05x + 2.6866	0.42206345	15.7670435	2.75792191
	0.04882436	14.6858587	2.68688504	(ja)	$R^2 = 0.517$	0	15.7670435	2.75792191
	0.17597063	14.6832733	2.68670897	2.6868		0.10839596	15.7653337	2.75781346
	0.07347084	14.6821938	2.68663545	2.6866		0.06944103	15.7642383	2.75774398
	0.09668367	14.6807733	2.6865387			0.06094913	15.7632769	2.75768299
	0.04942618	14.6800471	2.68648923			0.02494294	15.7628835	2.75765803
	0.08786701	14.6787561	2.68640128	ğ 2.6862 -	▲ V	0.04101657	15.7622365	2.75761698
	0.02811921	14.678343	2.68637314	2 686	▼ Y	0.00338739	15.7621831	2.75761359
	0.08173837	14.677142	2.68629132		Pronóstico	0.04009531	15.7615506	2.75757347
	0.01108328	14.6769792	2.68628022		para Y	0	15.7615506	2.75757347
	0.01667054	14.6767342	2.68626353	liempo (dias)		0.05187915	15.7607323	2.75752155
	0	14.6767342	2.68626353			0	15.7607323	2.75752155
	0.00529352	14.6766565	2.68625824			0.0140459	15.7605107	2.75750749
	0	14.6766565	2.68625824	10% PG Ln(Corg total-Corg por d	lia) vs Tiempo	0.00743172	15.7603935	2.75750005
	0	14.6766565	2.68625824	(días), curva de regresión a	ajustada	0.00410721	15.7603287	2.75749594
ļ	0	1 1101 00000	2100020021	2.758	v = -8F-06v + 2 7577			
,				(eg 2.7579 -	$R^2 = 0.6051$			
				b 2.7578 -	$y = 9E 06y \pm 2.7E77$			
		Coeficientes	Frror tínico	2.7577 - 2	y = -62 - 000 + 2.7577 $R^2 = 1$		Coeficientes	Error tínico
1	Intorconción	2 697	6 62615 05	Ö 2.7576 -	N - 1		2 759	2,0075,05
	interception	2.087	0.0301E-05	🛉 2.7575 -		interception	2.758	3.8007E-05
•	Variable X 1	-1.415E-05	3.793E-06	2.7574 -	♦ Y	Variable X 1	-8.131E-06	2.077E-06
I	1	Lr	n(2)	9 0 5 1015202530354045			1 ,	Ln(2)
	$MRT = \frac{1}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{2}$	$\frac{k}{k}$	그 Tiempo (días)		MRT =	$\frac{t_1}{k} = \frac{t_1}{2}$	$=\frac{k}{k}$
	(años)	(años)			(años	.) (ar	ios)



193.643

134.223

Variable X1= pendiente= k

Error típico= incertidumbre

Intercepción= Ordenada al origen

336.947

233.554
mgC- CO2/gCorg	Corg total- Corg por	Ln (Corg total-Corg	C	mgC- CO2/gCorg por día	Corg total- Corg por día	Ln(Corg total-Corg por día
por día	día	por día)		20%PG	20%PG	Ln10%KK
20%KK	20%AKK	Ln10%KK	20% KK Lp(Corg total Corg por día) vs	0.06345052	31.5381085	3.45119661
0.12680338	29.4428301	3.38245042	Zo% KK Eli(Colg total-colg pol ula) vs	0.02863025	31.5372055	3.45116798
0.1674197	29.4379001	3.38228296	o literation allocada de regresion alustada).14438748	31.5326515	3.45102356
0.12390899	29.4342514	3.38215901		0.05938521	31.5307785	3.45096416
0.21618551	29.4278855	3.38194271	θ 2 2825 0	0.09319453	31.5278391	3.45087094
0.1265653	29.4241586	3.38181606		0.09145815	31.5249545	3.45077944
0.10579047	29.4210434	3.38171018	<u>8</u> 3.382	0.07754729	31.5225086	3.45070185
0.06037622	29.4192656	3.38164975		0.03803774	31.5213089	3.45066379
0.02427837	29.4185506	3.38162545	Pronóstico para Y	0.05809644	31.5194766	3.45060566
0.04265506	29.4172946	3.38158275	3.381).02134125	31.5188035	3.4505843
0.00190498	29.4172385	3.38158085	ວັ 0 20 40 60 0	0.08203398	31.5162161	3.45050221
0.06226677	29.415405	3.38151852	c Tiempo (días)	0.01090787	31.5158721	3.45049129
0.00203754	29.415345	3.38151648		0.02718157	31.5150148	3.45046409
0.0249176	29.4146112	3.38149153	0	0.01260288	31.5146173	3.45045148
0.01678279	29.414117	3.38147473	20%PG Ln(Corg total-Corg por día) vs Tiempo	0.00541209	31.5144466	3.45044606
0.00992591	29.4138247	3.38146479	(días), curva de regresión ajustada.			
			3.4514			

	Coeficientes	Error típico
Intercepción	3.382	8.953E-05
Variable X 1	-1.892E-05	5.118E-06

$MRT = \frac{1}{k}$	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{k}$		
(años)	(años)		
144.839	100.394		



20

Tiempo (días)

	Coeficientes	Error típico
Intercepción	3.451	6.238E-05
Variable X 1	-1.761E-05	3.566E-06

$MRT = \frac{1}{k}$	$t_{1/2} = \frac{Ln(2)}{k}$
(años)	(años)
155.601	107.854

Donde:

0

Variable X1= pendiente= k

40

60

Error típico= incertidumbre

Intercepción= Ordenada al origen

4.4 Cálculos del Efecto Priming de cada tratamiento.

• Blancos BKK y BS, necesarios para calcular el efecto priming de los tratamientos Suelo 10%KK y Suelo 20%KK

	ВКК					BS				
	Masa seca (g) Suelo	200.034	200.017	200.015	200.013	Masa seca (g) Suelo	200.007	200.012	200.012	200.005
	Masa seca (g) Biocarbón	40.033	40.017	40.008	40.023	Masa seca (g) Biocarbón				
	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo	240.067	240.034	240.023	240.036	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo				
		С	0 ₂ (mg)				С	0 ₂ (mg)		
No de Día	1	2	3	4	Promedio	1	2	3	4	Promedio
1	386.282	394.866	420.618	377.698	394.866	105.155	160.951	109.447	152.367	131.980
2	151.294	151.294	185.630	189.922	60.088	200.652	213.528	196.360	406.669	254.302
3	355.232	320.785	325.091	333.703	173.310	173.310	203.451	156.087	199.145	182.998
4	210.986	215.292	241.127	155.010	89.346	146.399	155.010	129.175	129.175	139.940
5	-233.250	-184.908	-175.239	-233.250	0.000	342.019	400.029	332.351	332.351	351.687
6	133.167	139.508	126.826	126.826	101.460	90.363	141.093	134.752	109.387	118.899
7	60.285	73.319	66.802	34.216	53.768	105.906	92.871	1.629	125.458	81.466
10	135.634	155.010	155.010	129.175	41.982	146.937	179.231	192.148	185.689	176.001
12	136.462	169.344	123.309	110.156	31.238	111.800	105.224	118.377	98.647	108.512
13	24.662	37.815	50.968	31.238	14.797	110.156	110.156	123.309	97.003	110.156
15	103.865	110.460	143.433	235.757	85.730	113.757	120.352	133.541	113.757	120.352
20	83.850	97.003	103.579	83.850	16.441	202.227	228.532	221.956	221.956	218.668
25	94.232	140.521	61.168	100.845	62.821	100.845	94.232	114.070	100.845	102.498
32	87.619	140.521	54.555	81.006	76.047	107.457	114.070	100.845	107.457	107.457
42	86.471	66.892	60.366	66.892	45.683	94.628	81.576	101.154	107.680	96.260
Σ	1816.79	2027.72	1943.243	1823.045	1247.58	2151.60996	2400.31	2165.2	2487.59	2301.176

• Efecto priming tratamiento Suelo 10%KK

	Suelo 10% KK							
	Masa seca (g) Suelo	200.200	200.01	200.019	200.014			
	Masa seca (g) Biocarbón	19.825	20.011	20.009	20.006			
	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo	220.025	220.021	220.028	220.02			
		С	O2(mg)					
No de Día	1	2	3	4	Promedio			
1	362.676	371.260	384.136	375.552	373.406			
2	282.201	282.201	286.493	282.201	283.274			
3	315.403	280.956	280.956	272.344	287.415			
4	124.869	107.646	314.326	116.258	165.775			
<mark>5</mark>	<mark>308.180</mark>	<mark>317.848</mark>	<mark>342.019</mark>	<mark>366.190</mark>	<mark>333.559</mark>			
6	147.435	160.117	166.459	96.705	142.679			
7	138.492	118.940	151.527	125.458	133.604			
10	217.983	217.983	198.607	269.653	226.057			
12	197.294	217.024	210.447	197.294	205.515			
13	116.732	50.968	97.003	129.885	98.647			
15	113.757	159.919	159.919	107.162	135.190			
20	83.850	129.885	116.732	116.732	111.800			
25	87.619	100.845	140.521	127.296	114.070			
32	94.232	100.845	94.232	107.457	99.191			
42	88.102	94.628	81.576	94.628	89.734			
Σ	2678.825	2711.065	3024.953	2784.816	2799.915			

Cálculos Emisiones ($mgCO_2$)						
Emisión _{Predicción}	3250.869					
Emisión _{Tratamiento}	2799.915					
si Emisión _{Tratamiento} < Emisión _{Predicción}						
Efecto Priming	Negativo					

• Efecto priming tratamiento Suelo 20%KK

	Suelo 20% KK									
	Masa seca (g) Suelo	200.012	200.018	200.017	200.021					
	Masa seca (g) Biocarbón	40.006	40.006	40.011	40.013					
	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo	240.018	240.024	240.028	240.034					
		(CO2(g)							
No de Día	1	2	3	4	Promedio					
1	448.517	448.517	448.517	435.640	445.297					
2	355.165	363.749	312.245	329.413	340.143					
3	371.379	315.403	268.039	207.757	290.644					
4	383.220	340.161	266.962	262.656	313.250					
5	182.491	211.496	201.828	206.662	200.619					
6	191.824	185.482	160.117	166.459	175.971					
7	158.044	158.044	79.837	131.975	131.975					
10	146.937	205.066	211.524	185.689	187.304					
12	118.377	170.988	138.106	164.412	147.971					
13	116.732	103.579	110.156	110.156	110.156					
15	179.703	192.892	173.109	173.109	179.703					
20	208.803	215.379	208.803	202.227	208.803					
25	180.198	166.972	186.810	153.747	171.932					
32	173.585	166.972	160.359	180.198	170.279					
42	159.889	153.363	153.363	159.889	156.626					
Σ	3374.862	3398.065	3079.774	3069.987	3230.672					

Cálculos Emisiones ($mgCO_2$)					
Emisión _{Predicción}	4203.433				
Emisión _{Tratamiento}	3230.672				
si Emisión _{Tratamiento} < Emisión _{Predicción}					
Efecto Priming Negativo					

			BPG			BS				
	Masa seca (g) Suelo	200.022	200.017	200.011	200.014	Masa seca (g) Suelo	200.007	200.012	200.012	200.005
	Masa seca (g) Biocarbón	40.017	40.008	40.02	40.006	Masa seca (g) Biocarbón				
	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo	240.039	240.025	240.031	240.02	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo				
	CO2(g)						С	O2(g)		
No de Día	1	2	3	4	Promedio	1	2	3	4	Promedio
1	77.256	154.513	154.513	184.557	142.71	105.155	160.951	109.447	152.367	131.98
2	43.993	78.329	91.206	172.754	96.571	200.652	213.528	196.36	406.669	254.302
3	109.799	122.716	148.551	148.551	132.405	173.31	203.451	156.087	199.145	182.998
4	43.058	51.67	68.893	64.588	57.052	146.399	155.01	129.175	129.175	139.94
5	0	0	0	0	0	342.019	400.029	332.351	332.351	351.687
6	57.072	31.706	82.437	31.706	50.73	90.363	141.093	134.752	109.387	118.899
7	0	8.147	14.664	1.629	6.11	105.906	92.871	1.629	125.458	81.466
10	71.046	109.799	0	109.799	72.661	146.937	179.231	192.148	185.689	176.001
12	116.732	110.156	103.579	110.156	110.156	111.8	105.224	118.377	98.647	108.512
13	18.085	18.085	18.085	11.509	16.441	110.156	110.156	123.309	97.003	110.156
15	70.892	44.514	57.703	44.514	54.406	113.757	120.352	133.541	113.757	120.352
20	77.274	64.121	64.121	64.121	67.409	202.227	228.532	221.956	221.956	218.668
25	47.943	47.943	54.555	54.555	51.249	100.845	94.232	114.07	100.845	102.498
32	41.33	47.943	34.717	28.104	38.023	107.457	114.07	100.845	107.457	107.457
42	40.788	34.262	53.84	34.262	40.788	94.628	81.576	101.154	107.68	96.26
Σ	815.269	923.903	946.864	1060.805	936.71	2151.609	2400.31	2165.2	2487.59	2301.176

• Blancos BPG y BS, necesarios para calcular el efecto priming de los tratamientos Suelo 10%PG y Suelo 20%PG

• Efecto priming tratamiento Suelo 10%PG

	Suelo 10% PG									
	Masa seca (g) Suelo	200.019	200.008	200.01	200.011					
	Masa seca (g) Biocarbón	20.006	20.004	20.02	20.004					
	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo	220.025	220.012	220.03	220.015					
		C	CO2(g)							
No de Día	1	2	3	4	Promedio					
1	388.428	414.180	379.844	418.472	400.231					
2	252.156	217.820	247.864	239.280	239.280					
3	255.121	237.898	242.204	272.344	251.892					
4	189.457	176.539	180.845	189.457	184.075					
5	143.817	153.486	167.988	134.149	149.860					
6	147.435	134.752	134.752	122.070	134.752					
7	118.940	105.906	105.906	99.389	107.535					
10	185.689	185.689	179.231	179.231	182.460					
12	197.294	138.106	170.988	131.529	159.479					
13	44.391	103.579	44.391	103.579	73.985					
15	179.703	173.109	199.487	192.892	186.298					
20	149.615	136.462	143.038	149.615	144.682					
25	140.521	140.521	160.359	147.134	147.134					
32	140.521	133.908	140.521	147.134	140.521					
42	127.259	127.259	120.732	114.206	122.364					
Σ	2660.349	2579.215	2618.152	2640.482	2624.549					

Cálculos Emisiones ($mgCO_2$)		
Emisión _{Predicción}	2769.615	
Emisión _{Tratamiento}	2624.549	
$si Emisi$ ó $n_{Tratamiento} < Emisi$ ó $n_{Predicción}$		
Efecto Priming Negativo		

	Suelo 20% PG				
	Masa seca (g) Suelo	200.019	200.01	200.019	200.013
	Masa seca (g) Biocarbón	40.012	40.008	40.005	40.006
	Masa seca (g) Biocarbón+Suelo	240.031	240.018	240.024	240.019
		С	O2(mg)		
No de Día	1	2	3	4	Promedio
1	118.031	203.871	160.951	122.323	151.294
2	187.776	290.785	252.156	179.192	227.477
3	216.368	311.097	375.685	341.238	311.097
4	189.457	279.880	215.292	172.234	214.216
5	172.822	225.998	167.988	148.651	178.865
6	153.776	191.824	153.776	122.070	155.361
7	138.492	171.079	151.527	138.492	149.897
10	114.643	301.947	224.442	211.524	213.139
12	118.377	236.753	124.953	210.447	172.632
13	129.885	123.309	123.309	129.885	126.597
15	225.866	232.460	173.109	219.271	212.676
20	228.532	261.415	189.074	267.991	236.753
25	173.585	226.487	140.521	200.036	185.157
32	180.198	140.521	133.908	166.972	155.400
42	133.785	127.259	120.732	140.311	130.522
Σ	2481.593	3324.684	2707.423	2770.637	2821.084

• Efecto priming tratamiento Suelo 20%PG

Cálculos Emisiones (mgCO ₂)		
Emisión _{Predicción}	3237.841	
Emisión _{Tratamiento}	2821.084	
si Emisión _{Tratamiento} < Emisión _{Predicción}		
Efecto Priming Negativo		

- 4.5 Cálculo prueba de t para el cálculo de Efecto Priming de los tratamientos de Suelo 10%KK, Suelo 20%KK, Suelo 10%PG y Suelo 20%PG.
 - Prueba de t tratamiento Suelo 10%KK.

Predicción vs Tratamiento

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \qquad H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{Sc^2}{n_1} + \frac{Sc^2}{n_2}}}$$

$$t = Estadístico t calculado$$

$$\bar{X}_1; \bar{X}_2: medias muestrales$$

$$S_c^2: varianza común$$

$$S_c^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Se rechaza la hipótesis nula
$$H_0$$
 si $t > t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right),(n_1+n_2-2)}$ (Valor crítico)

1

Suelo 10% KK			
Reactor	Predicción	Tratamiento	
1	3245.929	2678.825	
2	3252.587	2711.065	
3	3252.595	3024.953	
4	3252.395	2784.816	

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Predicción	Emisión Real
Media	3250.8767	2799.91486
Varianza	10.8854997	24475.7584
Observaciones	4	4
Varianza agrupada	12243.3219	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	5.76375029	
P(T<=t) una cola	0.00059479	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318028	
P(T<=t) dos colas	0.00118959	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	

• Prueba de t tratamiento Suelo 20%KK.

Suelo 20% KK			
Reactor	Predicción	Emisión Real	
1	4203.248	3374.86206	
2	4203.317	3398.06468	
3	4203.543	3079.77408	
4	4203.684	3070.06389	

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Predicción	Emisión Real
Media	4203.44801	3230.69117
Varianza	0.04069594	32458.7423
Observaciones	4	4
Varianza agrupada	16229.3915	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	10.7986178	
P(T<=t) una cola	1.8656E-05	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318028	
P(T<=t) dos colas	3.7313E-05	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	

• Prueba de t tratamiento Suelo 10%PG.

Suelo 10% PG			
Reactor	Predicción	Emisión Real	
1	2769.642	2660.3485	
2	2769.468	2579.21452	
3	2769.866	2618.15199	
4	2769.503	2640.48197	

Prueba t para dos muestras suponiendo

	Predicción	Emisión Real
Media	2769.61977	2624.54924
Varianza	0.03255693	1210.53366
Observaciones	4	4
Varianza agrupada	605.283106	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	8.33901802	
P(T<=t) una cola	8.0749E-05	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318028	
P(T<=t) dos colas	0.0001615	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	

• Prueba de t tratamiento Suelo 20%PG.

Suelo 20% PG			
Reactor	Predicción	Emisión Real	
1	3237.992	2481.593	
2	3237.795	3324.684	
3	3237.828	2707.423	
4	3237.782	2770.637	

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	Predicción	Emisión Real
Media	3237.84935	2821.0842
Varianza	0.00941412	128110.218
Observaciones	4	4
Varianza agrupada	64055.1135	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	2.32878549	
P(T<=t) una cola	0.02936914	
Valor crítico de t (una cola)	1.94318028	
P(T<=t) dos colas	0.05873828	
Valor crítico de t (dos colas)	2.44691185	
