

CARACTERIZACIÓN DEL ENDOCARPIO DE *Acrocomia aculeata* COMO SUSTRATO DE CULTIVOS

Regina León Ovelar¹, M. Elena Fernández-Boy², Heike Knicker³

¹Laboratorio de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Asunción, Campus de la UNA, 2169, San Lorenzo-Paraguay. ²Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla, Profesor García González nº 1, 41012, Sevilla. ³Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Avenida Reina Mercedes, 10, 41012 Sevilla. rleon@ing.una.py

Resumen

Se ha estudiado el residuo de *Acrocomia aculeata* (coco paraguayo) para su uso potencial como sustrato y en enmiendas de suelos; se ha realizado la caracterización fisicoquímica de este residuo al natural y en forma pirolizada (Biochar) a tres temperaturas, 200^o, 325^o y 450^oC. El estudio se ha realizado con muestras molidas siendo el tamaño de partícula menor de 1 mm. El contenido de nitrógeno aumenta en los biochars respecto a la muestra cruda y entre los biochars aumenta al aumentar la temperatura, igual que ocurre con el P asimilable. Este aumento puede ser debido al incremento de compuestos heterociclos. Mediante el estudio de resonancia magnética nuclear en estado sólido se ha podido confirmar la presencia de lignina y celulosa en la muestra cruda. También se comprueba que después de una pirolisis a 200^oC o no hay cambios de composición o si los hay son tan sutiles que no se detectan. Los espectros de las muestras pirolizadas a 325 y 450^oC muestran cambios químicos significativos, las señales en los espectros indican degradación de la lignina y la celulosa. Con el análisis de las muestras mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se han observado diferencias significativas en la morfología y tamaño de poros de la muestra cruda respecto a las pirolizadas. Las isotermas de adsorción obtenidas muestran el aumento del área superficial en las muestras pirolizadas.

Palabras claves: residuos, hidropónico, biochar, enmienda

1. Introducción.

La implementación de modos de cultivo alternativos (cultivo sin suelo o cultivo hidropónico) al cultivo tradicional en suelo se vuelve indispensable en zonas con déficit de agua, problemas de fertilidad de los suelos o cuando es necesario aumentar el rendimiento de productos de consumo básico como es el caso del tomate en Paraguay. En el Paraguay, el tomate es una de las hortalizas más consumidas y a su vez la más cultivada, principalmente porque la rentabilidad que se estima es de un 90%. La superficie total cultivada es de 800 a 1000 hectáreas, con un alto rendimiento. Sin embargo, la producción actual, sólo alcanza para abastecer el 45% del consumo nacional, el resto debe ser importado (Estigarribia G., 2012).

Esta investigación se basa en la caracterización física y química del endocarpio del fruto de *Acrocomia aculeata* con el objetivo de valorar su utilización como sustrato en alguna forma de cultivo alternativo. Para estudiar la factibilidad de su utilización como enmienda de suelos, se han obtenido biochars a distintas temperaturas. *A. aculeata* es una planta nativa de Paraguay que se comercializa por sus propiedades medicinales y el aceite de coco es bien cotizado en cosmética. El endocarpio del fruto es un residuo fácilmente disponible que actualmente tiene escaso o nulo aprovechamiento, mayoritariamente es utilizado como combustible en industrias.

2. Material y Métodos.

2.1. Muestras y obtención de sus biochars

El residuo (endocarpio) de *Acrocomia aculeata* en estado natural o crudo estudiado proviene del Paraguay, originalmente posee un tamaño aproximado de 10 mm. Las muestras analizadas en este trabajo fueron molidas hasta obtener las granulometría fina (<1 mm).

El biochar proveniente del endocarpio se ha obtenido mediante pirólisis y diferentes temperaturas, las condiciones de pirólisis se detallan en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de producción de los biochars de *Acrocomia aculeata*

Muestra	Temperatura de pirólisis (°C)	Codificación	Tiempo de pirólisis (min)
Cruda	--	AC _f	--
Biochar 1	200	AC _f 200	120
Biochar 2	325	AC _f 325	120
Biochar 3	450	AC _f 450	15

2.2. Caracterización fisicoquímica del endocarpio de *A. aculeata*.

2.2.1. Determinación del contenido de fósforo y Análisis Elemental

Para la determinación del P asimilable en las muestras, tanto cruda como biochars, se ha utilizado una disolución extractora Olsen y posteriormente se ha determinado el fosfato extraído espectroscópicamente mediante la formación de un complejo fosfomolibdico. Todas las muestras se analizaron por triplicado.

Para determinar la composición elemental se ha utilizado el Analizador elemental LECO TRUSPEC CHNS MICRO. Se utiliza una combinación de flujo continuo de gas portador He, detector de infrarrojos y detector de conductividad térmica para la detección simultánea de CHN.

2.2.2. Determinación del área superficial específica

Mediante fisisorción se ha determinado la isoterma de adsorción correspondiente con la teoría BET. El equipo utilizado es ASAP 2420 de 6 puertos para muestras desgasificadas. El análisis se ha realizado utilizando CO₂ como gas de adsorción sobre las muestras, con masa aproximada de 0,5 g. Previamente las muestras han sido desgasificadas, las condiciones de desgasificación han sido de 180°C durante 6 horas, y el vacío de 5mmHg/s.

2.3. Análisis de espectroscopía¹³CRMN en estado sólido

Se han realizado los espectros de la muestra cruda y de los biochars. El espectro se ha obtenido con el equipo, HD Bruker Avance III HD 400 MHz a frecuencia de 100.63MHz usando rotores de zirconio de 4 mm de diámetro exterior. La técnica de giro del ángulo mágico-polarización cruzada se ha aplicado con frecuencia de 14 kHz. Un pulso de ¹H en rampa se utiliza durante un tiempo de contacto con el fin de eludir la modulación de giro durante el contacto de Hartmann-Hahn. Un tiempo de contacto de 1 ms y una anchura de pulso de ¹H a 90 ° de 3,5 μs fueron utilizados para todos los espectros. Los desplazamientos de ¹³C-químicos fueron referidos a tetrametilsilano (= 0 ppm) y se calibraron con glicina (176,04 ppm). Las intensidades relativas de los picos se obtuvieron por integración de los rangos de desplazamiento químico específico según Knicker (2011) por una rutina de integración con MESTRE NOVA.

2.4. Microscopía electrónica de barrido

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido convencional (JEOL 6460LV) trabajando en alto vacío, de cañón tipo, emisión termoiónica y filamento de Tungsteno. El software con el cual se ha trabajado es el INCAEnergy. Previo al estudio las muestras han sido bombardeadas con oro para otorgar la necesaria naturaleza conductora a la muestra. Se han

analizado la muestra cruda y todos los Biochar obtenidos. Las micrografías obtenidas así como sus respectivos microanálisis han sido registradas indicando el aumento utilizado.

3. Resultados y Discusión.

En la Tabla 2 se observan los valores de contenido en fósforo asimilable y los de N, H y C obtenidos en el análisis elemental.

El contenido de P asimilable en los biochars aumenta respecto a la muestra cruda y entre los biochars aumenta con la temperatura de pirolisis. Muchos estudios previos han señalado que los biochar constituyen por si mismos fuentes de P asimilable para las plantas (Brewer et al. 2009, Silber et al. 2010, Cao and Harris, 2010 Angst y Sohi, 2013 y Mukherjee y Zimmerman, 2013).

Tabla 2. Contenido de fosforo asimilable y relación del contenido de CHN en muestras de *A. aculeata* cruda y en biochars producidos a diferentes temperaturas

Muestra	P asimilable mgP·Kg ⁻¹ (media ± D.S)	%C	%H	%N	H/C	C/N
AC _i	39,55±2,43	48,7	5,5	0,1	0,11	264
AC _i 200	53,73±1,12	51,7	5,7	0,1	0,11	318
AC _i 325	68,80±6,99	71,4	4,1	0,4	0,06	167
AC _i 450	81,29±5,03	74,6	3,4	0,4	0,05	180

El contenido de nitrógeno aumenta en los biochars respecto a la muestra cruda y entre los biochars aumenta al aumentar la temperatura, igual que ocurre con el P asimilable. Este aumento puede ser debido a la incorporación del N en heterociclos (Knicker, 2010).

El area superficial aumenta respecto a la muestra cruda y entre los biochars es mayor cuando mayor es la temperatura. Siendo el valor en la muestra cruda de $42,2489 \pm 1,0631 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y en los biochars $30,4811 \pm 0,3368$, $105,3086 \pm 2,8451$ y $176,0177 \pm 0,1314 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. Estos resultados indican que se incrementa la porosidad y el tamaño de los poros con la temperatura, siendo los valores obtenidos del mismo orden de magnitud que los encontrados por Zhao J. et al., (2016), en el cual determinan la superficie de carbones utilizando adsorción de CO₂ y N₂.

En la Figura 1 se pueden observar los espectros de ¹³C RMN en estado sólido de la muestra cruda y de los biochars. En la AC_i se observan señales características de Carbonos provenientes de la lignina y la celulosa (0-200 ppm).

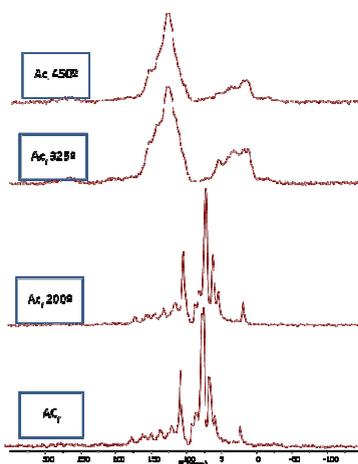


Figura 2. Espectros ^{13}C RMN en estado sólido de *A. aculeata*

Con la pirólisis estas macromoléculas se degradan, pero a 200°C , la degradación no parece ser suficiente pues las señales siguen apareciendo. En los biochar producidos a 325°C hay claras diferencias, entre 220 y 160 ppm donde se observan señales que corresponderían a carbonos carboxílicos y entre 160 y 140 las que corresponderían a O-arilos pertenecientes a la lignina. La parte arilo da señales entre 140 y 110 ppm. Entre 110 y 60 ppm aparecen las señales de O-alcilo, normalmente asignado a los carbonos de la celulosa y la hemicelulosa y la señal a 23 ppm procede de acetil. Con el aumento de la temperatura, la intensidad de la región O-alcilo disminuye y la de los arilos aumenta. Todas estas observaciones indican la formación de compuestos aromáticos en el residuo sometido a pirólisis a 325°C y a 450°C .

En las imágenes obtenidas del estudio SEM (Figura 2) se observa la porosidad en la muestra cruda y en sus biochars, en la muestra cruda los poros existentes son más pequeños y de forma tipo circular, a medida se incrementa la temperatura crece el tamaño y la cantidad.

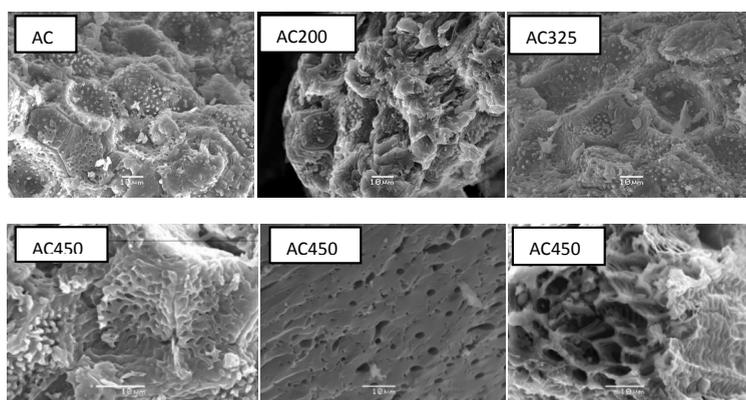


Figura 3. Micrografías del endocarpio, izq. sup. muestra natural de granulometría fina (AC), der. med. Muestra pirólizada a 200° (AC200), der. med. Muestra pirólizada a 325° (AC325), Inferiores Muestra pirólizada a 450° (AC450).

4. Conclusiones.

El residuo de *A. aculeata* parece ser un producto adecuado para ser utilizado como enmienda de suelo especialmente, previamente pirolizado y convertido en biochar. Es adecuado porque es rico en P asimilable para las plantas y en N y, además, tiene una elevada porosidad y capacidad de adsorción. La formación de compuestos de C estables en el biochar contribuye al secuestro de C y a la mitigación de los efectos de emisiones de CO₂ antropogénico (Biederman y Harpole, 2013).

5. Bibliografía.

- Angst T.E., Sohi S.P., 2013. Establishing release dynamics for plant nutrients from biochar. *Glob. Change Biol. Bioenergy*, 5, 221–226.
- Biederman L.A., Harpole S., 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *Glob. Change Biol.*, 5, 202–214
- Brewer C.E., Schmidt-Rohr K., Satrio J.A., 2009. Brown R.C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 28, 386–396.
- Cao X., Harris W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.*, 101, 5222–5228.
- De la rosa J., Paneque M., Miller, A.Z., Knicker, H. y col., 2014. Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of *Lolium perenne* on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days. *Science of the Total Environment*. 499, 175-184.
- Estigarribia, G., 2012. Guía Técnica de Cultivos hortícolas: producción de tomate. MAG (Ministerio de Agricultura y Ganadería), San Lorenzo, Paraguay, página 98.
- Hale S.E., Alling V., Martinsen V., Mulder J., Breedveld G.D., Cornellisen G., 2013. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, 91, 1612–1619.
- Knicker H., 2011. Solid state CPMAS-13C and ¹⁵N-NMR spectroscopy in organic geochemistry and how spin dynamics can either aggravate or improve spectra interpretation. *Organic Geochemistry*. 42, 867-890.
- Mukherjee A., Zimmerman A.R., 2013. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar-soil mixtures. *Geoderma*, 193–194, 122–130.
- Silber A., Levkovitch I., Graber E.R., 2010. pH-dependent mineral release and surface properties of cornstrow biochar: agronomic implications. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9318–9323.
- Zhao J., Xu H., Tang D., Mathews J.P., Li S., Tao S. 2016. A comparative evaluation of coal specific surface area by CO₂ and N₂ adsorption and its influence on CH₄ adsorption capacity at different pore sizes. *Fuel*. 183, 420-431.
- Knicker, H., 2010. "Black nitrogen" - an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal. *Organic Geochemistry*, 41, 947-950.

6. Agradecimientos

Ministerio de Economía y competitividad (CGL2015-64811-P)
CITIUS – UNIVERSIDAD DE SEVILLA