

Caracterización física y química de biochar de lodos residuales

Physical and chemical characterization of residual sludge biochar

Martha Alicia Velázquez Machuca^{1‡}, Juan Rosario Equihua Soriano¹, José Venegas González¹,
José Luis Montañez Soto¹, José Luis Pimentel Equihua² y Milton Muñoz Navia³

¹ Instituto Politécnico Nacional-CIIDIR-Unidad Michoacán. Justo Sierra #28, Centro. 59510 Jiquilpan, Michoacán, México.

[‡] Autora para correspondencia (mvelazquezm@ipn.mx)

² Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo. Carretera México- Texcoco km 36.5, Montecillo. 56230 Texcoco, Edo. de México, México.

³ Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Ingeniería en Energía. Av. Universidad 3000, Col. Centro. 59103 Sahuayo, Mich., México.

RESUMEN

El tratamiento de pirólisis de los lodos residuales para generar biochar o biocarbón es una de las alternativas actuales para el manejo ambiental de estos residuos. El tratamiento de pirólisis que se da a los lodos residuales para transformarlos en biochar permite conservar algunas de las características que le dan un valor agronómico importante y reduce su contenido de patógenos. El objetivo de este trabajo fue analizar el uso potencial del biochar de lodos residuales obtenidos de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de Morelia, Michoacán, México, como mejorador de suelos agrícolas tomando como indicadores las propiedades físicas y químicas del material y su contenido de nutrimentos y metales tóxicos. Los lodos residuales fueron sometidos a pirólisis en un reactor a escala experimental que utiliza energía solar, con seis tiempos de residencia y temperatura de 280 a 355 °C. Los parámetros analizados fueron: pH C.E., M.O., Cu, Mn, Zn, Fe disponibles (DTPA y EDTA), composición elemental (C, N, O, Ca, Mg, Na, K, P, S, Cl, Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Ni, Cr, Cd y Pb). La C.E. del biochar obtenido (BLR) fue de 592 a 5240 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH = 6.33 a 7.02, M.O. = 3.8 a 5.6%, altos contenidos de C, N, P (31 a 38%, 6.5 a 7.7% y 37.7 a 48.8 g kg^{-1} , respectivamente), baja relación Na/Ca y un bajo contenido de metales tóxicos totales y disponibles. Las propiedades del BLR indican que éste puede utilizarse como mejorador de suelos agrícolas por su alto contenido de nutrimentos y posee bajo riesgo ambiental debido a su bajo contenido de metales

tóxicos. Estos resultados deberán complementarse con estudios sobre la respuesta de las plantas cultivadas al BLR, monitoreo de las condiciones físico-químicas y análisis de contaminantes orgánicos en suelos y aguas donde se aplique este material.

Palabras clave: agricultura, contaminación, metales tóxicos, reciclado.

SUMMARY

Pyrolysis treatment of sewage sludge to generate biochar is one of the current alternatives for environmental management of this waste. The treatment transforms sewage sludge into biochar, conserves some of the characteristics that give it an important agronomic value and reduces its pathogen content. The objective of this study was to analyze the potential use of the sewage sludge biochar obtained from the wastewater treatment plant (WWTP) of Morelia, Michoacán, México, as an agricultural soil improver considering the physical-chemical properties of the material and its content of nutrients and heavy metals as indicators. The sewage sludge was subjected to pyrolysis (SSB) in an experimental scale reactor that uses solar energy, with six residence times and temperature of 280 to 355 °C. The parameters analyzed were: pH EC, OM, Cu, Mn, Zn, Fe available (DTPA and EDTA), elemental composition (C, N, O, Ca, Mg, Na, K, P, S, Cl, Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Ni, Cr, Cd and Pb). The EC of the SSB obtained was from 592 to 5240 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH = 6.33 to 7.02, OM = 3.8 to 5.6%,

Cita recomendada:

Velázquez Machuca, M. A., J. R. Equihua Soriano, J. Venegas González, J. L. Montañez Soto, J. L. Pimentel Equihua, M. Muñoz Navia. 2019. Caracterización física y química de biochar de lodos residuales. *Terra Latinoamericana* 37: 243-251.

DOI: <https://doi.org/10.28940/terra.v37i3.409>

Recibido: 15 de mayo de 2018.

Aceptado: 06 de mayo de 2019.

Publicado en *Terra Latinoamericana* 37: 243-251.

high contents of C, N, P (31 to 38%, 6.5 to 7.7% and 37.7 to 48.8 g kg⁻¹, respectively), low Na/Ca ratio and a low content of total and available heavy metals. The properties of the SSB obtained indicate that it can be used as an agricultural soil improver since it is a material with high nutrient content and low environmental risk in terms of its low heavy metal content. These results should be complemented with studies on the response of plants to BLR, monitoring of physical-chemical conditions and analysis of organic contaminants in soil and water where this material is applied.

Index words: *agriculture, pollution, recycling, toxic metals.*

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de pirólisis de los lodos residuales para generar biochar o biocarbones es una de las alternativas actuales para el manejo ambiental de estos residuos. El procedimiento de pirólisis es básicamente una conversión termocatalítica a baja temperatura (rango de 280 a 380 °C) de los lodos residuales, donde se generan aceites, ácidos grasos y carbón; en este proceso los materiales inorgánicos presentes, tales como Si y silicatos, actúan como catalizadores (Bayer y Kutubuddin, 1988). El tratamiento de pirólisis a lodos residuales para transformarlos en biochar permite conservar algunas de sus características con valor agronómico importante, tales como: contenido de fósforo, nitrógeno, materiales orgánicos y otros nutrientes disponibles para las plantas (Lundin *et al.*, 2004), a la vez que se reduce el contenido de patógenos (Gascó *et al.*, 2012). Los materiales pirolizados se caracterizan por su alta superficie específica, porosidad y retención de agua, además de una lenta descomposición que reduce la liberación de CO₂ a la atmósfera y ayuda a la captura de carbono en los suelos (Lehmann y Joseph, 2015; Conte, 2014; Evangelou *et al.*, 2015). Sin embargo, los biochars, especialmente aquellos derivados de lodos residuales (BLR), pueden contener concentraciones elevadas de metales y compuestos orgánicos tóxicos, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos PAH, fenoles, dioxinas y furanos que representan un riesgo ambiental (Agrafioti *et al.*, 2013; Escalante-Rebolledo *et al.*, 2016).

Kistler y Widmer (1987) en un estudio sobre el comportamiento de metales tóxicos durante el proceso

de pirólisis de lodos residuales, encontraron que los metales contenidos fueron altamente inmóviles y lo asociaron con el pH neutro a alcalino del biochar, el cual aumenta con la temperatura de pirólisis. Los experimentos sobre lixiviación de metales tóxicos a partir de biochar de lodos residuales (pirólisis a 300 °C por 30 min y pH = 6) realizados por Agrafioti *et al.* (2013) indican que la liberación de los metales es baja (0.11 a 0.74 mg kg⁻¹ para Cd, Cu, Ni, Pb, Cr y As) y en esas condiciones no existe riesgo ambiental por el uso de estos materiales como mejoradores de suelos. Otros trabajos muestran, sin embargo, que puede ocurrir una acumulación de metales tóxicos en plantas cultivadas (Song *et al.*, 2014); los autores encontraron que el ajo (*Allium sativum* L.) puede acumular 2 a 4 veces más metales en sus tejidos que la concentración detectada en un suelo adicionado con biochar de lodos residuales. El contenido de metales tóxicos en el biochar depende del origen de los lodos residuales utilizados, la temperatura y duración del proceso, por lo que estos contaminantes tendrán que evaluarse en cada tipo de material que se utilice para generar biochar (Rizzardini y Goi, 2014; Caporale *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2014).

En México, la información sobre obtención de biochar de lodos residuales y sus propiedades agronómicas es escasa. El objetivo de este trabajo fue analizar el uso potencial del biochar de lodos residuales obtenidos de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de Morelia, Michoacán, México, como mejorador de suelos agrícolas tomando como indicadores las propiedades físico-químicas del material y su contenido de nutrimentos y metales tóxicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen de los Lodos Residuales

Los lodos residuales se obtuvieron de la planta de tratamiento de aguas residuales de Morelia, Michoacán (PTAR), con sistema de lodos activados y aireación extendida y una capacidad instalada de 210 l s⁻¹. Las aguas residuales son principalmente de origen urbano. Los lodos residuales que se generan en la PTAR pasan por un proceso de secado con calor y no son tratados con productos químicos. Los lodos residuales obtenidos se secaron al aire, se molieron y tamizaron a través de malla 2 mm.

Tratamientos de Pirólisis

Los lodos residuales secos (150 g) fueron sometidos a pirólisis en un reactor de pirólisis diseñado para operar con energía solar térmica, con seis tiempos de residencia, temperatura de 280-355 °C y dos repeticiones (Cuadro 1). El testigo fue la muestra seca de lodos residuales (LR) a temperatura ambiente. El material resultante de la pirólisis se denominó biochar de lodos residuales (BLR).

Análisis Físico y Químico del Biochar de Lodos Residuales

El BLR obtenido de los tratamientos de pirólisis y los lodos residuales (LR) se sometieron a los siguientes análisis por duplicado: pH (relación BLR:agua 1:2), conductividad eléctrica C.E. (relación BLR:agua 1:2), materia orgánica M.O. (pérdida por incineración, Ben-Dor y Banin, 1989), densidad aparente (Dap), % humedad (pérdida de peso a 105 °C), Cu, Mn, Zn, Fe disponibles (DTPA y EDTA, Lindsay y Norvell, 1978; Farrell *et al.*, 2013), composición elemental (C, N, O, Ca, Mg, Na, K, P, S, Cl, Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti) por Espectrometría de Rayos X, Dispersión y Fluorescencia acopladas a microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS-XRF, microscopio JEOL-JSM-6390LV/LGS, El Colegio de Michoacán, A.C., Campus La Piedad) y metales tóxicos (Ni, Cr, Cd y Pb) por digestión ácida y espectrometría de absorción atómica (GBC, AA Hydride System HG3000).

Para el cálculo del factor de reconcentración de metales en el BLR, se utilizó la ecuación: (Lu *et al.*, 2015):

$$FR = mBLR/mLR \quad (1)$$

donde:

mBLR = concentración (mg kg⁻¹) de metales totales en el biochar de lodos residuales.

mLR = concentración (mg kg⁻¹) de metales totales en los lodos residuales originales.

El análisis de datos incluyó una descripción estadística y matriz de correlaciones (Pearson) entre variables utilizando el paquete estadístico XLSTAT.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades Físico-Químicas del Biochar de Lodos Residuales (BLR) Asociadas a su Uso Agronómico

El biochar de lodos residuales (BLR) obtenido presentó un pH cercano a la neutralidad (pH = 6.33 a 7.33) y no fue afectado significativamente por los tiempos de pirólisis (Cuadro 2), confirmando que las bajas temperaturas del proceso de pirólisis (300-500 °C) generan biochars de pH neutro a ácido (Agrafioti *et al.*, 2013; Yuan *et al.*, 2015); en este proceso, la oxidación del C genera grupos carboxilos que disminuyen el pH (Evangelou *et al.*, 2015). De acuerdo con sus valores de pH, el biochar obtenido podría recomendarse para su disposición en suelos con pH neutro o ligeramente

Cuadro 2. Propiedades físico-químicas del biochar obtenido a diferentes condiciones de pirólisis.

Table 2. Physical-chemical properties of biochar obtained from different pyrolysis conditions.

Tratamientos de pirólisis	pH	C. E.	M. O.	Dap	Humedad
		μS cm ⁻¹	%	g cm ⁻³	%
LR	6.94	5240	5.7	0.89	61.33
BLR-1	6.33	3110	5.61	0.93	57.86
BLR-2	6.55	1737	4.33	0.89	45.18
BLR-3	6.68	1538	4.98	0.91	51.32
BLR-4	6.75	901	3.84	0.91	40.72
BLR-5	7.33	715	4.39	0.93	46.17
BLR-6	7.02	592	3.95	0.92	41.52
R	0.572	-0.901	-0.833	0.506	-0.843
<i>P</i>	0.179	0.005 [†]	0.019	0.246	0.017

[†] Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa = 0.05.

[†] Bold values are different from 0 with an alpha = 0.05 level of significance.

Cuadro 1. Tratamientos de pirólisis de los lodos residuales.
Table 1. Pyrolysis treatments of residual sludge.

Tratamiento	Temperatura de pirólisis	Tiempo de residencia
	°C	h
LR	-	-
BLR-1	280-330	0.5
BLR-2	280-355	1
BLR-3	280-300	1.5
BLR-4	280-355	2
BLR-5	280-330	3
BLR-6	280-330	4

alcalino, lo que reduciría la movilización de los metales tóxicos fijados en el BLR como lo han propuesto otros autores para este tipo de biochars (Kistler y Widmer, 1987).

La C.E. varió de 5240 a 592 $\mu\text{S cm}^{-1}$ y disminuyó significativamente con el aumento del tiempo de pirólisis (Cuadro 2). Durante el experimento de pirólisis se colectaron líquidos residuales con C.E. = 12 mS cm^{-1} y pH = 10, lo que indica que en esos fluidos se eliminan compuestos alcalinos y una cantidad importante de sales solubles. La M.O. varió de 5.7 a 3.95%, disminuyendo significativamente con los tiempos de pirólisis, debido posiblemente a la eliminación de compuestos orgánicos volátiles por el incremento de la temperatura y los tiempos de retención. La densidad aparente (Dap) presentó bajos valores (Peake *et al.*, 2014) y no fue afectada por los tratamientos de pirólisis.

Los micronutrientes extractados con DTPA y EDTA (Cu, Mn, Zn, Fe) mostraron las mayores concentraciones (Cuadro 3) en el tratamiento testigo (LR). El EDTA mostró mayor capacidad que el DTPA para extraer los metales analizados, como se ha observado en otros trabajos (Farrell *et al.*, 2013).

La concentración de micronutrientes disminuyó con los tratamientos de pirólisis, tanto para el extractante DTPA como el EDTA. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores (Méndez *et al.*, 2012), quienes encontraron una disminución de la disponibilidad de metales extractados con DTPA, al igual que las formas químicas móviles de estos elementos extractadas con agua, en lodos residuales

pirolizados. La temperatura determina el contenido de grupos funcionales (carboxilos, hidroxilos, amino) de coordinación con iones metálicos, lo que se relaciona estrechamente con la fijación a largo plazo de los metales tóxicos (Dai *et al.*, 2013; Evangelou *et al.*, 2015). Con el aumento de la temperatura, los materiales sujetos a pirólisis se deshidratan y despolimerizan, favoreciendo la formación de estructuras grafíticas (Keilweit *et al.*, 2010).

La fijación al BLR fue más marcada para el Cu con las dos soluciones extractantes; este metal no fue extractado con ninguna de las dos soluciones a partir del tratamiento BLR-1 (280-330 °C y 0.5 h). En DTPA, la concentración de los metales siguió el orden: Zn>Mn>Fe>Cu, mientras que en EDTA fue: Fe>Zn>Mn>Cu. Esta adsorción preferencial del Cu en el biochar se ha observado en otros trabajos (Caporale *et al.*, 2014) y se atribuye a una adsorción competitiva que favorece al Cu cuando están presentes otros metales. Los metales extractados con DTPA y EDTA son un indicador de su disponibilidad para las plantas (Manouchehri *et al.*, 2006; Peregrina-Puga *et al.*, 2016), aunque el primer extractante es más adecuado para condiciones neutras o alcalinas y el segundo para condiciones ácidas (Feng *et al.*, 2005).

El Mn mostró un comportamiento diferencial con el tipo de extractante. Con la solución de DTPA se obtuvieron concentraciones decrecientes de Mn desde LR a BLR-3; a partir del tratamiento BLR-4 ya no se detectó este metal. La solución de EDTA extrajo Mn en todos los tratamientos, aunque su concentración

Cuadro 3. Concentración de micronutrientes (mg kg^{-1}) extractados con DTPA y EDTA en el BLR generado a diferentes tratamientos de pirólisis.

Table 3. Concentration of micronutrients (mg kg^{-1}) extracted with DTPA and EDTA in the BLR generated to different pyrolysis treatments.

Tratamiento	Cu		Mn		Zn		Fe	
	DTPA	EDTA	DTPA	EDTA	DTPA	EDTA	DTPA	EDTA
LR	2.0	37.5	19.1	124.1	33.3	462.6	7.1	828.2
BLR-1	nd [†]	nd	8.2	67.6	19.5	243.0	10.1	571.8
BLR-2	nd	nd	0.25	49	nd	87.3	2.3	278.0
BLR-3	nd	nd	0.25	47.2	nd	80.9	2.6	405.1
BLR-4	nd	nd	nd	51.8	nd	84.8	1.9	320.5
BLR-5	nd	nd	nd	43.6	nd	65.2	2.6	379.2
BLR-6	nd	nd	nd	50.5	nd	89.2	4.1	427.4

[‡] nd = no detectado (límite de detección: Cu = 0.025; Mn = 0.02; Zn = 0.008; Fe = 0.05 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

[†] nd = not detected (detection limit: Cu = 0.025; Mn = 0.02; Zn = 0.008; Fe = 0.05 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

disminuyó a partir del tratamiento BLR-1; en el tratamiento LR se obtuvo la mayor concentración. Un comportamiento similar se observó para el Zn, el cual sólo se detectó en los tratamientos LR y BLR-1 con la solución de DTPA. El Fe decreció con los tratamientos de pirólisis, independientemente de la solución extractante (DTPA y EDTA), detectándose en todos los tratamientos. Este comportamiento del Cu, Mn, Zn y Fe es causado por su fijación en complejos orgánicos que se forman durante el proceso de pirólisis reduciendo su extractabilidad (Hossain *et al.*, 2011). Estos datos coinciden con Kistler y Widmer (1987), Agrafioti *et al.* (2013) y Yuan *et al.* (2015), quienes observaron que la pirólisis de lodos residuales reduce la liberación de metales tóxicos, indicando que no hay riesgo ambiental en el uso de BLR como mejoradores de suelos agrícolas.

Composición Elemental

C, N y O. Las concentraciones totales de los elementos con los tratamientos de pirólisis se muestran en el Cuadro 4.

El contenido de C (31 a 38%) fue similar al reportado por otros autores (26-59%) para biochars de lodos residuales obtenidos en condiciones de pirólisis similares a las de este trabajo (Liu *et al.*, 2017; Breulmann *et al.*, 2017). El N fue de 6.5 a 7.7%, tres veces mayor al encontrado por Marks *et al.* (2014). Los tiempos de pirólisis no

afectaron significativamente al C, N y O debido probablemente a bajas pérdidas por volatilización de estos elementos en el proceso de pirólisis lenta. Durante el proceso de pirólisis ocurre una transformación de la biomasa de los lodos residuales y se generan aceites y ácidos grasos (Bayer y Kutubuddin, 1988) donde se fijan estos elementos, lo que explicaría la poca variación en los contenidos de C, N y O en el BLR. Por otra parte, Hossain *et al.* (2011) han observado que a bajas temperaturas de pirólisis (300 °C) se conserva una alta proporción de N en el biochar, principalmente como N-NH₄.

La relación (%) N/M.O. se correlacionó positiva y significativamente ($R = 0.79$, $P = 0.03$) con los tratamientos de pirólisis (Figura 1), indicando un enriquecimiento de N en el BLR.

La relación molar O/C fue mayor a 0.3, con rango de 0.7 a 1.09, indicando que los compuestos de C tienen un bajo grado de aromatización, son poco recalcitrantes (Evangelou *et al.*, 2015) y con una vida media aproximada de unos 100 años (Spokas, 2010). La relación molar C/N fluctuó de 4.8 a 6.8, por lo que se esperaría una mineralización del C al aplicarse el BLR en suelos (Hossain *et al.*, 2010).

Ca, Mg, Na, K. La concentración de estos metales en el BLR varió de 2.7 a 33.5 g kg⁻¹ (Cuadro 4) y aumentó significativamente con el tiempo de pirólisis para el Mg, Na y K debido probablemente a una reconcentración. Los valores de la relación Na/Ca (equivalente químico)

Cuadro 4. Concentración total de elementos en el biochar de lodos residuales (BLR) con distintos tratamientos de pirólisis.
Table 4. Total concentration of elements in the biochar of sewage sludge (BLR) with different pyrolysis treatments.

Tratamiento de pirólisis	Elementos																
	C	N	O	Ca	Mg	Na	K	P	S	Cl	Si	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti
	g kg ⁻¹																
LR	31.2	7.0	45.2	23.4	11.3	2.7	6	34.1	9.2	0.4	49.6	15.9	12.57	0.23	0.19	1.45	0.25
BLR-1	37.2	7.7	38	21.9	13.6	2.9	7.1	37.7	7.8	0	50.7	16.7	12.72	0.2	0.12	1.53	0.25
BLR-2	32.2	7.7	38.7	32	14.4	3.6	8.2	45.3	8.7	0.9	64.2	20.9	16.9	0.19	0.18	1.29	0.27
BLR-3	38.1	7.6	35.6	23.6	14.4	3.5	7.8	40.1	6.1	0.7	58.6	18.5	13.59	0.21	0.2	1.38	0.27
BLR-4	31.5	6.5	39.1	33.5	16	3.9	9.1	48.8	6.8	0.7	71	22.7	16.52	0.19	0.2	1.27	0.25
BLR-5	36.2	7.1	36.1	25.8	15.3	3.6	9.1	44.2	4.4	1.3	64.9	21.5	15.54	0.19	0.17	1.4	0.28
BLR-6	34.2	7.3	36.5	30.7	15.1	4.3	9.5	46.2	5.2	1.7	68.6	22.2	15.96	0.17	0.16	1.29	0.27
R	0.17	-0.26	-0.69	0.51	0.82	0.91	0.94	0.78	-0.89	0.85	0.84	0.85	0.65	-0.83	0.08	-0.61	0.57
<i>P</i>	0.73	0.57	0.08	0.24	0.02*	0.004	0.001	0.03	0.007	0.01	0.01	0.01	0.11	0.01	0.85	0.14	0.17
FR [‡]	1.1	1	0.8	1.3	1.3	1.6	1.6	1.4	0.6	4.3	1.4	1.4	1.3	0.7	0.8	0.9	1.1

† Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa = 0.05. ‡ FR = Factor de reconcentración: elemento en BLR-6/elemento en LR.

† Bold values are different from 0 with an alpha = 0.05 level of significance. ‡ Reconcentration factor: element in BLR-6/element in LR.

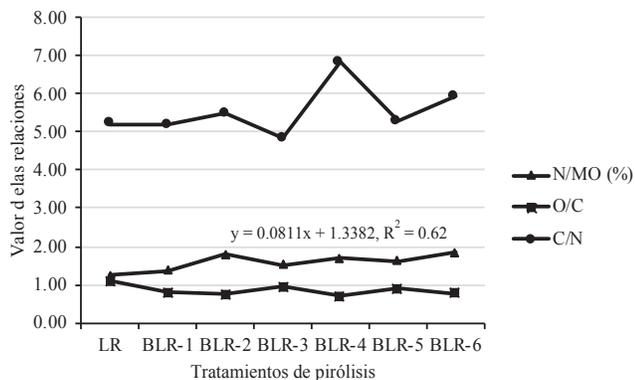


Figura 1. Relación N/M.O., O/C y C/N en el biochar de lodos residuales (BLR) generado a distintos tratamientos de pirólisis. Figure 1. N/O.M., O/C and C/N relationship in the biochar of sewage sludge (BLR) generated to different pyrolysis treatments.

fueron bajos (0.10 a 0.12) en el BLR obtenido, por lo que su aplicación en suelos agrícolas representa un bajo riesgo de sodificación (Ayers y Westcot, 1994).

P, S y Cl. La concentración total de P, S y Cl varió de 37.7 a 48.8, 4.4 a 8.7 y de nd (no detectable) a 1.7 g kg⁻¹, respectivamente. El P y Cl se correlacionaron positiva y significativamente con los tratamientos de pirólisis, mientras que para el S la relación fue negativa, debido probablemente a pérdidas por volatilización (Ro *et al.*, 2010). El P se asocia con la fracción inorgánica del BLR y se ha observado que su contenido se incrementa con el aumento de temperatura en el proceso de pirólisis (Hossain *et al.*, 2011). El contenido de P total es cercano al reportado por Breulmann *et al.* (2017) para un biochar generado de lodos residuales (T = 400 °C, 1 h); los autores mencionan, por otro lado, que solamente una pequeña fracción del P total fue disponible (0.1%). Sin embargo, esta baja disponibilidad de P podría modificarse en los suelos donde se use el BLR. Las propiedades físico-químicas de los suelos (pH, contenido de óxidos de Fe de baja cristalinidad, condiciones redox) influyen sobre la liberación y disponibilidad del P (Torrent *et al.*, 1994).

Si, Al y Ti. Estos elementos mostraron concentraciones de 49.6 a 71.0, 15.9 a 22.7 y 0.25 a 0.28 g kg⁻¹, respectivamente, y solamente el Si y Al fueron afectados positiva y significativamente por los tratamientos de pirólisis. Estos elementos se derivan de los minerales silicatados, abundantes en las rocas basálticas (Klein y Hurlbut, 1997).

Fe, Mn, Cu y Zn. La concentración de los metales Fe, Mn, Cu y Zn (13.5 a 16.9, 0.17 a 0.23, 0.12 a 0.2 y 1.27 a 1.53 g kg⁻¹, respectivamente) fue en general menor a la reportada por otros autores para biochars de lodos residuales generados en condiciones similares de temperatura y tiempo de residencia (Hwang *et al.*, 2007; Hossain *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2012; Agrafioti *et al.*, 2013; Breulmann *et al.*, 2017). Esto puede deberse a la diferencia en el origen de los materiales (lodos residuales) y los sistemas de tratamiento de las aguas residuales (Lehmann y Joseph, 2015). En este trabajo, los lodos residuales provienen de una planta de tratamiento con lodos activados y las aguas residuales son mayoritariamente de origen urbano, con escasa presencia de residuos industriales que aporten cantidades importantes de metales tóxicos. En trabajos previos sobre las aguas residuales de la zona (Robledo *et al.*, 2017), se detectaron bajas concentraciones de los metales Cu, Mn y Zn (1.1 a 1.2 mg L⁻¹) en influentes de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y una mayor concentración de Fe (media de 8.7 mg L⁻¹). La concentración de estos metales se comparó con los límites establecidos en la Norma Oficial Mexicana (NOM-004-SEMARNAT-2000, 2003) para lodos residuales que pueden emplearse como mejoradores de suelos agrícolas, esto en virtud de que en el país no se dispone de normatividad para biochars de lodos residuales y su uso agrícola. Tanto el Cu como el Zn se encuentran dentro del límite establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM-004-SEMARNAT-2000, 2003) (1500 y 2800 mg kg⁻¹, respectivamente); la norma no establece límites para el Fe y Mn. El orden de concentración fue: Fe > Zn > Mn > Cu y se mantuvo para todos los tratamientos de pirólisis. Los metales totales en los lodos residuales (LR) constituyen de 12 a 1770 veces la concentración obtenida de éstos con DTPA.

La relación O/C se correlacionó significativa y positivamente solamente con el Mn (Cuadro 5), indicando la importancia de estos grupos aromáticos en la fijación de este metal. La relación C/N no se correlacionó significativamente con ninguno de los metales analizados. Otros trabajos han mostrado que los grupos funcionales O/C y C/N desempeñan un papel importante en la fijación de metales; específicamente, se ha encontrado una correlación positiva en la relación O/C y metales traza en los biochars generados de residuos de semilla de algodón (Uchimiya *et al.*, 2011). **Ni, Cr, Cd, Pb.** La concentración total de estos metales

Cuadro 5. Matriz de correlaciones (Pearson) para la relación O/C y metales (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn).**Table 5. Correlation matrix (Pearson) for the relationship O/C and metals (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn).**

Variables	Fe	Ti	Mn	Cu	Zn
O/C	-0.7207	-0.0441	0.8190[†]	0.2730	0.5475
Fe		0.4691	-0.8260	0.2332	-0.8824
Ti			-0.4839	0.0404	-0.2898
Mn				0.2037	0.6716
Cu					-0.5245

[†] Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa = 0.05.

[†] Bold values are different from 0 with an alpha = 0.05 level of significance.

tóxicos (digestión ácida) se realizó solamente en el tratamiento BLR-6 (T = 280-330 °C, 4 h). De estos metales, solamente se detectó el Pb (Cuadro 6) y su concentración estuvo dentro del límite marcado por la Norma Oficial Mexicana (NOM-004-SEMARNAT-2000, 2003) (300 mg kg⁻¹) para uso de lodos residuales en agricultura. Debido a las bajas temperaturas en que se generó el BLR, no se espera que exista una volatilización del Cd, como se ha reportado que ocurre con este metal a temperaturas mayores a 600 °C (Kistler y Widmer, 1987). Song *et al.* (2014), en un estudio sobre lixiviación de metales tóxicos a partir de un biochar de lodos residuales (T = 400 °C),

encontraron que solamente aquellos metales que se encuentran en elevadas concentraciones podrían acumularse en plantas que son cultivadas en suelos adicionados con este biochar. En este sentido, el BLR de este trabajo podría representar un bajo riesgo ambiental si se usa como mejorador de suelos agrícolas considerando la baja concentración de metales tóxicos presentes en él. Sin embargo, se requieren estudios complementarios sobre la respuesta de las plantas cultivadas a la aplicación de este material y su efecto en las propiedades de los suelos y los cuerpos de agua. Las correlaciones positivas obtenidas: Fe/Ca (R = 0.928, P = 0.003), Fe/Mg (R = 0.765, P = 0.045), Fe/Na (R = 0.817, P = 0.025), Fe/K (R = 0.829, P = 0.021) y Fe/P (R = 0.943, P = 0.001) indican que una fracción importante de estos elementos se encuentra asociados a los oxo-hidroxidos de Fe de la fracción inorgánica del BLR. En los lodos residuales (LR), los metales pueden encontrarse como sales minerales (carbonatos, sulfatos, cloruros, fosfatos), sulfuros, óxidos; las sales minerales y los hidróxidos generalmente se transforman en óxidos o sulfuros durante el proceso de pirólisis (Spokas, 2010).

CONCLUSIONES

El biochar de lodos residuales (BLR) de la planta de tratamiento de aguas residuales de Morelia (PTAR), obtenido mediante proceso de pirólisis lenta (0.5-4 h)

Cuadro 6. Concentración total de Ni, Cr, Cd y Pb en el biochar de lodos residuales (BLR) obtenido en el tratamiento BLR-6 y la reportada por otros autores.**Table 6. Total concentration of Ni, Cr, Cd and Pb in the biochar of sewage sludge (BLR) obtained in the treatment BLR-6 and reported by other authors.**

Referencia	Condiciones del BLR	Concentración total de metales			
		Pb	Cd	Ni	Cr
----- mg kg ⁻¹ -----					
Este trabajo	280-330 °C. 4 h	4.5	nd	nd [†]	nd
Kistler y Widmer. 1987	350 °C. 1 h	255	6.6	77	216
Hwang <i>et al.</i> . 2007	500 °C. 1 h	97.6	5.5	nm [‡]	70.7
Hossain <i>et al.</i> . 2011	300 °C.	115.0	2.6	182.5	107.5
Agrafioti <i>et al.</i> . 2013	300 °C. 30 min	0.74	nd	0.14	
Lu <i>et al.</i> . 2015	300 °C.	4410.0	197.0	86.3	105.0
Breulmann <i>et al.</i> . 2017	400 °C. 1 h	73.0	1.5	71.0	106.0

[†] nd = no detectado (límite de detección: 0.04 µg mL⁻¹); [‡] nm = no medido.

[†] nd = not detected (detection limit: 0.04 µg mL⁻¹); [‡] nm = not measured.

y moderadas temperaturas (255-380 °C) utilizando energía solar, es un material de baja salinidad (medida como conductividad eléctrica C.E.), pH moderadamente ácido a neutro, altos contenidos de C, N, M.O., P y baja relación Na/Ca. El BLR mostró además un bajo contenido de metales tóxicos totales y disponibles lo que hace de éste un material de bajo riesgo ambiental. Sin embargo, para su posible uso en suelos agrícolas es recomendable realizar estudios sobre la respuesta de las plantas cultivadas, así como analizar los residuos generados durante su producción (líquidos, gases) para estimar su efecto en el ambiente, especialmente en los cuerpos de agua. Estos estudios deberán incluir un monitoreo permanente de las condiciones físico-químicas, concentración de nutrientes, metales tóxicos y contaminantes orgánicos en suelos y cuerpos de agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Instituto Politécnico Nacional y el Colegio de Postgraduados para la elaboración de este trabajo, así como a El Colegio de Michoacán, A.C. Campus La Piedad para el análisis elemental del material.

LITERATURA CITADA

- Agrafioti, E., G. Bouras, D. Kalderis, and E. Diamadopoulos. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101:72-78. doi: 10.1016/j.jaap.2013.02.010.
- Ayers, R. S. and D. W. Westcot. 1994. Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper. 29 Rev. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy. 174 pp. ISBN: 92-5-102263-1.
- Bayer, E. and M. Kutubuddin. 1988. Thermocatalytic conversion of lipid-rich biomass to oleochemicals and fuel. pp. 518-519. *In: A.V. Bridgwater and J. L. Kuester (eds.). Research in thermochemical biomass conversion.* Elsevier Science Pub. Co. London. Online ISBN: 978-94-009-2737-7, ISBN-13: 978-1851663101.
- Ben-Dor, E. and A. Banin. 1989. Determination of organic matter content in Arid zone soils using a simple "Loss-on-Ignition" Method. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 20: 1675-1695. doi: 10.1080/00103628909368175.
- Breulmann, M., M. van Afferdena, R. A. Müllera, E. Schulzb, and C. Fühner. 2017. Process conditions of pyrolysis and hydrothermal carbonization affect the potential of sewage sludge for soil carbon sequestration and amelioration. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124: 256-265. doi: 10.1016/j.jaap.2017.01.026.
- Caporale, A. G., M. Pigna, A. Sommella, and P. Conte. 2014. Effect of pruning-derived biochar on heavy metals removal and water dynamics. *Biol. Fertil. Soils* 50: 1211-1222. doi: 10.1007/s00374-014-0960-5.
- Chen, T., Y. Zhang, H. Wang, W. Lu, Z. Zhou, Y. Zhang, and L. Ren. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 164: 47-54. doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.048.
- Conte, P. 2014. Biochar, soil fertility, and environment. *Biol. Fertil. Soils* 50: 1175. doi: 10.1007/s00374-014-0973-0.
- Dai, Z., J. Meng, N. Muhammad, X. Liu, H. Wang, Y. He, P. C. Brookes, and J. Xu. 2013. The potential feasibility for soil improvement, based on the properties of biochars pyrolyzed from different feedstocks. *J. Soils Sediments* 13: 989-1000. doi: 10.1007/s11368-013-0698-y.
- Escalante-Rebolledo, A., G. Pérez-López, C. Hidalgo-Moreno, J. López-Collado, J. Campo-Alves, E. Valtierra-Pacheco y J. D. Etchevers-Barra. 2016. Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana* 34: 367-382.
- Evangelou, M. W. H., G. Fellet, R. Ji, and R. Schulin. 2015. Phytoremediation and Biochar application as an amendment. pp. 253-263. *In: A. A. Ansari, S. S. Gill, R. Gill, G. R. Lanza and L. Newman (eds.). Phytoremediation: Management of environmental contaminants, Volume 1.* Springer. Switzerland. doi: 10.1007/978-3-319-10395-2_17.
- Farrell, M., G. Rangott, and E. Krull. 2013. Difficulties in using soil-based methods to assess plant availability of potentially toxic elements in biochars and their feedstocks. *J. Hazardous Mat.* 250-251: 29-36. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.073.
- Feng, M. H., X. Q. Shan, S. Zhang, and B. Wen. 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Pollut.* 137: 231-240. doi: 10.1016/j.envpol.2005.02.003.
- Gascó, G., J. Paz-Ferreiro, and A. Méndez. 2012. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. *J. Therm. Anal. Calorim* 108: 769-775. doi: 10.1007/s10973-011-2116-2.
- Hossain, M. K., V. Strezov, K. Y. Chan, A. Ziolkowski, and P. F. Nelson. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage.* 92: 223-228. doi:10.1016/j.jenvman.2010.09.008.
- Hossain, M. K., V. Strezov, K. Y. Chan, and P. F. Nelson. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere* 78: 1167-1171. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.01.009.
- Hwang, I. H., Y. Ouchi, and T. T. Matsuto. 2007. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere* 68: 1913-1919. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.060.
- Keiluweit, M., P. S. Nico, M. G. Johnson, and M. Kleber. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44: 1247-1253. doi: 10.1021/es9031419.

- Kistler, R. C. and F. Widmer. 1987. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* 21: 704-708.
- Klein, C. and C. S. Hurlbut Jr. 1997. *Manual de mineralogía*. Vol. 2. Reverté. Barcelona, España. ISBN: 9788429146073.
- Lehmann, J. and S. Joseph. 2015. *Biochar for environmental management*. Science and Technology. Taylor and Francis Group. New York, NY, USA.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- Liu, T., Y. Guo, N. Peng, Q. Lang, Y. Xia, Ch. Gai, and Z. Liu. 2017. Nitrogen transformation among char, tar and gas during pyrolysis of sewage sludge and corresponding hydrochar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 126: 298-306. doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.017.
- Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu. 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46: 854-862. doi: 10.1016/j.watres.2011.11.058.
- Lu, T., H. Yuan, Y. Wang, H. Huang, and Y. Chen. 2015. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge. *J. Mat. Cycl. Waste Manage.* 1-9. doi: 10.1007/s10163-015-0366-y.
- Lundin, M., M. Olofsson, G. J. Pettersson, and H. Zetterlund. 2004. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. *Resour. Conser. Recycl.* 41: 255-278. doi: 10.1016/j.resconrec.2003.10.006.
- Manouchehri, N., S. Besancon, and A. Bermond. 2006. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Anal. Chim. Acta* 559: 105-112. doi: 10.1016/j.aca.2005.11.050.
- Marks, E. A. N., J. M. Alcañiz, and X. Domene. 2014. Unintended effects of biochars on short-term plant growth in a calcareous soil. *Plant Soil* 385: 87-105. doi: 10.1007/s11104-014-2198-2.
- Méndez, A., A. Gómez, J. Paz-Ferreiro, and G. Gascó. 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere* 89: 1354-1359. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.092.
- Norma Oficial Mexicana Nom-004-Semarnat-2000. 2003. Protección ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. Diario Oficial de la Federación. México, D. F.
- Peake, L. R., B. J. Reid, and X. Tang. 2014. Quantifying the influence of biochar on the physical and hydrological properties of dissimilar soils. *Geoderma* 235-236: 182-190. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.07.002.
- Peregrina-Puga, A., L. C. Azevedo-Melo, C. Aparecida de Abreu, A. R. Coscione, and J. Paz-Ferreiro. 2016. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil Tillage Res.* 164: 25-33. doi: 10.1016/j.still.2016.01.008.
- Rizzardini, C. B. and D. Goi. 2014. Sustainability of domestic sewage sludge disposal. *Sustainability* 6: 2424-2434. doi: 10.3390/su6052424.
- Ro, K. S., K. B. Cantrell, and P. G. Hunt. 2010. High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 10125-10131.
- Robledo-Zacarias, V.H., M.A. Velázquez-Machuca, J.L. Montañez-Soto, J. L. Pimentel-Equihua, A. A. Vallejo-Cardona, M. D. López-Calvillo y J. Venegas-González. 2017. Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Rev. Int. Contam. Amb.* 33: 221-235. doi: 10.20937/RICA.2017.33.02.04.
- Song, X. D., X. Y. Xue, D. Z. Chen, P. J. He, and X. H. Dai. 2014. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere* 109: 213-220. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.070.
- Spokas, K. A. 2010. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Manage.* 1: 289-303. doi: 10.4155/cmt.10.32.
- Torrent, J., U. Schwertmann, and V. Barrón. 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *Eur. J. Soil Sci.* 45: 45-51.
- Uchimiya, M., S. Chang, and K. T. Klasson. 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *J. Hazard Mat.* 190: 432-441. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.063.
- Yuan, H., T. Lu, H. Huang, D. Zhao, N. Kobayashi, and Y. Chen. 2015. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 112: 284-289. doi: 10.1016/j.jaap.2015.01.010.