

Thermal analysis (TA) to diagnose organic matter quality in soils and plants:

Introduction to the techniques and examples of some applications



Agustín Merino
University of Santiago de Compostela, Spain



MATERIA ORGÁNICA PARA LA RESTAURACIÓN DE SUELOS Y LA ECONOMÍA CIRCULAR

Agustín Merino

University of Santiago de Compostela, Spain



Photograph by Jim Richardson

Our Good Earth
National Geographic, September 2008
© 2008 National Geographic Society. All rights reserved.



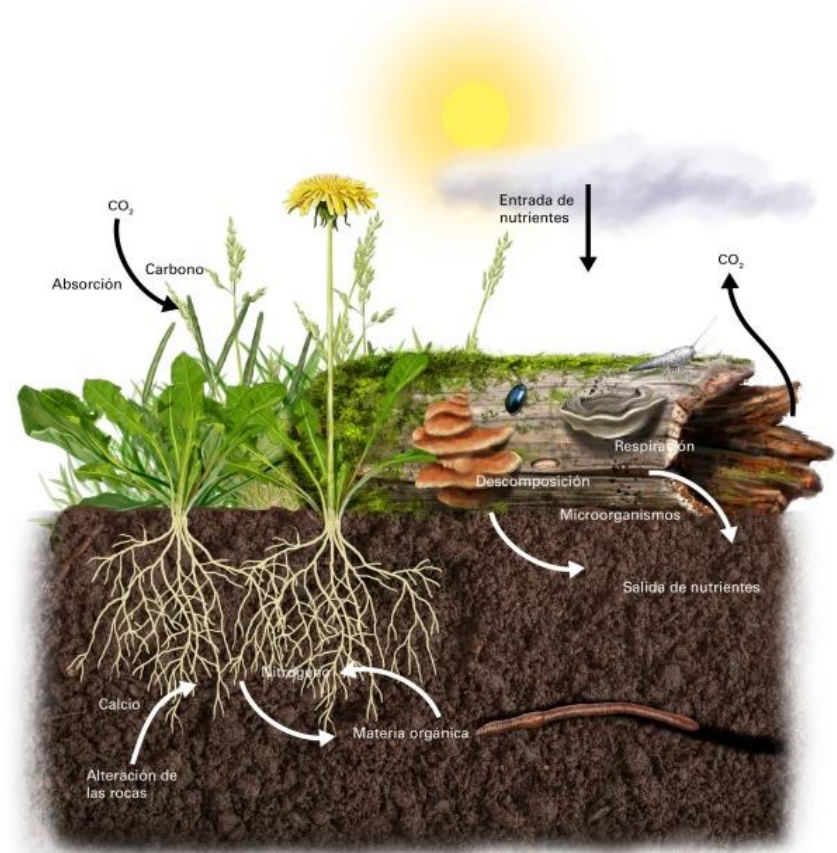
Gestión de
residuos, energía y
producción de
fertilizante

ECONOMÍA CIRCULAR



Indice

- Qué es la calidad de la materia orgánica
- Fabricando biofertilizantes de calidad
- Introducción a la investigación de la calidad de la MOS:
Aplicación de técnicas instrumentales avanzadas



Qué entendemos por calidad de MOS



Qué tipo de combustible son estos productos organicos?



Características más generales

Calidad baja o lábil

Calidad alta o recalcitrante

- Relación C/N
- Velocidad de Descomposición
- Cantidad de nutrientes

- Alta/baja
- baja
- baja
- Ejemplos

- Alta/baja
- Alta
- Alta
- Ejemplos

Qué tipo de combustible / MOS utilizamos??



1. Manejo de Nutrientes y Fertilidad del Suelo (“Diesel, gasolina o carbón”)

¿Para Qué Sirve Conocer la calidad de la MOS?



1. Manejo de Nutrientes y Fertilidad del Suelo (“Diesel, gasolina o carbón”)

¿Para Qué Sirve
Conocer la calidad de
la MOS?

Planificación de la fertilización:

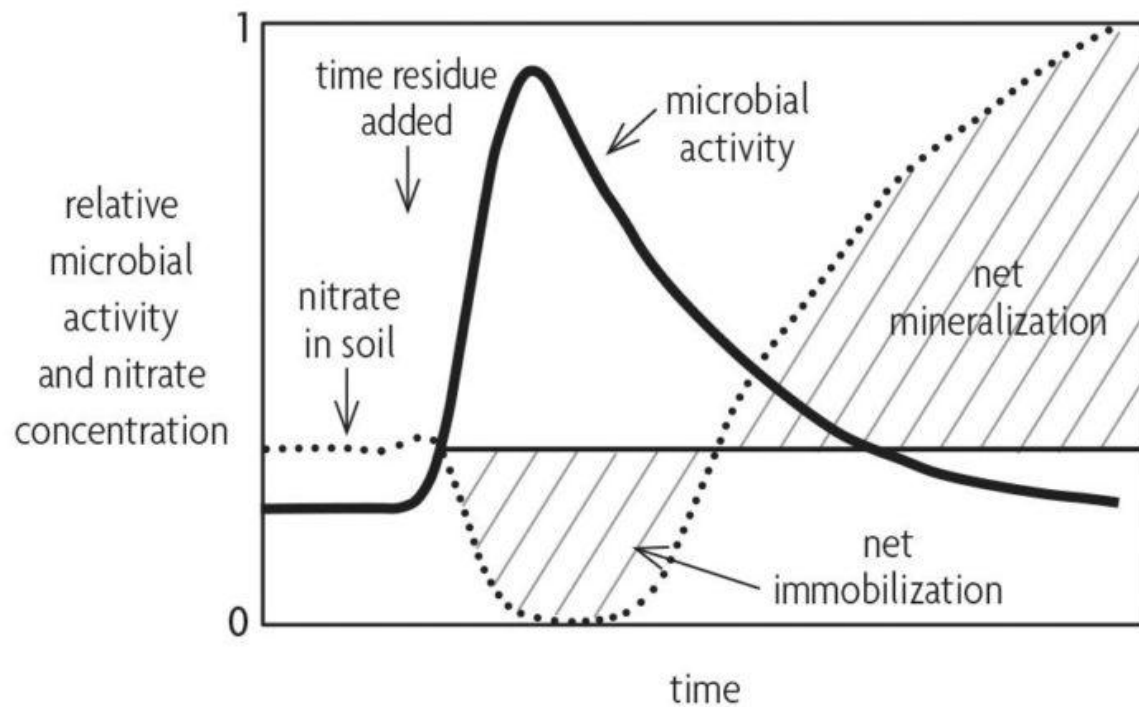
- Si añadimos un material de **alta calidad** (ej: estiércol), sabemos que liberará nutrientes rápidamente y podemos reducir la dosis de fertilizante sintético.
- Si añadimos uno de **baja calidad** (ej: paja), sabemos que posiblemente necesitaremos añadir una fuente adicional de nitrógeno para evitar que los **microbios lo roben de las plantas**.

Sincronización: Permite sincronizar la liberación de nutrientes con las necesidades del cultivo.

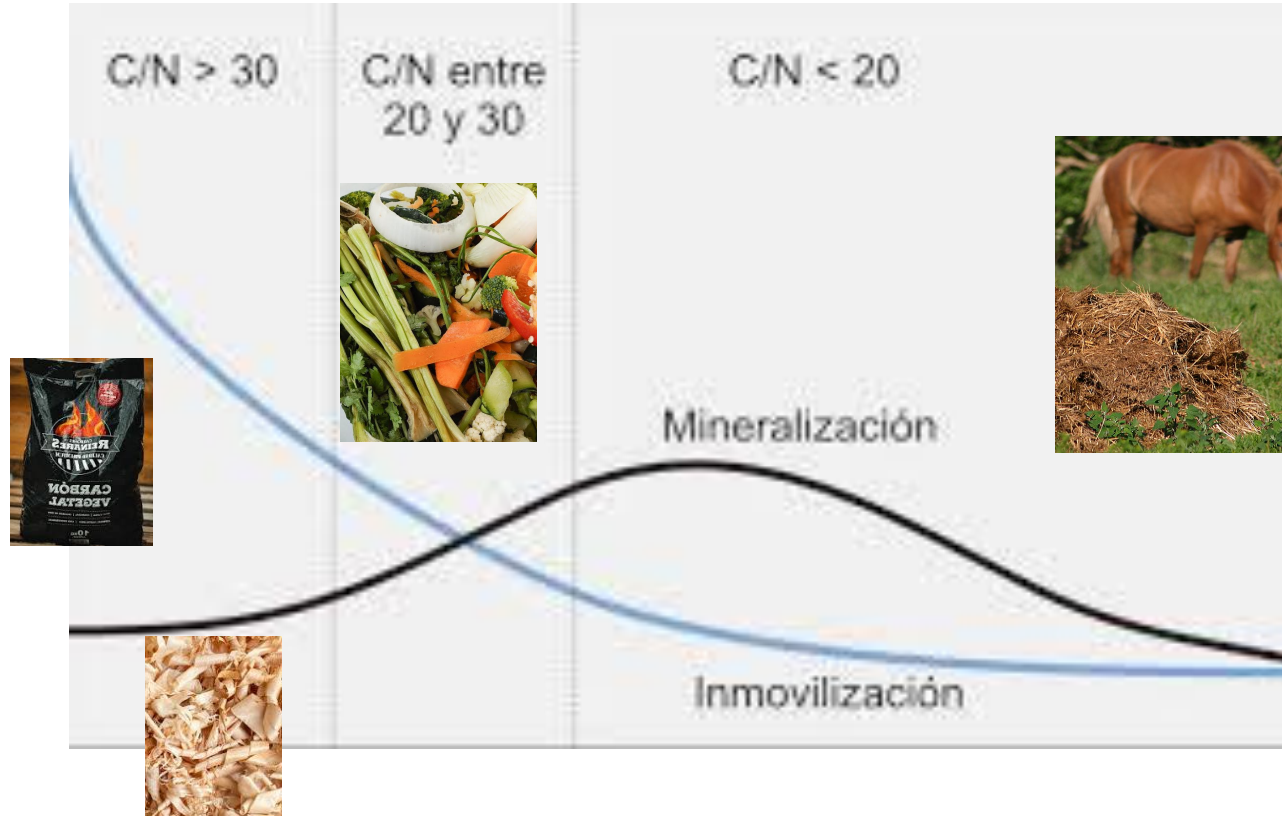




Foto: Agustín Merino



Mineralización /Inmovilización de N



¿Para Qué Sirve
Conocer la calidad de
la MOS?



2. Mejora de la Estructura del Suelo ("chapa y pintura")

A close-up photograph of soil structure. The soil is light brown and shows various aggregates of different sizes. Some aggregates are crumbly, while others are more solid. A few thin, light-colored roots are visible extending through the soil.

¿Para Qué Sirve
Conocer la calidad de
la MOS?

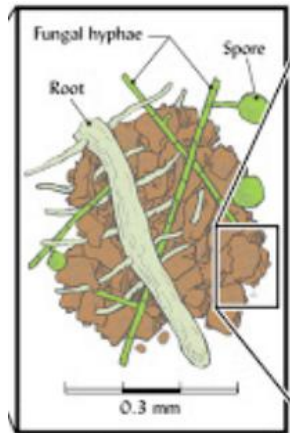
2. Mejora de la Estructura del Suelo

Agregación y porosidad:

- La materia orgánica de **alta calidad** (como los exudados radiculares) produce sustancias pegajosas (polisacáridos) que unen las partículas del suelo, formando agregados estables. Esto **mejora la infiltración de agua, la aireación y reduce la erosión.**
- **Formación de Humus estable:** La materia orgánica de **baja calidad**, aunque se descompone lentamente, es la principal precursora del humus, el componente más estable y beneficioso a largo plazo para la estructura del suelo.

El efecto de la calidad de la materia sobre el espacio poroso del suelo





ANTES



DESPUÉS





Degradacion de la estructura del suelo

3. Actividad Biológica y Salud del Suelo ("el cuidado del motor")



3. Actividad Biológica y Salud del Suelo

Alimentación para la red trófica del suelo:

La calidad de la MO determina qué tipo de comunidad microbiana se desarrollará.

Los materiales de **alta calidad** favorecen una **explosión de bacterias** descomponedoras, mientras que los de **baja calidad** favorecen a los **hongos**.

Un suelo sano necesita un equilibrio entre ambos.



PARA QUE SIRVE COMPRENDER LA CALIDAD DE LA MOS

- Conocer la calidad nos ayuda a elegir las enmiendas correctas para
 - Nutrientes
 - Estructura
 - Secuestro de C
 - Microbiología (cuidado del motor)

Gestión de
residuos, energía y
producción de
fertilizante

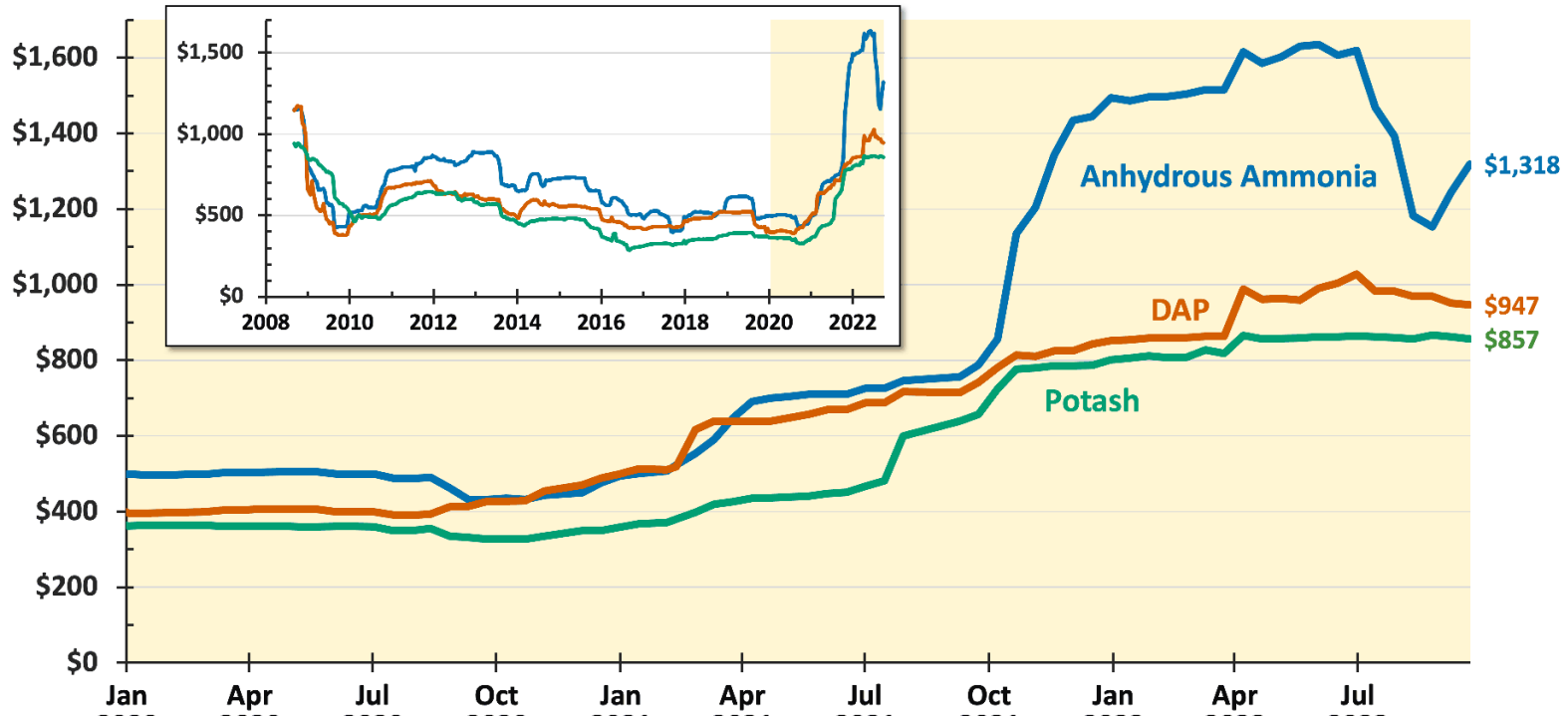
ECONOMÍA CIRCULAR



1. Aumento de precios

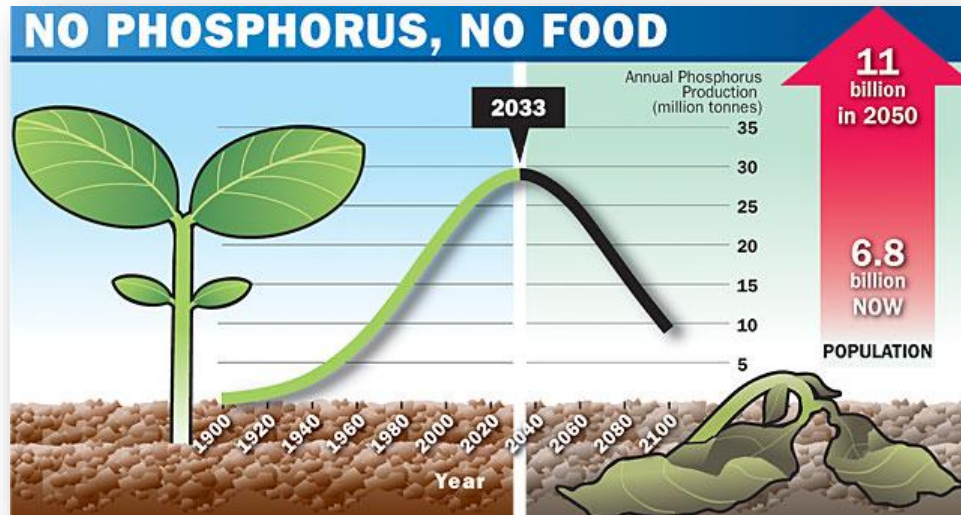
Necesitamos reducir los costes

Figure 1. Fertilizer Prices per Ton in Illinois From 2020 to 2022



2. Reducción de depósitos de P

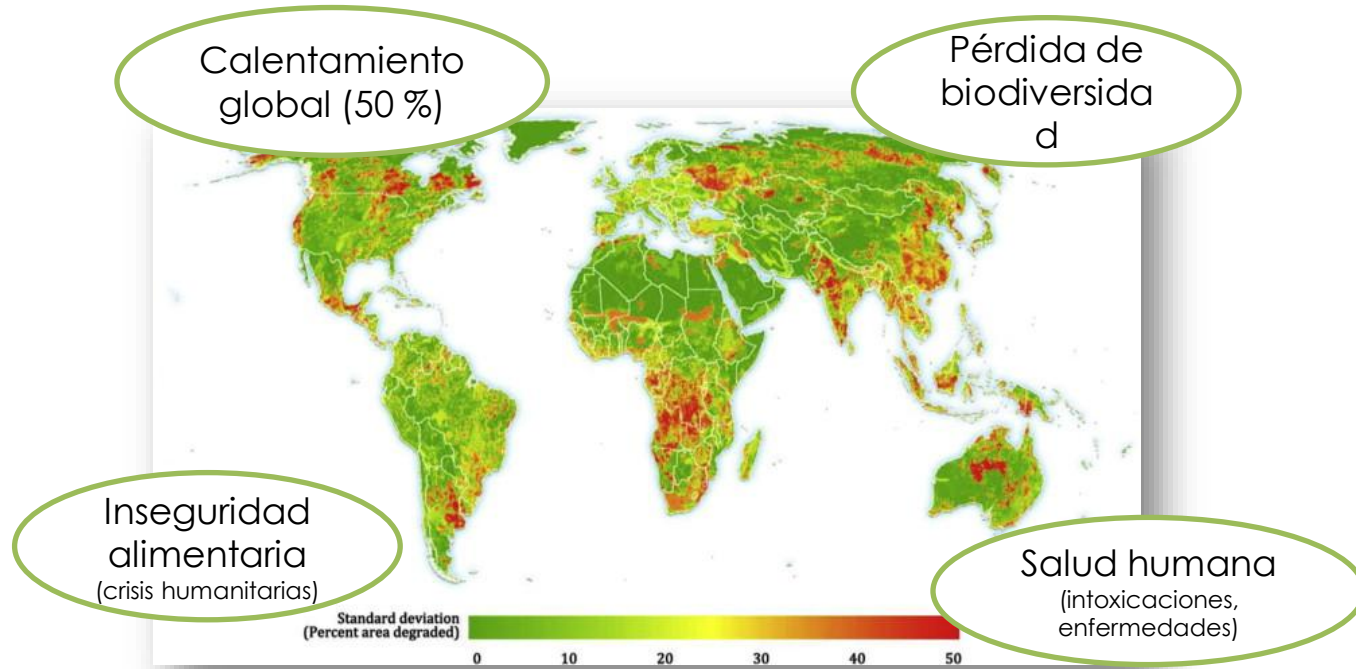
Necesidad de optimizar el P del suelo



Agotamiento de los yacimientos en EEUU, China y Marruecos

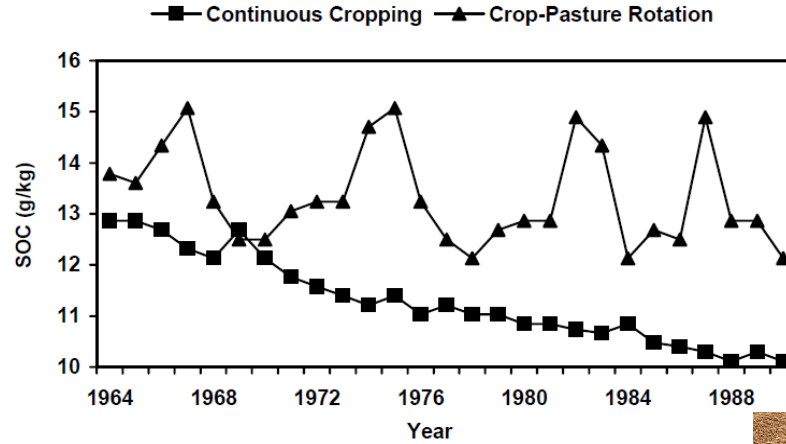
Koppelaar and Weikard (2013). Global Environmental Change, 23, 1454-1466

3. La pérdida de MOS se identifica como la principal causa de degradación del suelo (necesidad de mejorar el contenido de MOS)



Gibbs, H. K., & Salmon, J. M. (2015). Mapping the world's degraded lands. Applied geography, 57, 12-21.

Transformación de suelos forestales a agrícolas



Diseñando biofertilizantes



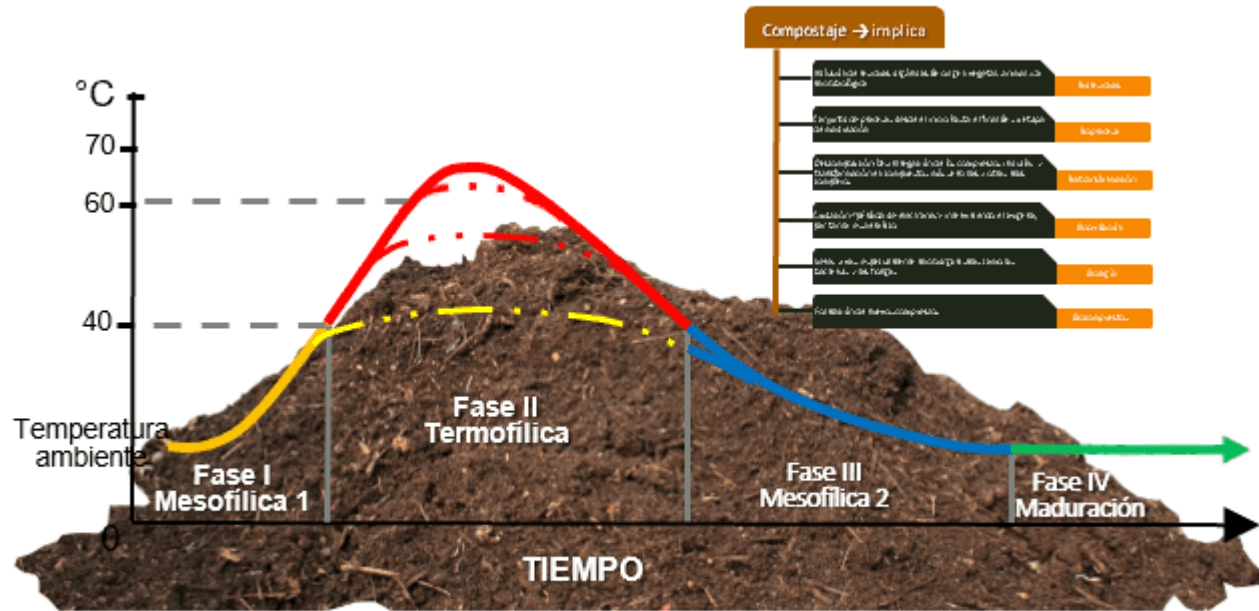
Calidad de la MOS para diseñar biofertilizantes de calidad





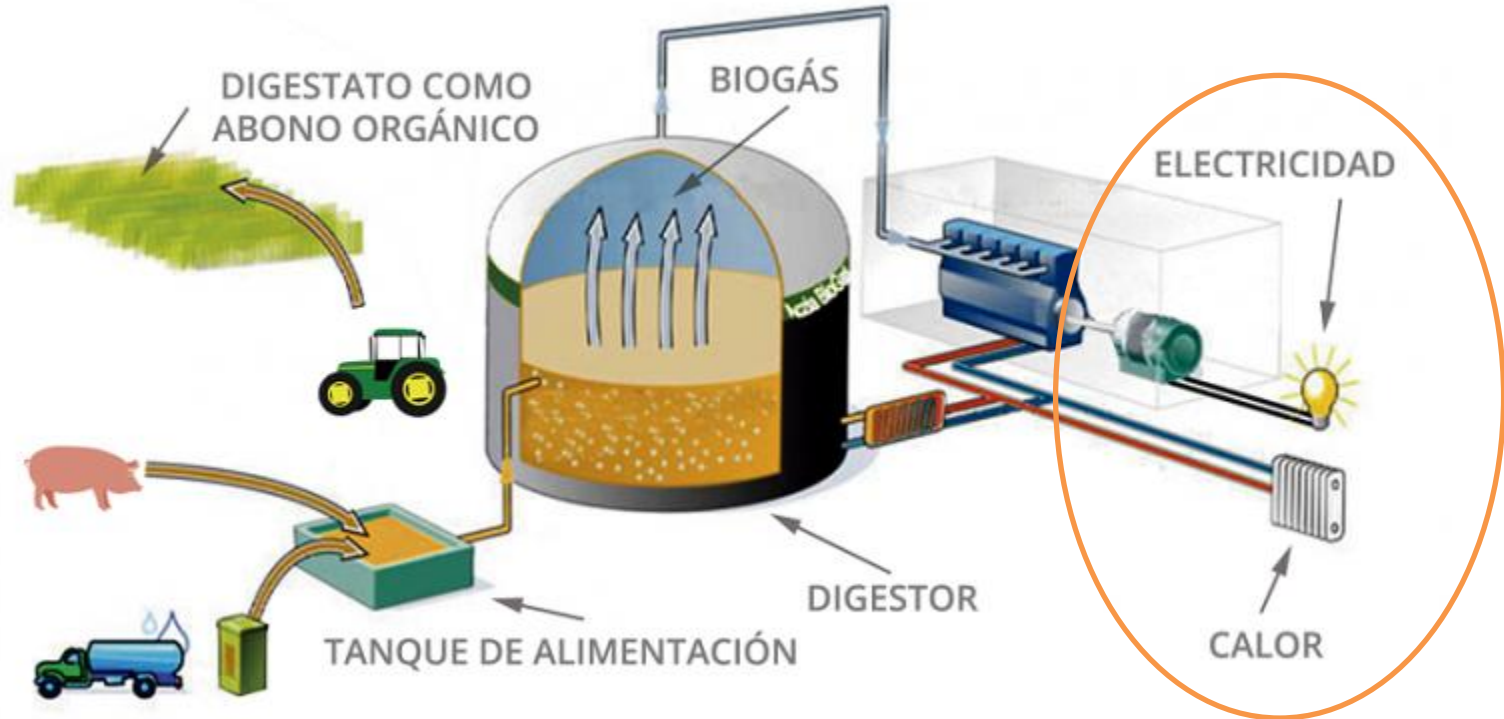
Tipos principales de biofertilizantes:

1. Compost



Tipos de fertilizantes:

2. Digestatos por digestión anaeróbica



Digestion anaeróbica de residuos orgánicos líquidos

Bio
gas



Digestor pilote(SOLOGAS)

Digestato

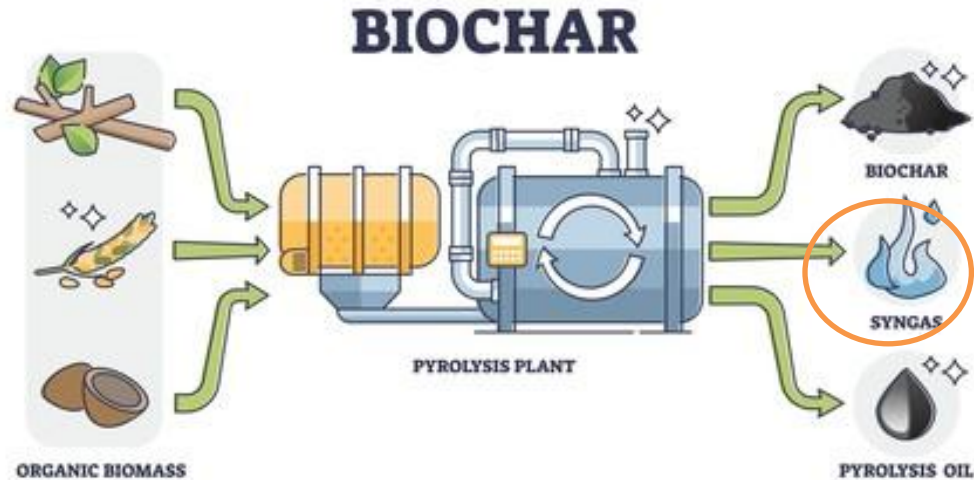
Aplicación directa



Material para compostaje



Pirolisis para producir fertilizante (biochar)



Biochar para el suelo

Aplicación directa



Material para compostaje



Beneficios del biochar para el suelo

-  **Fertilidad Mejorada:**
Aumenta la retención de nutrientes y agua → reduce pérdidas por lixiviación.
 -  **Estructura del Suelo:**
Mejora la porosidad y aireación → favorece el crecimiento de raíces.
 -  **Vida Microbiana:**
Provee hábitat para microorganismos beneficiosos → mejora la salud del suelo.
 -  **Sostenibilidad:**
Secuestra carbono en el suelo por cientos de años → mitiga el cambio climático.
 -  **Reduce Emisiones:**
Disminuye significativamente las emisiones de óxido nitroso (N₂O).
- Recomendación crucial:**
¡Actívalo! Cárgalo con compost o estiércol antes de usarlo para evitar que robe nutrientes.



Conclusión:
No es un fertilizante, sino un **multiplicador de fertilidad** y un pilar de la **agricultura regenerativa**

INTRODUCCIÓN A LA INVESTIGACIÓN DE LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA



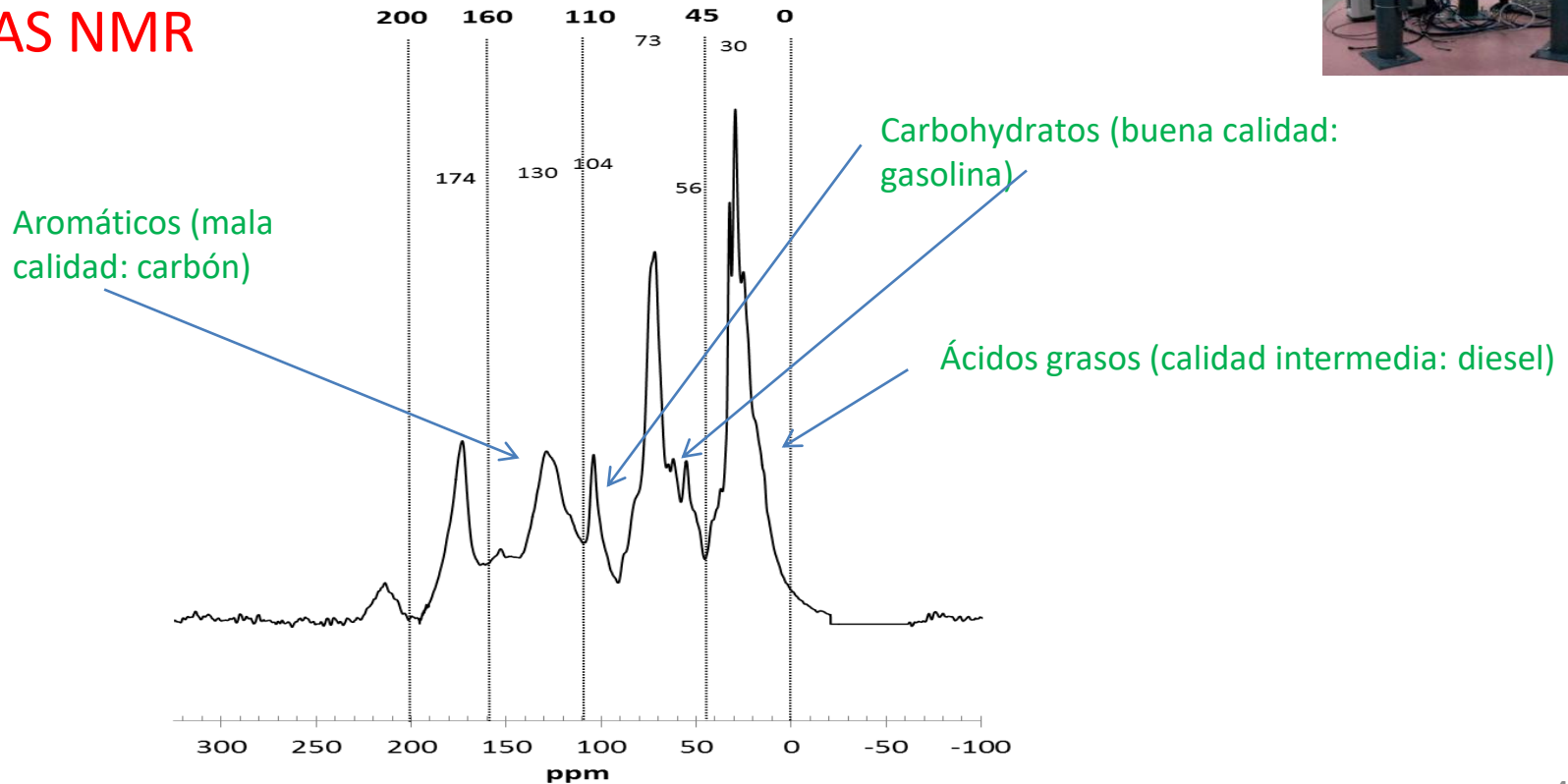
Resonancia Magnética Nuclear (^{13}C CPMAS RMN)



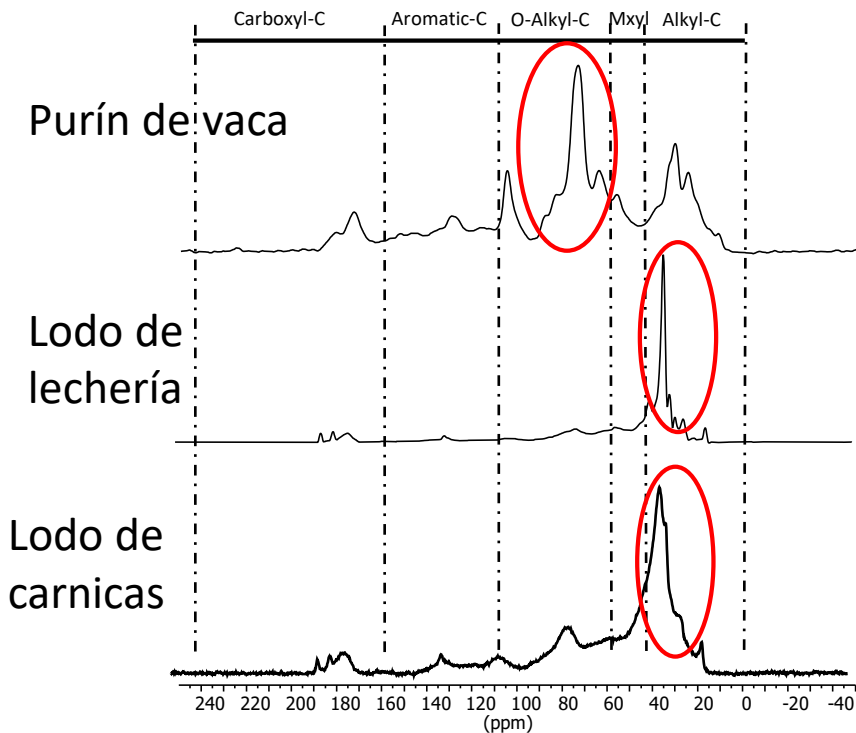
- **NMR (Nuclear Magnetic Resonance / Resonancia Magnética Nuclear):**
 - **El principio base:** Los núcleos de ^{13}C en la muestra se alinean en un poderoso campo magnético. Al ser bombardeados con pulsos de radiofrecuencia, absorben energía y "resuenan". Cuando vuelven a su estado base, liberan esa energía, que es detectada como una **señal**.
 - **La clave:** El entorno químico de cada átomo de carbono (si está en un grupo metilo, en un anillo aromático, etc.) hace que resuene a una frecuencia ligeramente diferente.

Composición de la MOS

^{13}C CPMAS NMR

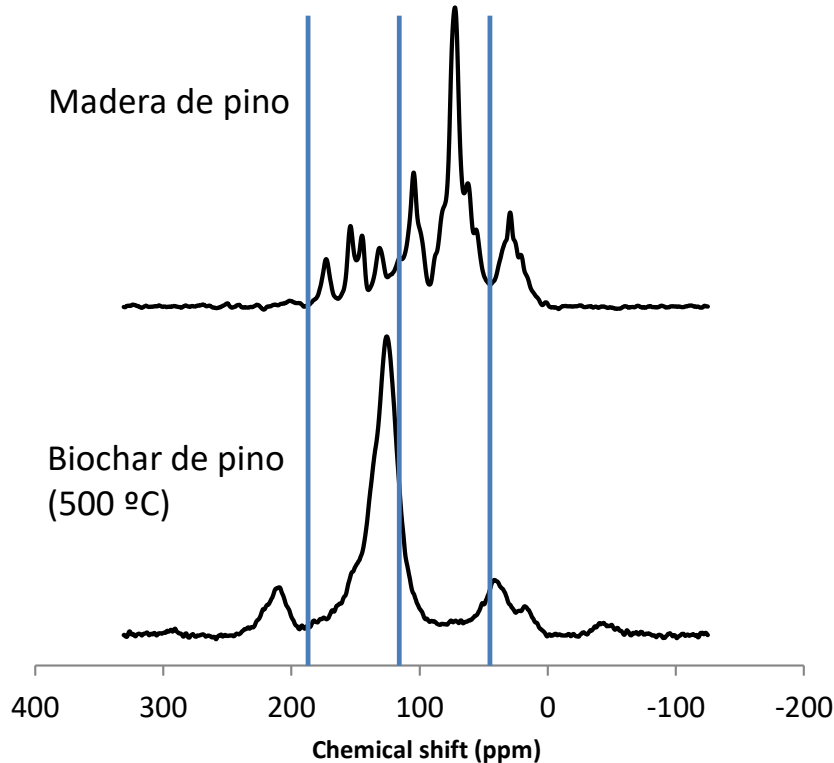


Materias primas para Biofertilizantes



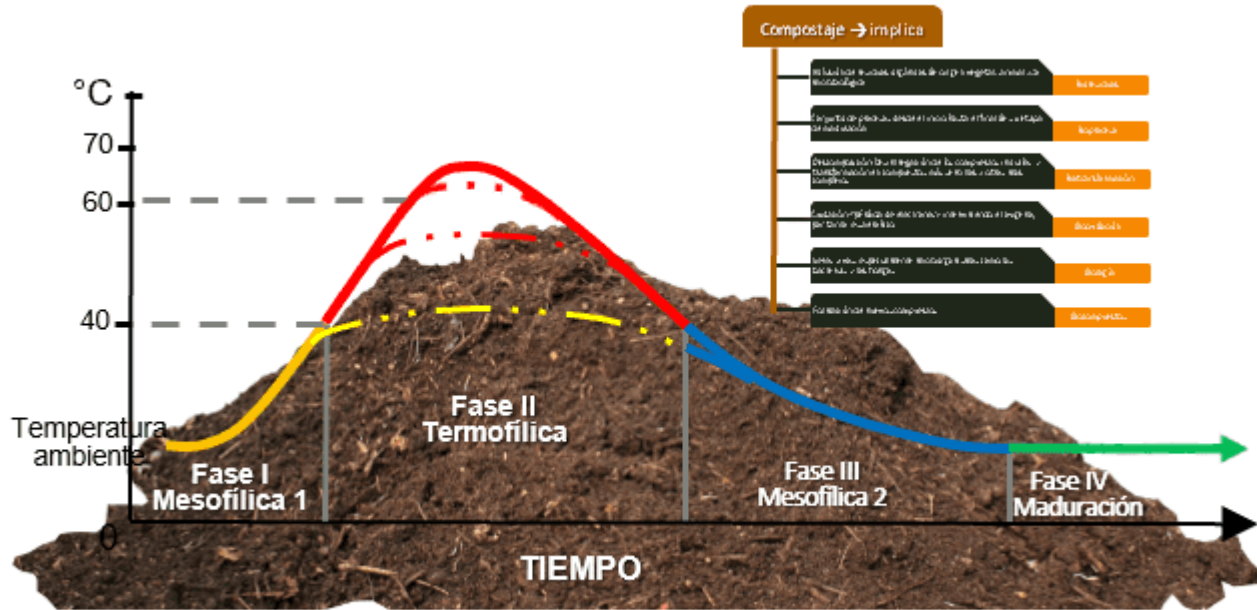
- Qué residuo tiene más carbohidrato
- Qué compuestos es más rico en lípidos
- Que tipo de MOS es (gasolina, diesel o carbón)

Materias primas



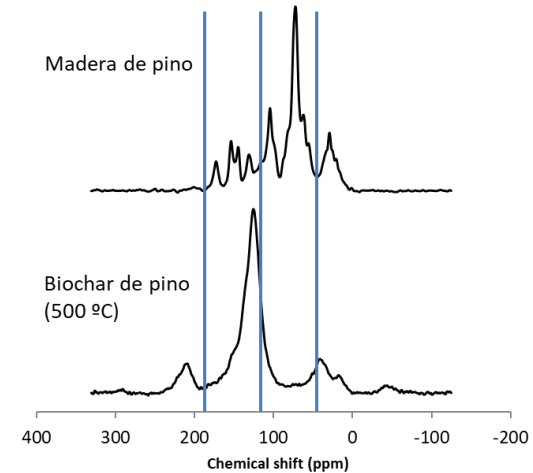
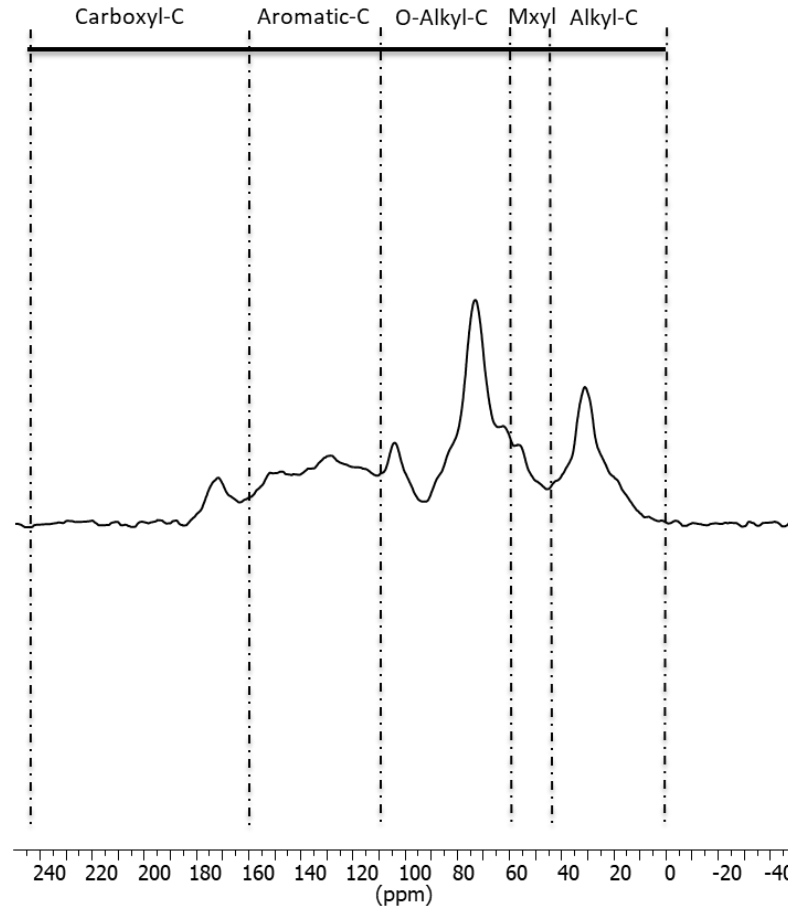
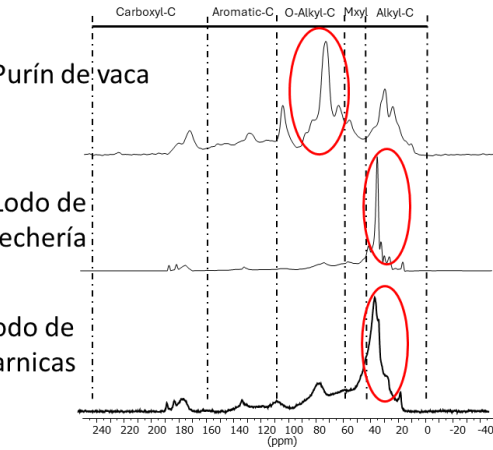
- Qué residuo tiene más carbohidrato
- Qué compuesto predomina en el biochar
- Qué tipo de MOS es (gasolina, diesel o carbón)

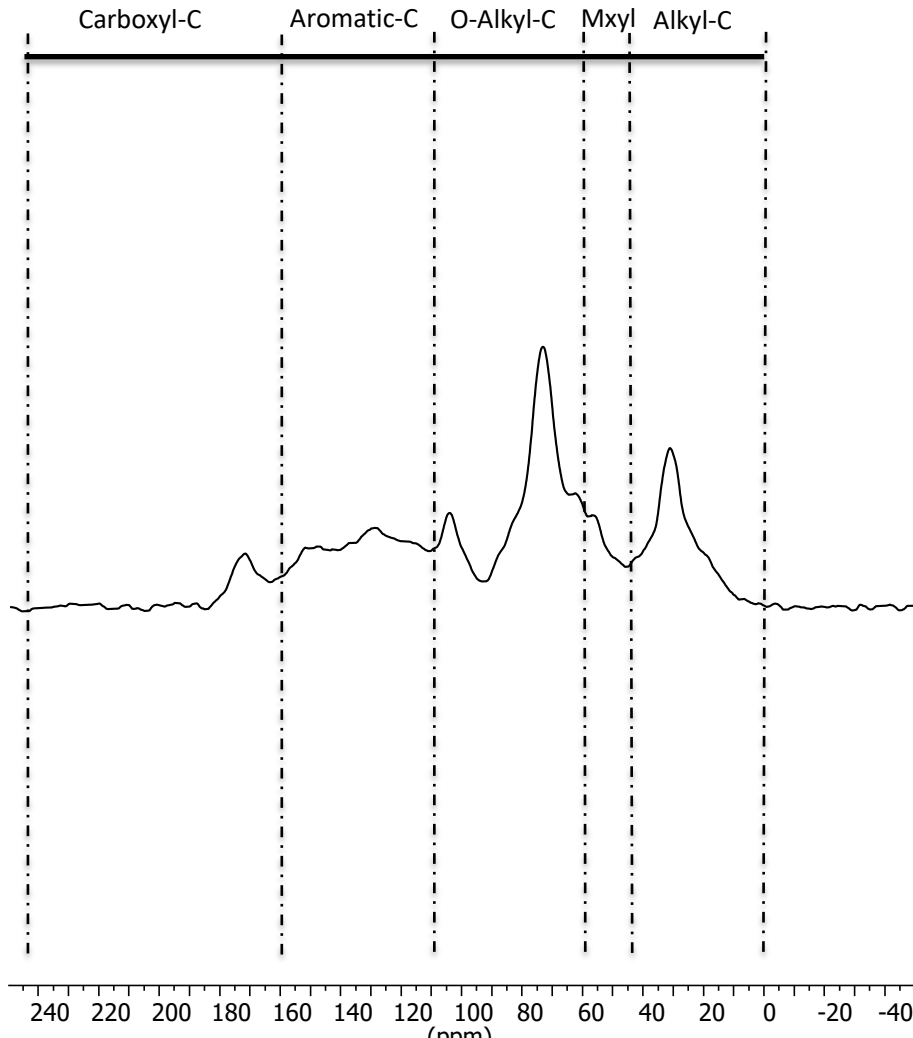
Proceso de compostaje



Compost

Qué cambios en la
composición se
producen





Compost

Mejora el tipo de combustible?

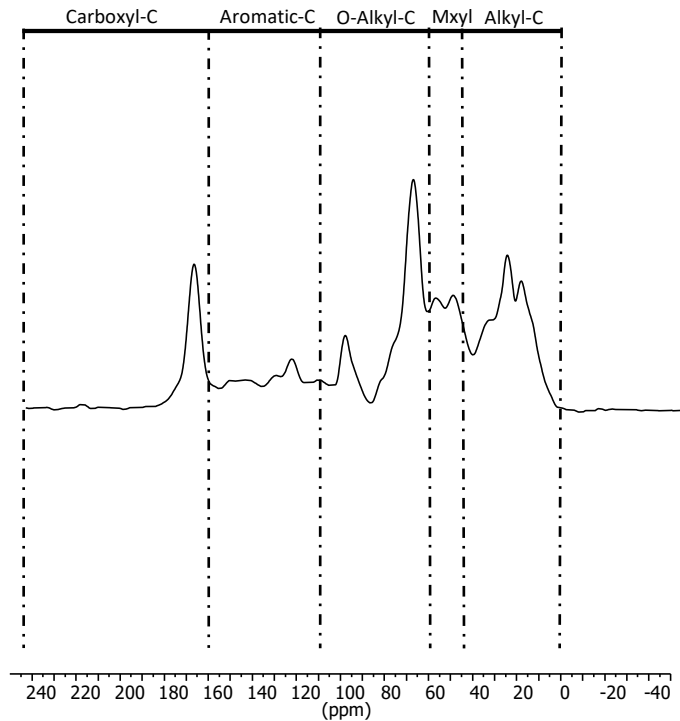
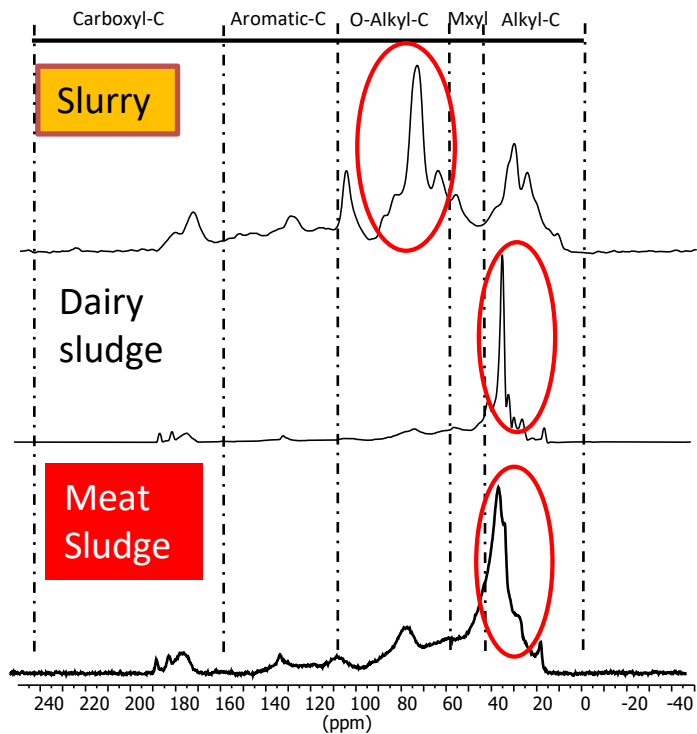
Mejora la carrocería??

Mejora el motor??



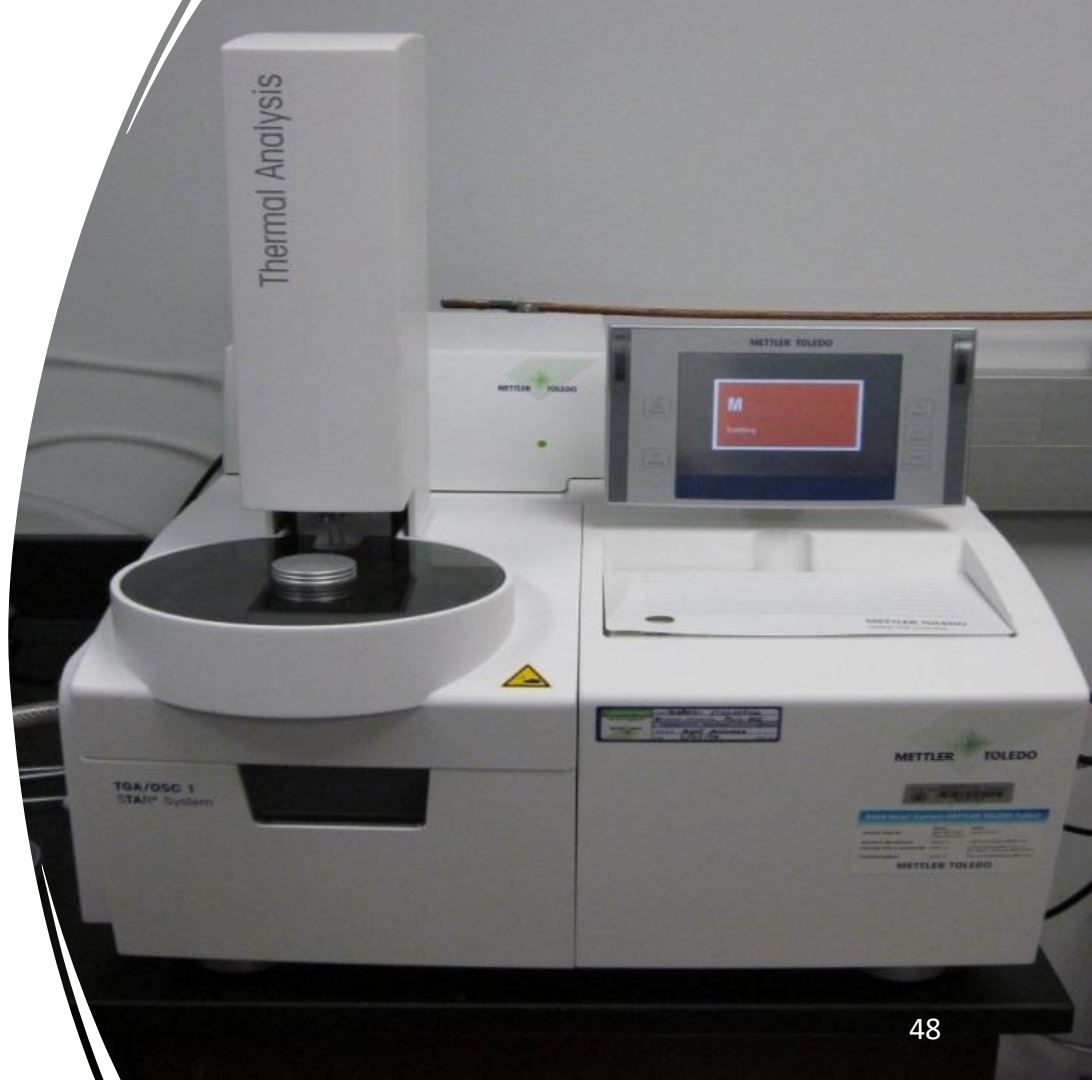
CUIDEMOS NUESTROS
SUELOS PARA EL
FUTURO

MOS digestatos



Thermo analysis (TA) as an approach to study the SOM quality

- ¿Qué mide?
 - La **pérdida de masa** (TA Termogravimetría) o **flujo de calor** (DSC DSC, Calorimetria Diferencial de Barrido) de la muestra en tiempo real a medida que aumenta la temperatura.
 - ¿Por qué pierde masa o hay un flujo de calor? Porque los componentes orgánicos e inorgánicos se **volatilizan** (se queman, se convierten en CO_2 , H_2O , etc.) o se **descomponen** a temperaturas específicas, perdiendo masa y liberando (reacción exotérmica) o absorbiendo (reacción endotérmica) calor.



VIDEO

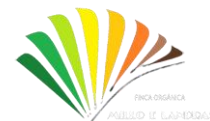


DSC_TG funcionamiento.mp4

- RMN y DSC compost

Strategy for the Circular economy model (3)

Check of the fertilizers, Transfer to users and final benefits



Economía circular: gestión de residuos, energía y fertilizante

Key Facilities for residues management and energy

Pilot digester (SOLOGAS): biogas



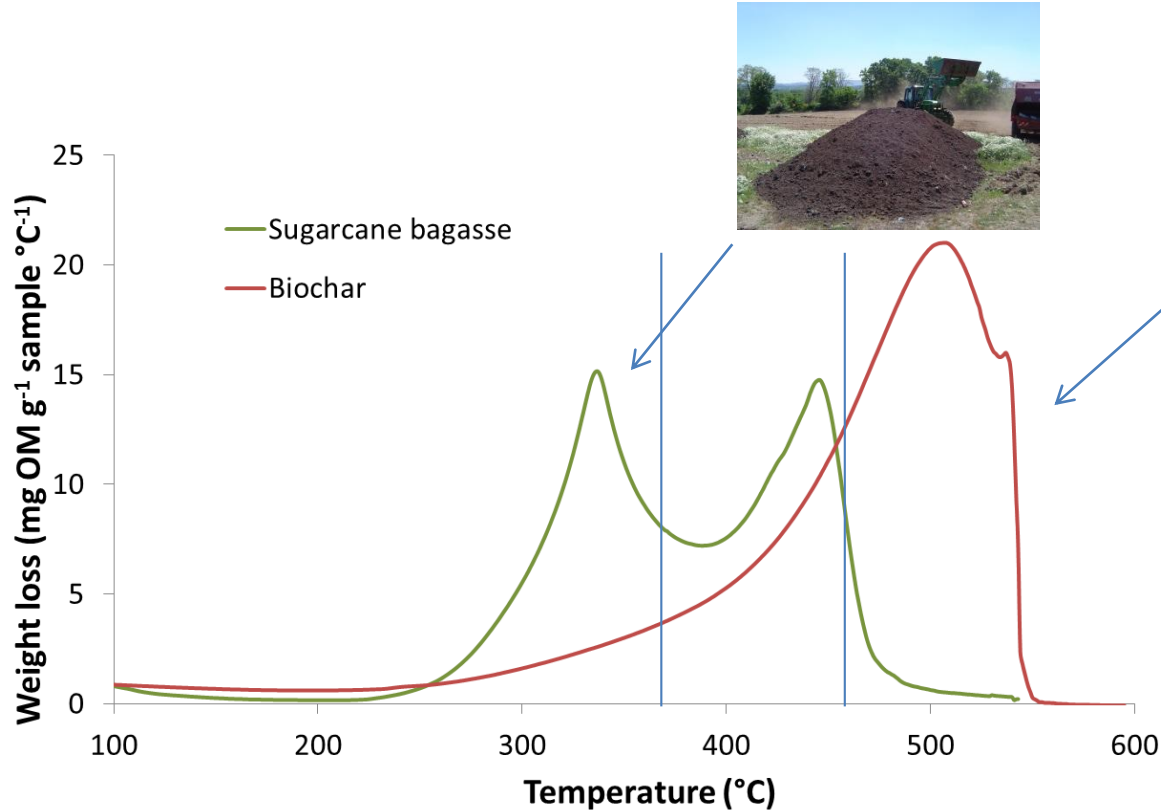
Pilot pyrolyzer (INTACTA): syngas and biochar



Composting facilities: compost



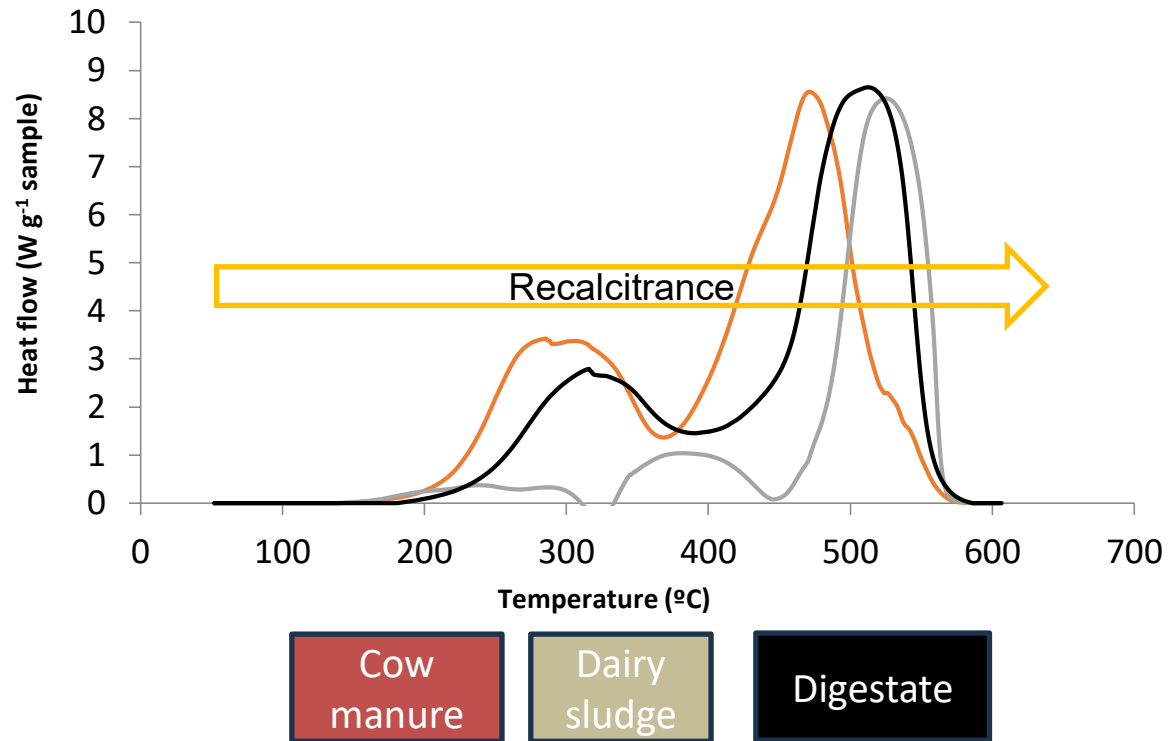
SOM in organic amendments

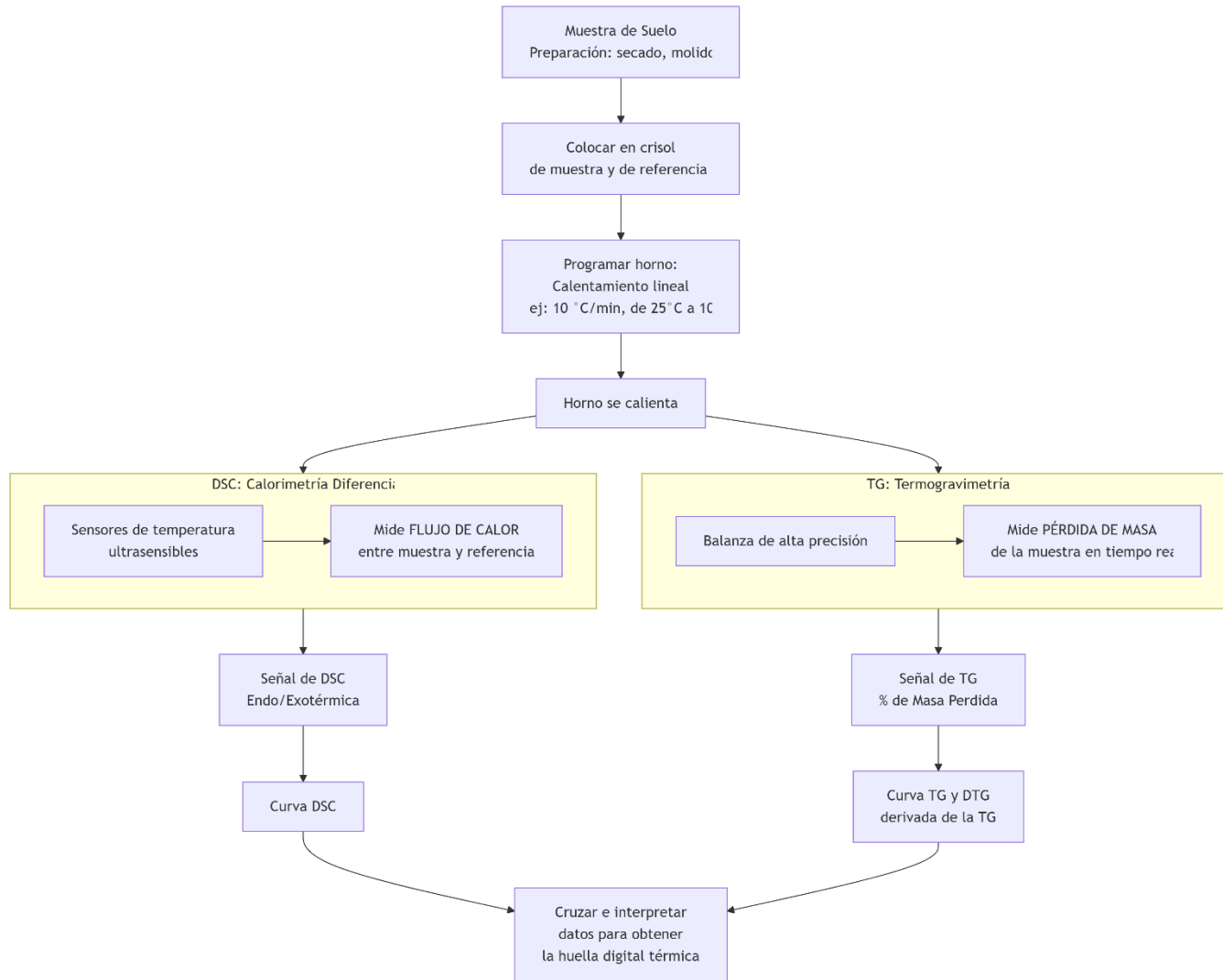


DISCUSSION

Why is necessary to know the OM recalcitrance of the organic amendments?

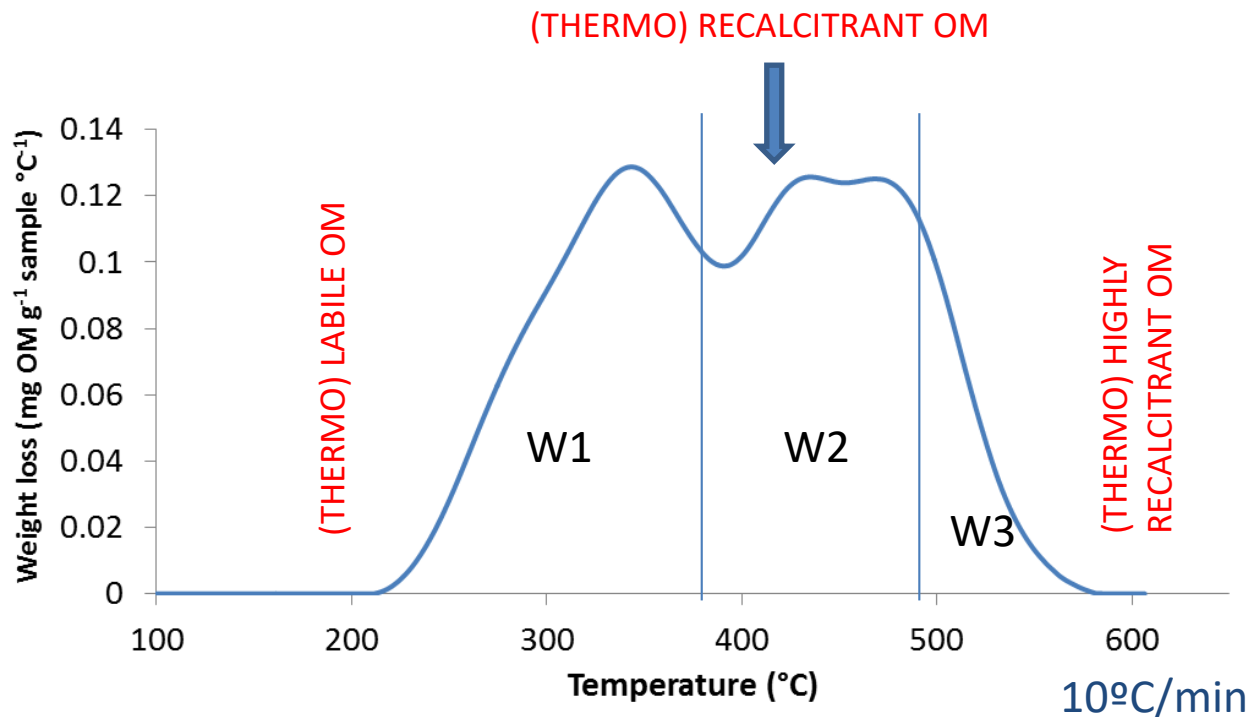
CARACTERIZACIÓN DE LA CALIDAD DE MOS PARA DISEÑAR DIGESTATO FERTILIZANTE

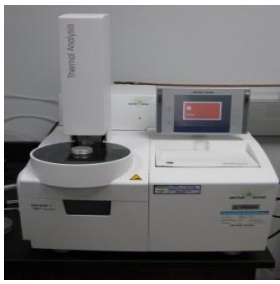




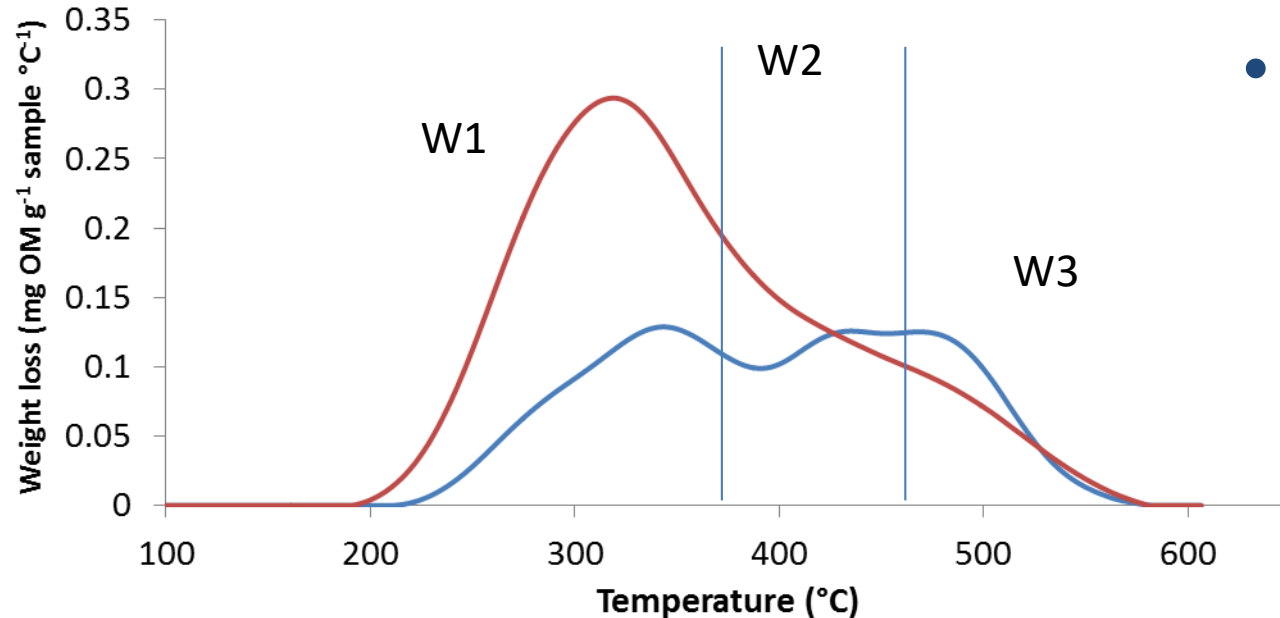


SOM quality by TA

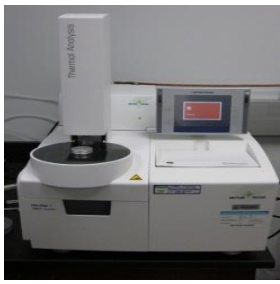




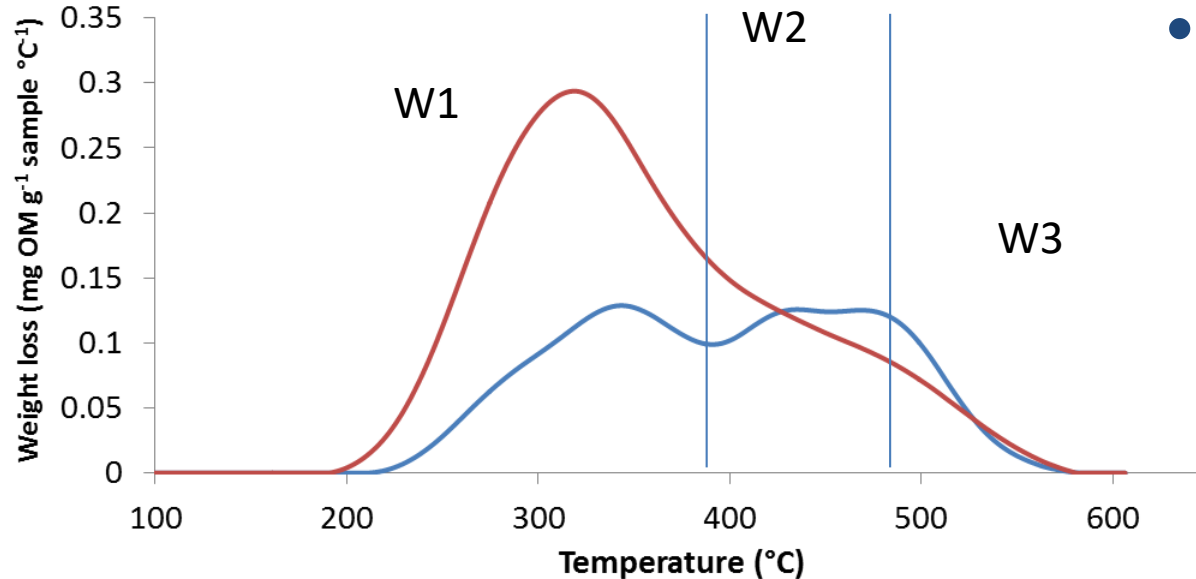
Compare these two soils



- What is the soil with the higher SOM content?



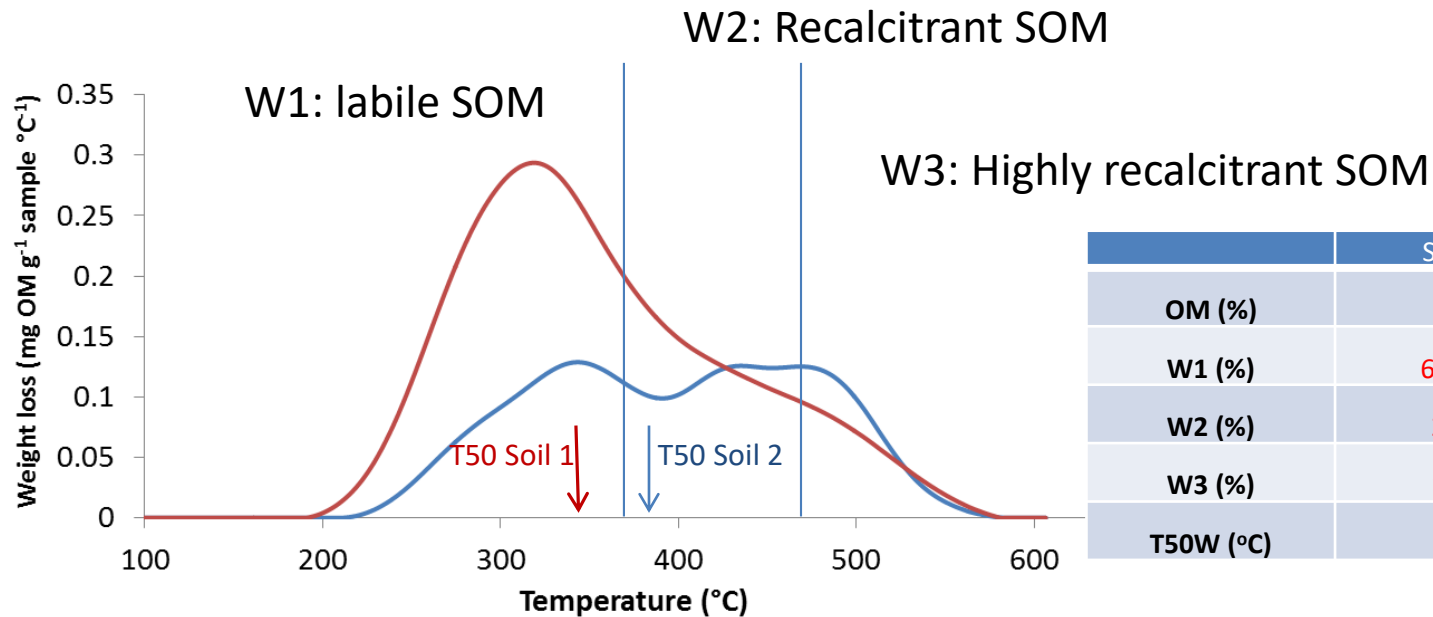
Compare these two soils



- What is the soil with higher amount of recalcitrant SOM?



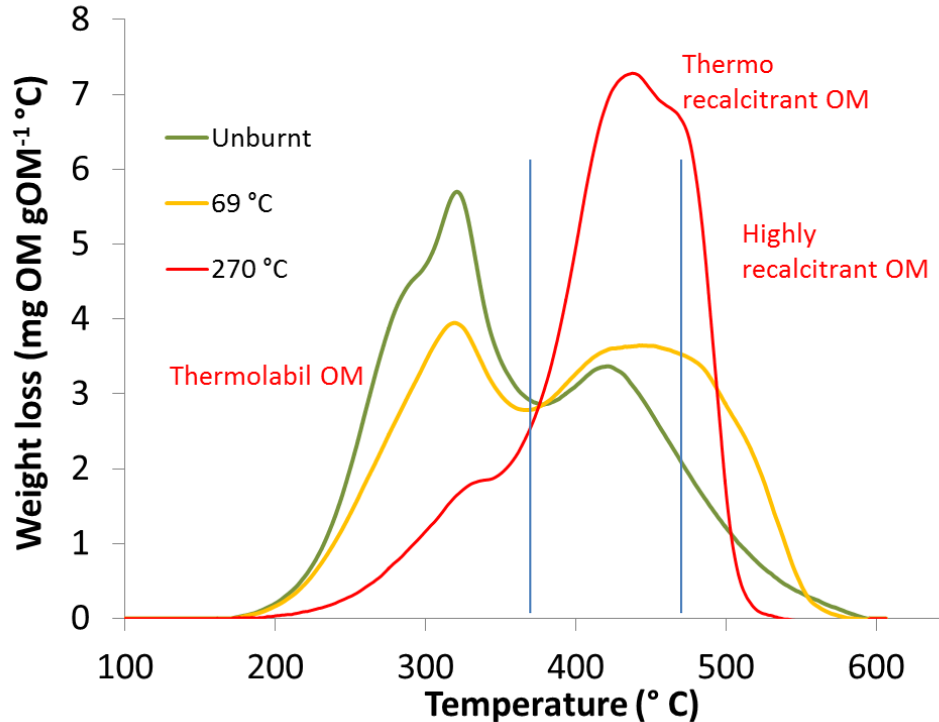
Easy interpretation



	SOIL 1	SOIL 2
OM (%)	7.1	6.0
W1 (%)	60 % *	45 %
W2 (%)	27 %	32 % *
W3 (%)	13 %	23 % *
T50W (°C)	344	382 *

T50: temperature at which the half of the weight is lost

For these three samples, identify the sample with the highest:



- 1) Total OM content
- 2) Thermal recalcitrant OM

(II) Some applications



1) Characterization of pyrogenic OM



2) Organic amendments



4) SOM in abandoned soils

A photograph showing a large fire burning across a grassy hillside. The fire is intense, with bright orange and yellow flames and thick white and grey smoke rising from it. The background features rolling hills and mountains under a clear sky. In the foreground, there is some dry vegetation and a small blue object on the ground.

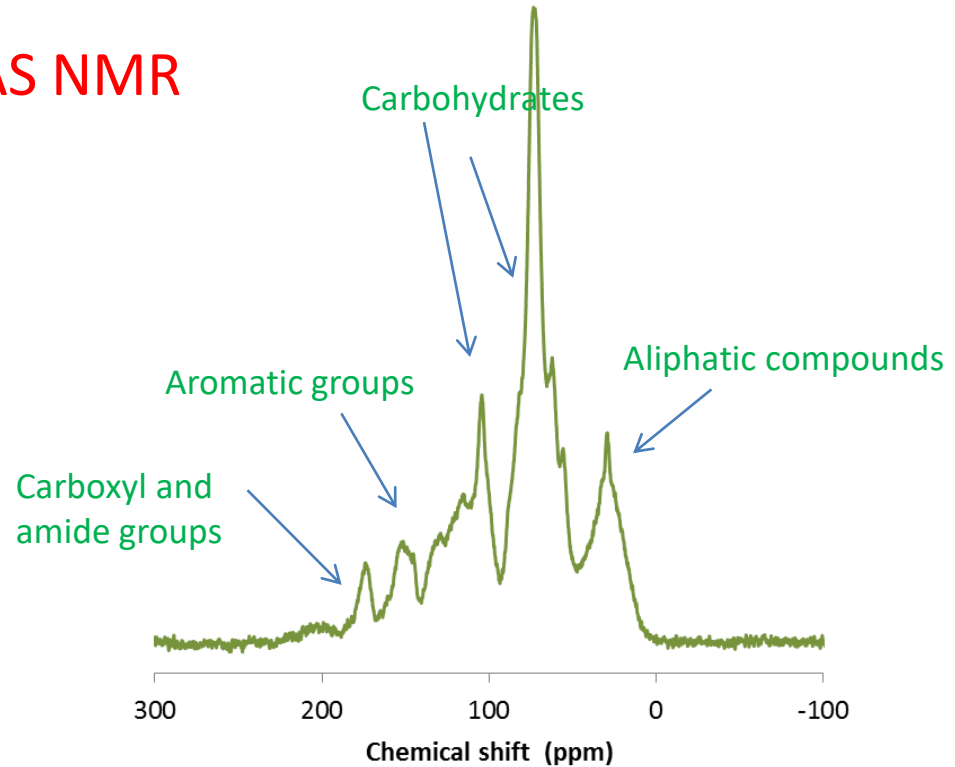
1. Caracterizar la MOS después del incendio para diseñar técnicas de conservación del suelo

Pyrogenic OM after fires

^{13}C CPMAS NMR



Unburnt Forest floor



Pyrogenic OM after fires

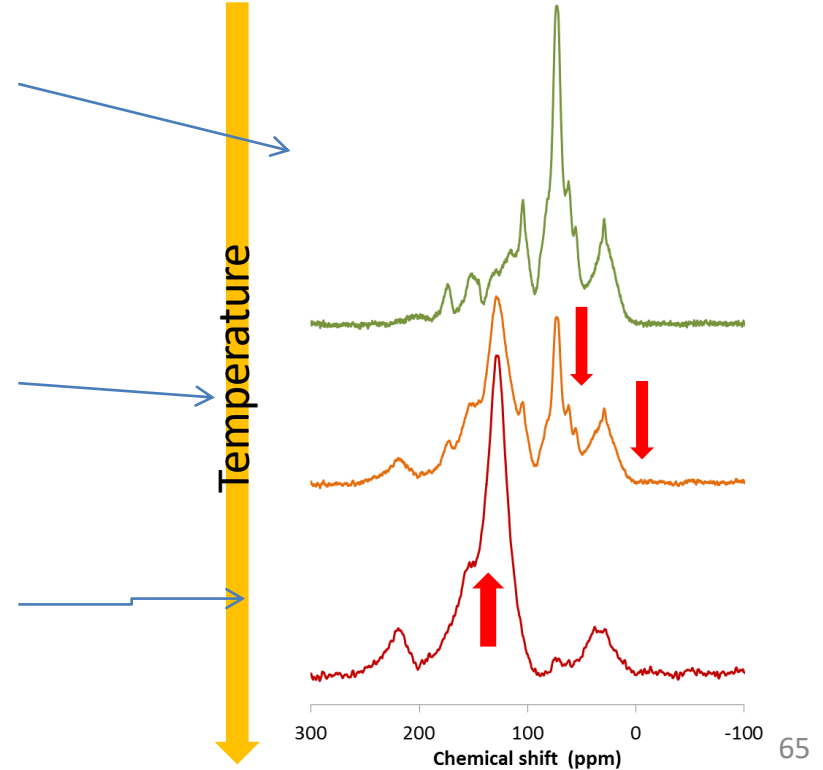
Unburnt



100-300 °C

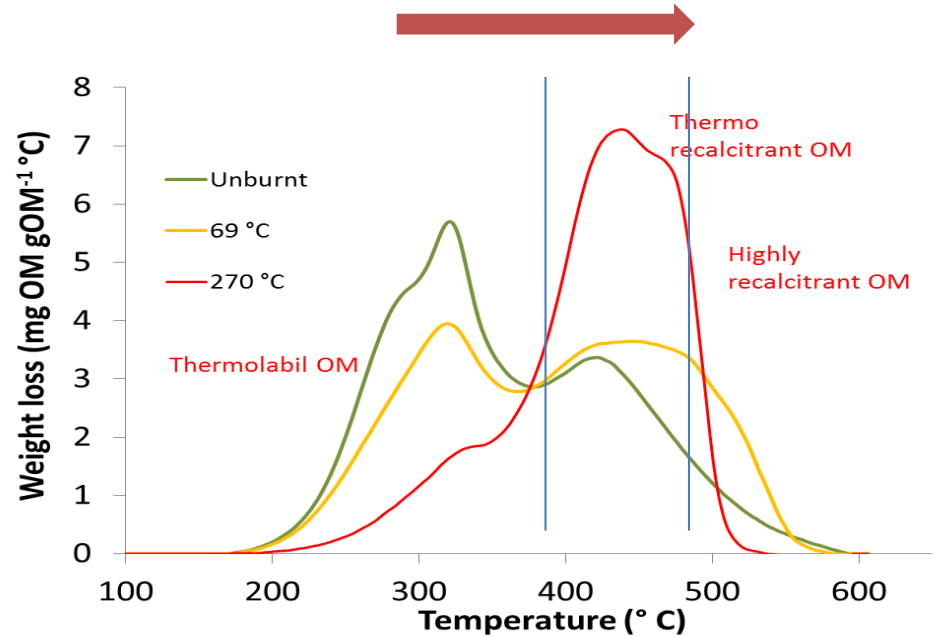
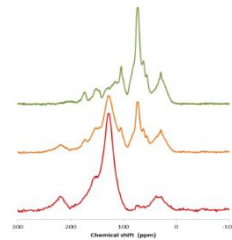


200- 500 °C



Pyrogenic OM after fires

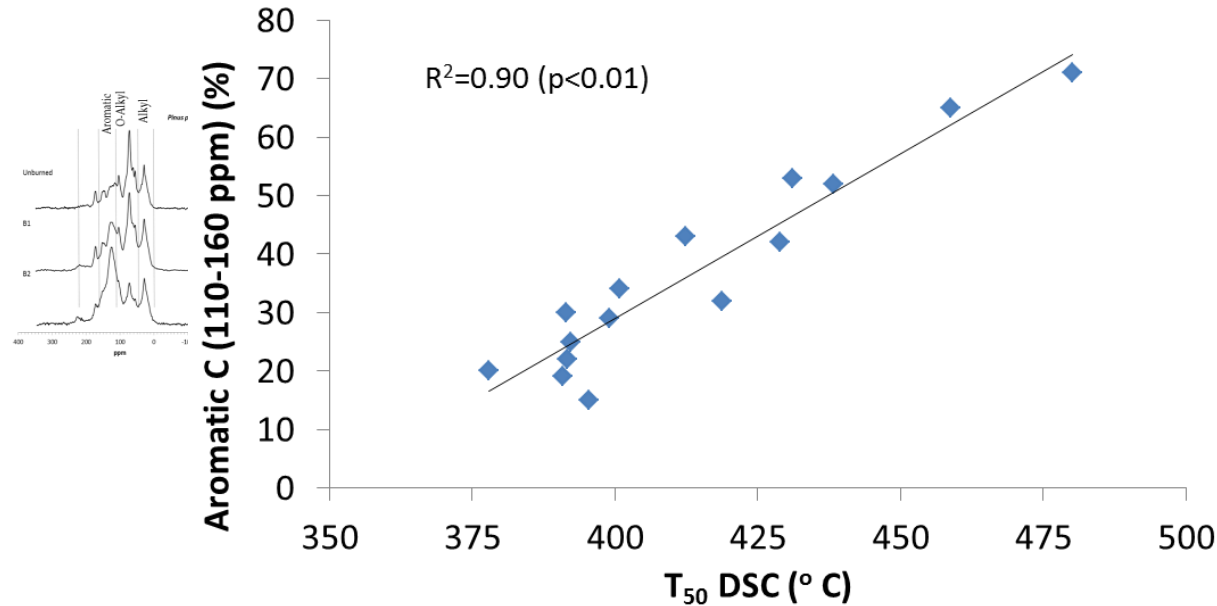
^{13}C CPMAS NMR



Merino A., Ferreiro A, Fontúrbel M.T., Barros N. Fernández C., Salgado J., Vega J.A. (2014). *Geoderma*, 226-227, 374-386.

Pyrogenic OM after fires

Burnt litters



DISCUSSION

The symbols indicate different samples of burnt litters taken after a wildfire.

What does this figure suggest to you?

- 1
- 2

Pyrogenic OM after fires: MINERAL SOILS

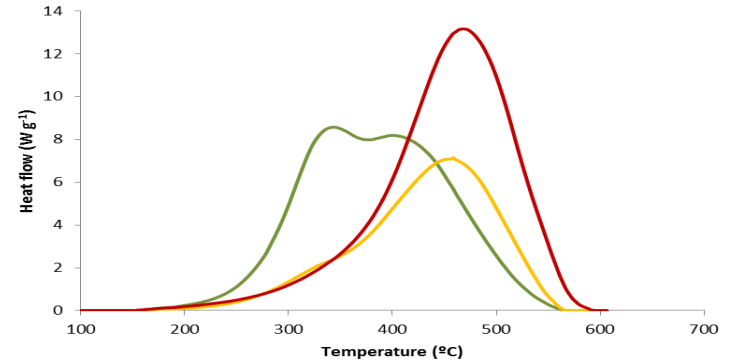




Foto: Agustín Merino

Application of the TA for the selection of soil restoration techniques in big wildfires

Aplicaciones de RMN y DSC al Estudio de la MOS

- **Calidad y Dinámica:** Un pico grande en la región de carbohidratos (O-Alquílico) sugiere MOS lábil. Un pico grande en la región aromática sugiere MOS estable (humificado) o presencia de biochar.
- **Origen:** La proporción entre lignina (aromáticos) y celulosa (carbohidratos) indica el origen de la materia vegetal.
- **Cambio de uso de suelo:** Permite comparar cómo la agricultura o la reforestación alteran la composición química de la MOS con el tiempo.
- **Secuestro de Carbono:** Identifica qué fracciones químicas de la MOS persisten durante más tiempo en el suelo, clave para estrategias de mitigación del cambio climático.
- En resumen, la **^{13}C CPMAS NMR** es una técnica poderosa y no destructiva que permite "fotografiar" la composición molecular de la materia orgánica del suelo, proporcionando información invaluable sobre su origen, calidad y destino.

Mecanismos de estabilización de la MO

Protección física

Mecanismos de estabilización de la MOS

2. Interacción con minerales



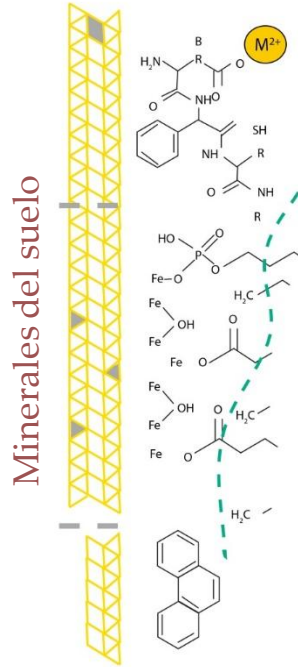
“no saturado en MOS”

“saturado en MOS”



Interacción con los minerales

MOS asociada los minerales (MO protegida)



“MOS protegida de la descomposición”

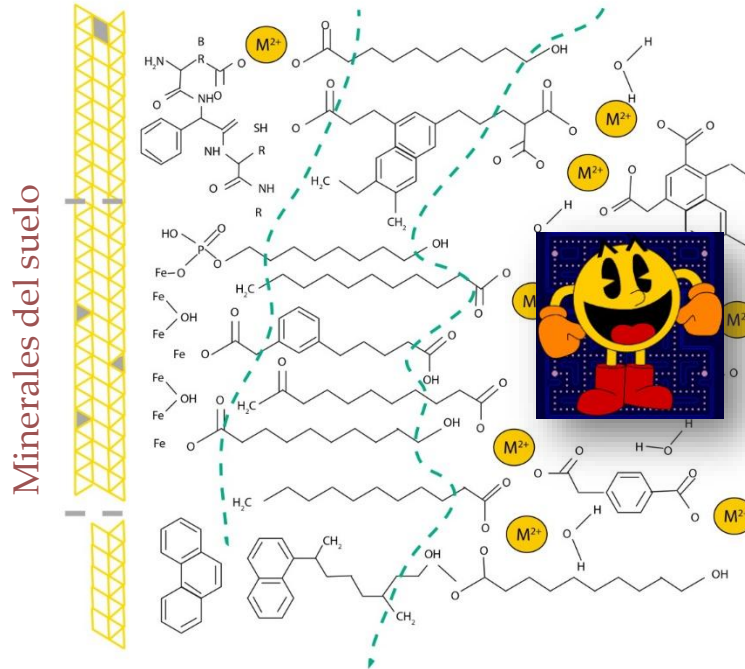


Interacción con los minerales

MOS libre (MO sin proteger)

“MOS protegida”

“MO libre sin protección
frente a la descomposición”

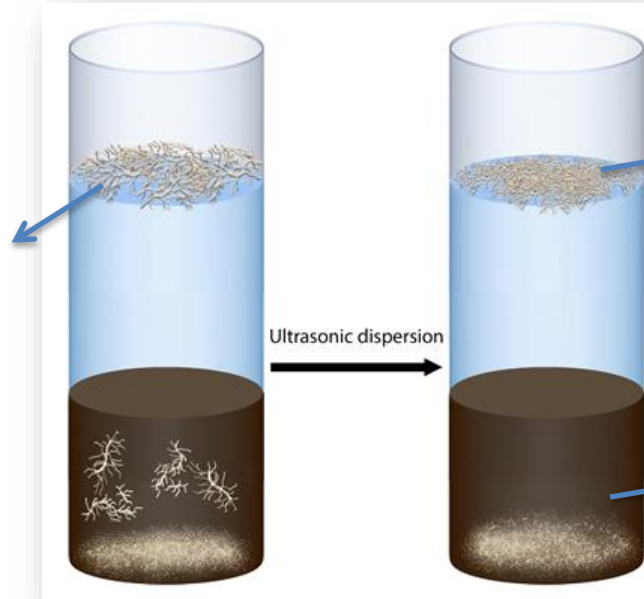


MOS libre y MOS asociada muestran diferentes densidades

FRACCIONAMIENTO POR DENSIDAD

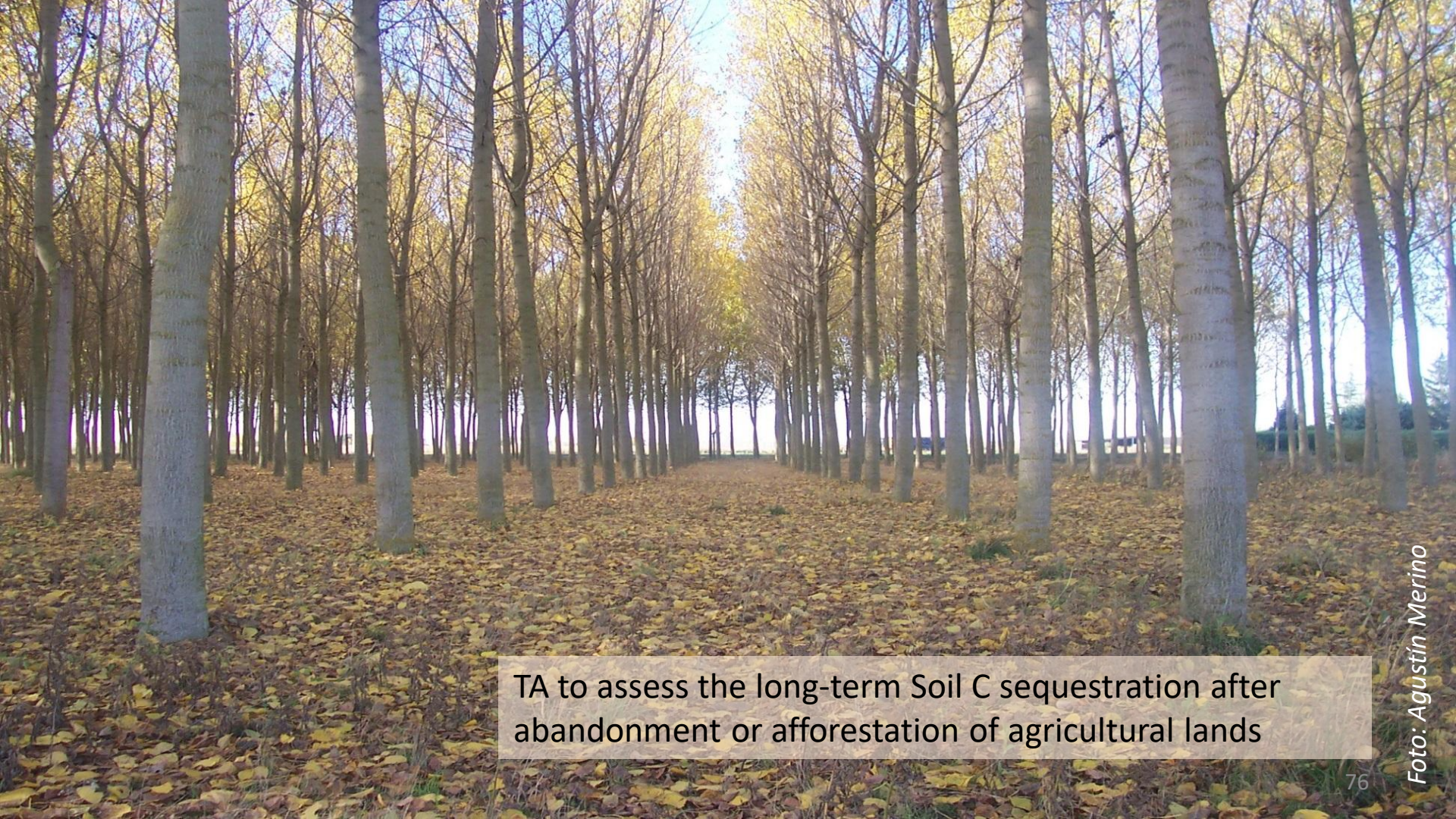
Disoluciones de Na
Polytungstato de
diferentes
densidades

MOS libre (fPOM)
 $D = 1,6 \text{ g cm}^{-3}$



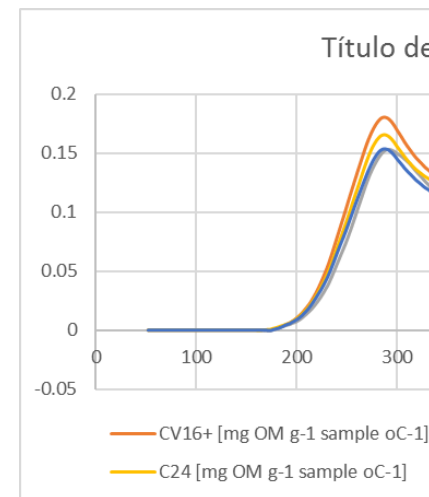
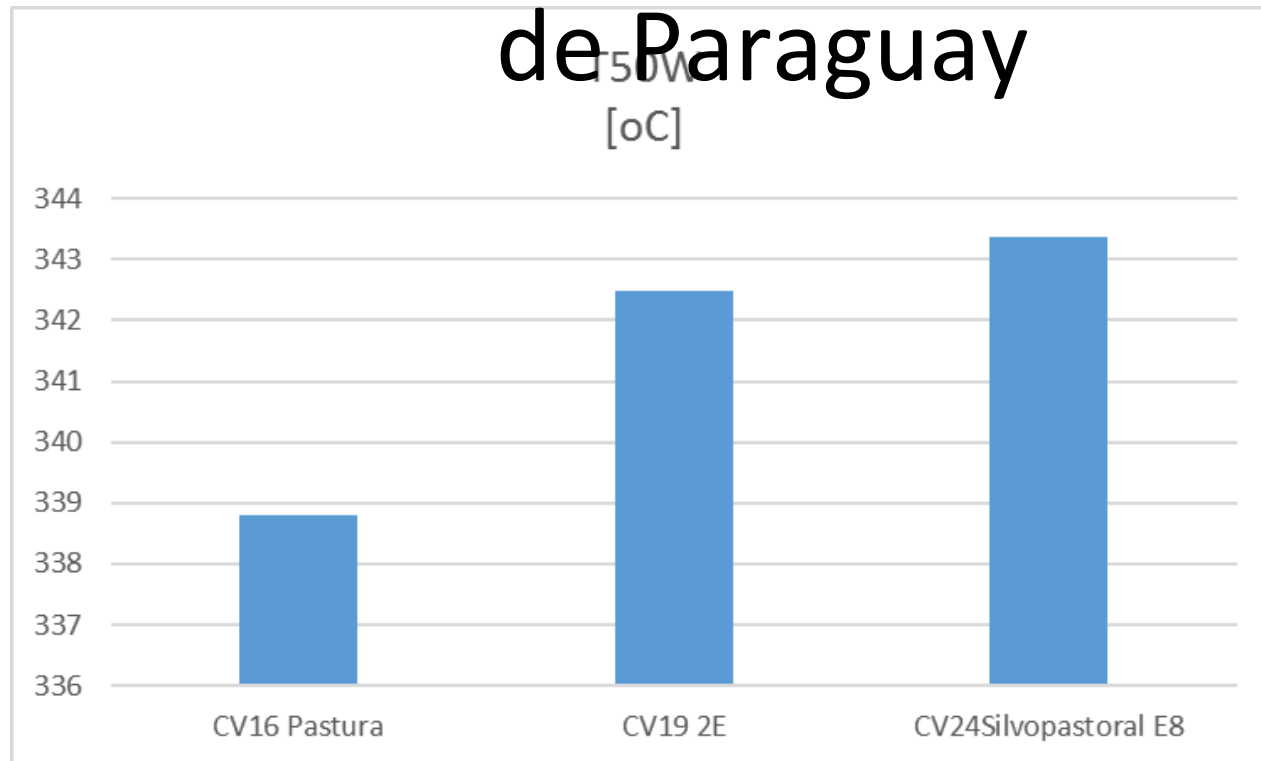
MOS libre
ocluída
(oPOM)
 $D = 2,0 \text{ g cm}^{-3}$

MOS
asociada a
los minerales
(MAF)

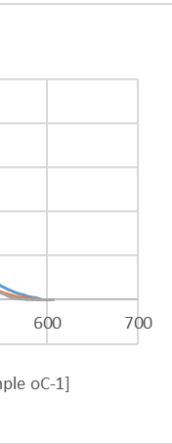
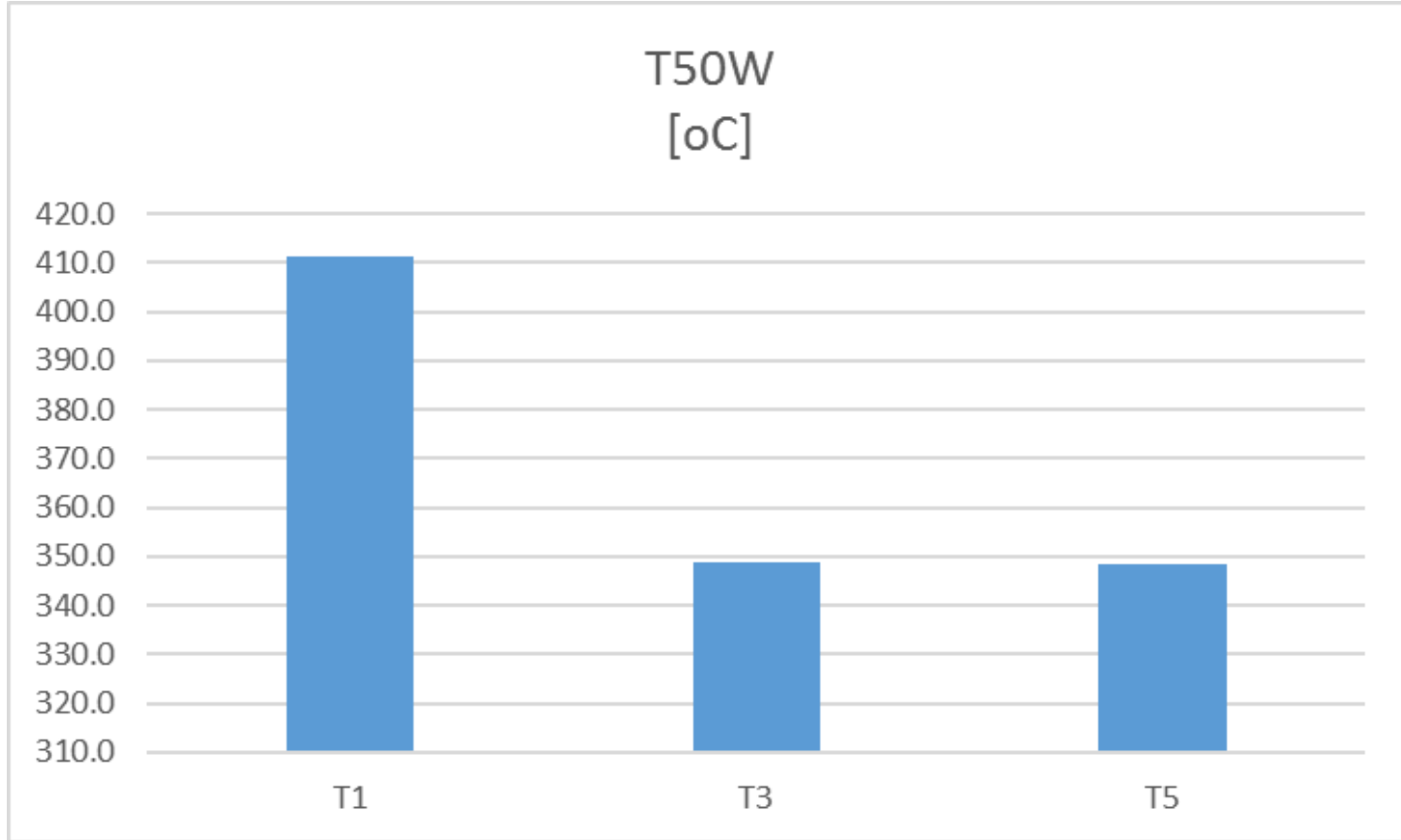


TA to assess the long-term Soil C sequestration after abandonment or afforestation of agricultural lands

Nuevas plantaciones en tierras bajas de Paraguay



Aporte de gallinaza en suelos de



Summary

- **The TA are useful to complement other techniques** to study the SOM quality
- They are specially valuable when a **high number of samples are required.**



3. Decomposition of litterfall in forests

Decomposition of litterfall



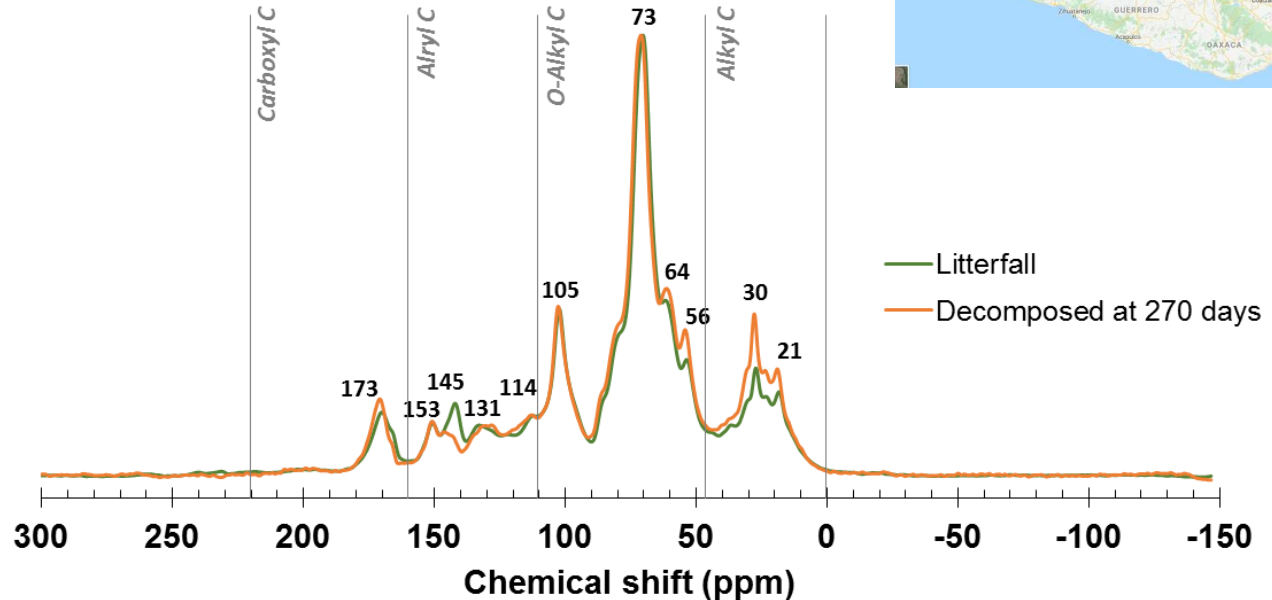
Litterbags

QUESTION

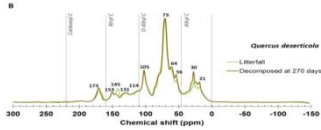
Do you think there are great changes in SOM composition during the decomposition process??

^{13}C CPMAS NMR

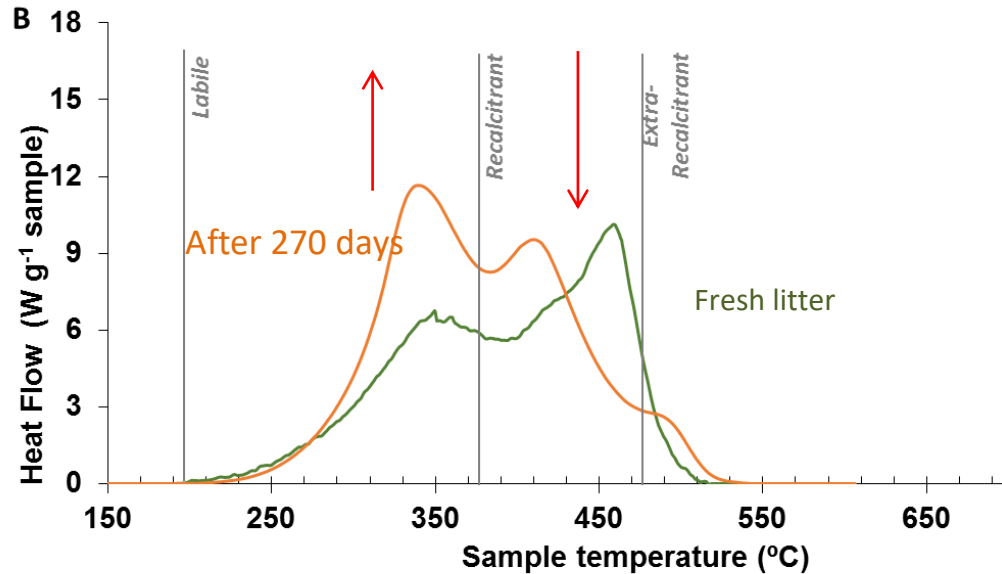
B



Decomposition of litterfall



THERMAL ANALYSIS (TA)



DISCUSSION

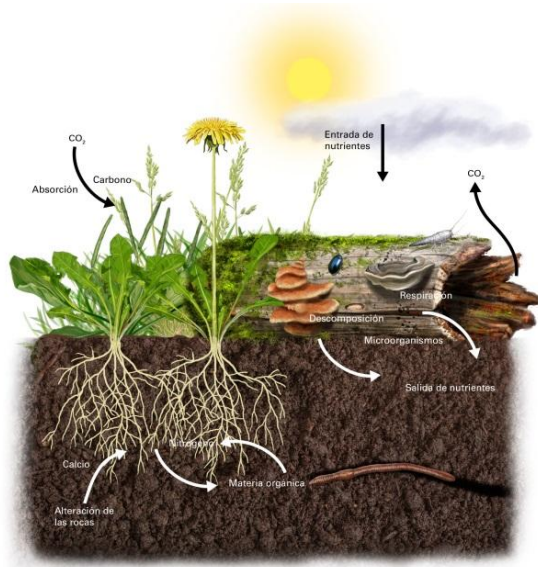
The NMR did not reveal great changes in the composition of the two types of litter. So, what could be the reason of the differences found in the TA ?



TA to infer the dynamics of carbon and nutrients
when new species are introduced



For what we need to know the SOM quality???



- Microbial activity and biodiversity
- Organic matter turnover
- Nutrient cycling

SOM in abandoned agricultural lands under different climates



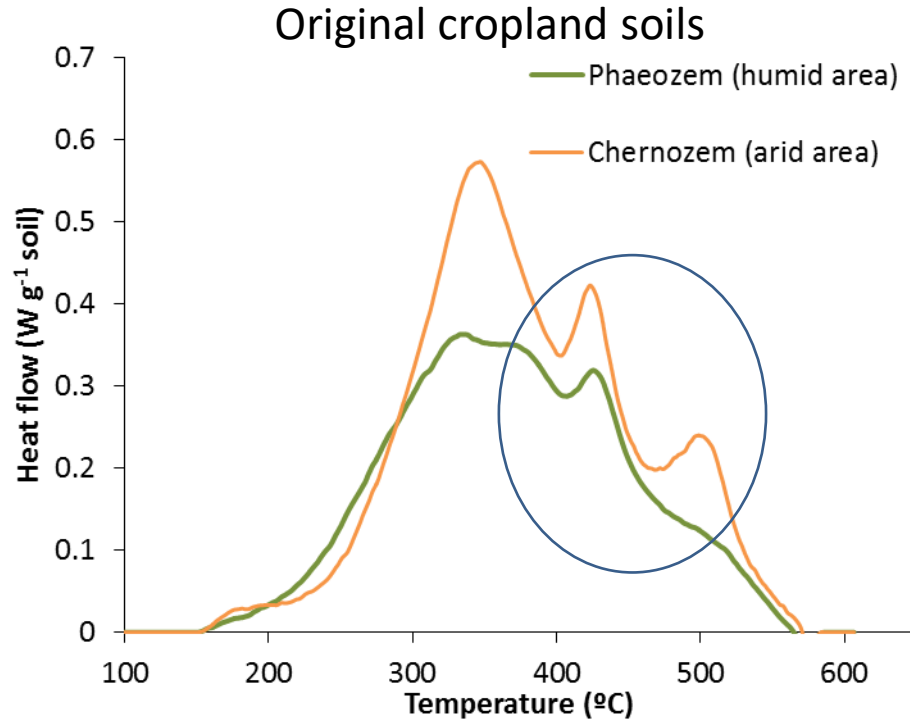
Phaeozems
(Moscow)



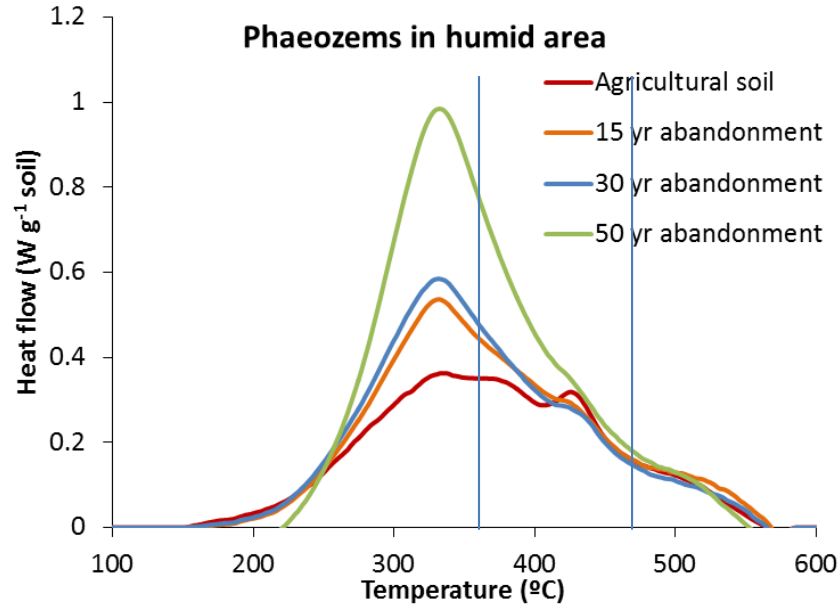
Cherzozems
(Rostov)



SOM in abandoned agricultural lands



SOM in abandoned agricultural lands

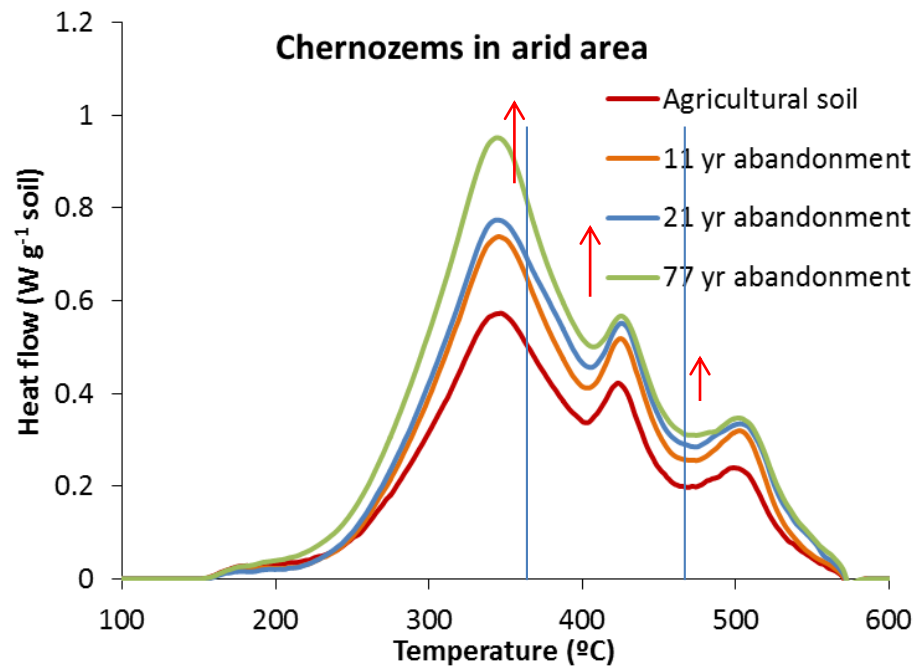
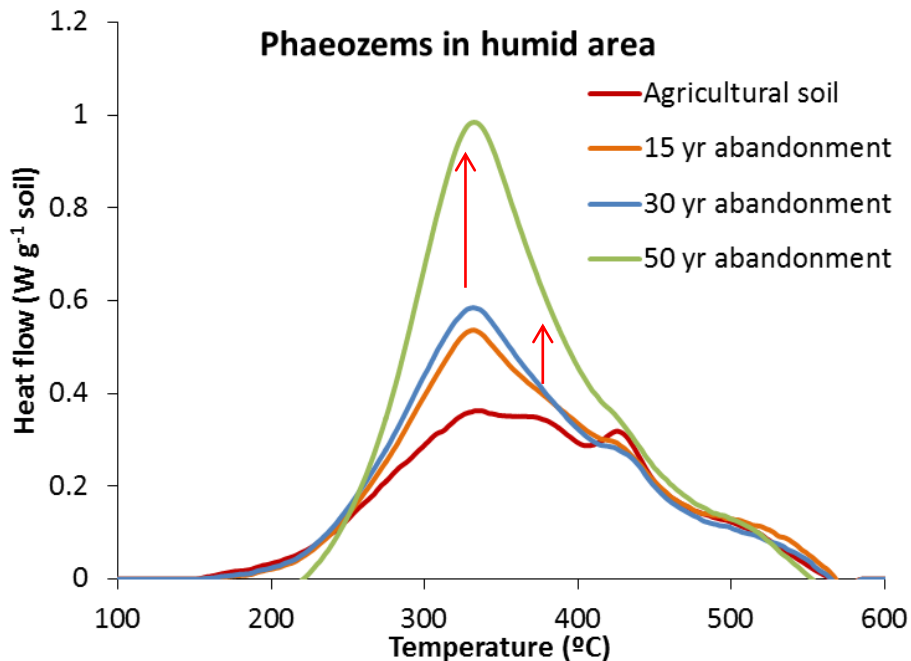


QUESTION

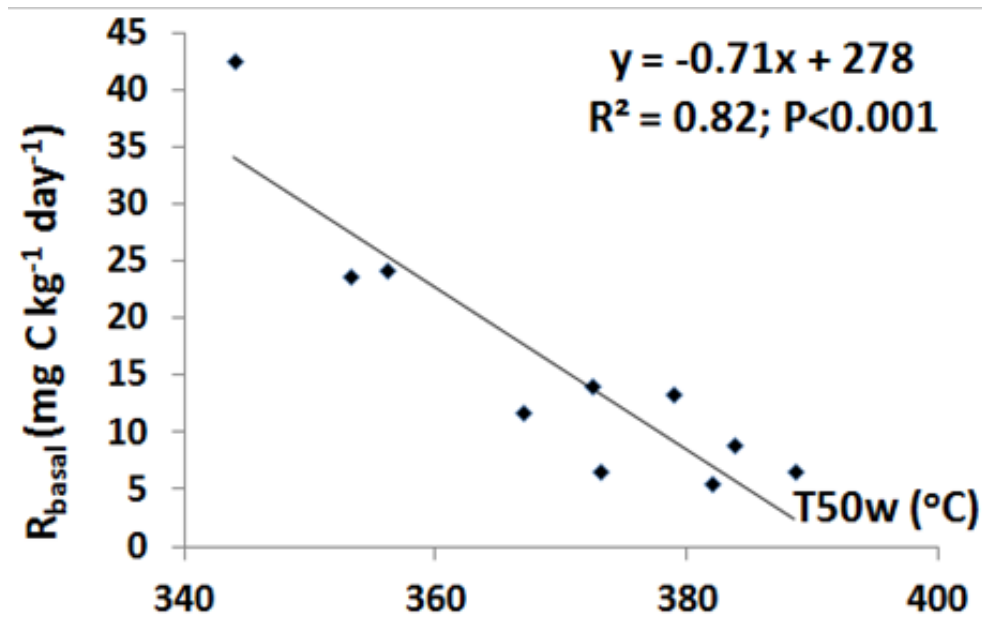
How is the type of the new OM, labile or recalcitrant?



The SOM gained in the arid area is more recalcitrante



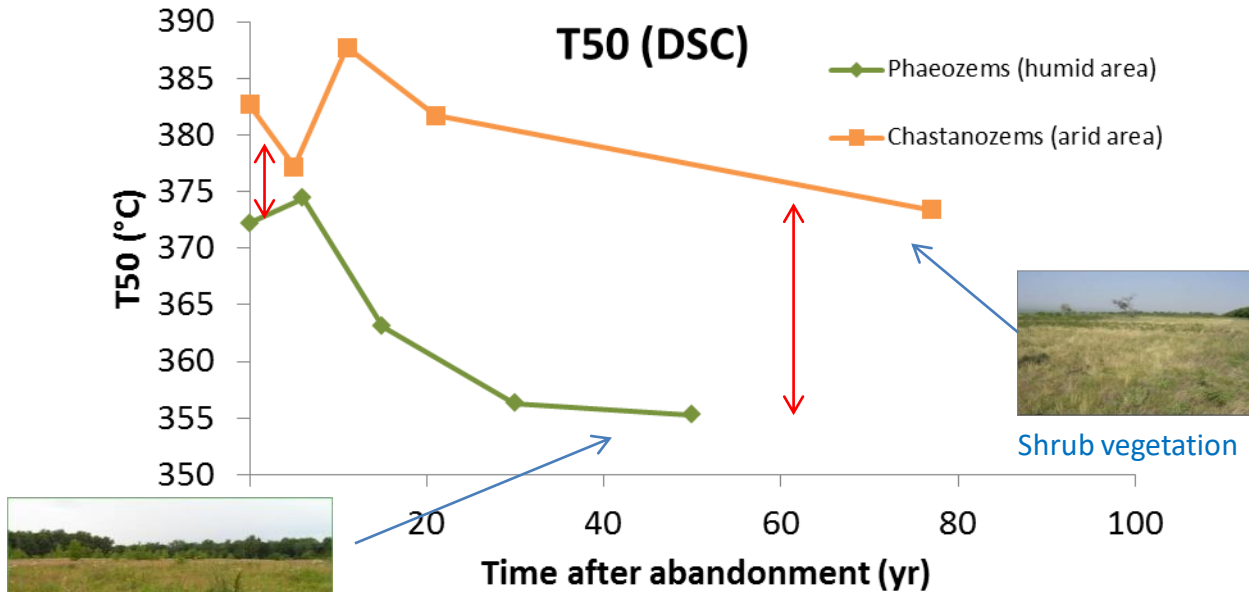
Thermal Recalcitrance as a proxy of biological recalcitrance??



DISCUSSION

May be TA can be used as a index of OM turnover

The SOM gained in the arid area is more recalcitrant

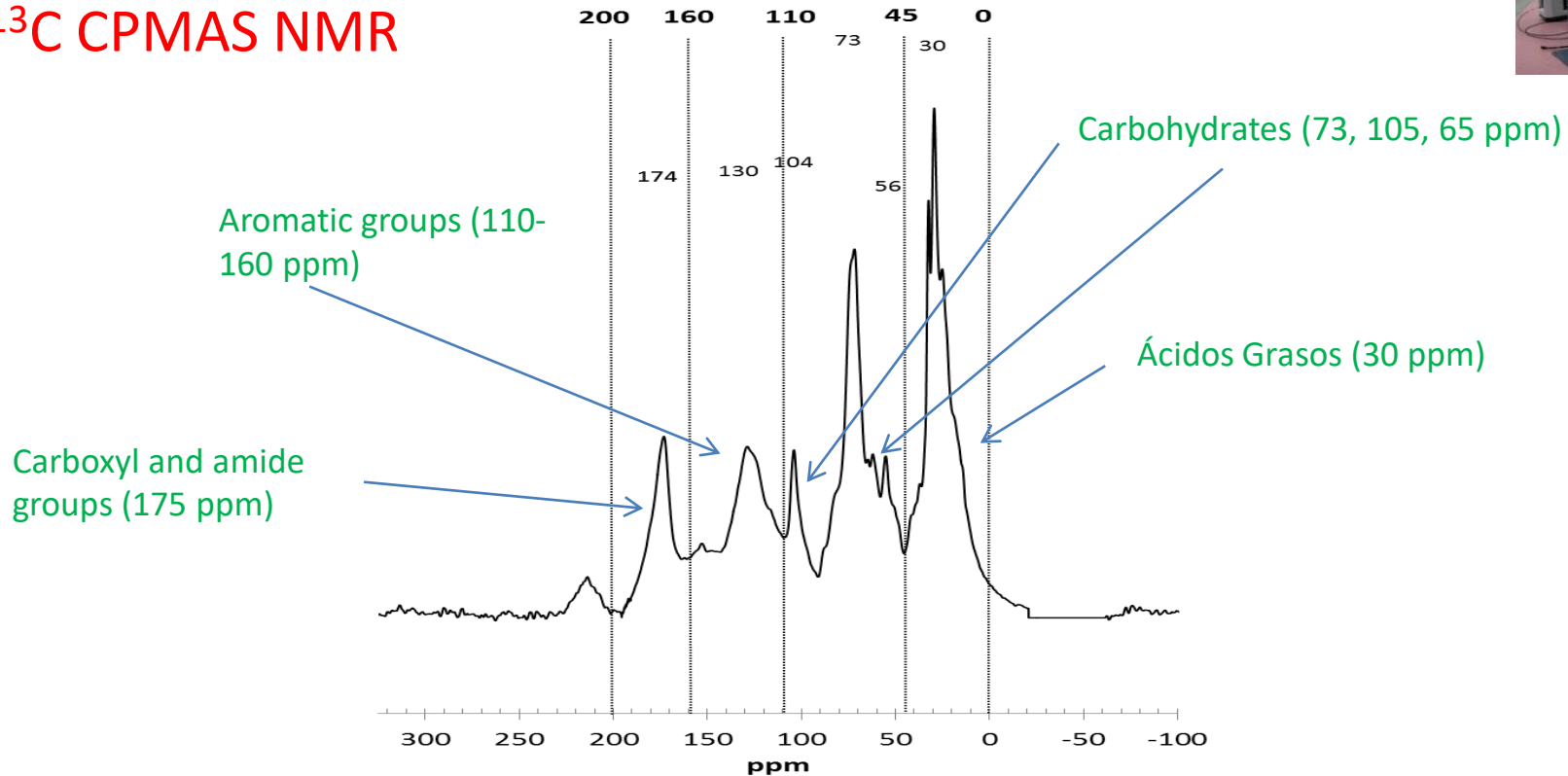


DISCUSSION

What is the main implication of the different type OM gained throughout this time?

SOM composition

^{13}C CPMAS NMR



¿Para Qué Sirve
Conocer la calidad de
la MOS?



3. Secuestro de Carbono y Mitigación del Cambio Climático

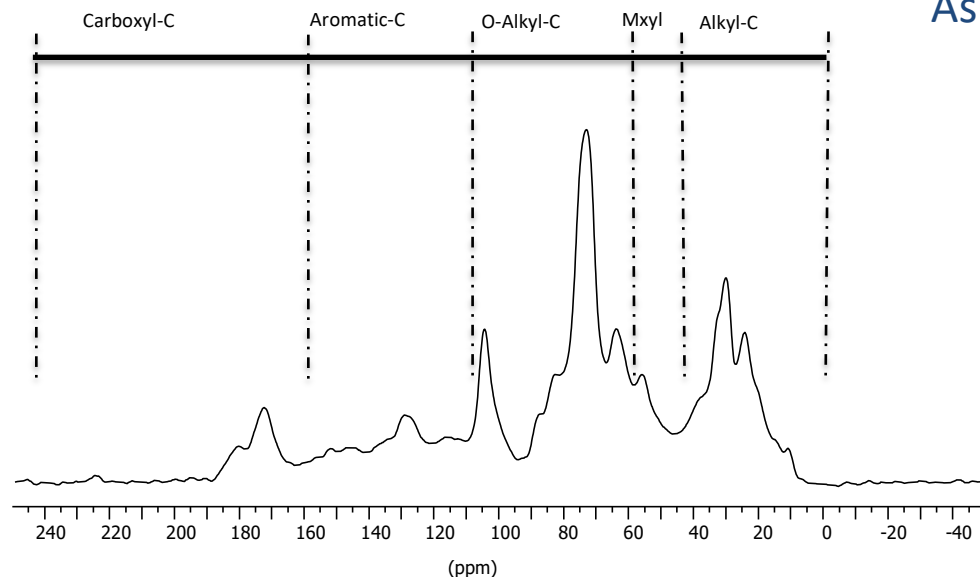


¿Para Qué Sirve
Conocer la calidad de
la MOS?

Secuestro de Carbono y Mitigación del Cambio Climático

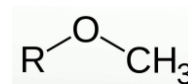
- **Estrategias de captura de CO₂:**
Para combatir el cambio climático, queremos que el carbono se quede en el suelo el mayor tiempo posible. Los materiales de **baja calidad (recalcitrantes)** son ideales para esto, ya que forman carbono estable que puede permanecer en el suelo durante décadas o siglos.
- Conocer la calidad nos ayuda a elegir las enmiendas correctas para maximizar el secuestro de carbono.

La "Huella Digital" Química

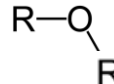
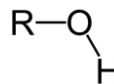


Asignación clave de regiones en el espectro:

Methoxyl



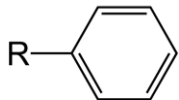
O-Alkyl-C



Carbohydrates

Materia orgánica fácilmente degradable (restos vegetales)

Aromatic-C



→ Aromatic compounds

Materia orgánica recalcitrante, muy estable

Alkyl-C



Lipid compounds

Materia orgánica joven, restos microbianos, resistente