

04-003

### **Processing of ashes from the treatment of greenhouse crops wastes for soil stabilization in lineal works**

Laura Morales Hernández<sup>1</sup>; Eduardo Garzón Garzón<sup>1</sup>; Pedro José Sánchez-Soto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Almería; <sup>2</sup>Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Universidad de Sevilla (US);

In this investigation it is developed a new product to be applied for soil stabilization. It is based on ashes processed from pyrolysis of wastes coming from greenhouse crops residues. These residues as byproducts are produced in an Integral Treatment Plant of Agricultural Residues at Paraje El Jabonero (Níjar, Almería, Spain). They are formed, in decreasing content, by tomatoes, zucchini and peppers and constituted practically by a vegetal fraction (lignocellulosic organic material of slow microbiologic decomposition) and a minor proportion of inorganic fraction (earth material composed by the original soil accompanying the vegetal fraction).

The physico-chemical and mineralogical study of the obtained ashes processed under laboratory conditions are affected by the original composition of the vegetal residue, with several influencing factors such as the particle size, impurity content, specific surface, proportions of organic and inorganic fraction, pyrolysis temperature and processing conditions.

It was found that the optimum pyrolysis temperature range was 800-1000 °C because the content of alkaline and earth-alkaline elements is higher, which favoured the cementing properties after hydrating, in particular for applications as soil stabilization materials in lineal works.

**Keywords:** vegetal residues; ashes; soil stabilization

### **Desarrollo de cenizas procedentes del tratamiento de los residuos vegetales de invernadero para la estabilización de suelos en obras lineales**

Se desarrolla un nuevo material para aplicarlo a la estabilización de suelos. Este se crea a partir de las cenizas obtenidas mediante el proceso de pirolisis de un subproducto de residuos vegetales de invernadero (RVI). El subproducto es tomado de la Planta de Tratamiento de Integrado de Residuos Agrícolas, situada en el Paraje El Jabonero (Níjar), está compuesto, en orden decreciente, por matas de tomate, calabacín y pimiento y está constituido casi en su totalidad por una fracción vegetal (% material lignocelulósico de lenta descomposición microbiológica) y otra fracción de suelo (material terroso).

Se ve que las propiedades físico-químicas y mineralógicas de las cenizas estudiadas en esta investigación, pueden verse afectadas por: la composición del residuo vegetal, el tamaño y superficie específica de las muestras, la concentración de cada una de las fracciones (vegetal-suelo) y la temperatura de calcinación.

En cuanto a la temperatura óptima se encuentra entre los 800-1000 °C, donde se obtiene un mayor porcentaje de óxidos alcalinos y alcalinos térreos que favorecen la actividad cementante cuando se hidratan.

**Palabras clave:** residuos vegetales; cenizas; estabilización de suelos

Correspondencia: Eduardo Garzón [egarzon@ual.es](mailto:egarzon@ual.es)



Este obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional. <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## 1. Introducción

El desarrollo exponencial en las últimas décadas de la agricultura ha dado lugar a un crecimiento directamente proporcional de los residuos derivados de esta actividad. En este sentido la provincia de Almería es la zona de España con más superficie invernada, 29.597 ha por 877.400 ha que constituyen la provincia (SIGPAC 2014)

El desarrollo de la agricultura bajo invernadero ha supuesto un avance a nivel agroalimentario, ya que ha permitido controlar el tipo de producción, sin importar la época del año ni la situación geográfica, dando lugar a un incremento en el volumen final de fruto. Sin embargo, éste crecimiento también trae consigo aspectos negativos entre los que destaca la generación de residuos como plásticos, matas, frutos, residuos peligrosos (químicos) (Vassilev et al. 2013)

La principal problemática del campo almeriense, la generación de Residuos Vegetales de Invernadero (RVI), se acentúa cuando éste se vierte de manera no controlada. Determinados factores sociales, como la falta de costumbre de pagar por depositar un “residuo” en un vertedero o en una planta de tratamiento autorizado, así como determinados factores técnicos que manifiestan la dificultad a la hora de valorizar el residuo, son los detonantes de los vertidos ilegales de RVI (López et al. 2013). Estos hechos han motivado la investigación que se presenta a continuación y que se centra en el estudio de la composición de aquellas cenizas obtenidas mediante pirólisis de los residuos vegetales menos aprovechables, para su aplicación futura en la estabilización de suelos como ligante. De este modo, se le puede dar un alto valor a aquellos residuos vegetales menos deseables en el proceso de generación de compost por su alto contenido en lignina, ya que ésta ralentiza los procesos de descomposición.

A pesar de que existen diferentes investigaciones sobre el uso de cenizas (tanto escorias como cenizas volantes) en la estabilización de suelos (Erdal 2002, Carrasco et al. 2014), no existe bibliografía sobre el uso de las cenizas que aquí se plantean para usarlas como ligantes, factor que motivó el presente estudio. Además, se valoriza un residuo difícil de tratar en plantas de reciclaje dedicadas a la formación de compost y que supone uno de los mayores problemas del campo Almeriense, donde el sector de la agricultura produce 235.544 Tm de residuo vegetal seco al año en la provincia (López et al. 2013). En función de lo anteriormente expuesto los objetivos de la investigación son los siguientes: seleccionar el residuo vegetal con alto contenido en lignina, definir el proceso de incineración y, por último, caracterizar las cenizas procedentes de residuos vegetales específicos.

## 2. Metodología

Las muestras vegetales objeto de este estudio se tomaron del “rechazo” obtenido tras el proceso de compostaje de los RVI, procedente de la Planta de Tratamiento Integrado de Residuos Agrícolas de Albaida (Níjar). Debido a la heterogeneidad del residuo de entrada en planta en función del tipo de cultivo de la zona (Níjar), se siguió un proceso de recogida de muestras lo más representativo posible, de forma que se muestrearon diferentes pilas de almacenamiento. Ya en laboratorio se procedió a la identificación de éstas, constituidas en su mayoría por matas de tomate o lo que resulta de ellas tras el proceso de compostaje.

### 2.1 Preparación de las muestras para el proceso de pirólisis

Las muestras se preparan siguiendo diferentes procedimientos para su estudio: 1) Trituración de la muestra y tamizado por #25 mm (muestras denominadas “muestras-L”).

De forma que se asemeje más a las condiciones de campo, ya que la planta tenía programado cambiar el proceso de compostaje con un pre-tratamiento de las muestras, que consistía en triturar las matas a su llegada a planta y poder reducir así el volumen de rechazo, 2) triturar las muestras a tamaño "serrín", #2.5 mm (muestras denominadas "**muestras-P**"), para aumentar la superficie específica de las partículas. Toda la muestra se tritura para hacerla pasar por la luz de malla de 2.5 mm y, por último, 3) La muestra se coloca en una probeta de vidrio con agua destilada, de forma que se separan dos fases: a) La parte flotante de la mata (fracción levigada), es decir, la más leñosa y rica en lignina (**muestra-PLEV**), se tritura la muestra a tamaño "serrín", tamizándola por 2.5mm y b) la parte que precipita, constituida principalmente por fracciones de suelo y el material orgánico sedimentable (**RES-1**)

## 2.2 Caracterización de las cenizas

Se realizó mediante caracterización físico-química y mineralógica. Para ello se estudiaron por Difracción de Rayos X (DRX) mediante el método de polvo cristalino en un equipo X'PERT PRO de PANalytical a 36 kV y 26 mA. La Fluorescencia de Rayos X (FRX) se hizo en un equipo PANalytical modelo AXIOS. Las muestras siguieron un tratamiento diferente para determinar su pérdida por calcinación, constituido por: 1) Etapa de calentamiento del horno (Nabertherm modelo L15/11/p320): desde una temperatura ambiente hasta 1025 °C en 1 hora y 40 minutos, 2) etapa de calcinación de la muestra: a 1025 °C durante 3 horas, y por último, 3) el enfriamiento. Para ello, se prepararon pastillas para determinaciones analíticas empleando muestra molida y ácido bórico mediante prensado.

Además, se determinó la pérdida de peso por calcinación (LOI) según la norma ASTM D 7348-08. Los ensayos de pirólisis se han llevado a cabo en un equipo Selecta 2000-367. Las muestras preparadas, se colocaron en un crisol cerámico, previamente sometido a 1150 °C. Junto con la pérdida de peso se analizan los siguientes puntos: a) Estudio de la cinética de reacción: se han tratado muestras representativas de la muestra original a distintos tiempos (h= horas, min = minutos) a temperaturas preseleccionadas, empleando la velocidad de calentamiento de 20 °C/min. En este caso no se ha realizado ningún pretratamiento. b) Ensayos adicionales: Se han realizado ensayos, como son la determinación de cenizas para la muestra de biomasa mediante un procedimiento de calcinación y determinación de las cenizas a 550 °C. Se basa en la combustión de la biomasa mediante rampas de calentamiento establecidas hasta la temperatura indicada (UNE-EN 15403:2011). Y la determinación de volátiles (método operatorio analítico): se realiza mediante un procedimiento de calentamiento de la biomasa a 900 °C durante un tiempo limitado, en ausencia de atmósfera oxidante (UNE-EN 15402:2011).

Las curvas de análisis térmico se llevaron a cabo en condiciones dinámicas de tratamiento, realizadas a una velocidad de calentamiento relativamente lenta de 6 °C/min en aire, empleando un crisol de Platino y 22.0150 mg de muestra de residuo vegetal, previamente tratado térmicamente a 150°C durante 48 horas en estufa, desmenuzado a rodillo y tamizado por tamiz de luz de malla de 2.5 mm. Lo que pasa por dicho tamiz se tritura en mortero de ágata antes de colocarlo en un crisol de platino. Esta muestra se denomina P-150. Se muestran las curvas de análisis termogravimétrico (TG) de esta muestra P150 y la curva derivada del análisis termogravimétrico (DTG), que viene a representar el cambio en la velocidad de pérdida de peso de la muestra con la temperatura. También se ha obtenido simultáneamente la curva de Análisis Térmico Diferencial (ATD), DSC Heat Flow, que nos representa el cambio en entalpía de la muestra respecto a un inerte de referencia, que en este caso es alúmina calcinada.

El análisis elemental se realiza en un equipo analizador LECO TRUSPEC CHNS con detector de IR para C, S y H y con detector de conductividad térmica para N. La técnica de Análisis Elemental está totalmente automatizada, y se basa en la combustión completa de la

muestra, en condiciones óptimas (950 a 1300 °C y atmósfera de oxígeno puro), para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (anhídrido carbónico, nitrógeno, agua y anhídrido sulfuroso). Estos gases, después de ser separados con distintas técnicas (detector de IR o bien mediante conductividad térmica), son medidos y procesados teniendo en consideración el peso de la muestra y los datos proporcionados por una muestra patrón, obteniéndose de este modo el contenido porcentual de cada elemento en la muestra. Este ensayo se realiza sobre la muestra original pasada por el tamiz de #25 mm (muestra-L) y para toda la serie a 600, 800, 1000 y 1150 °C. También se estudian las muestras de la serie P, levigada (LEV) y precipitado que resulta de levigar (RES).

### 3. Resultados

La caracterización del subproducto extraído de la Planta de Tratamiento de RVI de Níjar, viene determinada por los siguientes resultados:

#### 3.1 Pérdida de peso por calcinación (LOI)

El Análisis Térmico realizado para las diferentes muestras estudiadas, se recoge en la figura 1. De forma común, se observa que la pérdida de peso (LOI), como consecuencia de la pérdida de los compuestos volátiles (agua, dióxido de carbono de posibles carbonatos y ácido sulfhídrico de posibles sulfuros, etc), es del 70-80% para intervalos de temperatura que van de 150-500 °C, siguiendo posteriormente una tendencia casi constante. Sin embargo, la muestra levigada (P-LEV) estabiliza su peso a una temperatura mayor, 600 °C, perdiendo casi un 90% de su peso y mostrando cierta resistencia a dicha pérdida entre los 400 y los 500 °C.

**A) Resultados del estudio de la cinética de reacción:** La figura 2, recoge los datos obtenidos al calcar las muestras a 300 y 400 °C, para una velocidad de 20 °C/min. La muestra calcinada a 300 °C pierde un 5% de peso, transcurrido 215 min. En esta figura también aparece un punto determinado para la muestra tratada, donde una vez alcanzados los 300 °C se trata de nuevo durante 15 minutos en una atmósfera más rica en oxígeno para favorecer la combustión del material. Posteriormente, se somete a la muestra a la temperatura de estudio (300 y 400 °C). La muestra pretratada, sigue una velocidad relativa de combustión, más lenta durante dicho pretratamiento, lo que favorece procesos menos agresivos con un menor arrastre de compuestos, lo que conlleva a una menor pérdida por volatilización.

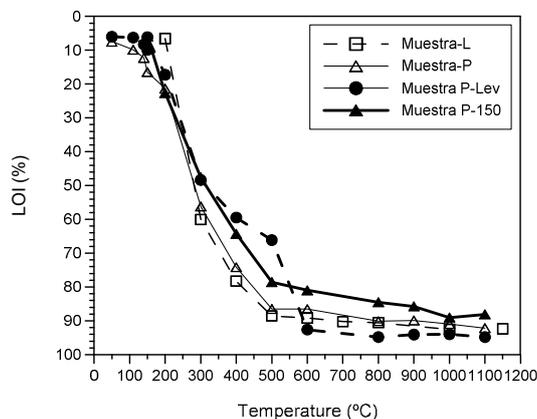
**(B) Ensayos adicionales realizados:** Determinación de cenizas: La tabla 1, muestra los resultados obtenidos para las muestras aparte calcinadas durante 120 minutos a 550 °C, siendo la muestra levigada (P-LEV) la que presenta un contenido de cenizas menor como consecuencia del lavado de impurezas y lavado de restos de suelo, quedando constituida casi en su totalidad por materia orgánica (m.o.). De esa forma, que la muestra P presenta una mayor cantidad de compuestos inorgánicos.

Determinación de volátiles: La tabla 2, muestra los resultados obtenidos a 550 °C, siendo mayor el porcentaje de volátiles en la muestra P-LEV, ya que el contenido en materia orgánica es mayor en este caso y se descompone al desprenderse como gases, quedando la mayoría de compuestos inorgánicos constituyendo las cenizas restantes.

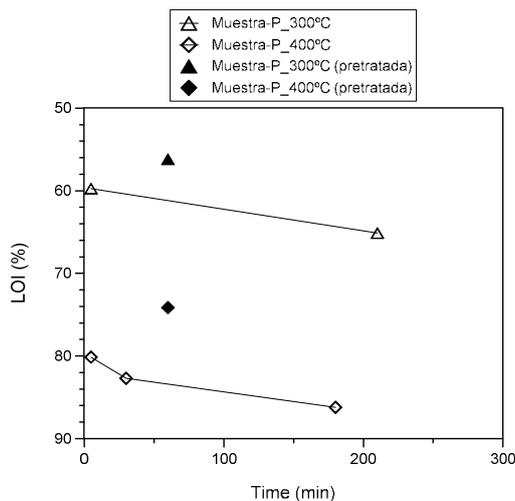
La figura 3, muestra los resultados obtenidos en el estudio termogravimétrico que se lleva a cabo sobre la muestra pretratada P-150. Se muestran las curvas de análisis TG de esta muestra P150 y la curva DTG que viene a representar el cambio en la velocidad de pérdida de peso de la muestra con la temperatura. También se ha obtenido simultáneamente la

curva de Análisis Térmico Diferencial (ATD), que representa el cambio en entalpía (calor) de la muestra respecto a un inerte o de referencia, que es alúmina calcinada: si no hay cambio entre muestra estudiada y referencia, la curva pasa por el cero. Habrá efectos exotérmicos y endotérmicos. Aquí se observa que son exotérmicos y más acusados en la zona 400-500 con la pirólisis de la muestra, que ya se venía descomponiendo entre 200-350 °C.

**Figura 1: Pérdida de peso por calcinación de las muestras L, P, P-LEV y P-150.**



**Figura 2: Análisis cinético de pérdida de peso por calcinación de las muestras P y P-pretratada a 300 y 400 °C.**



**Tabla 1: Determinación del contenido de cenizas de las muestras P y P-LEV.**

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Contenido de cenizas (%)
Muestra-P	550	120	18
Muestra-P-LEV	550	120	8

**Tabla 2: Determinación del contenido de volátiles de las muestras P y P-LEV.**

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Volátiles (%)
Muestra-P	550	120	83
Muestra-P-LEV	550	120	85

### 3.2 Termogravimetría

El análisis de las curvas TG muestra una pérdida de peso gradual que modifica la pendiente de la curva con la temperatura. Se puede describir del modo siguiente el proceso que ocurre en diferentes etapas o fases. Primeramente, hasta aproximadamente 100°C - 175°C, la curva tiene muy poca pendiente, lo que refleja una menor pérdida de peso que está relacionada con la eliminación de la humedad contenida en la muestra. En este intervalo de temperatura, además de la humedad también son eliminados compuestos volátiles, los cuales son arrastrados por el flujo de vapor de agua que sale de la biomasa durante el proceso. Finalmente, a temperaturas superiores a 175°C la pendiente del registro termogravimétrico de la biomasa cambia de forma significativa, indicando el comienzo del proceso de carbonización provocado por desprendimiento de los compuestos volátiles. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 175 y 425 °C se establece una pérdida creciente de los constituyentes de la biomasa que son arrancados de la estructura amorfa de la misma con mayor facilidad por los efectos de la temperatura. A los 425 °C tiene lugar un proceso marcadamente exotérmico, asociado a la pérdida total de la materia orgánica que constituye la muestra. Por encima de 425 °C la pendiente de la pérdida de masa es mínima, ya en esta etapa se obtiene el producto final completamente devolatilizado que no es otro que el residuo sólido conocido como ceniza. Una pérdida de peso entre 550-700°C se puede asociar a la eliminación de dióxido de carbono de carbonatos, probablemente calcita (CaCO<sub>3</sub>).

### 3.3 Análisis elemental

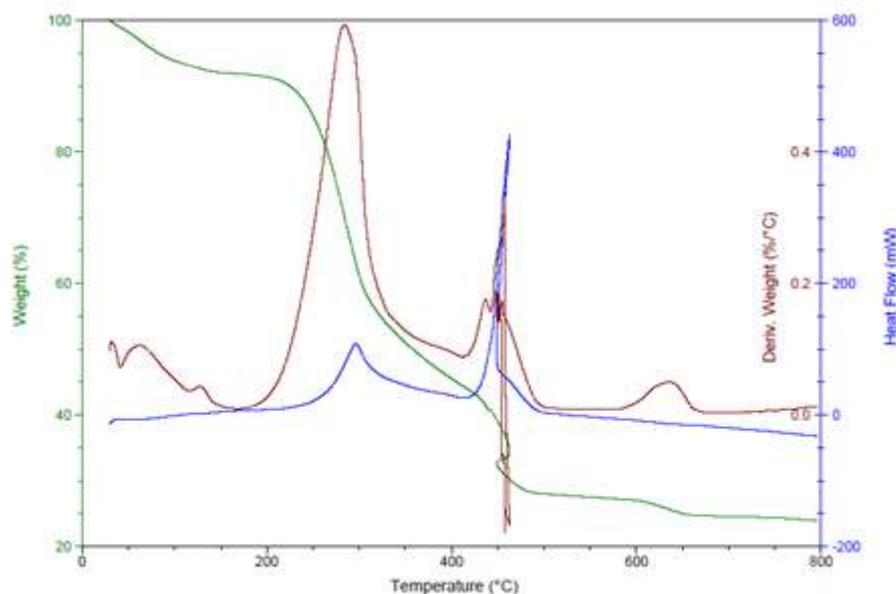
La tabla 3, recoge los resultados del análisis elemental (Carbono, Nitrógeno, Hidrógeno, Azufre) de la muestra L tratada a diferentes temperaturas, expresado en porcentaje en peso. Además incluye los resultados obtenidos para las muestras de la serie P y la muestra pretratada P-150, y los datos obtenidos de levigar la muestra y separar la fracción vegetal de la fracción de suelo, detectándose algo de N y S en ambas muestras. La evolución térmica de las muestras estudiadas evidencia la pérdida de los diferentes elementos, con excepción de la muestra P-150, P-LEV y RES, que aumentan su contenido relativo en azufre (S) y nitrógeno (N) probablemente asociados con la materia orgánica y con procesos de descomposición microbiológicos, que pueden tener lugar durante el levigado.

### 3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

En los difractogramas de Rayos X de la muestra L-600 se han identificado diferentes fases minerales, en concreto la silvita (KCl) y halita (NaCl). También aparece a esa temperatura el carbonato de calcio, calcita (CaCO<sub>3</sub>), que a esta temperatura no se ha transformado aún, según la siguiente reacción:



**Figura 3: Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de la muestra P-150.**



**Tabla 3: Análisis elemental de las muestras L, P, P-LEV y RES a diferentes temperaturas.**

Muestra	% C	% H	% N	% S
LO	44,37	5,91	0,75	DLD
L600	6,21	DLD	DLD	DLD
L800	1,91	DLD	DLD	DLD
L1000	0,70	DLD	DLD	DLD
P150 (Tamaño <2.5)	33,11	4	2	0,241
P600	4	DLD	DLD	0,254
P800	0.809	DLD	DLD	DLD
P-LEV	42,22	5,38	0,74	0,24
RES	25,35	3,64	2,85	0,18

**Nota:** DLD = Debajo del Límite de Detección

El  $\text{CaCO}_3$  abarca temperaturas de descomposición que van desde los 500 °C hasta los 700 °C en función de parámetros como: superficie específica, velocidad de calentamiento, atmósfera en la que tiene lugar la reacción, otros. Otra sal de calcio presente en las cenizas de la muestra L-600, es la anhidrita o yeso deshidratado ( $\text{CaSO}_4$ ), expuesto a altas temperaturas de cocción (600 °C).

El yeso en su estado natural se encuentra como un sulfato de calcio dihidratado, es decir, tiene dos moléculas de agua de hidratación. En el proceso de calcinación pierde parte de esa agua, dependiendo de la temperatura a que se someta. Al calcinar entre 250-1000 °C se obtiene la anhidrita denominada tipo II. Esta anhidrita tipo II, es relativamente inerte e insoluble. Su reactividad depende de la temperatura y el tiempo de calcinación relacionados con el tamaño de las partículas. La anhidrita tipo II se le conoce como un yeso cocido a muerte, que caracteriza al yeso presente en las muestras L-600, L-800 y L-1000.

Se identifica el cuarzo como  $\text{SiO}_2$  en su forma de baja temperatura, la alfa, porque la beta aparece a  $573\text{ }^\circ\text{C}$  y luego revierte a la alfa, a menos que se establezca con iones alcalinos. Se encuentran indicios claros de la presencia de un silicato laminar, mineral de la arcilla, la illita, es decir, una mica potásica (silicato de aluminio con potasio, a veces deficiente en potasio), pero que no debe tener agua estructural por ser  $600\text{ }^\circ\text{C}$  la temperatura de tratamiento: debe ser illita deshidroxilada. Se identifica una "fase cristalina fosfatada", pues contiene fósforo como fosfato (ortofosfato) y los iones combinados de calcio, magnesio y sodio; parece que se ajusta mejor a la presencia del mineral que se denomina apatito.

El difractograma de la muestra tratada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , presenta muestra una composición muy similar a la obtenida a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Los difractogramas obtenidos a  $1000$  y  $1150$  presentan cambios más notables en la evolución térmica de los minerales presentes en las cenizas. Por encima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  la calcita, silvita y halita desaparecen. Por encima de los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , la anhidrita tipo II se convierte en anhidrita tipo I y a más alta temperatura se observa óxido de calcio libre, generado por la descomposición del sulfato de calcio. Esta anhidrita es soluble y puede fraguar incluso bajo el agua. A  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , han desaparecido varias fases y por el efecto de reacciones en estado sólido, al estar  $\text{CaO}$  presente de la calcita que se combina con silicatos y demás, se forma akermanita (silicato de calcio y magnesio), grosularita (otro silicato con Al, Ca y Fe), además del cambio de fase de la sílice  $\text{SiO}_2$  que ahora se identifica como cristobalita que estará estabilizada en alguna forma (alfa o beta), dependiendo de los elementos alcalinos que contenga. Los cloruros alcalinos se han volatilizado o en parte, fundido y combinado y persiste el fosfato.

En esta muestra sometida a mayor temperatura de tratamiento térmico, L-1150, la situación es más compleja, pues desaparecen varias fases y se identifican otras nuevas de tipo silicato presumiblemente originadas por reacción en estado sólido, ya que el  $\text{CaO}$  procedente de la calcita se combina con silicatos y demás. Las fases minerales que aparecen son las siguientes: akermanita ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) y grosularita férrica ( $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.332}\text{Fe}_{0.668}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) que es no estequiométrica y de ahí los decimales en los coeficientes de su fórmula química. Además, se forma otro polimorfo de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) por transformación térmica del cuarzo que es la cristobalita (fase de baja temperatura).

La tabla 4 recoge una estimación semicuantitativa que caracteriza las muestras L expuestas a  $600$ ,  $800$ ,  $1000$  y  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . En las muestras-P (P-600, P-800 y P-1000  $^\circ\text{C}$ ) se vio que las fases cristalinas coinciden con las obtenidas para la serie-L. La figura 4, recoge los difractogramas del Residuo del levigado (RES-1 en montaje desorientado Rep y Orientado), en la que aparecen oxalatos, relacionados con materia orgánica, carbonatos varios (calcita y dolomita), además de illita y sílice, con cantidad de amorfos y materia orgánica que no pueden determinarse por DRX.

Por otro lado, la figura 5 recoge los datos obtenidos para la muestra "levigada" y tratada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual no contiene yeso (anhidrita) ni sales cloruradas que se eliminan por disolución o lavado. Además aparece el óxido de calcio como un producto de descomposición de la calcita; también aparece el  $\text{MgO}$  de la dolomita, identificándose una fase de tipo silicato ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) combinación entre la sílice y la illita que se denomina Gehlenita y la fase que contiene fósforo y calcio (Fluorapatito).

**Tabla 4: Estimación semicuantitativa de la serie L, obtenida mediante DRX.**

Fase mineral	L-600	L-800	L-1000	L-1150
KCl (silvita)	10%	10%	< 2 %	ND
CaCO <sub>3</sub> (calcita)	35-30 %	25-30 %	< 2 %	ND
NaCl (halita)	5-10 %	5-10 %	< 2 %	ND
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	10%	10%	15%	10%
Apatito	15%	10-15 %	40-45 %	40-45 %
CaSO <sub>4</sub> (anhidrita)	15-20 %	15-20 %	20-25 %	20-25 %
Illita (silicato de aluminio y potasio)*	< 5 %	< 5 %	< 2 %	ND
Akermanita (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	ND	ND	ND	10%
Grosularita (Ca <sub>3</sub> Al <sub>1.332</sub> Fe <sub>0.668</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )	ND	ND	ND	5-10 %
Cristobalita (SiO <sub>2</sub> )	ND	ND	ND	5-10 %

Nota: \* Debe estar como fase deshidroxilada por efecto de la temperatura. ND = No Detectado

### 3.5 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

En la tabla 5 para las muestras L y P respectivamente, se observa que van aumentando los contenidos de los óxidos como son sílice (SiO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en las dos series de muestras tratadas térmicamente, ya que disminuye el contenido en materia orgánica por combustión y va aumentando el contenido en materia inorgánica que permanece una vez tratada la muestra térmicamente. Lo mismo se puede deducir para los óxidos alcalinotérreos, CaO y MgO, lo que también está de acuerdo con los contenidos en fases minerales que se identificaron por difracción de rayos X (DRX) en estas dos series de muestras.

Este aumento relativo en el contenido de la mayoría de los óxidos de elementos metálicos también se aprecia en los elementos de tipo metaloide, como son azufre (expresado como SO<sub>3</sub>) y fósforo (como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), lo que se asocia al aumento de fases minerales como son los sulfatos (anhidrita) y fosfatos (apatito) de calcio de acuerdo con el análisis mineralógico por DRX.

Sin embargo, el contenido en elementos alcalinos, sodio (Na) y potasio (K) expresados como óxidos decrece al aumentar la temperatura de tratamiento en las dos series de muestras, en particular entre 800 y 1000 °C, lo que también sucede del mismo modo para el elemento Cloro (Cl). Además de estar combinados en forma de sales como son los cloruros (Halita y Silvita), este hecho se podría asociar a una volatilidad mayor y progresiva con la temperatura de estos cloruros de los elementos alcalinos (NaCl y KCl), identificados por DRX. Asimismo, es de destacar los valores mínimos de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Cl que se alcanzan en la muestra L-1150 que es la muestra tratada a mayor temperatura (1150 °C). Por último, indicar que los subtotales para los elementos mayoritarios superan el 98 % en peso y en todas las muestras, excepto en una, suman como mínimo 99 % en peso.



**Tabla 5: Contenido de óxidos obtenidos por FRX para las muestras L y P.**

% en peso	L-600	L-800	L-1000	L-1150	P-600	P-800	P-1000
SiO <sub>2</sub>	3,5	5,24	12,58	16,92	7,46	8,45	11,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	1,32	3,15	3,83	1,85	2,56	3,21
MgO	6,32	8,75	18,17	16,88	7,61	12,1	14,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,31	3,23	6,28	5,96	3,2	4,37	5,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	1,16	1,85	2,48	1,53	1,67	2,13
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,15	0,31	0,38	0,25	0,3	0,3
SO <sub>3</sub>	5,37	7,09	12,16	11,19	8,98	8,86	11,81
CaO	19,88	25,41	38,5	38,59	29,03	29,6	42,56
Cl	9,09	10,05	1,8	0,63	4,94	6,94	0,22
Na <sub>2</sub> O	2,48	3,02	0,16	0,06	2,81	2,95	0,9
K <sub>2</sub> O	8,86	7,72	0,12	0,07	6,82	6,16	1,12
P.C.	39,39	25,97	3,26	1,1	24,89	15,27	4,1
SUMA	99,46	99,11	98,34	98,09	99,37	99,23	99,09

#### 4. Conclusiones

El análisis de las propiedades físico-químicas y mineralógicas de las cenizas estudiadas en esta investigación, puede verse afectado por: la composición del RVI, tamaño y superficie específica de las muestras, la concentración de cada una de las fracciones (vegetal-suelo) y por la temperatura de calcinación. En la fase inicial de estudio surgió una problemática para poder identificar el origen del residuo. Tras el proceso de compostaje, es difícil discriminar a qué tipo de cultivo corresponden las partes más leñosas de las plantas. De forma que se optó por identificar el tipo de cultivo en la entrada a planta sin conocer las proporciones exactas de cada uno de ellos en la elaboración de las cenizas.

El tamaño del RVI también va a definir las propiedades de las cenizas. Las muestras trituradas a un tamaño más pequeño 2.5 mm, presentan un contenido mayor de elementos alcalinotérreos expresados como óxidos que las muestras-L de mayor tamaño. A pesar de esta diferencia, las fases cristalinas formadas durante el proceso de calcinación son las mismas para ambas muestras, así como la pérdida de peso por calcinación. El contenido de óxidos formados también presenta pocas variaciones. Por otro lado, se han estudiado las características de las cenizas, después de un proceso de lavado (levigado) con agua de la fracción vegetal de la fracción de suelo. Los datos obtenidos por DRX, indican que la muestra-LEV y tratada a 1000°C no contiene yeso (anhidrita) ni sales cloruradas, ya que se eliminan por lavado o disolución, pero aparece el óxido de calcio, CaO, al tratarla a 1000°C como un producto de descomposición de la calcita, además de MgO de la dolomita, identificándose una fase de tipo silicato por combinación entre la sílice y la illita (Gehlenita).

Como aspecto negativo, la muestra-LEV sin calcinar presenta un mayor contenido relativo en S debido a procesos anaeróbicos de descomposición de la materia orgánica (que tienen

lugar cuando la muestra se deja lavar en agua), ya que durante la degradación anaerobia de la materia orgánica puede ocurrir que las bacterias utilicen el sulfato como aceptor de electrones, de forma que está presente en la muestra original levigada, así como en el residuo que precipita. Los resultados de DRX no presentan ninguna fase cristalina que contenga S, aunque se podría encontrar de forma amorfa. Por lo tanto no se puede conocer, sin los ensayos de análisis elemental de la muestra-LEV, si ésta presenta S en su estado de calcinación. Habría que realizar más ensayos a diferentes temperaturas. La temperatura es el factor más importante a la hora de definir las fases mineralógicas que se van a obtener por sinterización. Cabe destacar que por encima de los 250 hasta los 1000 °C se obtiene la anhidrita tipo II, o anhidrita insoluble que puede pasar a anhidrita disociada y óxido de calcio. De manera que en este rango de temperatura se elimina un compuesto no deseado para la estabilización de suelos.

Se puede concluir mediante un proceso de calcinación donde se obtienen como resultado final unas cenizas que constituyen la parte inorgánica de la biomasa lo siguiente: a) Un pretratamiento de trituración donde las muestras se tamizan por un # 2.5 cm y por #2.5 mm apenas muestra diferencia en las fases mineralógicas formadas ni en los elementos resultantes. b) El proceso de levigado puede ser un pretratamiento que optimiza la obtención de compuestos puzolánicos como el CaO, siempre y cuando se elimine el S que aparece durante los procesos de descomposición biológica. c) La temperatura óptima se encuentra entre los 800-1000 °C, donde se obtiene un mayor porcentaje de óxidos alcalinos y alcalino térreos que favorecen la actividad cementante cuando se hidratan.

## 5. Bibliografía

- ASTM D 7348 (2008). *Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Carrasco, B., Cruz, N., Terrados J., Corpas F.A., & Pérez L. (2014). An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. *Fuel*, 118, 272–280.
- Erdal Cokca, (2001). Use Of Class C Fly Ashes for the Stabilization – of an Expansive Soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 127, 568-573.
- López J.C., Pérez C., Fernández M.D., Meca D, Gázquez J.C., & Acien F.G. (2013). Caracterización de los residuos vegetales de invernadero en Almería. En *VII Congreso Ibérico de Agroingeniería y Ciencias Hortícolas*. Madrid.
- SIGPAC (2014):  
<http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/servicios/sig/agricultura/sigpac/index.html>
- UNE-EN 15402 (2011). *Combustibles sólidos recuperados. Determinación del contenido de materia volátil*. Aenor. Madrid: 16 pp.
- UNE-EN 15403 (2011). *Combustibles sólidos recuperados. Determinación del contenido de ceniza*. Aenor. Madrid: 13 pp.
- Vassilev S.V, Baxter D., Andersen L.K., & Vassileva C.G. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40-76.