

UNIVERSIDAD DE GRANADA
PROGRAMA DE DOCTORADO DE BIOLOGIA AGRARIA Y ACUICULTURA
DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA



**PROPUESTAS PARA LA REUTILIZACIÓN AGRÍCOLA DE LAS CENIZAS
GENERADAS EN LA OBTENCIÓN DE ENERGÍAS RENOVABLES A PARTIR
DE BIOMASA RESIDUAL**



TESIS DOCTORAL

María del Mar Quirantes López

Granada, 2015

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: María del Mar Quirantes López
ISBN: 978-84-9125-135-4
URI: <http://hdl.handle.net/10481/39714>

UNIVERSIDAD DE GRANADA
PROGRAMA DE DOCTORADO DE BIOLOGIA AGRARIA Y ACUICULTURA
DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA

PROPUESTAS PARA LA REUTILIZACIÓN AGRÍCOLA DE LAS CENIZAS
GENERADAS EN LA OBTENCIÓN DE ENERGÍAS RENOVABLES A PARTIR
DE BIOMASA RESIDUAL

Memoria presentada por la Licenciado en Ciencias Biológicas, María del Mar Quirantes López para optar al grado de Doctor por la Universidad de Granada.

Granada, 25 de Marzo de 2015



Fdo. : Maria del Mar Quirantes López

Directores de la Tesis Doctoral



Fdo. Rogelio Nogales Vargas-Machuca
Doctor en Ciencias Biológicas
Investigador Científico del CSIC



Fdo. Esperanza Romero Taboada
Doctora en Farmacia
Investigadora Científica del CSIC

ESTACIÓN EXPERIMENTAL DEL Zaidín, CSIC, GRANADA

Para la realización del presente trabajo de Tesis Doctoral la Lcda María del Mar Quirantes López disfrutó de una Beca de Personal Investigador en Formación Asociado al proyecto de Investigación de Excelencia “**P07-RNM-02746**” financiado por Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía.

Este trabajo de Tesis Doctoral ha sido realizado en el Departamento de Protección Ambiental (Grupo de investigación “Relaciones Planta-Suelo”) de la Estación Experimental del Zaidín (CSIC). El presente estudio se encuadró dentro de los objetivos científicos-técnicos propuestos en el proyecto de Investigación de Excelencia, subvencionado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía y cofinanciado con fondos Feder, **P07-RNM-02746** “Propuestas para la reutilización de las cenizas generadas en la obtención de energías renovables a partir de biomasa residual”. Además algunas de las actividades científicas incluidas en este trabajo fueron realizadas en el Departamento de la Scienze Ambientali e delle Produzioni Vegetali de la Università Politécnica delle Marche, Ancona, Italia., mediante incentivo concedido a actividades de carácter científico y técnico individuales de las Universidades y Organismos de Investigación de Andalucía, para las modalidades de estancias de excelencia e invitados, Convocatoria 2/2010.

A mi padre por regalarnos su fuerza y su cariño aún en los peores momentos.

Y a mis abuelos por quererme tanto y desearme siempre lo mejor.

Os tengo en mi corazón, ahora y siempre.

“La vida es como montar en bicicleta. Para mantener el equilibrio debes seguir pedaleando” (Albert Einstein)

AGRADECIMIENTOS

Después de este largo camino de esfuerzo y trabajo quisiera agradecer a todas aquellas personas, organismos y empresas que me han ayudado y apoyado.

A la Junta de Andalucía por la Ayuda Predoctoral concedida, incluida dentro del proyecto de Investigación de Excelencia “P07-RNM-02746” financiado por Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), organismo al que pertenece la Estación Experimental del Zaidín (EEZ) lugar donde he realizado mi trabajo de investigación.

A mis directores Dr. Rogelio Nogales Vargas-Machuca y Dra. Esperanza Romero Taboada por la transmisión de conocimientos, por el tiempo y esfuerzo invertido en mi proyecto doctoral y, sobre todo, por el privilegio que supone trabajar con la libertad que ellos me han otorgado en todo momento.

A las empresas andaluzas que utilizan biomasa residual para la generación de energía termoeléctrica renovable: Energía de La Loma S.A., Oleícola El Tejar, Romeroliva S.L., Tableros Tradema S.L., planta de biomasa Ence-Huelva, Albaida Recursos Naturales y Medio Ambiente S.A. Debido al interés que han mostrado en el desarrollo de procesos que permiten el reciclaje agrícola y medioambiental de las cenizas que ellas generan. Por ello, nos han facilitado la entrada en sus instalaciones y la recogida de las cenizas, que fueron utilizadas en la experimentación de la Tesis Doctoral.

Al Grupo de investigación Relaciones Planta-Suelo de la Estación Experimental del Zaidín, concretamente: Dr. Emilio Benítez León y Dra. Mercedes Campos Aranda por darme siempre una palmadita en la espalda; a Fernando Calvo por participar en los experimentos, a la Dra. Laura Delgado Moreno por transmitirme sus conocimientos; y al resto de compañeros por su gran apoyo (Rafa, Celia, Jesús, Rosa, Belén, Mario, Jean, Dani, Amparo, M.Luisa, Manu, Herminia, Bea, Lourdes, Rafa, Sol,...). Y finalmente, a la gente que ha ido pasando por el grupo o la estación, y me dejó su alegría y cariño (Rodo, Kifah, Erica,...).

Al Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada: Dr. Gabriel Delgado Calvo-Flores, Dr. Juan Manuel Martín

García y su grupo (Rocío Marqués, Irene,...) por implicarse en mi proyecto desde el primer momento.

Al Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari ed Ambientali de la Università Politécnica delle Marche, Ancona (Italia) concretamente al Profesor Constantino Vischetti y a su grupo (Dra. Elga Monaci, Dr. Cristiano Casucci,...) por su acogida y ayuda en lo laboral y personal.

Al grupo de investigación de Química de Suelos y Ambiental del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT) concretamente a la Dra. Arancha Peña Heras y Dra. M^a Dolores Mingorance Álvarez y a su grupo (Jose, Siham,...) por su ayuda desinteresada.

Al grupo de investigación de Procesos minerales de baja temperatura del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT) concretamente al Dr. Javier Huertas Puerta y a su grupo (Kiara, Marisa, Edu,...) por ser siempre tan amables conmigo y transmitirme sus conocimientos.

Al Centro de Instrumentación Científica en concreto a José Romero Garzón y Bendición Funes Martín por el interés mostrado en el análisis mis cenizas.

Al Dr. Manuel José Pérez Mendoza del departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias por su amabilidad al recibirme y contestar a mis preguntas.

Al Grupo de investigación Relaciones Planta-Suelo de la Estación Experimental del Zaidín, concretamente: Dr. Emilio Benítez León y Dra. Mercedes Campos Aranda por darme siempre una palmadita en la espalda; a la Dra. Laura Delgado Moreno por transmitirme sus conocimientos; a Fernando Calvo por participar en mi proyecto; y al resto de compañeros por su gran apoyo (Rafa, Celia, Jesús, Rosa, Belén, Mario, Jean, Dani, Amparo, M.Luisa, Manu, Herminia, Bea, Lourdes, Rafa, Sol,...). Y finalmente, a la gente que ha ido pasando por el grupo o la estación, y me dejó su alegría y cariño (Rodo, Kifah, Erica,...).

Al resto de gente currante y buena gente de la EEZ (César, Javi, M.Sol, German, Antonio, Samu, Pedro, Jesús, Toñi, Melgar,...) siempre dispuestos a ayudar y echarme una mano.

De un modo especial quiero recordar a la gente bella que conocí en Ancona (Italia): Laura, Elga, Giorgio, Neyra, Maria, Mariana, Elisa, Daniel, familiares y amigos de Laura; por la fuerza y la alegría que me dieron sin saberlo para poder seguir hacia delante. En especial a Laura, Elga y Giorgio.

A la gente encantadora de natación (Roberto, Migue, Ismael, Pedro,...) sin ellos estos años habrían sido mucho más duros, muchas gracias.

A mis amigas, con ellas he recargado “pilas” una y otra vez (Violeta, Alicia, M.José, Berta, Regina, Mariam, Tere, M.Carmen, Bétsabe, M.Angeles, Inma). Os quiero, mis locas.

A Marcos por ser una personal especial para mí y estar conmigo en todo momento. Y a su familia, en especial a María y a Tino, por sentir su cariño siempre.

A mi madre, por ser la madre más increíble del mundo, sin ti no sería nada. Y a mi hermano y a Eli por darme su cariño.

ÍNDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	11
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	19
I.1 ENERGÍAS RENOVABLES	21
I.1.1. Definición y tipos	21
I.1.2. Situación actual de las energías renovables en la Unión Europea	22
I.1.3. Situación actual de las energías renovables en España	24
I.1.4. Situación actual de las energías renovables en la Comunidad Autónoma Andaluza	26
I.2. BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE	27
I.2.1. Definición de biomasa	27
I.2.2. Tipos de biomasa. Biomasa residual	29
I.2.2.1. Biomasa residual agrícola	29
I.2.2.2. Biomasa residual forestal	30
I.2.2.3. Biomasa residual ganadera	31
I.2.2.4. Biomasa residual industrial. Agroindustria oleícola	31
I.2.2.5. Biomasa residual urbana	34
I.2.3. Sistemas de transformación de la biomasa en energía	35
I.2.4. Situación actual de la producción de energía a partir de biomasa	37
I.3 CENIZAS PROCEDENTES DE LA COMBUSTIÓN DE LA BIOMASA RESIDUAL	41
I.3.1. Definición y tipos	41
I.3.2. Aplicaciones agrícolas y ambientales de las cenizas de biomasa residual	43
I.3.2.1. Utilización agrícola de las cenizas de biomasa residual: efecto fertilizante y enmendante	44
I.3.2.2. Utilización ambiental de las cenizas de biomasa residual: efecto sobre los plaguicidas	46
CAPÍTULO II. OBJETO DEL TRABAJO	49

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN COMO FERTILIZANTES DE LAS CENIZAS GENERADAS POR LA COMBUSTIÓN DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL OLIVAR	55
III.1. MATERIALES Y MÉTODOS	57
III.1.1. Cenizas de la combustión de residuos de olivar utilizadas	57
III.1.2. Métodos utilizados para el análisis de las cenizas	58
III.1.2.1. Análisis de tamaño de partículas	59
III.1.2.2. Capacidad de retención de agua	59
III.1.2.3. pH y Conductividad Eléctrica (CE)	59
III.1.2.4. Carbonato Total (CT)	59
III.1.2.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	59
III.1.2.6. Carbono Orgánico Total (COT)	60
III.1.2.7. Nitrógeno Kjeldahl total	60
III.1.2.8. Macronutrientes, sodio, micronutrientes y metales pesados totales	60
III.1.3. Análisis estadístico de los resultados	61
III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
III.2.1. Tamaño de partículas	61
III.2.2. Capacidad de retención de agua	62
III.2.3. pH, carbonato de calcio equivalente, conductividad eléctrica, capacidad de intercambio catiónico y carbono orgánico	63
III.2.4. Macronutrientes y sodio	66
III.2.5. Micronutrientes y metales pesados	68
CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA APLICACIÓN DE CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL SOBRE LA ASIMILABILIDAD DE NUTRIENTES EN SUELOS DE DIFERENTE NATURALEZA	71
IV.1. MATERIALES Y MÉTODOS	73
IV.1.1. Cenizas de biomasa residual utilizadas	73
IV.1.2. Descripción y análisis del suelo ácido	75
IV.1.3. Descripción y análisis del suelo básico	77
IV.1.4. Tratamientos efectuados	79
IV.1.5. Experimento de incubación	80
IV.1.6. Métodos utilizados para el análisis de las cenizas	81

IV.1.7. Métodos utilizados para el análisis de los suelos	81
IV.1.7.1. Análisis granulométrico	81
IV.1.7.2. pH y Conductividad Eléctrica (CE)	81
IV.1.7.3. Carbonatos	82
IV.1.7.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	82
IV.1.7.5. Carbono Orgánico Total (COT)	82
IV.1.7.6. Nitrógeno Kjeldahl total	82
IV.1.7.7. Capacidad de retención de agua del suelo	82
IV.1.7.8. Potasio y sodio intercambiable del suelo	82
IV.1.7.9. Potasio y sodio no intercambiable	82
IV.1.7.10. Fósforo, potasio, sodio, micronutrientes y metales pesados asimilables del suelo	83
IV.1.7.11. Actividad deshidrogenasa	83
IV.1.8. Análisis estadístico de los resultados	83
IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
IV.2.1. pH, Conductividad Eléctrica y Capacidad de Intercambio Catiónico	84
IV.2.2. Carbono Orgánico Total y actividad deshidrogenasa	87
IV.2.3. Evolución de los elementos extraídos del suelo durante el periodo de incubación	90
IV.2.3.1. Fósforo extraído con AB-DTPA	91
IV.2.3.2. Potasio extraído con AB-DTPA, intercambiable y no intercambiable	93
IV.2.3.3. Sodio extraído con AB-DTPA, intercambiable y no intercambiable	96
IV.2.3.4. Hierro extraído con AB-DTPA	99
IV.2.3.5. Manganeso extraído con AB-DTPA	101
IV.2.3.6. Cobre extraído con AB-DTPA	103
IV.2.3.7. Zinc extraído con AB-DTPA	106
IV.2.3.8. Cadmio, plomo y níquel extraído con AB-DTPA	108
 CAPÍTULO V. CAPACIDAD DE DIFERENTES CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL PARA SUMINISTRAR NUTRIENTES AL SISTEMA SUELO-PLANTA	 111
V.1. MATERIALES Y MÉTODOS	113
V.1.1. Cenizas de biomasa residual utilizadas	113

V.1.2. Descripción y análisis del suelo ácido	115
V.1.3. Descripción y análisis del suelo básico	115
V.1.4. Tratamientos efectuados	115
V.1.5. Experimento de invernadero	116
V.1.5.1. Preparación de las macetas	116
V.1.5.2. Siembra y cultivo	117
V.1.5.3. Recolección	118
V.1.6. Métodos utilizados para el análisis de las cenizas	118
V.1.7. Métodos utilizados para el análisis de la planta	119
V.1.7.1. Mineralización sulfúrica de las muestras vegetales	119
V.1.7.2. Análisis del nitrógeno total en el mineralizado	119
V.1.7.3. Análisis del fósforo total en el mineralizado	119
V.1.7.4. Análisis del potasio y sodio del mineralizado	119
V.1.7.5. Análisis del hierro, manganeso, cobre, zinc, cadmio, níquel y plomo del mineralizado	120
V.1.8. Métodos utilizados para el análisis del suelo postcosecha	120
V.1.8.1. Fósforo, potasio, sodio, micronutrientes y metales pesados asimilables (extraídos con AB-DTPA) del suelo	120
V.1.8.2. Actividad deshidrogenasa	120
V.1.8.3. Hidrólisis de Fluoresceína Diacetato (FDA)	120
V.1.8.4. Actividad orto-difenoloxidasas (o-DPO)	121
V.1.8.5. Actividad β -glucosidasa	121
V.1.8.6. Actividad fosfatasa ácida	121
V.1.8.7. Actividad ureasa	122
V.1.9. Análisis estadístico de los resultados	122
V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	122
V.2.1. pH y Conductividad Eléctrica del suelo	122
V.2.2. Rendimientos de cosecha	124
V.2.3. Nitrógeno en planta	127
V.2.4. Fósforo en planta y suelo	130
V.2.5. Potasio en planta y suelo	135
V.2.6. Sodio en planta y suelo	142
V.2.7. Hierro en planta y suelo	146
V.2.8. Manganeso en planta y suelo	149
V.2.9. Cobre en planta y suelo	153

V.2.10. Zinc en planta y suelo	156
V.2.11. Plomo y níquel en planta y suelo	160
V.2.12. Actividades enzimáticas de los suelos postcosecha	161
V.2.12.1. Actividad deshidrogenasa (DHA)	161
V.2.12.2. Actividad orto-difenoloxidasas (<i>o</i> -DPO)	163
V.2.12.3. Hidrólisis de Fluoresceína Diacetato (FDA)	165
V.2.12.4. Actividad β -glucosidasa	167
V.2.12.5. Actividad fosfatasa ácida	168
V.2.12.6. Actividad ureasa	170
V.2.13. Análisis discriminante de los resultados	171
CAPÍTULO VI. CAPACIDAD DE LAS CENIZAS DE BIOMASA	181
RESIDUAL PARA ADSORBER RESIDUOS DE PLAGUICIDA	
VI.1. MATERIALES Y MÉTODOS	183
VI.1.1. Cenizas de biomasa residual utilizadas	183
VI.1.2. Métodos utilizados para el análisis de las cenizas	185
VI.1.2.1. Características químicas	185
IV.1.2.1.1. Análisis elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)	185
IV.1.2.1.2. Análisis de Carbono Total (CT)	186
IV.1.2.1.3. Análisis de la captación de agua y humedad equivalente de las cenizas	186
VI.1.2.2. Características mineralógicas	187
VI.1.2.2.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	187
VI.1.2.2.2. Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	187
VI.1.2.3. Características físicas y morfológicas	188
VI.1.2.3.1. Análisis del rea superficial específica (SSA)	188
VI.1.2.3.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)	188
VI.1.3. Compuestos orgánicos ensayados	189
VI.1.3.1. Diurón y su metabolito 3,4-DCA	190
VI.1.4. Características de los suelos	191
VI.1.5. Estudios del potencial de adsorción de las cenizas para residuos de plaguicida	192
VI.1.5.1. Cinética de adsorción de las cenizas	192

VI.1.5.1.1. Modelos empleados en el ajuste de la cinética de adsorción	193
VI.1.5.2. Isotermas de adsorción-desorción en las cenizas	196
VI.1.5.2.1. Modelos empleados en el ajuste de las isotermas de adsorción-desorción	197
VI.1.5.3 Estudio del efecto de las cenizas como enmienda del suelo en el proceso de adsorción de residuos de plaguicida	203
VI.1.5.3.1. Cinética e isotermas de adsorción-desorción en suelos enmendados con cenizas	203
VI.1.6. Análisis cromatográfico	204
VI.1.7. Análisis estadístico de los resultados	207
VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	208
VI.2.1. Características de las cenizas de biomasa residual estudiadas	208
VI.2.1.1. Características químicas	208
VI.2.1.2. Características mineralógicas	214
VI.2.1.2.1. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	214
VI.2.1.2.2. Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	218
VI.2.1.3. Características físicas y morfológicas	222
VI.2.1.3.1. Análisis por calcinación (LOI)	222
VI.2.1.3.2. Análisis de tamaño de partícula y del área superficial específica (SSA)	223
VI.2.1.3.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido	226
VI.2.2. Capacidad de adsorción de residuos de plaguicida por las cenizas de biomasa	233
VI.2.2.1. Resultados preliminares	235
VI.2.2.2. Adsorción de diurón y 3,4-DCA por cenizas de biomasa en solución	235
VI.2.2.2.1. Cinética de adsorción	235
VI.2.2.2.2. Isotermas de adsorción	250
VI.2.2.2.3. Isotermas de desorción	258
VI.2.2.3. Adsorción de diurón y 3,4-DCA por suelo enmendado con cenizas de biomasa	260
VI.2.2.3.1. Cinética de adsorción	261
VI.2.2.3.2. Isotermas de adsorción	272
VI.2.2.3.3. Isotermas de desorción	288

CONCLUSIONES	293
CONCLUSIONS	299
BIBLIOGRAFÍA	305
ANEXOS	353
Anexo I. Abreviaturas	355
Anexo II. Índice de Tablas	361
Anexo III. Índice de Figuras	367
Anexo IV. Artículo científico publicado	377

RESUMEN

La Directiva 2009/28/CE sobre energías renovables, implementada por los Estados miembros de la UE en Diciembre de 2010, estableció objetivos ambiciosos para todos ellos, de manera que, para 2020, el 20% del consumo de energía de la UE tiene que proceder de fuentes renovables y un 10% de energías renovables en el sector del transporte.

La biomasa es la fuente energética renovable más importante en el mundo por su producción, consumo y capacidad de desarrollo. Andalucía, con 18 plantas generadoras de electricidad a partir de biomasa residual, es la comunidad autónoma que registra mayor consumo de biomasa dentro de España y una de las que posee mayor potencial de producción. La principal fuente de biomasa utilizada en esta región procede de los residuos generados por el cultivo y por la agroindustria del olivar. El proceso de combustión empleado para la valorización energética de la biomasa genera grandes cantidades de cenizas volantes y de fondo, cuyo destino final mayoritario, es su abandono en vertederos, lo que conlleva a posibles impactos ambientales, a la ocupación de un territorio que deja de ser productivo y además esta solución tampoco presenta ninguna ventaja socioeconómica. Por tal motivo, es imprescindible desarrollar y optimizar alternativas y tecnologías de bajo coste, que permitan la reutilización y valorización de esas cenizas, con objeto de evitar su acumulación y vertido indiscriminado y, favorecer su reciclado de forma viable y económicamente rentable.

En este contexto, el objetivo general del presente trabajo de Tesis Doctoral fue investigar el potencial que presentan diferentes tipos de cenizas producidas por la combustión o gasificación de la biomasa residual de Andalucía (fundamentalmente residuos de la agroindustria del olivar y, también, biomasa forestal residual, residuos de madera y residuos vegetales de invernadero) para su utilización como enmiendas de bajo coste aplicables en el sector agrícola y como agentes adsorbentes para la descontaminación medioambiental.

Inicialmente (Capítulo III) se llevó a cabo el análisis físico, físico-químico y químico de cinco cenizas volantes y cuatro cenizas de fondo o escorias, representativas de la combustión de residuos de la agroindustria del olivar (alperujo y orujillos) procedentes de diferentes plantas generadoras de energía de España, con objeto de evaluar su potencial fertilizante en agricultura. Las cenizas presentaron una gran variabilidad debido a diferentes factores como tipo de residuo de olivar, presencia de

otros residuos orgánicos (hojas, bagazo), proceso de combustión, tipo de caldera (parrilla, lecho fluido), temperatura de combustión y tipo de cenizas (volantes o de fondo). Tanto las cenizas volantes como las de fondo mostraron valores elevados de pH, salinidad y carbonato cálcico equivalente, así como altas concentraciones de P, K, Fe, Cu y B. Por el contrario, las concentraciones de Ca, Mg, Zn, Ni y Pb fueron moderadas o bajas, e inapreciables para Cd, Co y Cr. Las cenizas volantes tuvieron un menor tamaño de partícula, por lo que mostraron un mayor valor neutralizante que las cenizas de fondo. Por ello, las cenizas volantes de residuos de olivar pueden ser utilizadas como enmiendas calizas para corregir el pH de suelos ácidos. Además, y debido a que presentan elevados contenidos de algunos nutrientes, pueden ser utilizadas como fertilizantes, aunque su aplicación a los suelos agrícolas, debería ir acompañada de un suplemento nitrogenado, debido al escaso contenido de N de las cenizas volantes. Las cenizas de fondo, que presentaron un menor valor fertilizante, podrían ser utilizadas para otros fines dependiendo de sus características y propiedades como la depuración de aguas, recuperación de suelos degradados, aplicaciones industriales, cimentación de carreteras y para la construcción civil.

Con objeto de evaluar el efecto de las cenizas producidas de la biomasa residual de Andalucía sobre la asimilabilidad de los nutrientes en dos suelos de diferente naturaleza (ácido -Cambisol crómico-; básico -Cambisol calcárico-) se realizó un experimento de incubación durante 32 semanas (Capítulo IV). Se seleccionaron tres cenizas volantes, dos ellas generadas en la combustión de orujillos o residuos de madera y una tercera por la gasificación de residuos vegetales de invernadero, siendo aplicadas a ambos suelos en dos dosis (5 y 25 Tm ha⁻¹). Las tres cenizas ensayadas tenían pH alcalinos, y por ello aumentaron significativamente el pH del suelo ácido. Igualmente las cenizas aumentaron la conductividad eléctrica en ambos suelos, efecto más apreciable cuando ambos suelos fueron enmendados con 25 Tm ha⁻¹ de las cenizas de orujillo. El impacto de estas enmiendas sobre la biota del suelo se controla con la determinación de la actividad deshidrogenasa que es un buen indicador de la actividad metabólica de los microorganismos de los suelos. Esta actividad enzimática fue estimulada por el aporte de las tres cenizas ensayadas, especialmente en el suelo ácido. Las concentraciones de la mayoría de los elementos extraídos con AB-DTPA de ambos suelos fueron modificadas significativamente por la aplicación de las tres cenizas. Así, la enmienda con cenizas de

orujillo o de residuos vegetales de invernadero aumentaron significativamente los niveles P y K extraído con AB-DTPA y del K intercambiable y no intercambiable de los suelos, siendo esos aumentos, porcentualmente, más pronunciados en el ácido. La concentración total de Na en las cenizas también afectó a la asimilabilidad de este elemento en los suelos, destacando mayores niveles de ABDTPA-Na y de Na intercambiable y no intercambiable cuando se aplicaron cenizas de residuos vegetales invernadero. Las cenizas ensayadas mostraron una escasa efectividad para aumentar los niveles de ABDTPA-Fe (pese a la elevada concentración de este elemento en ellas) y de AB-DTPA-Mn de ambos suelos. Por el contrario, aumentaron las concentraciones de ABDTPA-Cu (especialmente por las cenizas de orujillos) y de ABDTPA-Zn (especialmente por las cenizas de madera); aumentos que se relacionaron con los mayores contenidos de esos metales pesados en esas cenizas.

Con objeto de profundizar en los efectos que ocasiona el uso de las cenizas como fertilizantes del suelo, se realizó un experimento de invernadero, utilizando un cultivo de ryegrass (*Lolium perenne*) y realizando tres recogidas de material vegetal (Capítulo V). Se utilizaron los suelos seleccionados en el estudio de incubación y se ensayaron tres cenizas de diferente origen producidas respectivamente, por la combustión de alperujo mezclado con hojas de olivo, de biomasa forestal residual y por la gasificación de residuos vegetales de invernadero. Las cenizas fueron aplicadas en las dosis establecidas en el estudio anterior y suplementadas con 250 kg ha⁻¹ de N. Además se utilizaron dos controles, suelos sin fertilizar y suelos suplementados 250, 100 y 150 kg ha⁻¹ de N, P y K. Las tres cenizas suplementadas con N tuvieron un efecto positivo sobre los rendimientos de cosecha de ryegrass, efecto que fue similar al que se obtuvo con la aplicación, a ambos suelos, de la fertilización mineral con NPK. Las cenizas, particularmente las generadas por la mezcla de alperujo con hojas, tuvieron una elevada capacidad para suministrar P y K al ryegrass, quedando además el suelo postcosecha enriquecido en formas asimilables de esos elementos. Esa capacidad, fue dependiente del contenido de esos nutrientes en las cenizas, de su asimilabilidad y, en menor medida, de la dosis aplicada. Al igual que lo observado en el experimento de incubación las cenizas ensayadas se mostraron poco efectivas para suministrar Fe y Mn al suelo y a la planta. Incluso, las cenizas procedentes del alperujo mezclado con hojas y de los residuos vegetales de invernadero disminuyeron la concentración de Mn en planta, lo

cual puede constituir una estrategia para reducir la toxicidad de este micronutriente observada en algunos cultivos desarrollados sobre suelos ácidos. Respecto al Cu y Zn, las tres cenizas mostraron una escasa o moderada capacidad para suministrar esos micronutrientes al suelo y a la planta. Esa capacidad vendría condicionada, no sólo por los contenidos y la solubilidad de esos micronutrientes en las cenizas, sino también por el efecto que producen en el suelo pudiendo aumentar el pH, caso del suelo ácido, o no modificarlo por el elevado contenido de carbonatos, como ocurre en el suelo básico; factores que reducen notablemente la asimilabilidad de esos metales pesados en el medio edáfico. En general, la aplicación de las cenizas suplementadas con N tuvo un efecto positivo sobre las actividades deshidrogenasa y orto-difenoloxidasas y la hidrólisis de la diacetato fluoresceína del suelo ácido, mientras que en suelo básico la incidencia fue menor. Respecto a su efecto sobre las actividades enzimáticas hidrolíticas del suelo, β -glucosidasa, fosfatasa ácida y ureasa, el aporte de las cenizas suplementadas con N tuvo, con alguna excepción, poco efecto, o incluso disminuyó apreciablemente la actividad de estas enzimas hidrolíticas. Finalmente, todos los resultados obtenidos en este estudio, procesados mediante análisis discriminante, dejaron patente que el efecto de la aplicación de la ceniza de alperujo mezclado con hojas sobre el suelo y la planta, especialmente por la dosis de 25 Tm ha^{-1} , se diferenciaba del efecto promovido por las otras cenizas y de la fertilización con NPK.

En el capítulo VI del presente trabajo se iniciaron estudios para conocer el potencial que tienen las cenizas volantes de biomasa para retener residuos de plaguicidas en agua y su posible aplicación como enmiendas de suelos para modificar su persistencia en el medio edáfico y minimizar su posible dispersión a las aguas. Para ello se utilizaron cinco cenizas, cuatro procedentes de la combustión de diferentes residuos de la agroindustria del olivar: orujillos (O), alperujo mezclado con hojas de olivo (P), alperujo mezclado con bagazo de cervecera (G), huesos de aceituna (H) y la quinta procedente de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (I). Como contaminantes orgánicos modelo se ensayaron varios plaguicidas aunque finalmente el estudio se centró en el comportamiento del herbicida diurón (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) y de la 3,4-dicloroanilina (1-Amino-3,4-diclorobenceno). Estos contaminantes son abundantes en el medio por su aplicación como herbicida y se han detectado en diferentes compartimentos ambientales debido a que son metabolitos de otros compuestos o por su

aplicación en la industria de síntesis (caso de la 3,4-dicloroanilina). Además estos compuestos son persistentes y tienen efectos adversos para los ecosistemas por lo que su destino y persistencia en el medio ambiente constituye una creciente preocupación. Previo al desarrollo experimental se realizó la caracterización física, química, mineralógica y morfológica de las cenizas ensayadas para determinar los parámetros que controlan su eficacia en la adsorción de los plaguicidas seleccionados.

La caracterización de las cinco cenizas se realizó mediante el uso, entre otras, de diferentes técnicas analíticas: Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X (DRX), Calcinación (LOI), Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), área superficial específica (BET), Microscopía electrónica de barrido (SEM). Las cenizas ensayadas mostraron una alta variabilidad, química, mineralógica, física y morfológica, que al igual que lo observado en el capítulo II dependió del tipo de biomasa residual, de la temperatura de combustión o gasificación (200°, 270°, 450° y 850°C). En general, la principal característica de las cenizas analizadas fue la presencia dominante de Si, Ca, K y Fe y en menor proporción Mg, Na y S. Estos elementos forman parte de minerales de cuarzo o silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos y cloruros. El aumento de la temperatura de combustión favoreció que las cenizas tuvieran menor tamaño de partícula, menores niveles de carbón calcinado o “loss of ignition (LOI)” y menor área superficial. Debido a ello, en esas cenizas se observan numerosas partículas irregulares, de forma esférica de diferente tamaño, o bien agregados de partículas y sobre estos pequeños cristales planos. En las obtenidas a menor temperatura, predominaron partículas cristalinas planas y otras formas grandes alargadas, carbonosas, y con estructuras reticular.

El estudio del potencial adsorbente de las cenizas para el diurón y la 3,4-DCA se inició realizando cinéticas e isotermas de adsorción-desorción siguiendo el método clásico de adsorción en suspensión. Estos estudios se realizaron inicialmente con las cenizas en solución y posteriormente en suelos enmendados al 5 % con cada una de las cenizas estudiadas (I, O, P, G y H). Nuestros resultados revelaron que las cenizas en solución tuvieron un pH alcalino lo que afectó al estado de ionización de la 3,4-DCA y al diurón atendiendo a sus valores de pKa, de modo que el diurón está en mayor proporción en su forma ionizada cuanto mayor sea el pH de las cenizas, mientras que para su metabolito predomina la forma molecular neutra. En general, se obtuvo una

cinética de adsorción inicial más rápida para la 3,4-DCA que para el diurón, aunque la capacidad adsorbente de las cenizas fue mayor para el diurón que para su metabolito. La cinética de adsorción se ajustó bien a una ecuación de pseudo-segundo orden con coeficientes de determinación superiores a 0.99. La velocidad de adsorción está relacionada con los procesos de transferencia de masa y difusión de estas moléculas hacia la matriz del adsorbente y es diferente según las características de las cenizas. El proceso fue más rápido para el diurón en las cenizas O y para la 3,4-DCA en las cenizas G. No obstante, la velocidad de adsorción es más lenta para las cenizas I con mayor contenido en carbono orgánico (93%). La adsorción según el modelo de Elovich indicó que en las cenizas de biomasa de olivar O, P, G y H casi todo el diurón se adsorbió rápidamente en una primera etapa y solo un pequeño porcentaje se adsorbió en una segunda etapa. No obstante los porcentajes de ambas moléculas retenidos en la etapa inicial para la ceniza I son menores que para las cenizas de olivar. El modelo de Weber y Morris o difusión intraparticular nos indicó que el proceso de adsorción no está controlado solamente por la difusión intraparticular.

El proceso de adsorción-desorción de diurón y 3,4-DCA por las cenizas se ajustó al modelo de Freundlich para superficies heterogéneas y también al de Langmuir para adsorción en monocapa en sorbentes homogéneos. Lo que concuerda con los resultados del estudio cinético que indica una adsorción rápida en la superficie del adsorbente y una posterior adsorción más lenta y de una pequeña fracción en función de la superficie ocupada. Las cenizas en solución mostraron una mayor afinidad por el diurón que para la 3,4-DCA. Para ambos modelos, la secuencia en la adsorción del diurón por las cenizas en orden decreciente es: G>P>H>I>O y para la 3,4-DCA es: H>G>I>P>O. Se encontró una correlación significativa entre la máxima cantidad adsorbida de diurón en la monocapa y el contenido en óxido de hierro de las cenizas pero no con su contenido en carbono ni con su área superficial. Las isothermas de desorción revelaron que el proceso de adsorción es irreversible para ambas moléculas mostrando valores del coeficiente de histéresis muy pequeños ($H < 0.15$).

En el estudio del efecto de la adición de cenizas al suelo para aumentar la capacidad de retención de diurón y 3,4-DCA se observó que la mayor adsorción de estos compuestos tuvo lugar en el suelo básico sin o con enmienda. Sin embargo, el aumento en la adsorción respecto al suelo sin enmendar es más acusado en el suelo ácido que

posee un bajo contenido en carbono. La adición de las cenizas de biomasa al suelo favoreció la adsorción de ambos compuestos, principalmente de 3,4-DCA, tal vez debido a su menor tamaño molecular respecto al diurón o por la reactividad de la anilina. El pH del suelo, al igual que lo observado en los sistemas con las cenizas en solución, tuvo también un papel importante en la retención de la 3,4-DCA de carácter básico débil. Al igual que ocurrió en la adsorción de estos compuestos con las cenizas en solución, se observó que las cenizas G y H son las que presentaron una mayor adsorción de diurón, mientras que la menor capacidad de adsorción correspondió a la ceniza O, aunque en todo caso, la adsorción de diurón y 3,4-DCA no fue un proceso reversible en los suelos enmendados con cenizas. La menor reversibilidad y los menores porcentajes desorbidos de diurón y 3,4-DCA tuvieron lugar en los suelos enmendados con las cenizas I, G y H. Las cenizas O y P son las menos eficaces para retener estos contaminantes orgánicos. Los valores determinados para la adsorción normalizada con el contenido en carbono orgánico (K_{oc}) revelaron que el contenido de carbono orgánico no es el único factor que determina la adsorción de diurón y 3,4-DCA en el suelo enmendado con las cenizas. En ambos tipos de suelos, se hallaron correlaciones significativas con el contenido de Fe de las cenizas lo que explica en parte el proceso de retención de estos compuestos en los suelos. También se registró una relación múltiple con otros componentes de las cenizas, como su contenido de Ca, Mg y sílice con la capacidad adsorbente de los suelos enmendados ácidos para la 3,4-DCA. En general, estos resultados indican diferentes interacciones para la 3,4-DCA y para el diurón en los suelos enmendados, debido no solo a las características de las cenizas sino también del pH del suelo y a las características de los contaminantes.

Por último, es importante indicar que la utilización de las cenizas procedentes de la combustión de biomasa de residuos del olivar en las aguas contaminadas o en los suelos va a resultar en un aumento del potencial adsorbente de los contaminantes ensayados, quedando inmovilizados por la presencia de estos materiales. Dado el escaso conocimiento acerca del potencial adsorbente de contaminantes por las cenizas de la biomasa residual, los resultados obtenidos suponen un avance científico para establecer unas bases que permitan su valorización y posible aplicación como adsorbentes de bajo coste en sistemas de biorremediación para depurar aguas o como enmendantes de suelos,

Resumen

especialmente en aquellos con bajo contenido de carbono orgánico, para reducir la transferencia de contaminantes a otros ecosistemas.

SUMMARY

The Directive 2009/28/EC on renewable energy, implemented by Member States by December 2010, sets ambitious targets for all Member States, such that the EU will reach a 20% share of energy from renewable sources by 2020 and a 10% share of renewable energy specifically in the transport sector.

Biomass is the most important renewable energy source in the world for its production, consumption and capacity development. Andalusia, with 18 biomass power plants, is the region that has the biggest biomass consumption in Spain and one that has greater potential output. The main source of residual biomass used in this region comes from the wastes produced by growing olives and by the olive oil industries. The combustion of biomass for energy production generates great amounts of fly ash and bottom ash, whose final destination is its abandonment in landfills, which leads to potential environmental impacts, the land occupation which is no longer productive and nor has any socio-economic advantages. Therefore, it is essential to develop and optimize alternatives and low-cost technologies that allow the reuse and recovery of those ashes, in order to avoid its accumulation and indiscriminate dumping and promote cost-effective recycling.

In this context, The overall objective of this study was to investigate the potential of different ashes produced by combustion or gasification from residual biomass of Andalusia (mainly wastes from the olive oil industry, and, also, residual forest biomass, wood wastes and greenhouse vegetal wastes) for reuse as low cost amendments available in the agricultural sector as absorbent for environmental decontamination

Initially (Chapter III), the physical, physicochemical and chemical characterization of five fly ashes and four bottom ashes produced by the combustion of wastes from olive oil industry (wet -alperujo- and dry -orujillo- olive cakes) was carried out to assess their potential fertilizer in agriculture. The ashes showed high variability due to different factors such as the origin of the olive waste, presence of other organic wastes (leaves, bagasse) during the combustion, the type of incinerator (grate, fluidized bed), the combustion temperature, and the type of ash (fly or bottom). Both fly and bottom ashes showed high values of pH, salinity, calcium carbonate equivalent and P, K, Fe, Cu, and B contents. In contrast, moderate or low values were recorded for Ca, Mg, Zn, and Ni. The contents of Cd, Co, and Cr were negligible. Fly ashes had a smaller particle size, which resulted in higher neutralizing values than in bottom ash. Therefore, fly ash

Summary

from olive wastes may be used as soil amendment for liming purposes. Furthermore, because they have high contents of some nutrients, may be used as fertilizers, although its application to agricultural soils should be accompanied by a nitrogen supplement, due to low N content of the fly ashes. On the basis of their lower fertilizer value, bottom ashes from olive wastes may be used for alternative purposes, depending on their characteristics and properties, such as water treatment, soil remediation of degraded soils, or in industrial applications such as road and civil construction.

To assess the effect of the ashes produced from the residual biomass of Andalusia on the availability of nutrients in two soils of different nature (acid – Chromic cambisol; basic –Calcaric cambisol-), an incubation experiment for 32 weeks was carried out. (Chapter IV). Three fly ashes were selected, two generated by the combustion of dry olive cake “orujillos” or wood and the third by the gasification of greenhouse vegetal wastes, being applied to both soils in two doses (5 and 25 t ha⁻¹). All three ashes had alkaline pH, and therefore significantly increased the pH of the acid soil. Also, the ashes increased the electrical conductivity in both soils, effect more appreciable when both soils were amended with 25 t ha⁻¹ of the orujillo ash. Dehydrogenase activity, good indicator of metabolic activity of soil microorganisms, was stimulated by the application of the three ashes, especially in the acid soil. The concentrations of most elements extracted with AB-DTPA of both soils were significantly modified by the application of the three ashes. Thus, the amendment with ashes from orujillo or from greenhouse vegetal wastes significantly increased AB-DTPA-extractable P and K, and exchangeable and non-exchangeable K, being percentually higher in the acid soil. The total concentration of Na in the ashes also affected the availability of this element in the soils, recording higher values of ABDTPA-extractable Na and exchangeable and non-exchangeable Na when greenhouse vegetal waste ash was applied. The ashes showed little effectiveness for increasing ABDTPA-Fe (despite the high concentration of this element in them) and AB-DTPA-Mn in both soils. On the contrary, increased ABDTPA-Cu (especially ash from orujillo) and ABDTPA-Zn (especially wood ash); increases related to the total concentrations of these heavy metals in these types of ashes.

In order to deepen on the effects that promote the use of ashes as soil fertilizer, a greenhouse experiment was conducted using a culture of ryegrass culture (*Lolium perenne*, L.) which three harvests of plant material were obtained (Chapter V). The same

soils selected in the incubation study were used. Three fly ashes were selected, two generated by the combustion of wet olive cake “orujillos” mixed with olive leaves, or by the combustion of forest biomass, and the third by the gasification of greenhouse vegetal wastes. The ashes were applied at doses selected in the previous study and supplemented with 250 kg ha⁻¹ of N. Furthermore two controls, soil without fertilizer and soil supplemented 250, 100 and 150 kg ha⁻¹ of N, P and K were tested. The three ashes supplemented with N had a positive effect on crop yields of ryegrass, effect similar to that caused the application of NPK. The ashes, particularly those generated by the mixture of alperujo with leaves showed high ability to supply P and K to ryegrass, remaining, besides, the postharvest soil enriched in assimilable forms of these elements. That ability was dependent on the total concentration of these nutrients in the ashes, its availability, and to a lesser extent, of the applied dose of ash. Similarly to observed in the incubation experiment, the ashes were barely effective to provide Fe and Mn in soil and plant. Even the ash from the alperujo mixed or from the greenhouse vegetal wastes decreased the concentration of Mn in plant, which could be a strategy to reduce the toxicity of this micronutrient in some crops grown on acid soils which could be a strategy to reduce the heavy metal toxicity observed in some developed crops on acid soils. In relation to Cu and Zn, the three ashes showed little or moderate ability to supply these micronutrients to the soil and the plant. This capacity would conditioned not only by the content and solubility of these micronutrients in the ashes, but also by the effect of the ashes on acid soil (pH increase) or by the high carbonate content in the basic soil; factors that significantly reduce the availability of Cu and Zn into soil. In general, the application of the ashes supplemented with N had a positive effect on the dehydrogenase and ortho-diphenoloxidase activities, and on hydrolysis of fluorescein diacetate (FDA) of the acid soil, whereas, in the basic soil, the effect was lower. Regarding the β -glucosidase, acid phosphatase and urease activities, the application of ashes supplemented with N had, with some exceptions, little effect, or even decreased significantly the activity of these hydrolytic enzymes. Finally, all results obtained in this study, processed by discriminant analysis, led that that the effect of applying ash form alperujo mixed with leaves on the and plant, ground, especially at doses of 25 t ha⁻¹ differed from the other ashes and of the NPK fertilizer

Summary

In the Chapter VI, studies were initiated to determine the potential of fly ash from residual biomass to retain pesticide residues in water and its possible application as soil amendments to modify its persistence in the soil and minimize its possible environmental dispersion or transference to waters. For this purpose, five ash were used, four from the combustion of different wastes from the olive-oil agro-industry (dry olive cake or *orujillos* (O), wet olive cake or *alperujo* mixed with olive leaves (P), *alperujo* mixed with bagasse (G), olive pits (H) and the fifth from the gasification of greenhouse vegetable wastes. As organic pollutants model several pesticides were tested but ultimately the study focused on the behavior of diuron herbicide (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) and of the 3,4-dichloroanilina (1-Amino-3,4-diclorobenceno). These pollutants are abundant in the medium due to herbicide application and have been detected in environmental compartments because they are metabolites of other compounds or by their application in synthesis industry (case of 3,4-dichloroaniline). Besides these compounds have adverse effects on ecosystems so their fate and persistence in the environment consituye a growing concern. Prior to the experimental development, a physical, chemical, mineralogical and morphological characterization, of the selected ashes, was performed to determine the parameters that control its effectiveness in the adsorption of the selected pesticides residues

The characterization of the five ashes were performed by using, among others, of different analytical techniques: X-ray fluorescence, X-ray diffraction (XRD), Loss of ignition (LOI), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), specific surface area (BET) and scanning electron microscopy (SEM). The ashes showed high variability, chemical, mineralogical, physical and morphological, which like that was seen in Chapter III depended on the type of residual biomass and on the temperature of combustion or gasification (200°, 270°, 450° and 850° C). In general, the main feature of the ashes analyzed was the abundance of Si, Ca, K and Fe and to a lesser extent Mg, Na and S. These elements are part of quartz minerals or silicates, carbonates, phosphates, sulfates and chlorides. High combustion temperatures favoured the smaller size of ash particles, lower levels of calcined coal or "loss of ignition (LOI)" and smaller surface area. As a result, in these ashes, numerous irregular particles, of different sized are spherical or aggregates of smaller particles coated by flat irregular crystals. In those

obtained at lower temperature, flat crystalline particles and others with large elongated shapes, carbonaceous, and reticular structures were dominant.

The potential of biomass ashes as adsorbent for diuron and 3,4-DCA was studied by performing kinetics and adsorption-desorption isotherms according to the classical method for adsorption studies in suspension. These studies were initially conducted in solution containing the ashes and subsequently in soils 5%-amended with each of the ashes (I, O, P, G and H). Our results revealed that the ashes in solution had an alkaline pH which affected the state of ionization of 3,4-DCA and diuron depending on their pKa values, so that the ionized form of diuron increased as the pH of the ash increased, whereas for the metabolite persist the molecular form..

In general, a faster initial kinetic for 3,4-DCA adsorption than for diuron was obtained, although the adsorptive capacity of the ash was higher for diuron than for the metabolite. The pseudo-second-order equation fit the sorption kinetics with determination coefficients higher than 0.99. The rate of adsorption is related to the process of mass transfer and diffusion of these molecules into the matrix of the adsorbent and is different depending on the characteristics of the ashes. The process was faster for diuron in the O ashes and for 3,4-DCA in the G ashes. However, the adsorption rate was slower for the I ashes which has a high organic carbon content (93%).

The Freundlich model, for heterogeneous adsorbent surfaces, was adjusted to the adsorption-desorption process of 3,4-DCA and diuron on biomass ash. Langmuir model, for monolayer adsorption on homogeneous sorbent, also showed a good fit to the adsorption isotherms. This was consistent with kinetic results, indicating a rapid adsorption on the adsorbent surface and a subsequent slower sorption for a small fraction depending on the sorption area occupied. Ashes in solution showed a higher affinity for diuron than for 3,4-DCA. For both models, the sequence in the adsorption of diuron by ash in descending order is: G> P> H> I> O and for the 3,4-DCA is: H> G> I> P> O. A significant correlation was found between the maximum adsorbed amount of diuron in the monolayer and the iron oxide content of the ashes but not with carbon content or its surface area. The desorption isotherms revealed that the adsorption is irreversible for both molecules showing hysteresis coefficient values very small ($H < 0.26$).

In studying the effect of adding ash to the soil to increase the holding capacity diuron and 3,4-DCA was found that the greater adsorption of these compounds took

Summary

place in the basic soils without amendment. However, the increment in the adsorption in the soil amended with the ashes compared to unamended soil was more pronounced in the acid soils which have low organic carbon content.

The addition of biomass ashes to the soils favoured adsorption of both compounds, mainly of 3,4-DCA, perhaps due to its smaller molecular size compared to diuron or reactivity of the aniline. Soil pH, as observed in systems with ashes in solution, also had an important role in the retention of 3,4-DCA which has a weak basic character. As occurred in the adsorption of these compounds with the ashes in solution, it was observed that the soils amended with G and H ashes had a higher adsorption capacity of diuron, while the lowest adsorption capacity corresponded to the amended soils with the O ash, although in all cases, adsorption of diuron and 3,4-DCA was not a reversible process. The less reversible process and the lowest percentages of diuron and 3,4-DCA desorbed took place in soils amended with the I, G and H ashes. The O and P ashes were less effective in retaining these organic pollutants. The adsorption constant normalized with organic carbon content of the soils (K_{oc}) revealed that the organic carbon content is not the only factor which determines the adsorption of 3,4-DCA and diuron in the soils amended with ashes. In both types of soils, significant correlations were found with the iron content in the ashes which partly explains the process of retention of these compounds in soils. A multiple relationship with other components of the ashes, as the content of Ca, Mg and silica was also recorded for the adsorbent capacity of the 3,4-DCA by the amended acid soils. Overall, the results obtained reveals different interactions for 3,4-DCA and diuron in amended soils, due not only to the characteristics of the ashes but also due to the soil pH and the characteristics of the pollutants.

Finally it is important to note that the use of ash from the combustion of biomass residues in soil or water contaminated will result in an increased of the sorbent potential for the pesticide residues tested, being immobilized by the presence of these materials. Given the limited knowledge about the potential of these biomass ashes in the removal of pollutants, these results represent a scientific advance to enable its reuse and valorization and possible application as adsorbents of low cost in bioremediation systems for purifying water or in the pesticide control in soils, to reduce the transfer of contaminants to other ecosystems, especially in those soils with low organic carbon

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN



I.1 ENERGÍAS RENOVABLES

I.1.1. DEFINICIÓN Y TIPOS

Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Entre las energías renovables se cuentan la eólica, geotérmica, hidráulica, solar o fotovoltaica, la biomasa, mareomotriz y los biocombustibles.

- Energía eólica: Energía obtenida de la fuerza del viento mediante la utilización de la energía cinética generada por las corrientes de aire. Se obtiene mediante unas turbinas eólicas que la convierten en electricidad por medio de aspas o hélices que hacen girar un eje central conectado, a través de una serie engranajes, a un generador eléctrico.
- Energía geotérmica: energía conseguida por el aprovechamiento del calor del interior terrestre.
- Energía hidráulica, hidroeléctrica, hídrica o hidroenergía es la obtenida por la utilización de la energía cinética y potencial de la corriente del agua y saltos de agua.
- Energía solar o fotovoltaica: energía que produce electricidad, a partir de la radiación solar mediante un dispositivo semiconductor denominado “célula fotovoltaica”, o bien mediante una deposición de metales sobre un sustrato denominado “célula solar de película fina”.
- Energía de biomasa o bioenergía: Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.
- Energía mareomotriz: Energía adquirida aprovechando las mareas mediante su acople a un alternador que genera electricidad.
- Biocarburante o biocombustible: Mezcla de hidrocarburos derivado de la biomasa, utilizados como combustible en motores de combustión interna.

I.1.2. SITUACIÓN ACTUAL DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES EN LA UNIÓN EUROPEA

La Comisión Europea, desde 1997 con la publicación del “Libro Blanco” sobre las energías renovables, ha fomentado el desarrollo de este tipo de energías y ha creado un plan de acción de dichas energías. En el año 2008 ha incluido el “Paquete de energía y clima” también conocido como los “Objetivos 20-20-20 u Horizonte 2020” donde los Estados Miembros de la Unión Europea se comprometieron a la reducción del 20% las emisiones de gases de efecto invernadero, a que el 20% del consumo total de energía proceda de fuentes renovables y al ahorro del 20% del consumo de energía mediante una mayor eficiencia energética. En lo que se refiere a los objetivos nacionales obligatorios, la Directiva sobre Energías Renovables fue adoptada el 23 de Abril del 2009. Esta Directiva, 2009/28/CE, modifica y deroga las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE estableciendo un marco común relativo a la producción y fomento de energías renovables. En el año 2014, la Comisión Europea ha planteado una nueva propuesta climática para 2030 en la cual se pretende reducir las emisiones de gases de efecto invernadero un 40% respecto a los niveles de 1990 y para la energía renovable se fija una cuota obligatoria a nivel europeo del 27%, aunque da libertad a los estados miembros para fijar sus objetivos nacionales de energías renovables.

En el año 2012, la energía total consumida por los países de la UE ascendió a 1.6 10⁶ Ktep (miles de toneladas equivalentes de petróleo), de ella un 14.1% procedía de energías renovables (Eurostat, 2014). Sin embargo, este porcentaje es muy dispar entre países, alcanzando un 51% en Suecia y un escaso 1.4% en Malta. España con un 14.3% tiene un porcentaje similar a la media de la Unión Europea (Figura I.1). El último informe de Eurostat (2015) indica que la EU continúa avanzado hacia sus objetivos de energía renovable para 2020, pero todos los países no llevan el mismo ritmo. Suecia, Bulgaria, Estonia y Lituania han cumplido o superado su objetivo de energía renovable; sin embargo Reino Unido, Francia, Irlanda y los Países Bajos están muy por detrás de sus objetivos de energías renovables (estos países representan el 30% de las emisiones de dióxido de carbono de la UE) (Figura I.2).

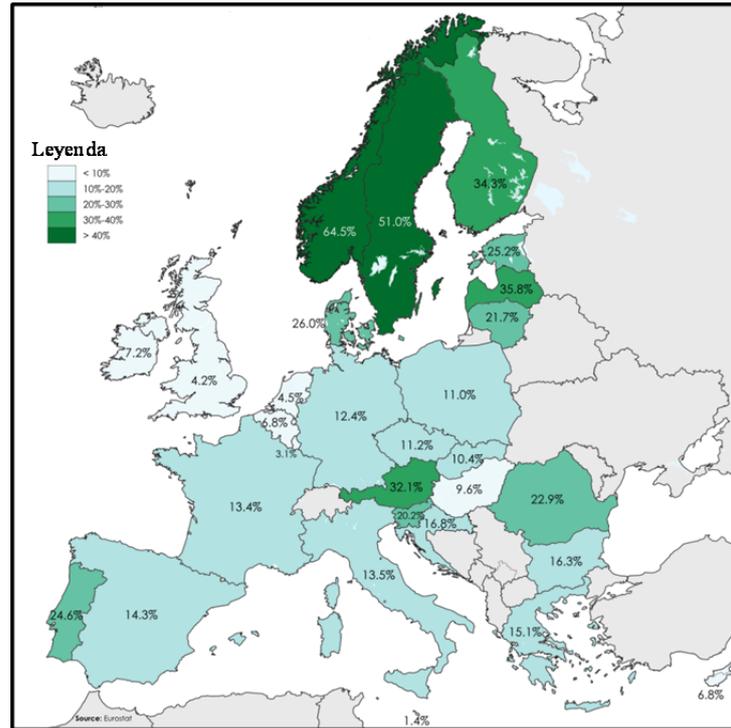


Figura I.1. Cuota de energías renovables en la energía total consumida en los países de la Unión Europea y Noruega (2012).

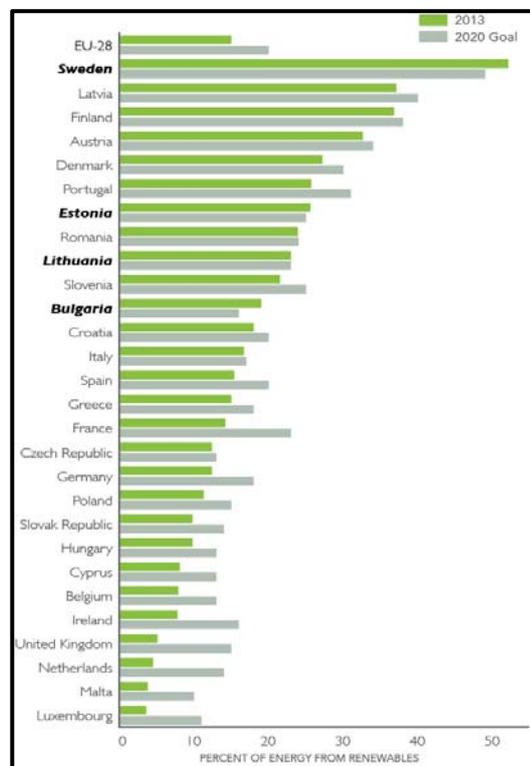


Figura I.2. Porcentaje energético de las renovables en Europa y porcentaje de objetivos respecto a 2020 (2013).

La producción de electricidad generada por energías renovables ascendió, en los países de la Unión Europea, a 852.9 TWh en 2013, lo cual representó el 25.8% del total de electricidad generada. Austria y Suecia ocuparon los primeros lugares con porcentajes de 66.6 y 57.6% respectivamente, mientras que España se situó en séptimo lugar con un porcentaje del 39% (14th EurObserv'ER, 2014). Respecto a los diferentes tipos de energía renovable, la hidroeléctrica supuso más del 43% de la electricidad producida, mientras que la generada por la biomasa alcanzó el 27.5% (Figura I.3).

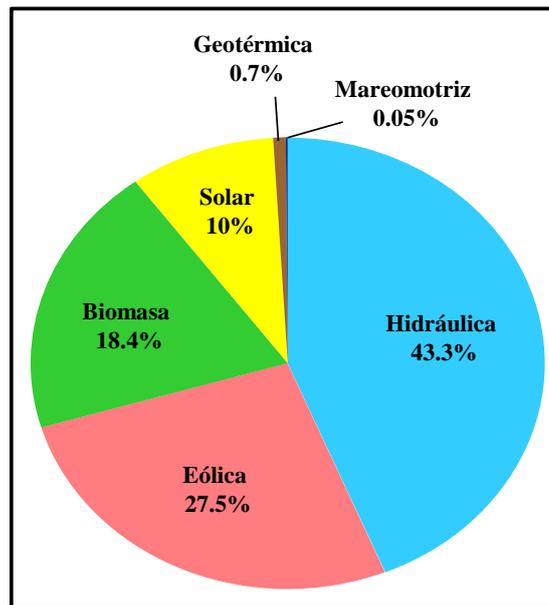


Figura I.3. Cuota de cada tipo de energía renovable en la generación de electricidad en los países de la Unión Europea (2013).

I.1.3. SITUACIÓN ACTUAL DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES EN ESPAÑA

En España, el 26 de agosto de 2005 fue aprobado el Plan de Energías Renovables (PER) para el período 2005-2010, que suponía una revisión del Plan de Fomento de las Energías Renovables. En el PER se contempló cubrir con recursos renovables al menos el 12% del consumo total de energía en el año 2010, así como incorporar otros 2 objetivos: generar un 24.9% de energía eléctrica y un 5.75% de biocombustibles para el transporte a partir de fuentes renovables. Para cumplir estos objetivos, se aprobaron una serie de incentivos económicos. Aunque en el nuevo PER aprobado el 11 de noviembre de 2011, para el período 2011-2020, se suspendió temporalmente los

procedimientos de preasignación de retribución renovable y se suprimió, también con carácter temporal, los incentivos económicos para nuevas instalaciones de producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovable, residuos y cogeneración; no se pretende poner en riesgo la seguridad de suministro ni el cumplimiento de los objetivos renovables con la Unión Europea. Sin embargo, la Comisión Europea mostró un informe donde se indica que para el 2020 sólo se llegará al 17.1% de energías renovables y desde 1990 ha incrementado un 18.7% las emisiones de CO₂ (Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía, 2014).

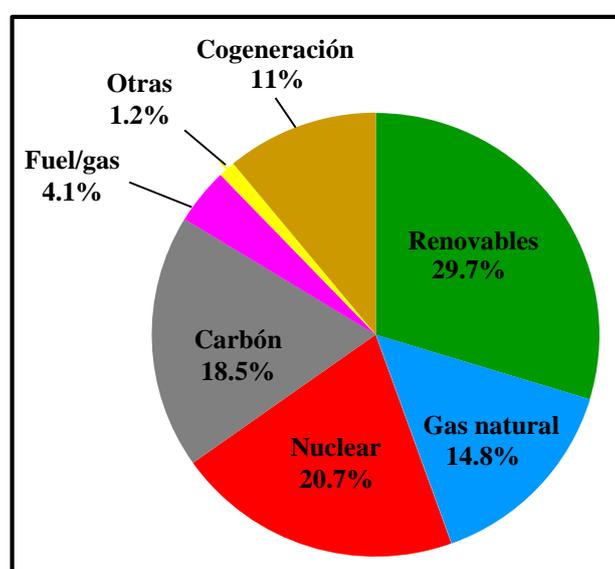


Figura I.4. Mix eléctrico de España (2012).

En el año 2012, la energía total consumida en España fue de $128 \cdot 10^3$ Ktep, de ella el 12.30% procedía de energías renovables (Eurostat, 2014; Instituto Nacional de Estadística, 2014). Respecto a la electricidad, su producción en 2012 fue de 275.1 TWh, correspondiendo el 29.7% a la generada por energías renovables (Figura I.4). Sin embargo este porcentaje aumentó, según los datos publicados por la Red Eléctrica de Española (2014), las energías renovables aportaron el 42.8% de la producción eléctrica total.

I.1.4. SITUACIÓN ACTUAL DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA ANDALUZA

El Plan Energético de Andalucía (Plan Energético de Andalucía, 2003) se propuso conseguir que el 15% de la energía primaria consumida por los andaluces fuese de origen renovable, lo que suponía una ampliación con respecto al 12% estatal. En sintonía con estos objetivos y enmarcado en los objetivos generales a medio y largo plazo de la Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia y de la Estrategia Andaluza ante el Cambio Climático, el Plan Andaluz de Acción por el Clima (PAAC) 2007-2012 presentó el “Programa de Mitigación” que supuso la respuesta del gobierno andaluz a la necesidad de reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero, de forma más acelerada, al tiempo que se amplió la capacidad de sumidero de estos gases (mitigación).

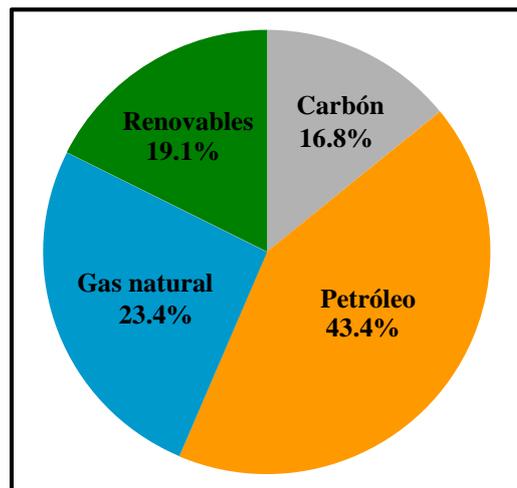


Figura I.5. Fuentes de consumo de energía primaria en Andalucía (2013).

Andalucía registró, en el año 2013, un consumo de energía primaria de 18.8 Mtep, el 14.6% del total de España. El sector transporte es el que presenta un consumo más elevado (35.8%), le sigue la industria con un 30.4%, el sector residencial con un 16.4%, los servicios con un 9.5% y el sector primario con un 7.8% (Agencia Andaluza de la Energía, 2013a). La producción de energía de fuentes renovables constituyó el 19.1% del consumo de energía primaria por los andaluces (Figura I.5). Sin embargo, el grado de autoabastecimiento energético, es decir, el porcentaje de consumo que se cubre con

energía autóctona, es bajo, un 18.9%, siendo en la práctica totalidad (98.3%) de origen renovable. La producción de electricidad fue de 36.3 TWh, de ella un 38.7% es de origen renovable.

I.2. BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE

I.2.1. DEFINICIÓN DE BIOMASA

Etimológicamente, biomasa es un término compuesto por el prefijo “bio” (del griego bios, vida) y “masa” (del latín masa, bulto o volumen), es decir, hace referencia a la “masa biológica”. Dentro de las definiciones de biomasa se encuentran:

- Según la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588, la biomasa se define como “Todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización, como por ejemplo el carbón, el petróleo o el gas”.
- Según la Directiva 2009/28/CE de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, la biomasa se define como: “La fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales”.
- Según la Secretaría General de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural (2008), la biomasa, entendida como fuente de energía renovable, se define como: “Toda materia orgánica vegetal o animal, además de la que procede de su transformación natural o artificial, susceptible de un aprovechamiento energético. Engloba, por tanto, todas las formas de materia orgánica y sus transformados. En ella se diferencian los biocombustibles sólidos (biomasa residual y cultivos energéticos), los biocarburantes (biodiésel y bioetanol) y el biogás”.

En base a esas definiciones, se puede considerar biomasa a la materia orgánica (de origen animal o vegetal) producida a través del proceso de fotosíntesis, así como la originada en los procesos de transformación de esta materia orgánica, que almacena energía utilizable (Figura I.6).

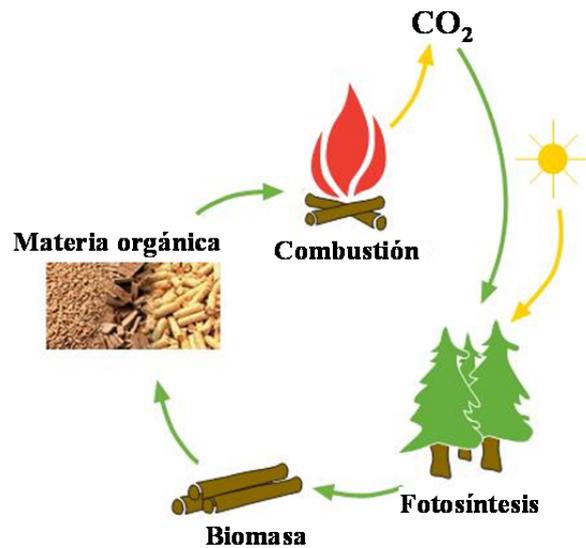
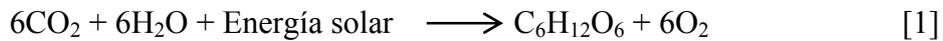


Figura I.6. Ciclo de la biomasa.

El proceso fotosintético puede sintetizarse en la reacción química [1] y los procesos de transformación pueden ser naturales o inducidos por actividades humanas:



La energía solar, es una fuente de energía limpia y renovable, que por medio de esta reacción de fotosíntesis se almacena en los enlaces químicos de los componentes estructurales de la biomasa. Si esta biomasa es quemada de una manera eficiente, extrayendo la energía almacenada en esos enlaces, el oxígeno del aire se combina con el carbono de las plantas para producir dióxido de carbono y agua. El proceso es cíclico porque el dióxido de carbono queda disponible para producir nueva biomasa. Por tanto, en la actualidad se considera la biomasa como una alternativa energética a los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas), ya que es inagotable (renovable) y limpia. Por tanto, la utilización de la biomasa en la obtención de energía no supone un aumento global de emisión de dióxido de carbono a la atmósfera, ya que el CO₂ que se libera habría sido previamente captado por la vegetación en su ciclo de crecimiento (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2007). Además, la emisión de otros gases (NO_x, SO₂) es escasa o inapreciable, a no ser que la biomasa sea mezclada con carbón y utilizada como fuente energética (Trebbi, 1993).

I.2.2. TIPOS DE BIOMASA. BIOMASA RESIDUAL

La biomasa incluye un conjunto muy heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza. Tradicionalmente, ha sido clasificada en tres grupos: i) biomasa natural (la biomasa disponible en los ecosistemas naturales), ii) cultivos energéticos (cultivos agrícolas o forestales cultivados únicamente para aprovechar su energía), iii) biomasa residual. Desde un punto de vista práctico y a nivel de aprovechamiento energético, este último grupo se puede subdividir en biomasa residual agrícola, forestal, ganadera, industrial y urbana (Agencia Andaluza de la Energía, 2013b).

I.2.2.1. BIOMASA RESIDUAL AGRÍCOLA

Incluye todos los restos orgánicos y vegetales que se generan por los cultivos agrícolas directamente en el campo o en invernadero. Comprende los residuos de los cultivos herbáceos (paja de cereal, restos del cultivo del algodón, cañote de girasol o maíz,...) y los residuos de cultivos leñosos (restos de poda de árboles frutales, cítricos, olivar, vid,...).

En Andalucía, tienen un gran potencial los residuos generados por los cultivos bajo cubierta o de invernadero. Según los datos facilitados por la última encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos de España (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014) actualmente 65055 hectáreas se encuentran ocupadas por cultivos de invernadero, concentrándose el 73% de esas hectáreas en Andalucía. Estos invernaderos se encuentran dedicados principalmente a la producción hortalizas (destacando el cultivo de fresa y fresón, tomate, pimiento y sandía). Sin embargo, el gran rendimiento de los cultivos en invernadero implica que se generen conjuntamente una gran cantidad de residuos derivados de este tipo de práctica agrícola (Parra et al., 2000; Stanghellini et al., 2003). La imposibilidad de que los invernaderos asuman y reintegren la gran cantidad de residuos que producen (a diferencia de lo que ocurre en otros sistemas agrícolas) supone que estos flujos residuales hayan sido considerados como uno de los principales problemas a resolver en las áreas donde esta intensa práctica agrícola se encuentra extendida (Parra et al., 2008). Además, los restos

vegetales son focos de propagación de plagas y una fuente de lixiviados, altamente contaminantes para el suelo y los acuíferos, que van introduciéndose en la cadena trófica. Por tales motivos, una opción sería valorizar estos residuos, generando energía debido a su poder calorífico (alrededor de $2150 \text{ kcal kg}^{-1}$).



Figura I.7. Residuos vegetales de cultivos de invernadero.

I.2.2.2. BIOMASA RESIDUAL FORESTAL



Figura I.8. Biomasa de origen forestal.

Los residuos de origen forestal comprenden todos los productos o subproductos resultantes de los aprovechamientos y tratamientos silvícolas que se realizan en las superficies forestales (talas, podas, limpieza de matorrales, etc.) que no tengan como utilización principal los fines energéticos, y que pueden comprender otros tipos de usos (Figura I.8).

I.2.2.3. BIOMASA RESIDUAL GANADERA

Incluye todo residuo biodegradable procedente de la actividad ganadera, y se puede clasificar en estiércol, compuesto por la mezcla de las deyecciones y el material de la cama del ganado; purines, mezcla de deyecciones y el agua de limpieza y arrastre (Figura I.9); aguas sucias procedentes del lavado, desperdicios de abrevaderos y deyecciones diluidas.



Figura I.9. Purines de cerdo.

I.2.2.4. BIOMASA RESIDUAL INDUSTRIAL. AGROINDUSTRIA OLEÍCOLA

Fundamentalmente se puede subdividir en la biomasa residual generada por las industrias de la madera (fábricas de muebles, envases y serrerías) (Figura I.10) y por las industrias agroalimentarias. Incluida en ésta última, en Andalucía tiene un gran interés la procedente de las agroindustrias oleícolas.



Figura I.10. Residuos de serrín.

España es el país que posee más superficie dedicada al cultivo del olivar (2503675 ha) (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2013). Su producción total de aceitunas es de 7820060 Tm, siendo un 94% las destinadas a la obtención de aceite en las almazaras. La región de Andalucía cuenta con la mayor producción de aceitunas de España (6541625 Tm), con también un 94% de estas dedicadas a la obtención de aceite. Esto muestra la gran riqueza biomásica que tiene Andalucía, siendo buena parte procedente del cultivo del olivar y de sus industrias derivadas.

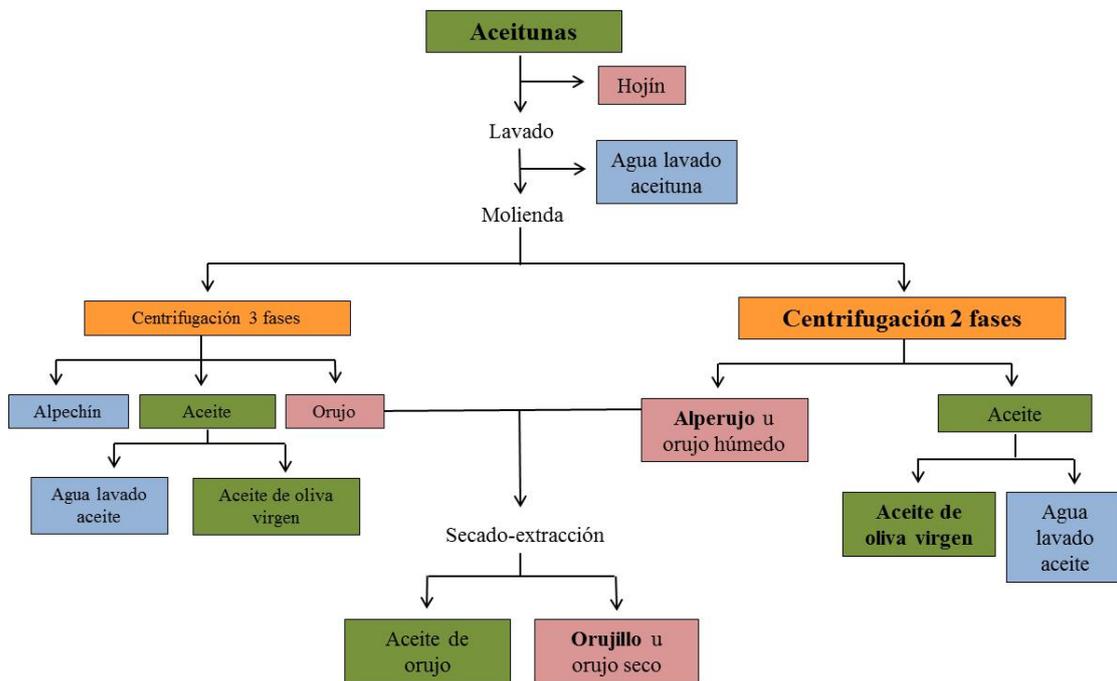


Figura I.11. Proceso de elaboración del aceite de oliva.

Los sistemas para la obtención del aceite de oliva han experimentado en las últimas décadas una gran transformación, pasando del tradicional sistema de molinos y prensas al sistema de centrifugación de tres fases y posteriormente al de dos fases (Figura I.11). En el sistema de dos fases un decantador, sin necesidad de fluidificar, permite la separación del aceite de oliva. De este sistema se obtiene dos productos de características distintas: una fase compuesta de aceite y agua (de su separación por decantación natural y/o centrifugación se obtiene el aceite de oliva virgen), y un subproducto, alperujo u orujo húmedo, constituido por la parte sólida y el agua de vegetación de la aceituna procesada. El alperujo se caracteriza por poseer un menor contenido en aceite (1-3%) que el orujo procedente de los sistemas tradicionales y de

tres fases, y un mayor grado de humedad (55-60%) (Alba et al., 1992). Este residuo, una vez secado y sometido al proceso de extracción con solventes (por lo general hexano) proporciona aceite de orujo y orujillo u orujo seco (subproducto con una humedad en torno al 10%).

Con el sistema de centrifugación de dos fases se mejoraron los rendimientos y la productividad de la industria oleícola, para obtener aceites de oliva de gran calidad, reducir los consumos de agua y energía, y disminuir en lo posible la generación de subproductos o residuos muy tóxicos y de difícil reutilización. Desde un punto de vista ambiental, este sistema reduce el volumen de vertidos (hasta un 75%) y evita la producción de alpechín (García-Ortíz y Frías, 1995) y ahorra hasta un 20% de energía. Aun así la elaboración del aceite de oliva conlleva obligatoriamente la generación de diferentes residuos y/o subproductos líquidos (aguas de lavado de aceitunas, de aceite y de limpieza de almazaras) y sólidos (hojín, alperujo y orujillo) que pueden ser utilizados como combustible para la obtención de energía. Algunas propiedades de esos residuos o subproductos (Agencia Andaluza de la Energía, 2013b) (Figura I.12) se exponen a continuación:

- a) Poda de olivo. El olivar destinado a aceituna de mesa debe ser podado cada año, mientras que el destinado a la obtención de aceite de oliva se poda cada dos años. Como media, puede considerarse que 1 ha de olivar genera 3 toneladas de poda, por lo que de media se generan más de 2000000 toneladas de poda al año. Su poder calorífico varía entre 4100 y 4300 kcal kg⁻¹ con humedades comprendidas entre 5 y 16%.
- b) Hoja de olivo. Durante el proceso previo de limpieza de la aceituna procedente del campo para su obtención de aceite se separa una cantidad considerable de hoja de olivo que suele representar el 8% de la aceituna molturada. En la actualidad hay plantas de generación eléctrica que la emplean como combustible debido a que su poder calorífico supera los 2360 kcal kg⁻¹.
- c) Alperujo. Por cada tonelada de aceituna procesada se obtiene aproximadamente 0.27 toneladas de aceite de oliva y 0.73 toneladas de alperujo. Una alternativa a la extracción es destinar este residuo repasado a la producción de energía eléctrica, previo secado hasta una humedad aproximada del 40% para facilitar la combustión del mismo. Su poder calorífico es de 2500 kcal kg⁻¹. Alrededor del 30% del alperujo generado en Andalucía se utiliza en sistemas de generación de energía.



Figura I.12. Residuos/subproductos de la agroindustria del olivar susceptibles de ser utilizados para la obtención de energía.

d) Orujillo. Tiene unas buenas propiedades como combustible, con un poder calorífico en torno a $4200 \text{ kcal kg}^{-1}$, y puede utilizarse tanto para generación de energía térmica en industrias como para generación de energía eléctrica.

e) Hueso de aceituna. La aceituna está compuesta por un 85% de pulpa y un 15% de hueso. Debe diferenciarse entre el hueso generado en las industrias de aderezo de aceituna de mesa y el obtenido en el proceso de obtención de aceite de oliva. El hueso es un combustible de unas características excelentes: elevada densidad, humedad en torno al 15%, granulometría muy uniforme y poder calorífico entre 3900 y $4300 \text{ kcal kg}^{-1}$. Es muy adecuado para usos térmicos, tanto en el sector industrial como doméstico y residencial debido a su buen manejo, las bajas emisiones de partículas en su combustión y sus condiciones inodoras.

I.2.2.5. BIOMASA RESIDUAL URBANA

Incluye a los residuos sólidos urbanos, aguas residuales, lodos de depuradoras, aceites vegetales usados, y residuos vegetales de jardines y zonas verdes.

I.2.3. SISTEMAS DE TRANSFORMACIÓN DE LA BIOMASA EN ENERGÍA

La biomasa, como energía renovable permite acumular la energía que se ha fijado durante el periodo de crecimiento de la planta. A través de distintos procesos de transformación, esta energía se libera, obteniendo calor, electricidad o energía mecánica (Figura I.13).

Procesos	Sistemas	Rendimientos
PROCESOS TERMOQUÍMICOS (Biomasa seca)	COMBUSTIÓN	65-95%
	GASIFICACIÓN	65-75%
	PIRÓLISIS	30-90%
PROCESOS BIOQUÍMICOS (Biomasa húmeda)	FERMENTACIÓN ANAEROBIA	20-35%
	FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	20-25%
	TRANSESTERIFICACIÓN	

Figura I.13. Principales vías térmicas de aprovechamiento de la biomasa. Los porcentajes de los rendimientos energéticos son estimativos.

Los principales procesos térmicos aplicados a la biomasa para su valorización energética son los métodos termoquímicos (dependiendo de la cantidad de oxígeno consumido en el proceso se denominará combustión, gasificación o pirólisis, es decir, en exceso, limitado o sin oxígeno, respectivamente) y los métodos bioquímicos (fermentación anaerobia, fermentación alcohólica y reacción de transesterificación) (Klass, 1998). A diferencia de la combustión, la gasificación y la pirólisis son técnicas que aún se encuentran en fase de desarrollo. Generalmente, estas fuentes de energía renovable han sido utilizadas para la producción de energía térmica, aunque en los últimos años su utilización para la generación de energía eléctrica y para la obtención de biocombustible (biodiesel, bioalcohol) ha experimentado un notable aumento.

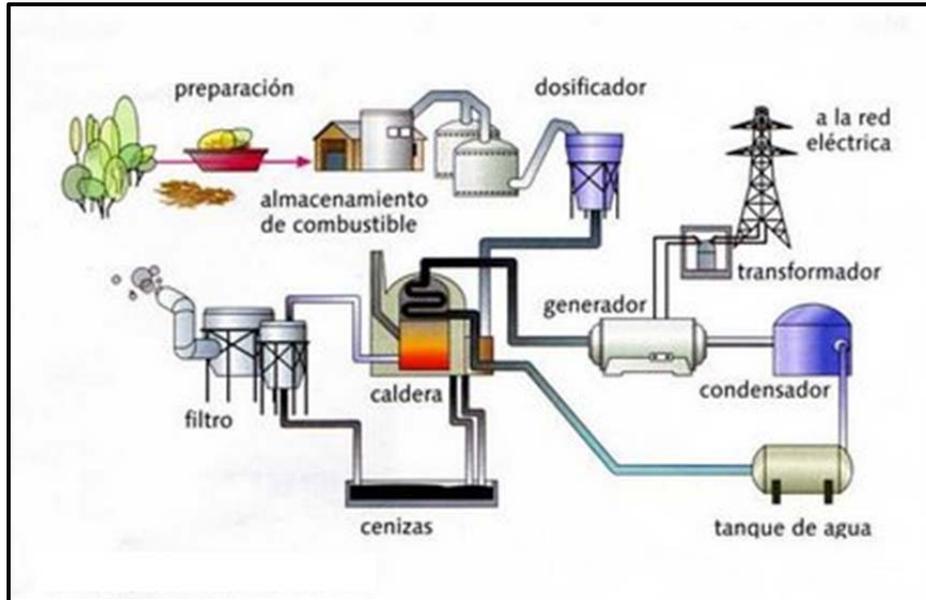


Figura I.14. Planta de combustión de biomasa.

Una planta de combustión (Figura I.14) a rasgos generales consta de una caldera que se alimenta de forma automática con biomasa mediante un sistema de cintas transportadoras desde un almacén. La biomasa se selecciona a través del cribado de la detección de materiales férreos, que permite rechazar aquella fracción del combustible no apta para la combustión. La caldera de vapor produce la energía térmica necesaria para calentar el agua que circula por ésta y obtener vapor sobrecalentado. El vapor llega a una turbina y la hace girar, produciendo energía mecánica. Un condensador que enfría el vapor logra que éste mueva la turbina a más velocidad y consiga generar más energía. Los gases de la combustión atraviesan la caldera cediendo su energía al agua que circula por tubos aleteados en diferentes pasos. Tras su paso, es sometido a un proceso de limpieza y depuración con el que se consigue que el nivel de emisiones de partículas se ajuste a la legislación vigente. La transformación de la energía mecánica en energía eléctrica se realiza mediante un alternador acoplado a la turbina. Por otro lado, de la caldera mediante un sistema de filtros se obtiene grandes cantidades de cenizas volantes y cenizas de fondo.

I.2.4. SITUACIÓN ACTUAL DE LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE BIOMASA

La biomasa es la fuente energética que más contribuye a la producción y consumo de energía primaria procedente de las energías renovables y una de las que posee mayor potencial de desarrollo dado su grado de aprovechamiento actual. La producción mundial anual de biomasa con energía potencial hasta el presente se estima en alrededor de 3 millones de toneladas de residuos forestales (Heinimö y Junginger, 2009), entre 1.1 y 3.1 millones de toneladas de residuos agrícolas (Werther et al., 2000), alrededor de 1.1 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos (Demirbaş, 2001), más los lodos de depuradora y otros recursos de biomasa (Demirbaş et al., 2009). La biomasa contribuye en este momento entre 8-15% de la energía mundial suministrada en forma de calor, electricidad y combustibles para el transporte (Heinimö y Junginger, 2009; L. Zhang et al., 2010). Para el año 2050, hasta 33-50% del consumo de energía primaria actual mundial podría ser aportado por la biomasa (McKendry, 2002).

En la Unión Europea, la producción de energía primaria generada por la biomasa sólida, exceptuando la producida por los residuos sólidos urbanos, alcanzó en 2013 los 88.4 Mtep, mientras que la producción de electricidad fue de 81.6 TWh (14th EurObserv'ER, 2014). Mayoritariamente, la biomasa utilizada es de origen forestal y Alemania ocupa el primero lugar con una producción de 10.9 Mtep y 11.6 TWh, respectivamente.

España es el séptimo país de la Unión Europea en generación de energía primaria a partir de biomasa residual, excluyendo la de procedencia urbana, con una producción de 5.4 Mtep en 2013. Respecto a la producción de electricidad, la procedente de la biomasa fue de 3.8 TWh (14th EurObserv'ER, 2014). Existen 26 plantas de biomasa, que mayoritariamente obtiene energía mediante el sistema de combustión. Debido al elevado potencial de biomasa en España, estimado en $88.6 \cdot 10^6 \text{ Tm año}^{-1}$, es imprescindible que el número de plantas de biomasa se incremente.

Tabla I.1. Desglose del potencial energético por tipo de biomasa residual en Andalucía (Agencia Andaluza de la Energía, 2013b).

Biomasa residual agrícola	Tm año⁻¹	Ktep	Aprovechamiento energético
olivar	2524419	803.25	16%
frutal	112611	23.09	-
cítrico	58381	11.82	-
subtropical	17441	4.29	-
vid	48305	11.88	-
girasol	524533	152.39	-
invernaderos	415070	49.81	-
arroz	145910	40.85	-
algodón	721353	216.41	-
tomate	38449	7.50	-
<i>Subtotal</i>	<i>4606473</i>	<i>1321.29</i>	-
Biomasa residual forestal			
<i>Quercus</i>	283237	76	
eucalipto	488706	83	62%
álamo	9087	2	
pino	564994	161	
<i>Subtotal</i>	<i>1345840</i>	<i>322</i>	<i>62%</i>
Biomasa residual ganadera			
porcino	1476565	17	-
vacuno	1371182	24	-
avícola	361355	18	-
otras especies	1133424	18	-
<i>Subtotal</i>	<i>4342525</i>	<i>77</i>	-
Biomasa residual industrial			
hoja olivo	345108	86	15%
hueso aceituna	552434	215	100%
orujo húmedo aceituna	3011462	422	100%
cáscara arroz	58693	20	6%
industria cerveza	123083	2	-
matadero y cárnicas	100203	14	-
residuos corcho	10600	4	21%
desmotadora de algodón	16811	5	5%
cáscara frutos secos	17500	7	100%
industria vino y licores	41097	9	-
industria y madera	220410	59	11% (resto a tablero)
industria azucarera	6000	2	-
residuos industria pescado	14824	1	-
licores negros	474802	145	100%
glicerina bruta	77000	35	-
<i>Subtotal</i>	<i>5070029</i>	<i>1025</i>	-
Biomasa residual urbana			
aceites vegetales usados	57916	52	-
residuos vegetales de parques y jardines	208000	56	-
residuos sólidos urbanos	735697	276	-
lodos de depuradoras	547775	163	-
aguas residuales	1380394	44	10%
<i>Subtotal</i>	<i>2929782</i>	<i>591</i>	-
Total biomasa residual	18294649	3337	-

Andalucía es la comunidad autónoma que registra mayor consumo de biomasa dentro del conjunto nacional y una de las que posee mayor potencial de producción de esta fuente energética (Tabla I.1). En el año 2013 ese potencial se estimó, excluyendo los cultivos energéticos, en 3958 Ktep. Si el consumo de energía primaria en 2013 fue de $17.6 \cdot 10^3$ Ktep (Agencia Andaluza de la Energía, 2013a), el 22.5% del potencial de biomasa podría llegar a satisfacer las necesidades energéticas en Andalucía. Sin embargo, la producción real de energía primaria procedente de la biomasa no llega a la mitad de su potencial. El consumo primario de biomasa representó el 41.3% del total producido por las energías renovables en Andalucía (Figura I.15).

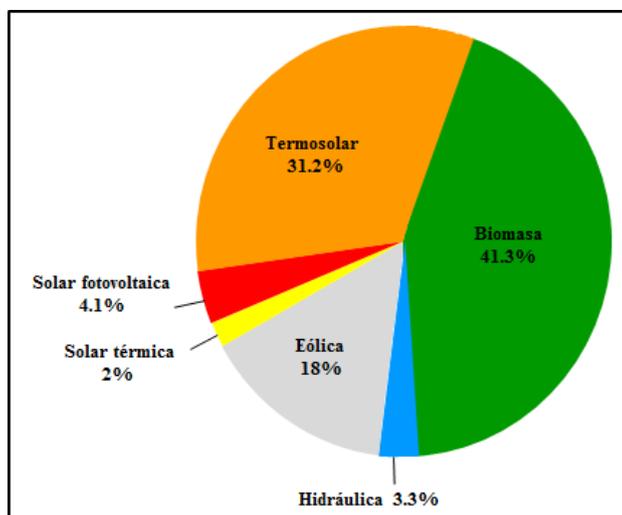


Figura I.15. Porcentajes de consumo primario de energías renovables en Andalucía (2013).

Respecto a la generación eléctrica, se estima, en Andalucía una potencia instalada de 257.5 MW procedente de la biomasa, por lo que lidera el sector de la biomasa eléctrica con 18 plantas (Tabla I.2), lo que representa el 39% de la potencia instalada en España. Estas plantas utilizan principalmente como combustible biomasa residual (restos vegetales de invernadero, alperujo, orujillo y madera).

Tabla I.2. Plantas de Biomasa existentes en Andalucía.

Plantas de Biomasa	Potencia (MW)	Tipo de Biomasa	Lugar
Albaida Recursos Naturales	1.7	Restos invernaderos	Níjar (Almería)
Agroenergética Baena	25	Alperujo	Baena (Córdoba)
Bioenergética Egabrense	8	Orujillo	Cabra (Córdoba)
Severaes	0.1	Poda de olivo	Cañete de las Torres (Córdoba)
Bioenergía Santamaría	14.3	Orujillo	Lucena (Córdoba)
Agroenergética de Palenciana (2)	5.37	Alperujo	Palenciana (Córdoba)
El Tejar Autogeneración	5.65	Alperujo	Palenciana (Córdoba)
Vetejar	12.9	Alperujo	Palenciana (Córdoba)
Biomasa Puente Genil	9.82	Orujillo, podas y cultivos energéticos	Puente Genil (Córdoba)
Ence I	40.95	Madera	San Juan del Puerto (Huelva)
Ence II	27.5	Madera	San Juan del Puerto (Huelva)
Ence Biomasa	50	Restos de madera y cultivos energéticos	San Juan del Puerto (Huelva)
Tradema	2	Madera	Linares (Jaén)
Bioenergética de Linares	15	Orujillo, forestales y residuos agrícolas	Linares (Jaén)
La Loma	16	Orujillo	Villanueva del Arzobispo (Jaén)
Aldebarán Energía del Guadalquivir	6	Poda de olivo, residuos forestales, paja de cereal	Andújar (Jaén)
Fuente de Piedra	8.04	Orujillo	Fuente de Piedra (Málaga)
Extragol	9.15	Orujillo, podas, cultivos energéticos	Villanueva de Algaidas (Málaga)
TOTAL MW	257.48		

I.3 CENIZAS PROCEDENTES DE LA COMBUSTIÓN DE LA BIOMASA RESIDUAL

I.3.1. DEFINICIÓN Y TIPOS

Las cenizas de biomasa son los residuos sólidos generados por la combustión de la biomasa, cuya composición mineral comprende principalmente materia inorgánica (compuestos cristalinos y amorfos) y en menor medida, materia orgánica (Vassilev et al., 2013). Estos residuos sólidos representan entre 2-20% de la biomasa residual calcinada (Jenkins et al., 1998). Específicamente, los porcentajes de cenizas producidos por la combustión de residuos de olivar es la siguiente: restos de poda de olivar: 2.5-3.5%, alperujo y orujillo: 4-8%; huesos de aceituna: 0.5-2.5%. Aunque actualmente no existen datos sobre la producción de cenizas procedentes de la combustión de la biomasa residual, Vassilev et al. (2010) estiman que podrían alcanzar $476 \cdot 10^6$ toneladas al año a nivel mundial, suponiendo una cantidad de biomasa quemada es de $7 \cdot 10^9$ toneladas con un rendimiento medio del 6.8% de cenizas producidas.

Las cenizas de biomasa residual presentan una gran variabilidad física, físico-química y química debido al tipo de biomasa residual utilizada, al tipo de caldera, la temperatura de combustión, y el tipo de ceniza (Demeyer et al., 2001; Knapp e Insam, 2011; Nogales et al., 2011). Mayoritariamente, existen dos tipos de cenizas producidas en las plantas de biomasa, con características y propiedades diferentes (Figura I.16):



Figura I.16. Tipos de cenizas producidas por la combustión de biomasa residual.

- Cenizas volantes o “fly ash” (en los capítulos IV, V y VI de la presente memoria de Tesis Doctoral se nombrarán como “cenizas”). Son los residuos sólidos, con apariencia de polvo fino, que suben con los gases de la combustión de los quemadores en las centrales termoeléctricas alimentadas con biomasa residual y se obtienen por precipitación electrostática o por captación mecánica.
- Cenizas de fondo o “bottom ash” o escorias. Son los residuos sólidos, con apariencia más gruesa, que son transportados por los gases de combustión y caen al fondo del horno, separándose mecánicamente. Constituyen entre el 75-85% del total de ceniza.

Ambos tipos de cenizas se caracterizan por tener un bajo peso y escasa densidad asociado a la calcinación de los compuestos carbonatados por efecto de la temperatura. Generalmente las cenizas son alcalinas con un pH entre 9.0 y 13.5 (Khanna et al., 1994; Liidakis et al., 2005). El tipo de planta y proceso de combustión influye en el color de las cenizas (variando del negro al gris y del marrón al blanco): las cenizas de combustión suelen ser blancas y las de gasificación más oscuras casi negras. El color oscuro (negro) de las cenizas suele indicar altas cantidades de materia orgánica carbonizada, en comparación con el color claro que se compone sobre todo de cristales o compuestos inorgánicos amorfos (Knicker, 2007). Una mayor información sobre las características de las cenizas de biomasa residual se expone en la discusión de los resultados obtenidos en el capítulo III de la presente memoria de Tesis Doctoral.

Dentro de las cenizas de biomasa, las procedentes de la combustión de la madera han sido las más estudiadas, principalmente en los países del norte y centro de Europa. Estos países tienen grandes masas forestales lo cual favorece la utilización de la madera como biomasa residual para la obtención de energía y la consiguiente producción de cenizas como residuo.

Por otro lado, es importante aclarar que cuando se habla de cenizas de biomasa residual hay que diferenciarlas de las cenizas procedentes de la combustión del carbón en centrales térmicas. En este sentido hay que señalar que existe mucha información sobre las cenizas volantes de carbón o “coal fly ash” (Figura I.17), lo cual provoca que se confundan con las cenizas volantes de la biomasa residual. Su producción en el año 2008 fue de $900 \cdot 10^6$ toneladas a nivel mundial y se estima que alcanzará las $2000 \cdot 10^6$ toneladas para el año 2020 (Malhotra, 2008). En general no tienen las mismas

propiedades que las cenizas de biomasa, se originan de un recurso no renovable (carbón), que al utilizarse como combustible en las centrales térmicas emiten gases contaminantes (principalmente SO_2 , NO_x y CO_2) y, además contienen mayores niveles de metales pesados. Sin embargo, tienen un aspecto parecido y también pueden ser utilizadas como fertilizantes, como sustitutivos de la cal para controlar el pH de los suelos ácidos o como aditivos en la producción de cemento (Ahmaruzzaman, 2010; El-Mogazi et al., 1988; Jala y Goyal, 2006).



Figura I.17. Cenizas volantes producidas por la combustión de carbón en centrales térmicas.

I.3.2. APLICACIONES AGRÍCOLAS Y AMBIENTALES DE LAS CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL

Entre los diferentes sectores con potencial para la reutilización de las cenizas, la agricultura y el medio ambiente (descontaminación de aguas y suelos) presentan posibilidades todavía escasamente exploradas. El conocimiento de las características, posibles efectos sobre el suelo, agua y cultivos vegetales, y las alternativas de uso de las cenizas es, todavía, insuficiente. La mayoría de los estudios se han circunscrito a las cenizas generadas por la combustión de carbón en centrales térmicas (Ahmaruzzaman, 2010; Jala y Goyal, 2006; Kumpiene et al., 2007; Singh, 2009) o por la combustión de residuos madereros (Campbell, 1990; Demeyer et al., 2001; Knapp e Insam, 2011; Pitman, 2006), En cambio, el conocimiento de los efectos de otros tipos de cenizas, como las producidas por la combustión de residuos de olivar o de residuos vegetales de invernadero es muy escaso. Además, son limitados los reglamentos y no hay directrices

claras para el reciclaje de la ceniza de biomasa. Las investigaciones sobre la aplicación de cenizas de biomasa a los bosques y agroecosistemas son difíciles de comparar, ya que diferentes tipos y cantidades de cenizas han sido ensayadas en distintos escenarios, lo que dificulta el establecimiento de directrices generales para la enmienda con ceniza. La mayoría de los países europeos con historial en el uso de biomasa para energía (Finlandia, Suecia, Dinamarca, Austria y Alemania, entre otros) han establecido legislaciones que permite y controla el reciclaje de cenizas de biomasa en bosques y zonas agrícolas (Haglund y grupo de expertos, 2008; Obernberger y Supancic, 2009).

Los posibles problemas que pueden ocasionar la aplicación de cenizas de la biomasa residual al suelo son la presencia de metales pesados (Stupak et al., 2008), contaminantes orgánicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (Enell et al., 2008), elevado pH o alto contenido en sodio. Sin embargo, al examinar el contenido de metales pesados de frutas o setas comestibles en diferentes sitios del bosque después de la fertilización con cenizas de madera (4-14 Tm ha⁻¹), Moilanen et al. (2006) no observaron acumulación de metales pesados e incluso una disminución a largo plazo. Por otro lado, según Someshwar (1996), las cenizas de madera pueden contener algunos compuestos orgánicos, en particular hidrocarburos poliaromáticos, clorobencenos, clorofenoles,... pero en concentraciones inapreciables.

I.3.2.1. UTILIZACIÓN AGRÍCOLA DE LAS CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL: EFECTO FERTILIZANTE Y ENMENDANTE

La aplicación de cenizas de biomasa al suelo, forestal y agrícola, ha demostrado ser beneficiosa, fundamentalmente por el alto contenido de nutrientes de estos residuos (Vance y Mitchell, 2000) y por su capacidad para aumentar la disponibilidad de algunos nutrientes del suelo a la planta (Nkana et al., 2002). Martínez-Lozano (2009) estudió la composición físico-química de las cenizas generadas por la combustión de residuos de colza (*Brassica napus*), y al comparar los elementos de las cenizas y de la biomasa seca de colza (antes de la combustión) observó que todos los elementos analizados en la biomasa fresca residían, excepto el nitrógeno, en más de un 60% en peso seco, en las cenizas. Aunque casi todo el carbono y nitrógenos son emitidos a la atmósfera en forma de compuestos gaseosos durante la combustión, la mayoría de los otros elementos

presentes en la biomasa se retiene en las cenizas (Steenari et al., 1999). El carbono que permanece en las cenizas varía según el grado y tipo de combustión (Vance y Mitchell, 2000). Los elementos fertilizantes como K y P se mantienen en las cenizas y pueden ser transferidos a los suelos y a los cultivos vegetales. Nogales et al. (2006) pusieron de manifiesto que las cenizas procedentes de la cogeneración de energía eléctrica a partir del alperujo poseían una considerable capacidad para suministrar fósforo y potasio al suelo y a la planta, especialmente cuando se aplican a suelos ácidos o neutros. Las cenizas de biomasa también pueden ser utilizadas para el aporte de otros elementos ya que muchas de ellas contienen concentraciones significativas de calcio, magnesio, hierro y otros oligoelementos. Sin embargo, las cenizas de la biomasa residual, como antes se indicó, no contienen o presentan escasa concentración de nitrógeno. Este hecho limitaría su uso como enmiendas del suelo, por lo que es imprescindible suplementarlas con este nutriente, y comprobar su efectividad, tanto si son aplicadas en el sector agrícola convencional como ecológico. La combinación de las cenizas de biomasa con una fuente de N es una opción interesante para los abonos o fertilizantes de diseño. En este sentido, Patterson et al. (2004) observaron una mejora de la producción de cultivos de cebada (*Hordeum vulgare* L.) y del aceite de semilla de canola (*Brassica rapa* L.) en suelos enmendados con cenizas de madera (12.5 o 25 Tm ha⁻¹) en combinación con fertilizantes nitrogenados. En todo caso, el procedimiento para la regularización de las cenizas de biomasa como fertilizantes debería tener en cuenta, en primer lugar, la dosis mínima necesaria de aplicación, determinada por el contenido de nutrientes; y en segundo lugar, la dosis máxima permisible, determinada por el contenido de contaminantes (inorgánicos u orgánicos)

Por otro lado, es importante destacar que las cenizas de biomasa pueden remplazar a la cal o los fertilizantes sintéticos para aumentar el pH del suelo (Brunner et al., 2004). Ello se atribuye a la presencia de hidróxidos y carbonatos de Ca, Mg y K en estos materiales (Nurmesniemi et al., 2008). Por tal motivo, la aplicación de cenizas se considera como una alternativa de bajo coste para mejorar la fertilidad, tanto de suelos agrícolas ácidos (Bougnom et al., 2011), como de suelos forestales con una intensa explotación que conlleva un aumento de su acidez y un descenso en los nutrientes (Omil et al., 2011).

Además, también se ha evidenciado que la aplicación de las cenizas de biomasa residual afecta a otras propiedades del suelo (textura, estructura, capacidad de intercambio catiónico, actividad microbiana, fauna, etc.) (Demeyer et al., 2001; Hagerberg y Wallander, 2002; Knapp e Insam, 2011; Ozolincius et al., 2006). Una mayor información sobre los efectos de las cenizas sobre suelos y plantas se expone en las discusiones de los resultados obtenidos en los capítulos IV y V de la presente memoria de Tesis Doctoral.

I.3.2.2. UTILIZACIÓN AMBIENTAL DE LAS CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL: EFECTO SOBRE LOS PLAGUICIDAS

La existencia de grandes extensiones de suelos contaminados por plaguicidas, metales pesados, xenobioticos o compuestos orgánicos es uno de los más graves problemas ambientales con los que se enfrentan la mayoría de los países desarrollados o en vías de desarrollo. La Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados de España del 28 de julio del 2011 define el suelo contaminado como aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno, y así se haya declarado mediante resolución expresa. La descontaminación, recuperación y regeneración de estos suelos es por tanto una exigencia en la sociedad actual, aunque han sido los aspectos más olvidados durante el pasado en la gestión medioambiental, debido en gran parte, a la infravaloración del problema, a la falta de tecnologías suficientemente desarrolladas o a los elevados costes de las mismas. Dentro de las tecnologías disponibles en la actualidad para la recuperación de suelos contaminados por compuestos orgánicos o inorgánicos (tratamiento químico, térmico, extracción con un fluido -líquido, vapor o gas-) y tratamiento biológico o biorrecuperación (Meuser, 2013), la enmienda del suelo con materiales orgánicos e inorgánicos supone una técnica de descontaminación que se pueden aplicar *in situ* (el suelo contaminado es tratado en el mismo lugar en el que se encuentra y no es necesaria la excavación del terreno), con ventajas medioambientales y de coste frente a los otros tratamientos que requieren un

tratamiento *ex situ* (el suelo es excavado, dragado o sometido a otro proceso para removerlo, antes de su tratamiento).

Los plaguicidas incluyen una amplia variedad de sustancias químicas muy diferentes en su composición y propiedades a pesar de su utilización común. En este sentido, se entiende por plaguicida o pesticida, “cualquier sustancia destinada a prevenir, distribuir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas, especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción y/o almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos”. Principalmente, la intensificación agraria y, sobre todo, su especificidad y eficacia, hacen de los plaguicidas productos muy utilizados en todo el mundo. Actualmente, el consumo mundial supera los $2.5 \cdot 10^6$ toneladas al año, correspondiendo el 45% a herbicidas, el 30% a insecticidas, el 20% a fungicidas y el restante 5% a otros plaguicidas. Las consecuencias negativas de su elevado uso e indiscriminado es la producción de residuos que pueden contaminar suelos, aguas y aire, ocasionando daños a los organismos vivos (Pimentel, 1995). En España, la contaminación procedente de la agricultura, por la aplicación de plaguicidas, supone un motivo de preocupación. En zonas de agricultura intensiva, como Almería se han encontrado concentraciones de atrazina y algunos organofosforados (Chiron et al., 1995; Parrilla et al., 1993).

Los plaguicidas pueden llegar al suelo por tres vías diferentes. Una es la aplicación directa sobre el suelo, otra debido al arrastre de los agroquímicos suspendidos en el aire y otra finalmente, cuando la aplicación es directa sobre las partes aéreas de la planta, incorporándose al suelo a través de los restos vegetales que quedan tras recolectar el cultivo (López-Pérez et al., 2006; Rial Otero et al., 2003). Una vez que el plaguicida alcanza el suelo, los mecanismos que rigen su evolución son diversos y vienen regulados por diferentes procesos físico-químicos, los cuales dependen de las propiedades físico-químicas del plaguicida (estructura química, volatilidad, solubilidad, coeficiente de partición, estado iónico - p_{ka} y p_{kb} - y persistencia), del suelo (textura, coloides, estructura, pH y capacidad de cambio catiónico), topografía y condiciones ambientales. Estos procesos lo podemos agrupar en dos grandes grupos (Fernández-Bayo, 2008):

a) Proceso de transferencia a sistemas relacionados con el suelo. A este último grupo pertenecen procesos de difusión, escorrentía, lixiviación, volatilización.

b) Procesos que contribuyen a la persistencia en el suelo, donde se incluyen los procesos de adsorción y degradación (fotodegradación, descomposición química, degradación biológica).

Si nos centramos en el segundo grupo, el proceso de adsorción está considerada como un método efectivo para retener e inmovilizar contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas y suelos. Sin embargo, el empleo de adsorbentes, como carbones, paja, serrín, fibras de nylon, polietileno, etc, supone un elevado input económico debido al coste de la mayoría de los materiales adsorbentes. En consecuencia, este alto coste restringe su aplicación a gran escala (Pirbazari y Weber, 1984). Por ello, el uso de las cenizas procedentes de la combustión de biomasa residual como materiales adsorbentes puede constituir una vía de reutilización de estos residuos. En este sentido hay que indicar que las cenizas, por lo general, presentan una considerable área superficial específica y capacidad de intercambio catiónico, además de un contenido notable de compuestos amorfos (carbonatos, óxidos y, en algunos casos, carbón residual) lo cual puede favorecer su capacidad de adsorción. El uso de las cenizas como adsorbentes de contaminantes ha sido estudiado para el tratamiento de aguas contaminadas con insecticidas (Akhtar et al., 2007). Sin embargo, el papel de las cenizas de biomasa como adsorbentes de contaminantes orgánicos e inorgánicos, una vez que se incorporan al suelo, ha recibido escasa atención; aunque si se han encontrado algunos estudios que utilizan otro tipo de cenizas como cenizas volantes de carbón (Pandey y Singh, 2010). La retención de estas moléculas por las cenizas va a repercutir en su disponibilidad, disminuyendo su movilidad en el suelo y su paso a la cadena trófica. De hecho, cuando los suelos agrícolas contienen cenizas procedentes de la quema de cultivos se incrementa la retención de herbicidas y metales (Moss y Cotterill, 1985; Yang y Sheng, 2003a). Una mayor información de los efectos de las cenizas sobre plaguicidas de diferente naturaleza en suelos se expone en la discusión de los resultados obtenidos en el capítulo VI de la presente memoria de Tesis Doctoral.

CAPÍTULO II. OBJETO DEL TRABAJO



La directiva 2009/28/CE sobre energías renovables adoptada por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea estableció como objetivo obligatorio, para 2020, que el 20% del consumo de energía de los países de la UE tiene que proceder de fuentes renovables y, además, como objetivo vinculante lograr una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en los combustibles para el transporte.

Entre las diferentes fuentes renovables, con capacidad para generar energía, la biomasa es la que más contribuye a la producción y consumo de energía primaria procedente de las renovables y una de las que posee mayor potencial de desarrollo dado su grado de aprovechamiento actual. La biomasa engloba tanto a la materia orgánica (de origen animal o vegetal) producida a través del proceso de fotosíntesis, como a la originada en los procesos de transformación de esta materia orgánica, que almacena energía utilizable. A nivel mundial, la biomasa representa el 9.2% de la oferta de energía primaria total y el 70.2% de la oferta de la energía global renovable. En la Unión Europea y España esos porcentajes suponen el 68 y 45%, respectivamente, del total de energías renovables. La comunidad autónoma andaluza ha sido pionera en el desarrollo y utilización de la biomasa como fuente de energía, liderando el sector a nivel nacional, con 18 centrales termoeléctricas. A diferencia de la mayoría de las centrales de biomasa existentes en Europa y resto del mundo que aprovechan, básicamente, los residuos forestales como fuente biomásica, en Andalucía se utiliza esencialmente residuos generados por la agroindustria y el cultivo del olivar, lo cual es un hecho diferenciador e innovador en el sector de la producción de energías renovables a partir de biomasa residual.

Comúnmente, la generación de energía termoeléctrica a partir de biomasa se lleva a cabo por diferentes tipos de sistemas de combustión. Esos sistemas generan, como residuo final, grandes cantidades de cenizas (entre 2-20% de la biomasa calcinada, Jenkins et al., 1998), tanto volantes como de fondo. Aunque, las cenizas todavía son infrautilizadas ya que, fundamentalmente, son abandonadas en vertederos adyacentes a las centrales de tratamiento de la biomasa, en los últimos años se ha realizado un notable esfuerzo en la búsqueda de soluciones medioambientalmente sostenibles que permitan su reciclado, utilización y valorización. En este sentido, la mayoría de los estudios se han realizado utilizando cenizas de la combustión de residuos forestales y de madera, existiendo una notable información sobre sus características físicas, físico-químicas y

químicas, y sus efectos, como enmiendas inorgánicas, sobre las propiedades de los suelos agrícolas y los rendimientos de los cultivos vegetales (Demeyer et al., 2001; Knapp e Insam, 2011; Pitman, 2006). También se ha investigado su potencial como enmiendas de bajo coste para reducir la polución de suelos y aguas contaminados por xenobióticos orgánicos e inorgánicos, aunque los estudios sobre estos temas son muy escasos (Akhtar et al., 2007; Chirenje et al., 2006). Sin embargo, respecto al conocimiento de las características de las cenizas generadas por la combustión de los residuos de la agroindustria del olivar y de los residuos vegetales de invernadero, así como su uso con fines agrícolas y medioambientales, prácticamente no existe información (Nogales et al., 2006).

En base a lo anteriormente expuesto, el **objetivo general** del presente trabajo de Tesis Doctoral fue investigar el potencial que presentan diferentes tipos de cenizas producidas por la combustión de biomasa residual de Andalucía (residuos de la agroindustria del olivar, residuos de biomasa forestal y de madera, y residuos vegetales de invernadero) para su utilización como enmiendas inorgánicas de bajo coste utilizables en los sectores agrícola y medioambiental. Por ello, la investigación desarrollada ha tratado de proporcionar una información útil que cubra el vacío existente sobre estos temas, particularmente en lo que afecta a las cenizas de residuos de la agroindustria del olivar y de residuos vegetales de invernadero; cenizas nunca ensayadas previamente para estos fines. Además, el presente trabajo de investigación debe sentar las bases para el posible uso de estos materiales en sistemas de depuración de aguas y para la eliminación de contaminantes orgánicos del suelo. Este objetivo general se ha concretado en los siguientes objetivos específicos, que de forma esquemática se exponen en la figura II.1:

- **Objetivo 1.** Caracterización como fertilizantes de las cenizas (volantes y de fondo) producidas por la combustión de residuos de la industria del olivar (alperujos y orujillos)
- **Objetivo 2.** Comparar el efecto de la aplicación de cenizas de residuos de olivar (orujillo) frente a las de residuos de madera o de residuos vegetales de invernadero sobre la asimilabilidad de nutrientes de suelos de diferente naturaleza.

- **Objetivo 3.** Evaluar la capacidad de diferentes tipos de cenizas de biomasa residual (alperujo, residuos de biomasa forestal y residuos vegetales de invernadero) para suministrar nutrientes al sistema suelo-planta.
- **Objetivo 4.** Estudiar el potencial de las cenizas volantes procedentes de biomasa de invernadero o de la industria del olivar, previa su caracterización mineralógica y morfológica, para retener residuos de plaguicidas en agua y su posible aplicación como enmienda de suelos para aumentar la persistencia de estos fitosanitarios en la capa arable y minimizar su dispersión al medio o a las aguas.

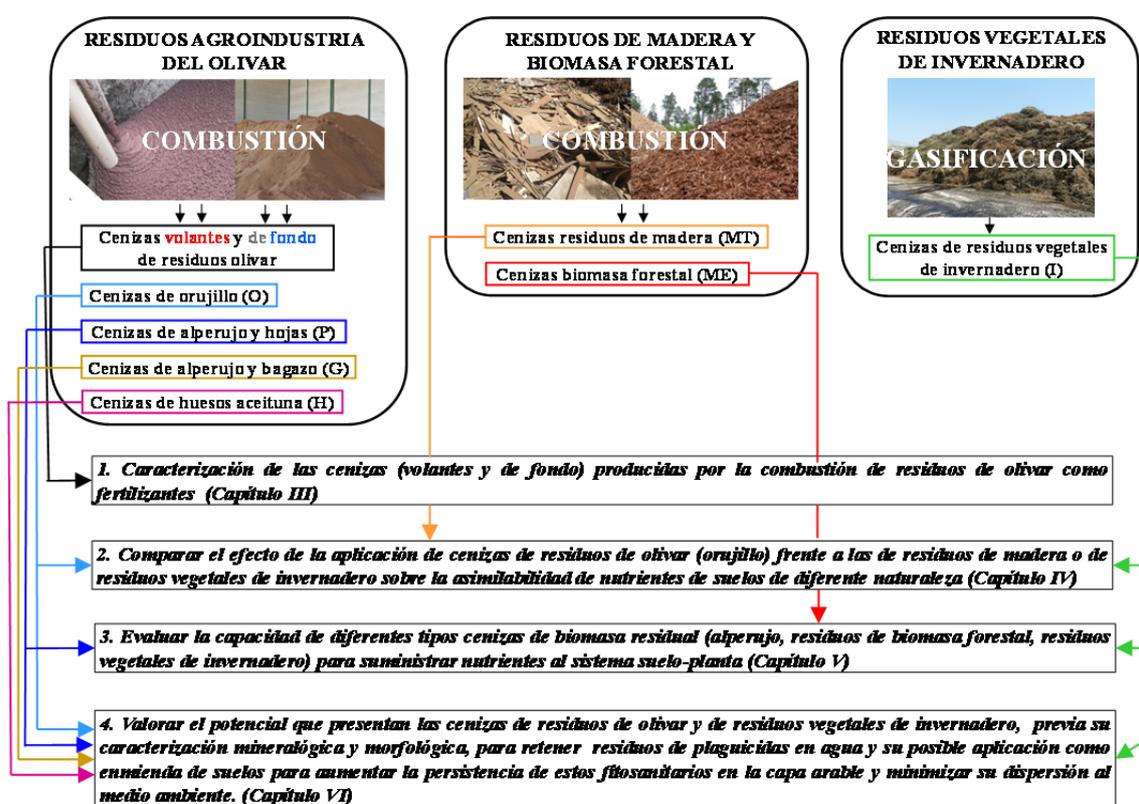


Figura II.1. Objetivos científicos específicos planteados en la Tesis Doctoral.

Objeto del trabajo

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN COMO FERTILIZANTES DE LAS CENIZAS GENERADAS POR LA COMBUSTIÓN DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL OLIVAR



Nogales R., Delgado G., Quirantes, M., Romero M., Romero E., Molina-Alcaide, E (2011). Fertilizer characterization of olive waste ashes. En Recycling of Biomass Ashes H. Insam, B. Knapp (eds). 1, 57-68. Springer Verlag, ISBN: 978-3-642-19353-8. Heidelberg, Germany

III.1. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1.1. CENIZAS DE LA COMBUSTIÓN DE RESIDUOS DE OLIVAR UTILIZADAS

Se utilizaron muestras representativas de cenizas volantes y de fondo procedentes de la combustión de orujo húmedo o “alperujo” y orujo seco extractado u “orujillo”, solos o mezclados con otros residuos orgánicos (hojas de olivo, bagazo de cervecería) (Figura III.1). La Tabla III.1 expone, de forma resumida, las características de producción y el tipo y número de muestras de cenizas de residuos de olivar analizadas.

Tabla III.1. Características de producción y tipos y número de cenizas analizadas.

Origen	Consumo (Tm año ⁻¹)	Tipo de caldera	Temperatura (°C)	Tipo y número de cenizas analizadas
Alperujo	180000	Parrilla móvil	450°C	Volantes (3)
Alperujo/hojas	225000	Parrilla móvil	450°C	Volantes (3) De fondo (3)
Alperujo/hojas	53000	Parrilla móvil	450°C	Volantes (3) De fondo (3)
Alperujo/bagazo	150000	Lecho fluido	850°C	Volantes (3) De fondo (3)
Orujillo	45000	Parrilla fija	450°C	Volantes (3) De fondo (3)
Orujillo	104000	Parrilla fija	450°C	Volantes (3) De fondo (3)

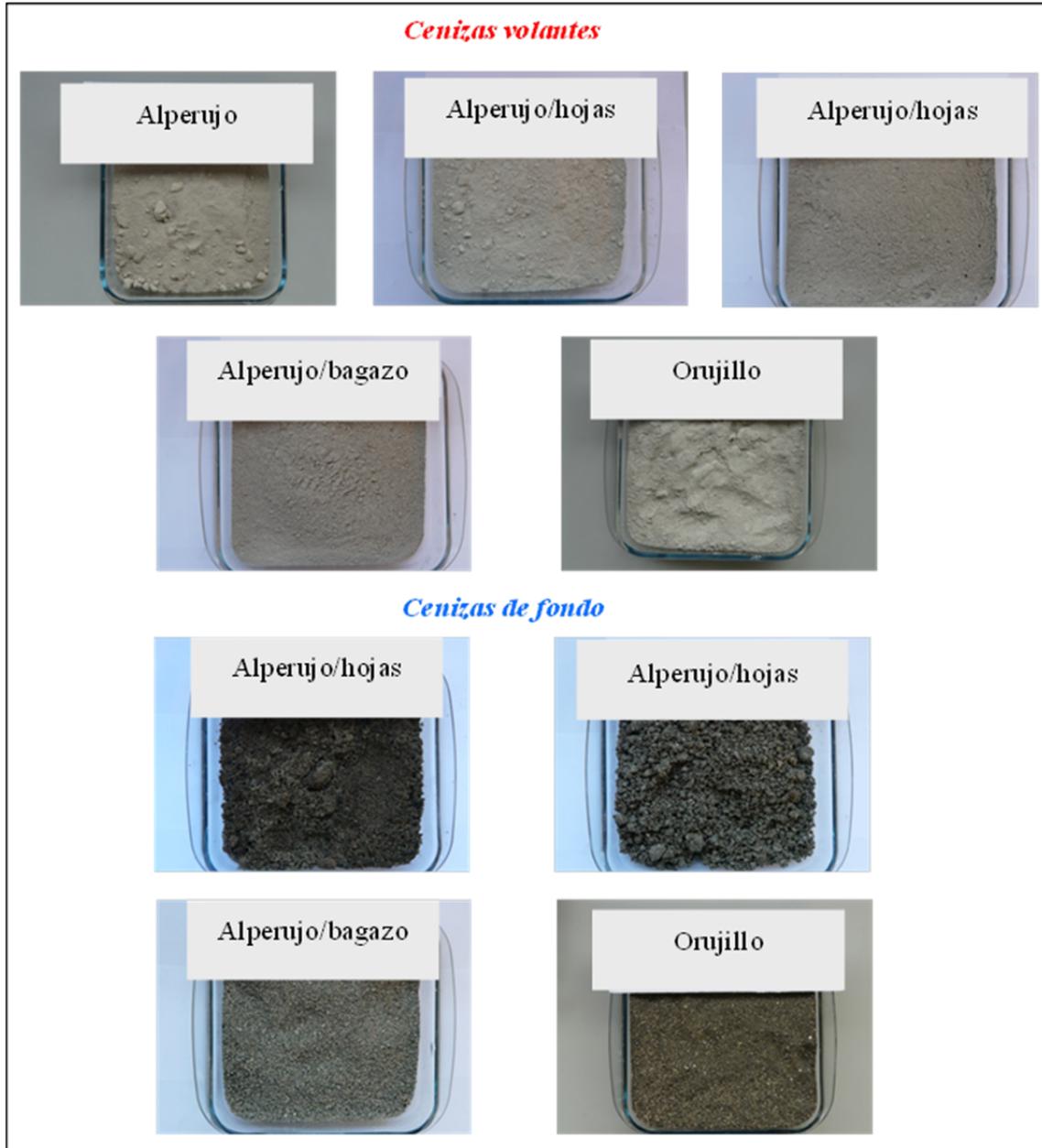


Figura III.1. Tipos de cenizas de la combustión de residuos de olivar.

III.1.2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LAS CENIZAS

El análisis del tamaño de partículas se realizó en muestras originales de cenizas volantes y de fondo de la combustión de residuos de olivar. Los otros análisis se llevaron a cabo, en muestras de cenizas homogeneizadas y tamizadas (<2 mm).

III.1.2.1. ANÁLISIS DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS (Guitan Ojea y Carballas, 1976)

El análisis textural de las cenizas se realizó, una vez destruida la materia orgánica y dispersada la ceniza con hexametáfosfato sódico, por el método de la pipeta de Robinson. Se separaron las siguientes tamaños de partículas: >5000 μm , 2000-5000 μm , 250-2000 μm , 50-250 μm y <50 μm .

III.1.2.2. CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE AGUA (M.A.P.A., 1986)

Las muestras de cenizas saturadas en placas porosas durante 24 horas se introducen en dos cámaras de presión. Una de presión de 33 kPa (capacidad de campo del suelo) y otra de 1500 kPa (punto de marchitamiento del suelo). Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se pesan, luego se secan (24 h.-100 °C) y finalmente se vuelven a pesar.

III.1.2.3. pH y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (M.A.P.A., 1986)

El pH fue medido en extracto acuoso (relación suelo:agua 1:2.5), después de agitar durante 10 minutos y dejar reposar 30 minutos, con un pH-metro Beckman mod. SS-2. La conductividad eléctrica fue medida en extracto acuoso (relación suelo:agua 1:5) después de agitar.

III.1.2.4. CARBONATO TOTAL (M.A.P.A., 1986)

El método se basa en la determinación del CO_2 que se desprende, en un dispositivo cerrado (calcímetro de Barnard) con presión y temperatura constante, cuando una muestra de suelo es tratada con CIH 1:1.

III.1.2.5. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (M.A.P.A., 1986)

Las cenizas se saturan con sodio mediante lavados sucesivos con CH_3COONa 1 N (pH 8.2) y centrifugación durante 10 minutos a 2000 r.p.m. El exceso de sodio se

elimina con lavados con etanol 96% hasta alcanzar una CE $<20 \mu\text{S cm}^{-1}$ en el sobrenadante. Posteriormente, el sodio adsorbido en la cenizas se elimina con tres lavados de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1N (pH 7) que se depositan en matraz de 100 ml. El sodio se valora mediante fotómetro de llama Sheewood mod 410 (M.A.P.A., 1986).

III.1.2.6. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (Yeomans y Bremner, 1989)

El carbono orgánico de las cenizas se oxidó con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en presencia de SO_4H_2 . El exceso de oxidante se valoró con $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la cantidad de carbono orgánico oxidado se calculó a partir de la cantidad de dicromato reducido.

III.1.2.7. NITRÓGENO KJELDAHL TOTAL (Bremner y Mulvaney, 1982)

Se utilizó una variante de la técnica Kjeldahl mediante la cual, las muestras de suelo o de las cenizas se digieren con SO_4H_2 y sustancias que faciliten la transformación del nitrógeno en NH_4 , con destilación de éste en medio alcalino y posterior valoración.

III.1.2.8. MACRONUTRIENTES, SODIO, MICRONUTRIENTES Y METALES PESADOS TOTALES (McGrath y Cunliffe, 1985)

En Erlenmeyer de 50 ml se añaden 0.5 g de cenizas, 8 ml de ClH y 2 ml de NO_3H y se deja reposar durante toda una noche a temperatura ambiente. Posteriormente se coloca en bloque digestor durante 1 hora a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentándose la temperatura poco a poco hasta $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez fría, se añaden 12.5 ml de ClH al 20% y se calienta a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min. Enfriar y transferir a matraz aforado de 50 ml. La determinación de P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, B, Pb, Ni, Cd, Cr y Co del mineralizado se realizó mediante espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-óptico) modelo Perkin Elmer Optima 4300 DV.

III.1.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Los análisis estadísticos de los resultados se realizaron utilizando el paquete estadístico SPSS, versión 13.0 (2005) y Excel Estadísticas (2003) para Windows.

III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.2.1. TAMAÑO DE PARTÍCULAS

La Figura III.2 muestra la distribución del tamaño de partícula de las cenizas generadas por los diferentes sistemas de combustión de los residuos de olivar.

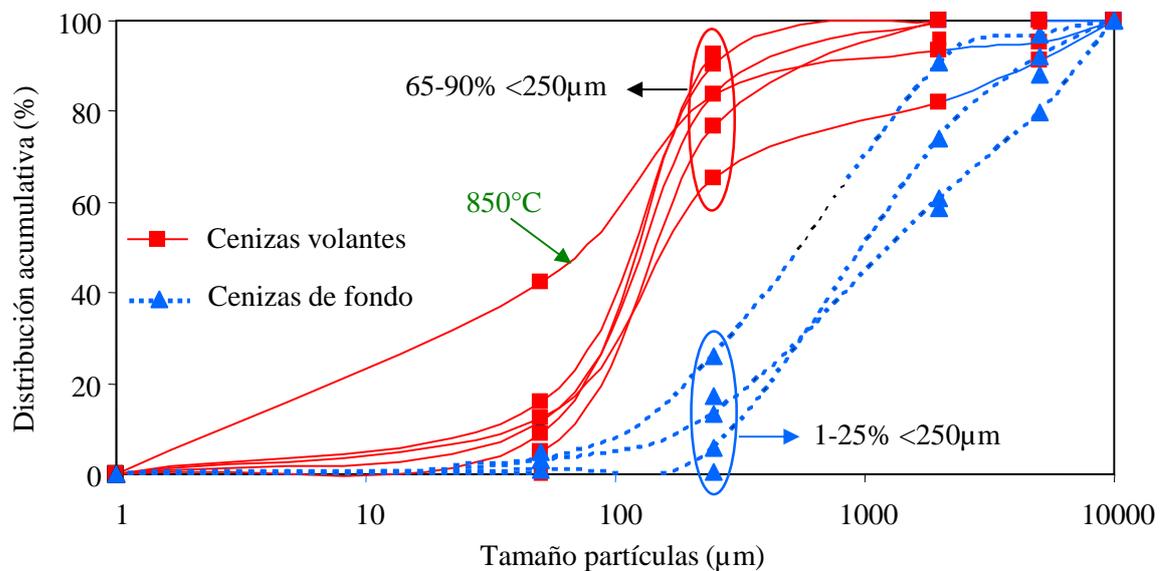


Figura III.2. Distribución del tamaño de partículas de cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.

Las partículas de las cenizas variaron entre un tamaño mayor de 5000 μm (grava gruesa) a un tamaño $<2 \mu\text{m}$ (arcillas). Al igual que lo observado en las cenizas procedentes de la combustión del carbón o de biomasa residual, el tamaño de las partículas de las cenizas volantes fue menor que el de las cenizas de fondo. Entre el 65 y 90% de las partículas de las cenizas volantes tuvieron un tamaño inferior a 250 μm , mientras que en las cenizas de fondo ese porcentaje fue apreciablemente menor (entre 1-

25%). Los tamaños de las partículas de las cenizas volantes de los residuos de olivar fueron similares a los observados en otras cenizas procedentes de la combustión de lodos de papeleras (81.6% <250µm) o madera (80% <1000µm) (Muse y Mitchell, 1995; Etegni y Campbell, 1991). La combustión de los residuos de olivar a 850°C disminuyó significativamente el tamaño de las partículas de las cenizas volantes (43% <50µm) en comparación con la combustión a 450°C (4-16% <50 µm). Sin embargo este efecto no tuvo lugar para las cenizas de fondo.

III.2.2. CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE AGUA

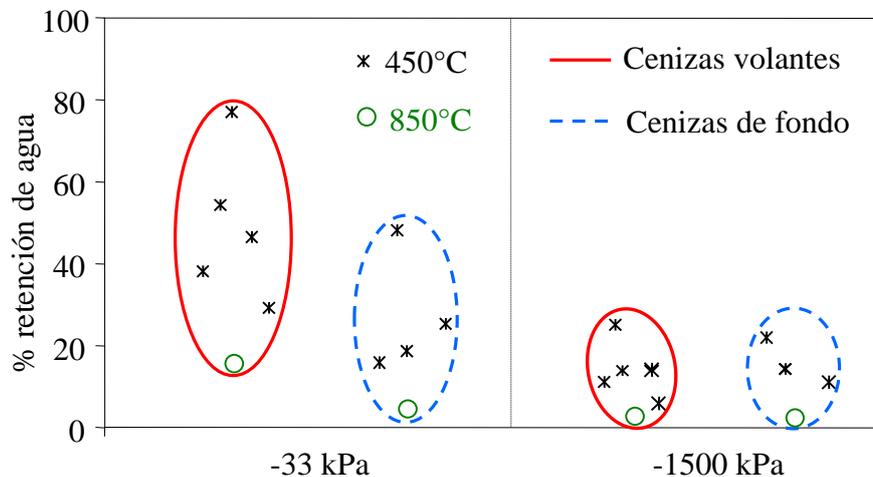


Figura III.3. Capacidad de retención de agua a 33 y 1500kPa de cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.

La capacidad de retención de agua es un parámetro físico escasamente analizado en cenizas procedentes de la combustión de carbón o biomasa residual. Sin embargo, diferentes autores han observado que la aplicación de las cenizas volantes al suelo aumenta la capacidad de retención del agua del suelo a diferentes potenciales matriciales, y con ello, el agua disponible para los cultivos vegetales (Campbell et al., 1983; Pathan et al., 2003; Sharma et al., 1990). Las cenizas volantes procedentes de la combustión de residuos de olivar presentaron mayor capacidad de retención de agua a -33kPa (capacidad de campo) que las cenizas de fondo, aunque ambos tipos de cenizas mostraron una alta variabilidad (Figura III.3). Esa variabilidad fue debida, por una parte a la temperatura de combustión (mayor capacidad de retención de agua en las cenizas de

residuos de olivar calcinados a 450°), y por otra al tipo de residuo de olivar incinerado (mayor para las mezclas de alperujo con hojas de olivo). En contraste, esa variabilidad disminuyó a -1500kPa (punto de marchitamiento), no observándose diferencias entre las cenizas volantes y las de fondo. Finalmente, el agua disponible o útil para el cultivo (la diferencia entre el agua retenida por las cenizas a capacidad de campo y el punto de marchitamiento) fue significativamente mayor en las cenizas volantes que en las de fondo procedentes de la combustión de residuos de olivar.

III.2.3. pH, CARBONATO DE CALCIO EQUIVALENTE, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA, CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO Y CARBONO ORGÁNICO

Tabla III.2. pH, Carbonato de Calcio Equivalente (CCE), Valor Neutralizante Efectivo (VNE), Conductividad Eléctrica (CE), Capacidad Intercambio Cationico (CIC) y Carbono Orgánico Total (COT) de cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.

	Volantes (N=18)				De fondo (N=15)			
	450 °C		850 °C		450 °C		850 °C	
	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media	Rango
pH	11.6	9.9-13.3	12.2	12-12.4	13.3	13-13.7	11.8	11.6-12
CCE g kg ⁻¹	269	111-453	46	41-50	174	116-298	24	22-26
VNE %	24	9.6-41	4.3	3.8-4.6	6.25	4.6-9.4	2.4	2-2.6
CE dS m ⁻¹	110	59-139	78	72-81	45	24-66	27	24-30
CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	14.4	7.2-20	11	9.9-11.6	16.9	11-26	2.5	1.5-3.5
COT g kg ⁻¹	6.9	4.3-14.4	7.3	6.8-7.8	19.4	12-27	1.5	1-2

Al igual que lo observado en otras cenizas procedentes de madera y otros tipos de biomasa residual, las cenizas de la combustión de alperujos y orujillos mostraron un pH

muy alcalino (entre 9.9 y 13.7) (Tabla III.2). En general, los valores de pH de las cenizas de fondo son ligeramente superiores a las de las cenizas volantes, aunque esta diferencia no fue significativa, debido a la alta variabilidad de pH registrada entre las diferentes muestras de cenizas ensayadas. La alcalinidad se relacionaría con los contenidos de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos presentes en las diferentes cenizas analizadas.

El contenido de carbonato de calcio equivalente (CCE), un parámetro estrechamente relacionado con el pH, varió entre 22 y 453 g kg⁻¹ (Tabla III.2). En general, los valores fueron inferiores a los registrados en cenizas de madera, papel, y lodos. Vance (1996), analizando el CCE de 18 tipos de cenizas de fondo derivadas de la combustión de madera, indicó valores comprendidos entre 132 y 924 g kg⁻¹ con un valor medio de 481 g kg⁻¹. La alta variabilidad registrada en nuestro estudio fue debida al tipo de residuo de olivar (alperujo, orujillo) utilizado, tipo de ceniza (volante o de fondo) producida y la temperatura de combustión. En general, las cenizas de la combustión de los orujillos tuvieron valores de CCE significativamente mayores que las procedentes de los alperujos. Además, los valores de CCE fueron mayores en las cenizas volantes que en las de fondo, y el contenido de carbonato de calcio equivalente se redujo drásticamente con el aumento la temperatura de combustión. Según Etiegni y Campbell (1991), los carbonatos y bicarbonatos predominan en las cenizas de la combustión a 500°C, mientras que los óxidos son frecuentes en las de combustión por encima de 1000 °C. Además, el contenido de carbonato de calcio equivalente puede también cambiar durante el almacenamiento de cenizas y bajo diferentes condiciones ambientales, como niveles de CO₂ divergentes y la humedad. Los óxidos presentes en las cenizas pueden ser hidratados para formar hidróxidos, que puede reaccionar posteriormente con el CO₂ para formar carbonatos (Meiwes, 1995).

El valor neutralizante efectivo en las cenizas volantes varió desde 3.8 hasta el 41%, siendo sensiblemente mayor en las procedentes de la combustión de los residuos de olivar a 450°C (Tabla III.2). Este índice de calidad agronómica, basado tanto en la pureza como en la finura del producto, es ampliamente utilizado para expresar la efectividad de un material de encalado para neutralizar la acidez del suelo. La pureza viene determinada por la CCE del producto, mientras que la finura señala la reactividad o la eficiencia del material. Por lo tanto, sólo algunas de las cenizas volantes residuos de

olivar podrían ser consideradas como un agente de encalado aceptable para corregir el pH de suelos ácidos.

Las cenizas residuales de olivar exhibieron una conductividad eléctrica alta y variable (24-139 dS m⁻¹) (Tabla III.2), por lo general superiores a las generadas por la combustión del carbón y madera (Kuba et al., 2008; Pathan et al., 2003). Comparativamente, las conductividades fueron significativamente más altas en las cenizas volantes obtenidas por combustión a 450 °C. La elevada conductividad eléctrica, que revela la concentración total de electrolitos disueltos, implica que una fracción significativa de los nutrientes y metales presentes en las cenizas se encuentran disueltos como sales básicas (Nurmesniemi et al., 2005), que se han formado durante la combustión de los residuos de olivar. La alta conductividad registrada, particularmente en las cenizas volantes, podría tener un efecto adverso en los cultivos vegetales, especialmente si se aplican dosis elevadas de esos materiales al suelo (Maas, 1990).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es otro índice de fertilidad poco analizado en cenizas. Pathan et al. (2003) señalan valores de la CIC entre 2.3 y 15.4 cmol⁺ kg⁻¹ en cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón. En las cenizas de los residuos de olivar se observaron valores similares (1.5-26 cmol⁺ kg⁻¹), sin diferencias apreciables entre las cenizas volantes y las de fondo (Tabla III.2), aunque el aumento de la temperatura de combustión disminuyó la CIC de ambos tipos de cenizas. Aunque la CIC se relaciona con la textura y el contenido de materia orgánica de los suelos, en las cenizas ensayadas no se evidenció correlación con esos parámetros.

Pese a que el carbono orgánico presente en los residuos orgánicos debe oxidarse y transformarse en gas durante la combustión de esos materiales, en las cenizas ensayadas aparece ese elemento, a concentraciones muy variables (1-14.4 g kg⁻¹) (Tabla III.2). Ello evidenciaría la presencia de materia orgánica sin quemar, como consecuencia de la combustión incompleta de los residuos de olivar en las calderas, tanto aquellas convencionales (parrillas móviles o fijas) como las de lechos fluidos (Tabla III.1). La presencia de carbono orgánico en las cenizas ensayadas podría mejorar sus propiedades adsorbentes. Este hecho también se ha observado en otros tipos de cenizas, como las producidas por los residuos de las industrias papeleras (Someshwar, 1996; Muse y Mitchell, 1995). Comparativamente, las cenizas del fondo mostraron valores más elevados de C orgánico (cerca de 3 veces) que las cenizas volantes. El aumento de la

temperatura de combustión de 450 a 850 °C apenas afectó al contenido de C orgánico en las cenizas volantes, mientras que lo disminuyó apreciablemente en las cenizas de fondo.

III.2.4. MACRONUTRIENTES Y SODIO

La figura III.4 expone, mediante diagrama de cajas y bigotes, los resultados relativos a la concentración de macronutrientes y sodio en las cenizas volantes y de fondo procedentes de la combustión de residuos de la industria del olivar, que en general mostraron una gran variabilidad.

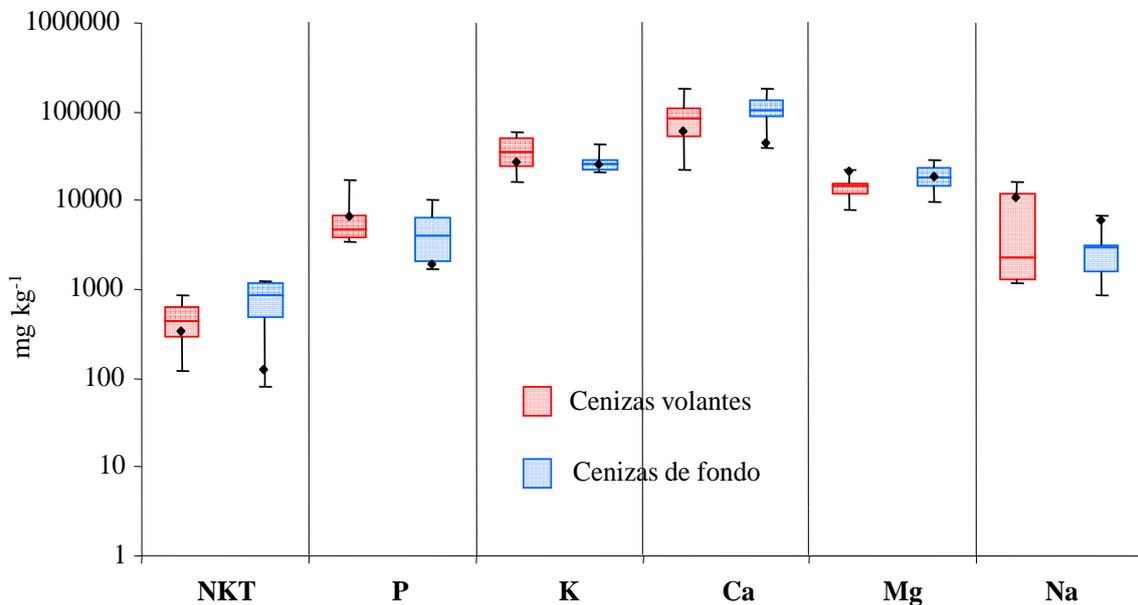


Figura III.4. Diagrama de caja de la concentración de macronutrientes y sodio en las cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar. Cada caja representa el rango intercuartil, con una línea horizontal para la mediana y las líneas o bigotes, encima y debajo de las cajas, representan los datos a nivel de 90 y 10%. Los puntos negros indican el valor medio de cada elemento en las cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar a 850°C.

Los valores de nitrógeno kjeldahl total (NKT) fueron bajos, consecuencia de la pérdida de ese nutriente en forma de gas durante la combustión de los residuos de olivar en las calderas. Comparativamente, las cenizas procedentes de la combustión a 850 °C presentaron menores concentraciones de N que las de la combustión a 450 °C. El calcio,

potasio, magnesio y fósforo fueron los principales macronutrientes en estas cenizas, y se encontraron, principalmente, en forma de carbonatos, debido a las altas temperaturas de combustión. En general, las concentraciones de P y K fueron mayores en las cenizas volantes que en las de fondo, mientras que se observó el efecto contrario respecto a las concentraciones de Ca y Mg. El aumento de la temperatura de combustión disminuyó la concentración de Ca y K y aumentó la de sodio, tanto en las cenizas volantes como de fondo. Etiegni y Campbell (1991) observaron que la mayoría de los elementos contenidos en las cenizas aumentan con la temperatura, excepto el K, Na y Zn probablemente debido a los puntos de ebullición y de descomposición más bajos de los carbonatos y óxidos, formas en las que se encuentran estos elementos. Además, el potasio tiende a volatilizarse a temperaturas de combustión entre 800 y 900°C, dando lugar a pérdidas de este nutriente entre un 63 y 90% (Naylor y Schmidt, 1989).

Como se ha observado en otros estudios, las concentraciones de macronutrientes y sodio en las cenizas dependen del tipo de biomasa residual utilizada como combustible, del tipo de incineración, de la temperatura de combustión y el tipo de cenizas (volantes o de fondo). Las cenizas de residuos de olivar estudiadas en el presente trabajo tuvieron concentraciones de K entre 14 y 58 g kg⁻¹, valores que son superiores a los valores observados en las cenizas de madera (Etiegni et al., 1991; Kuba et al., 2008). Esto es debido a la alta concentración de K común a todos los residuos generados por la agroindustria del olivar (Albuquerque et al., 2004; Nogales et al., 1998; Melgar et al., 2009). Aunque una importante fracción del K presente en las cenizas debe formar complejos insolubles como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas durante la combustión de los alperujos y orujillos (Naylor y Schmidt, 1989), otra fracción debe encontrarse en forma soluble y por ello, posteriormente, si esas cenizas son utilizadas con fines agrícolas, aumentarían la disponibilidad de este macronutriente en el suelo y su captación por el cultivo vegetal (Ulery et al., 1993; Nogales et al., 2006). Las concentraciones de fósforo (3.5-17 g kg⁻¹), calcio (22-181 g kg⁻¹), magnesio (8-22 g kg⁻¹) y sodio (1-16 g kg⁻¹) de las cenizas de residuos de olivar fueron similares a las exhibidas por otras cenizas derivadas de la combustión de madera, residuos de papel, lodos de industrias papeleras y carbón (Huang et al., 1992; Jala y Goyal, 2006; Ohno y Erich, 1993). Por los motivos expuestos, las cenizas de residuos de olivar pueden ser una fuente directa de P, K, Ca y Mg para los suelos, aunque los contenidos de Ca y Mg en esas

cenizas eran menores que los observados en otras enmiendas comúnmente utilizadas en agricultura para el encalado de suelos ácidos.

III.2.5. MICRONUTRIENTES Y METALES PESADOS

Al igual que lo observado a nivel de macronutrientes y sodio, los valores de concentración de micronutrientes y metales pesados analizados en las cenizas de residuos de olivar presentaron una alta variabilidad (Figura III.5).

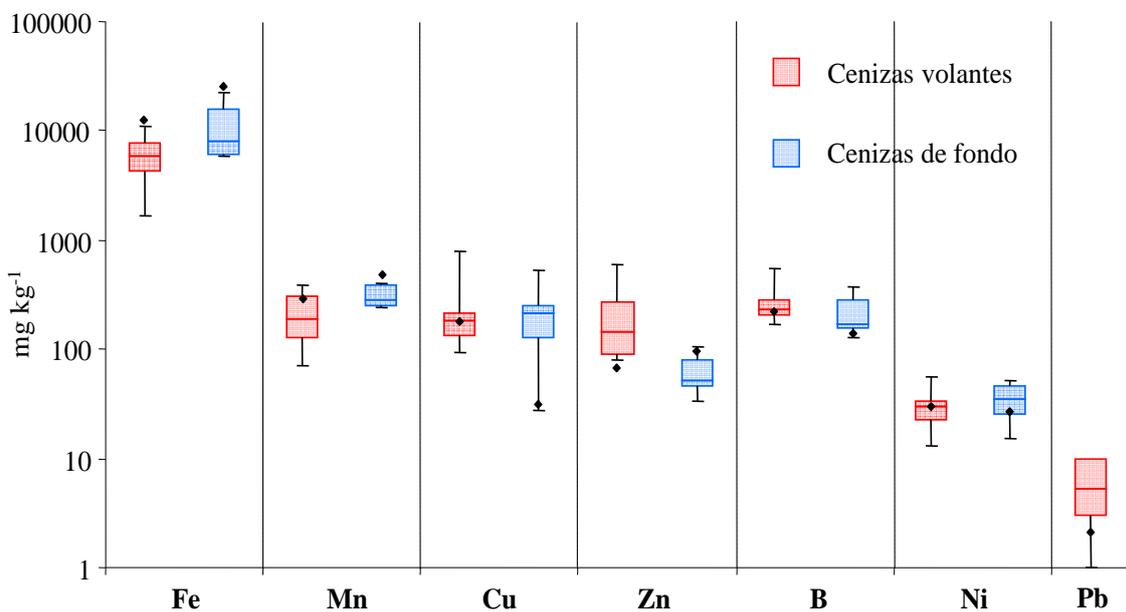


Figura III.5. Diagrama de caja de la concentración de micronutrientes y metales pesados en las cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar. Cada caja representa el rango intercuartil, con una línea horizontal para la mediana y las líneas o bigotes, encima y debajo de las cajas, representan los datos a nivel de 90 y 10%. Los puntos negros indican el valor medio de cada elemento en las cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar a 850°C.

El hierro fue el elemento más abundante (1519-26240 mg kg⁻¹), mientras que las concentraciones de manganeso (71-400 mg kg⁻¹), cobre (92-797 mg kg⁻¹), zinc (91-622 mg kg⁻¹) y boro (128-544 mg kg⁻¹) fueron más bajas en todas las cenizas ensayadas. Las concentraciones de níquel (12-54 mg kg⁻¹) fueron menores, y solo se detectaron

concentraciones de plomo ($3\text{-}70\text{ mg kg}^{-1}$) en las cenizas volantes. Respecto a las cenizas de madera o de carbón, las concentraciones de Cu y B fueron mayores en las de residuos de olivar, mientras que las de los otros micronutrientes y metales pesados analizados fueron menores (Huang et al., 1992; Jala y Goyal, 2006; Pitman, 2006). Sin embargo, debido a las variabilidades mostradas por estos elementos, las comparaciones entre la composición de las cenizas procedentes de diferentes tipos de biomasa residual es difícil de realizar. Respecto a otras enmiendas utilizadas para el encalado de los suelos ácidos, las cenizas de los residuos de olivar mostraron mayores niveles de cobre y boro. Las concentraciones de otros metales pesados como cadmio, cobalto y cromo en las cenizas investigadas se encontraron por debajo de los límites de detección ($<0.02\text{ mg kg}^{-1}$) por la metodología analítica utilizada. Ello podría ser debido al bajo contenido de esos elementos en los residuos de olivar y a las posibles pérdidas durante la combustión (Belevi y Moench, 2000).

En general se acepta que la concentración de los micronutrientes, metales pesados y otros elementos traza es significativamente mayor en las cenizas volantes que en las cenizas de fondo (Oberberger et al., 1997; Oberberger y Supancic, 2009). Durante la combustión de la biomasa residual tienen lugar procesos de vaporización de los metales pesados, seguidos por la condensación de ellos en las superficies frías alejadas de la zona de combustión, lo que favorece el aumento de la concentración de los metales pesados en las cenizas volantes (Hakkila, 1989). Sin embargo, en nuestro estudio, ello sólo se observó para Zn y Pb, mientras que las concentraciones de los otros elementos detectados fueron bastante similares entre las cenizas volantes y las de fondo.

De forma similar a lo observado con los macronutrientes, con la excepción de N, las cenizas de los residuos de olivar contienen apreciables cantidades de micronutrientes (Fe, Mn, Cu, Zn y B), por lo que ellas podrían ser utilizadas como enmiendas para aumentar la disponibilidad de esos elementos en el suelo. Los valores de metales pesados (Pb, Ni, Cd, Cr, Co) fueron bajos o inapreciables, por lo que el uso agrícola de las cenizas de residuos de olivar no debe constituir un riesgo medioambiental de acumulación de estos metales pesados en suelos y plantas.

Aunque en España no existen normativas que regulen la utilización adecuada de las cenizas en agricultura y silvicultura, la mayoría de los valores de concentración de los elementos detectados en las cenizas de los residuos de olivar (alperujo y orujillos)

Capítulo III

cumplen con los límites establecidos en las directrices de otros países, como Austria, Alemania, Dinamarca, Suecia y Finlandia (Haglund y grupo de expertos, 2008; Obernberger y Supancic, 2009). La única excepción fue el cobre, que alcanzó valores entre 506 y 797 mg kg⁻¹ en las cenizas generadas de la combustión de las mezclas de alperujo y hojas, ya que esos valores fueron superiores a los valores máximos permitidos en las directrices antes mencionadas.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA APLICACIÓN DE CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL SOBRE LA ASIMILABILIDAD DE NUTRIENTES EN SUELOS DE DIFERENTE NATURALEZA



IV.1. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1.1. CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL UTILIZADAS

Se ensayaron tres cenizas generadas a partir de la combustión o gasificación de diferentes tipos de biomasa residual de Andalucía, cuyo análisis químico y fisicoquímico se expone en la tabla IV.1.

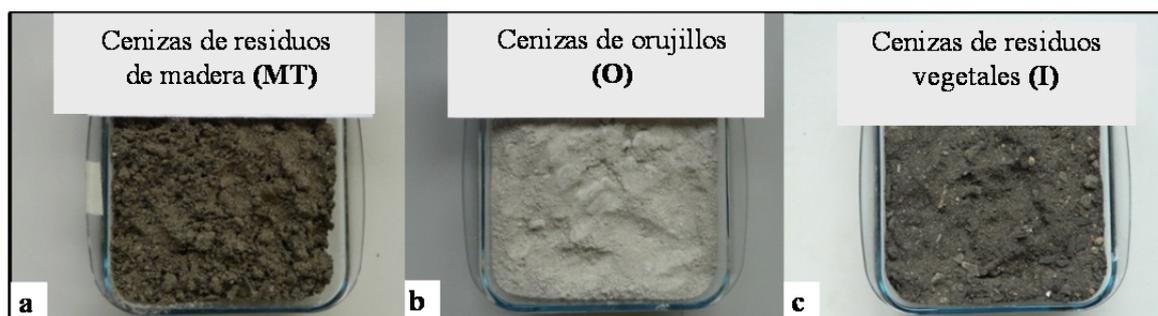


Figura IV.1. Tipos de cenizas utilizadas en el experimento de incubación.

MT: Cenizas procedentes de la combustión de residuos de madera (corteza de pinos, residuos de madera de chopo, restos de la fabricación de tableros, restos de otras maderas y, a veces, ramón de olivo) (Figura IV.1a). Las cenizas fueron suministradas por la Empresa Tradema, S.A., Linares (Jaén). La combustión se lleva a cabo en una caldera con parrilla/inyectores a 350°C, que consume alrededor de 65000 Tm año⁻¹ de residuos madereros con una producción de energía eléctrica estimada de 138 GWh año⁻¹.

O: Cenizas procedentes de la combustión de orujillos u orujos secos extractados, residuos generados después de la obtención del aceite de orujo de oliva (Figura IV.1b). Las cenizas fueron suministradas por la Planta de Biomasa La Loma, Villanueva del Arzobispo (Jaén). La combustión de los orujillos se lleva a cabo en caldera Foster Wheeler, del tipo quemador/parrilla a 450°C, que consume anualmente aproximadamente 104000 Tm de orujillos, con una producción eléctrica estimada de 113 GWh año⁻¹.

I: Cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (principalmente tomate, pimiento, sandía y calabacín) (Figura IV.1c). Las cenizas fueron suministradas por la Empresa Albaida, Recursos Naturales y Medio Ambiente, S.A., en la planta de tratamiento de residuos vegetales de invernadero, Níjar (Almería). La planta genera energía eléctrica por un sistema de gasificación, y el gas producido mediante un sistema de caldera acuotubular (270 °C) y un conjunto turbina-generator lo transforma en electricidad. La planta tiene una capacidad de tratamiento de 21600 Tm año⁻¹ de residuos vegetales de invernadero, con una producción eléctrica estimada de 13.6 GWh año⁻¹.

Tabla IV.1. Análisis de las cenizas utilizadas en el experimento de incubación.

	MT	O	I
pH 1:2.5	12.8	10.7	9.9
CE 1:2.5 dS m ⁻¹	5.9	132	42.1
CO ₃ Ca g kg ⁻¹	119	336	192
VNE (%)	8.4	29.2	12.4
CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	8.3	18.6	14.5
COT g kg ⁻¹	9.2	6.5	93
NKT g kg ⁻¹	0.50	0.59	4.87
P total g kg ⁻¹	1.02	4.17	2.66
K total g kg ⁻¹	6.4	58	31
Ca total g kg ⁻¹	64	52	61
Mg total g kg ⁻¹	9.7	15	18
Na total g kg ⁻¹	2.4	2.8	8.23
Fe total g kg ⁻¹	16.6	6.3	9.8
Mn total mg kg ⁻¹	386	172	369
Cu total mg kg ⁻¹	247	181	88
Zn total mg kg ⁻¹	2064	274	169

MT: cenizas de la combustión de residuos de madera, O: cenizas de la combustión de orujillos, I: cenizas de la gasificación de residuos vegetales de invernadero

IV.1.2. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL SUELO ÁCIDO

Se utilizó la capa arable de un suelo ácido (A) clasificado como Cambisol crómico (Figura IV.2.), localizado en las cercanías de Guarroman (Jaén), en el paraje Cerro Pelado. El análisis químico y textural de la capa arable del suelo ácido se expone en la tabla IV.2. La descripción del perfil del suelo ácido se expone a continuación:



Figura IV.2. Suelo ácido (A). Cambisol crómico.

Coordenadas: UTM 441013-4223038

Altitud: 380 m

Posición fisiográfica: Pendiente convexa

Topografía del terreno circundante: De fuertemente ondulado a colinado

Pendiente: Clase 3, inclinado

Uso del suelo: Encinar adhesionado para ganado bovino

Material original: Granito

Drenaje. Clase 3, moderadamente bien drenado debido a capas arcillosas con baja permeabilidad

Condiciones de humedad: Húmedo a partir de los 17 primeros cm

Pedregosidad: Clase 0

Afloramientos rocosos: Clase 0

Erosión: Por su falta de estructura en la superficie el riesgo de erosión hídrica es muy elevado.

Descripción de los horizontes:

Horizonte Ap (0-15 cm) “capa arable”

Color 10YR6/2 y en húmedo 10YR 5/2. Textura franco arcillo-limosa. Estructura en bloques angulares gruesos, fuerte, adherente, plástico, extremadamente firme y duro. Superficies de presión, frecuentes poros intersticiales, *exped* (grietas). Fuertemente calcáreo. Límite neto y plano con el horizonte subyacente.

Horizonte Au1 (16-38 cm)

Color 10YR 4/2 en seco y en húmedo. Textura arcillo-limosa. Estructura con tendencia prismática que da lugar a bloques angulares muy gruesos, fuerte, adherente, plástico firme y duro. Superficies de presión en caras de agregados. Porosidad escasa con pocos poros intersticiales, verticales y *exped*. Fuertemente calcáreo. Límite difuso y plano con el horizonte subyacente.

Horizonte Au2 (39-80 cm).

Color 10YR 4/2 en seco y húmedo. Textura arcillo-limosa. Estructura en bloques angulares gruesos, fuerte, adherente, plástico, muy firme y duro. Superficies de presión continuas sobre caras de agregados. Porosidad escasa con pocos poros intersticiales continuos, verticales y oblicuos, principalmente *exped* y muy pocos tubulares y muy finos. Fuertemente calcáreo. Límite neto y plano con el horizonte subyacente.

Horizonte AC (81-120 cm)

Color 10YR 4/2 en seco y húmedo, con manchas blancas. Textura franco-arcillo-limosa. Estructura en bloques angulares, medianos, fuertes, adherentes, plástico, muy firme y duro. Superficies de presión en caras de agregados. Porosidad escasa con pocos poros intersticiales, continuos verticales y algunos oblicuos, *exped*. Muy pocos poros tubulares muy finos, frecuentes ($\approx 20\%$), nódulos grandes de 1 a 3 cm, blandos, esféricos, de color

blanco, de carbonato cálcico. Fuertemente calcáreo. Límite neto y plano con el horizonte subyacente.

Horizonte C1 (121-158 cm).

Color 10YR 4/2 en seco y 2,5 YR 7.5/4 en húmedo ($\approx 30\%$). Textura arcillo limosa. Estructura bloques angulares de finos a medianos. Fuerte, adherente, plástico, muy firme y duro. Superficies de presión en caras de agregados. Porosidad muy escasa con pocos poros intersticiales continuos, verticales y oblicuos, exped. Nódulos de carbonato en un 15%. Fuertemente calcáreo. Límite neto y plano con el horizonte subyacente.

Horizonte C2 (>159 cm).

Color 2,5 YR 6/6 en seco y húmedo. Textura arcillo-limosa. Estructura en bloques angulares de finos a medianos, fuerte, adherente, plástico, muy firme y duro. Superficies de presión sobre caras de agregados. Porosidad muy escasa con pocos poros intersticiales verticales, exped y fuertemente calcáreo.

Tabla IV.2. Análisis químico y textural de la capa arable del suelo ácido.

Arena (g kg ⁻¹)	Limo (g kg ⁻¹)	Arcilla (g kg ⁻¹)	pH	CE (dS m ⁻¹)	Carbonatos (g kg ⁻¹)
699	170	132	6.1	0.12	7.7
CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	COT (g kg ⁻¹)	NKT (g kg ⁻¹)	C/N	33kPa (%)	1500kPa (%)
8.6	7.6	1.2	5.6	12.2	4.2

IV.1.3. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL SUELO BÁSICO

Se utilizó la capa arable de un suelo básico (B) clasificado como Cambisol calcárico (Figura IV.3), localizado en las cercanías de Deifontes (Granada), en el Cortijo la Parra. El análisis químico y textural de la capa arable del suelo calcáreo utilizado en el experimento se expone en la tabla IV.3. La descripción del perfil del suelo se expone a continuación:



Figura IV.3. Suelo básico (B). Cambisol calcárico.

Coordenadas: UTM 446813.-4136313

Altitud: 855 m

Posición fisiográfica: Pendiente convexa

Topografía del terreno circundante: ondulado

Pendiente: llano o casi llano, <2%

Uso del suelo: Cultivo de cereal

Material original: conglomerado calizo

Drenaje: Clase 2, perfectamente drenado.

Condiciones de humedad: seco

Pedregosidad: Muy poca pedregosidad, Clase 0

Afloramientos rocosas: Ninguna, clase 0

Erosión: ligera

Descripción de los horizontes:

Horizonte Ap (0-14 cm) “capa arable”

Color 7.5YR 5/4 en húmedo, en seco 10YR 7/3. Textura franco-limosa. Estructura granular media bien desarrollada. Adherente, plástico, friable y ligeramente duro. Sin cútanos. Poros frecuentes, finos y medianos. Fragmentos rocosos moderados, gravas. Calcáreo. Raíces relativamente abundantes, medianas y finas.

Horizonte Bw (13-40 cm)

Color 7.5YR 5/4 en húmedo, en seco 10YR 7/4 Textura franca. Estructura granular media con tendencia a masivo. Adherente, plástico, friable y ligeramente duro. Sin cútanos. Poros pocos y finos. Fragmentos rocosos moderados, gravas. Calcáreo. Raíces comunes y finas.

Horizonte BC (28-5 cm)

Color 5YR 5/6 en húmedo, en seco 7.5YR 8/2. Textura franca. Estructura masiva. Ligeramente adherente, plástico, friable y duro. Fuertemente cementado. No hay poros. No hay fragmentos rocosos. Fuertemente calcáreo. Raíces muy pocas y muy finas.

Horizonte Ckm (>50cm)

Conglomerado calcáreo

Tabla IV.3. Análisis químico y textural de la capa arable del suelo básico.

Arena (g kg ⁻¹)	Limo (g kg ⁻¹)	Arcilla (g kg ⁻¹)	pH	CE (dS m ⁻¹)	Carbonatos (g kg ⁻¹)
130	479	391	8.1	0.3	500
CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	COT (g kg ⁻¹)	NKT (g kg ⁻¹)	C/N	33kPa (%)	1500kPa (%)
15.5	22.7	2.7	8.3	33.2	17.9

IV.1.4. TRATAMIENTOS EFECTUADOS

Se prepararon catorce tratamientos constituidos por cada uno de los suelos seleccionados y los suelos enmendados con las tres cenizas ensayadas, aplicadas a dos dosis (5 y 25 Tm ha⁻¹).

Suelo ácido

A: Suelo ácido.

AMT5: Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos de madera (5 Tm ha⁻¹)

AMT25: Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos de madera (25 Tm ha⁻¹)

AO5: Suelo ácido mezclado con cenizas de orujillos (5 Tm ha⁻¹)

AO25: Suelo ácido mezclado con cenizas de orujillos (25 Tm ha⁻¹)

AI5: Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha⁻¹)

AI25: Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales invernadero (25 Tm ha⁻¹)

Suelo básico

B: Suelo básico.

BMT5: Suelo básico mezclado con cenizas de residuos de madera (5 Tm ha⁻¹)

BMT25: Suelo básico mezclado con cenizas de residuos de madera (25 Tm ha⁻¹)

BO5: Suelo básico mezclado con cenizas de orujillos (5 Tm ha⁻¹)

BO25: Suelo básico mezclado con cenizas de orujillos (25 Tm ha⁻¹)

BI5: Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha⁻¹)

BI25: Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales invernadero (25 Tm ha⁻¹)

IV.1.5. EXPERIMENTO DE INCUBACIÓN

El experimento de incubación se realizó utilizando recipientes de plástico troncocónicos de 150 cc de capacidad. En cada recipiente se depositó 100 g de suelo ácido o básico tamizado (<2 mm), solo o enmendado con 5 Tm ha⁻¹ o 25 Tm ha⁻¹ de cada una de las cenizas (<2 mm) ensayadas. La incubación de los tratamientos ensayados se llevó a cabo en cámara oscura termostaticada a 25 ± 1°C durante un periodo de 32 semanas. La humedad del suelo correspondió al 80% de la capacidad de campo del suelo, que se mantuvo durante todo el periodo de incubación. Periódicamente, a las 0, 2, 4, 8, 16 y 32 semanas, 3 recipientes de cada tratamiento fueron retirados. En base al número de tratamientos (14), tiempos (6) y repeticiones (3) hubo que preparar inicialmente 252 recipientes. El suelo total de cada recipiente retirado a los tiempos 2, 4, 8 y 16 semanas, fue secado al aire y guardado en bolsas de plásticos hasta su posterior análisis químico. El suelo total de cada recipiente retirado a los tiempos 0 (Inicial) y 32 (Final) semanas fue separado en dos fracciones. La primera fracción fue secada al aire siendo conservada en bolsas de plástico hasta su posterior análisis químico. La segunda

fracción, fue guardada herméticamente en bolsa de plástico a 4° C hasta la realización del análisis de la actividad deshidrogenasa.

IV.1.6. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LAS CENIZAS

En las cenizas ensayadas se efectuaron los siguientes análisis:

- pH y Conductividad Eléctrica (CE), según método descrito en el apartado III.1.2.3.
- Carbonatos, según método descrito en el apartado III.1.2.4.
- Capacidad Intercambio Catiónico (CIC), según método descrito en el apartado III.1.2.5.
- Carbono Orgánico Total (COT), según método descrito en el apartado III.1.2.6.
- Nitrógeno Kjeldahl Total (NKT), según método descrito en el apartado III.1.2.7.
- Macronutrientes, sodio, micronutrientes y metales pesados totales, según método descrito en el apartado III.1.2.8.

IV.1.7. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LOS SUELOS

IV.1.7.1. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO (Soil Conservation Service, 1972)

Pesar 100 g de la fracción <2 mm de muestra de suelo y tratar con peróxido de hidrógeno y con polifosfato sódico. Basándose en la ley de Stokes, se dispersa el suelo en 1000 ml de agua destilada en una probeta y al cabo de unos tiempos tabulados se recogen 20 ml a una profundidad determinada. De esta manera se extraen, en primer lugar, los limos gruesos + limos finos + arcillas, en segundo lugar los limos finos + arcillas y en tercer lugar las arcillas. Se secan las muestras y por peso se obtienen los porcentajes en balanza de precisión.

IV.1.7.2. pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (CE), según método descrito en el apartado III.1.2.3.

IV.1.7.3. CARBONATOS, según método descrito en el apartado III.1.2.4.

IV.1.7.4. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC), según método descrito en el apartado III.1.2.5.

IV.1.7.5. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT), según método descrito en el apartado III.1.2.6.

IV.1.7.6. NITRÓGENO KJELDAHL TOTAL, según método descrito en el apartado III.1.2.7.

IV.1.7.7. CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE AGUA DEL SUELO (M.A.P.A., 1986)

Las muestras de suelo saturadas en placas porosas durante 24 horas se introducen en dos cámaras de presión. Una de presión de 33 kPa (capacidad de campo del suelo) y otra de 1500 kPa (punto de marchitamiento del suelo). Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se pesan y se secan (24 h-100 °C), y pasado este tiempo se vuelven a pesar.

IV.1.7.8. POTASIO Y SODIO INTERCAMBIABLE DEL SUELO (Knudsen et al., 1982)

Pesar 1g de suelo (<2 mm) y añadir 10 de solución extractora AcNH_4 1N. Mantener en agitación durante 5 min a 200-220 oscilaciones min^{-1} . La determinación del contenido de K en los extractos se realiza por medio de fotómetro de llama Sheewood mod 410 (C.I.I., 1969)

IV.1.7.9. POTASIO Y SODIO NO INTERCAMBIABLE (Knudsen et al., 1982)

En un Erlenmeyer de 100 ml añadir 2.5 g de suelo y 25 ml de NO_3H 1N. Calentar hasta ebullición durante 10 minutos. Posteriormente se filtra en caliente, lavándose el suelo 4 veces con 15 ml de NO_3H 0,1N. Dejar enfriar y transferir a un matraz aforado de

100 ml. La determinación del contenido de K en los extractos se realizó por medio de fotómetro de llama Sheewood mod 410 (C.I.I., 1969).

IV.1.7.10. FÓSFORO, POTASIO, SODIO, MICRONUTRIENTES Y METALES PESADOS ASIMILABLES DEL SUELO (Soltanpour y Schwab, 1977)

Extracción del P, K, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni y Pb del suelo (relación suelo: extractante 1:2) con $\text{CO}_3\text{H}\text{NH}_4$ 1M-DTPA 0.005M, pH 7.6 (AB-DTPA). Agitación a 120 ciclos/min durante 2 horas. Filtración. Medida del P por el método del nitrovanadomolibdico (C.I.I., 1969); y del K y Na mediante fotómetro de llama Sheewood mod 410 (C.I.I., 1969). Medida de los micronutrientes y metales pesados del filtrado en un espectrofotómetro de absorción atómica .

IV.1.7.11. ACTIVIDAD DESHIDROGENASA (García et al., 1997)

Para la determinación de la actividad deshidrogenasa, a 0.5 g de suelo se le añaden 0.2 ml de INT (iodofenil-3 p-nitrofenil-5 tetrazolium cloruro) al 0,4 % (p/v). Posteriormente se deja incubar durante 20 horas a 25 °C en oscuridad. Transcurrido este tiempo el producto de la reacción INTF (iodonitrotetrazolium formazan) se extrae con una mezcla de acetona:tetracloroetileno (2:3) y se mide en espectrofotómetro a una longitud de onda de 490 nm. Los resultados se expresan como $\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

IV.1.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Se utilizó el análisis de la varianza de un factor (ANOVA 1 vía) para conocer las diferencias entre los tratamientos (tomando como post hoc Scheffe) de cada tiempo, y para estudiar las diferencias entre el inicio y final del experimento de incubación se utilizó la prueba t de Student para muestras independientes. Para ello se utilizó el programa SPSS® Windows Versión 15.0. El nivel de significancia se estableció con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$).

Los valores de los elementos extraídos con AB-DTPA, en los distintos tratamientos durante el periodo de incubación, fueron evaluados por un análisis de la varianza de dos

factores (ANOVA 2 vías) con tres repeticiones (Sokal y Rohlf, 1969) mediante el programa SPSS® Windows Versión 15.0. Los factores fueron: Tiempo de incubación (6 niveles: 0, 2, 4, 8, 16, y 32 semanas) y tipos de cenizas (7 niveles: sin aplicación, adición de tres cenizas -MT, O, I-, dos dosis -5 y 25 Tm ha⁻¹-), estableciéndose para cada elemento el error estándar combinado de las medias muestrales. El nivel de significancia se estableció con un nivel de confianza del 99% ($p < 0.01$).

IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1. pH, CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Las tres cenizas ensayadas presentaron pH alcalinos, siendo mayor la procedente de la combustión de la madera (12.9 dS m⁻¹) y menor la de la gasificación de los residuos vegetales de invernadero (9.9 dS m⁻¹). La aplicación de los tres tipos de cenizas aumentó significativamente el pH del suelo ácido, que alcanzó valores neutros o alcalinos (Tabla IV.4). En otros estudios también se ha observado aumentos significativos del pH de suelos ácidos cuando fueron enmendados con cenizas procedentes de la combustión de biomasa residual de diferente origen (Bååth y Arnebrant, 1994; Nogales et al., 2006; Ohno, 1992). Khanna et al. (1994) indican que el aumento del pH de los suelos ácidos se correlaciona con las concentraciones de Ca, Mg, K y Na presentes en las cenizas. Los iones hidroxilo formados como resultado de la disolución de esos elementos en la ceniza neutralizarían los protones de la solución y/o los unidos a sitios de intercambio del suelo (Saarsalmi et al., 2006). Sin embargo, el efecto neutralizante de las cenizas es debido fundamentalmente al contenido de carbonato cálcico presente en estos materiales. En este sentido las cenizas de orujillos tuvieron valores de carbonato cálcico equivalente (336 g kg⁻¹) significativamente mayor que el de las de madera o las de residuo de invernadero. Además, el valor neutralizante efectivo (VNE) como índice de la efectividad del producto para neutralizar la acidez del suelo y que se basa en su contenido de carbonato cálcico y su textura, fue apreciablemente mayor en la ceniza de

Tabla IV.4. pH, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico al inicio y final del periodo de incubación en los diferentes tratamientos. En cada tipo de suelo y tiempo muestreado, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$). El asterisco indica diferencias significativas entre el inicio y final en cada uno de los tratamientos ensayados.

	pH		CE dS m ⁻¹		CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	
	I	F	I	F	I	F
	<i>Suelo ácido</i>					
A	*6.4a	5.8a	0.1a	0.4a	8.7	8.6
AMT5	7.2b	*7.4b	0.2a	*0.5a	8.6	8.6
AMT25	7.9e	8.1c	0.4ab	*0.8a	8.8	8.2
AO5	8.3f	8.3c	1.5b	1.8b	8.4	7.9
AO25	10.2g	*10.4d	12.7d	12.8d	8.3	8.6
AI5	7.4c	7.4b	0.9ab	1.1ab	8.0	8.2
AI25	7.7d	7.7b	3.5c	3.7c	7.8	7.3
	<i>Suelo básico</i>					
B	*8.0cd	7.6a	0.5a	*1.4a	*15.5c	12.1b
BMT5	*8.0bc	7.8ab	0.6ab	*1.4a	*14.8c	12.3b
BMT25	*8.1cd	7.9b	0.7b	*1.4a	*16.2c	13.8c
BO5	8.1d	8.0b	1.8d	*2.5c	*13.1b	10.5a
BO25	8.9e	8.8c	7.5f	*8.5e	12.7b	11.8b
BI5	7.9ab	7.8ab	1.1c	*1.9b	12.9b	11.3b
BI25	7.8a	7.9ab	3.5e	*4.4d	12.2a	12.0b

orujillo (29.2 %). Ello explicaría el mayor aumento del pH inducido por las cenizas de orujillos, especialmente cuando se aplicaron a una dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AO25); efecto que se mantuvo al final del periodo de incubación (8 meses). En este sentido, diferentes autores (Bramryd y Fransman, 1995; Mälkönen, 1996; Moilanen, 2000) han observado que la aplicación de cenizas de madera (alrededor de 5 Tm ha⁻¹) aumentaba el pH de suelos ácidos entre 1.4 y 2 unidades, y esos aumentos se prolongaban entre 10 y 19 años después de su aplicación. Además el aumento del pH del suelo no se produce en la capa

arable, sino que también se observaba en sus capas más profundas, aunque ese aumento suele tener lugar después de un tiempo considerable (>10 años) desde la aplicación de la ceniza de madera (Bramryd y Fransman, 1995; Saarsalmi, 2001). Por esos motivos, se considera que las cenizas procedentes de la combustión de la biomasa residual pueden ser utilizadas como materiales sustitutivos de la cal, aunque con una efectividad menor (Brunner et al., 2004; Meiwes, 1995; Steenari et al., 1999). En el suelo básico, la aplicación de los tres tipos de cenizas no tuvo un efecto significativo, debido a que el suelo presenta un elevado contenido en carbonato cálcico (500 g kg^{-1}), que enmascararía la posible influencia de los materiales ensayados (Tabla IV.4).

La aplicación de las tres cenizas aumentó la conductividad eléctrica en ambos tipos de suelos, siendo más notable cuando se suministró la del orujillo, que en la dosis de 25 Tm ha^{-1} alcanzó valores de 12.8 dS m^{-1} en el suelo ácido (AO25) y de 8.5 dS m^{-1} en el básico (BO25) al final del periodo de incubación (Tabla IV.4). Asimismo, la ceniza de residuos vegetales de invernadero (I) aumentó la conductividad de ambos suelos, aunque de forma menos acusada que la de orujillo. Los aumentos registrados dependerían de la cantidad de sales solubles aportadas por las cenizas, que fue mayor en las de orujillo (132 dS m^{-1}) que en las de madera (5.9 dS m^{-1}), y, en gran medida, proporcional a la dosis aplicada. Nogales et al. (2011) señalan que las cenizas procedentes de la combustión de diferentes residuos de la extracción del aceite de oliva tienen conductividades elevadas (entre $24\text{-}139 \text{ dS m}^{-1}$), superiores a las cenizas procedentes de la combustión de carbón y madera (Kuba et al., 2008; Pathan et al., 2003). Perucci et al. (2006) observaron aumentos, significativos y proporcionales a la dosis aplicada, de la conductividad eléctrica de suelos ácidos y básicos cuando ellos fueron enmendados con cenizas de residuos de madera. Comparativamente, la incubación durante 8 meses elevó la conductividad del suelo, particularmente en el de naturaleza básica. Perucci et al. (2008) señalaron resultados similares en suelos básicos al añadirles cenizas de residuos de madera, pero la mayor conductividad eléctrica solo tuvo lugar durante los dos primeros meses.

La aplicación de las cenizas ensayadas no modificó los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo ácido, mientras que tendió a disminuirlos, con alguna excepción en el suelo básico (Tabla IV.4). Comparativamente la CIC del suelo básico fue mayor en los diferentes tratamientos ensayados (entre 12.2 y $16.2 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$)

que en el suelo ácido (entre 7.8 y 8.7 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) al inicio del periodo de incubación, debido a que ese suelo presenta un mayor contenido de arcillas y carbono orgánico (Tablas IV.2 y IV.3). Al final de la incubación, los valores de CIC en el suelo ácido solo o enmendado no experimentaron variaciones significativas, mientras que en el suelo básico disminuyeron hasta 3 unidades frente al tratamiento que no incluía cenizas (B). Pese a que las cenizas de madera ($8.6 \text{ cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) tuvieron menor CIC que las de orujillo ($18.6 \text{ cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) o invernadero ($14.5 \text{ cmol}^+ \text{kg}^{-1}$), su aplicación provocó menores descensos de la CIC del suelo básico, e incluso la dosis de 25 Tm ha^{-1} (BMT25) los aumentó respecto al suelo sin enmendar (B). Los resultados obtenidos en nuestro estudio, contrastan con los observados en otros, en los que, en general se aprecian aumentos de la CIC debido al aporte de cenizas. Así, Saarsalmi et al. (2006) observaron aumentos significativos de la capacidad de intercambio catiónico debido a la fertilización con cenizas de residuos de madera (5 Tm ha^{-1}) en la capa de humus de un suelo ácido del sur de Finlandia. Rumpf et al. (2001) a los 19 meses de la adición de cenizas de madera registraron valores de la CIC en los 6 cm superiores de la capa orgánica de un suelo que duplicaban a los del suelo sin enmendar. Khan (1996) evidenciaron que la aplicación de cenizas de carbón (0, 10, 20 hasta 100% v/v) a un suelo agrícola aumentaba gradualmente su CIC, dependiendo de la dosis aplicada.

IV.2.2. CARBONO ORGÁNICO TOTAL Y ACTIVIDAD DESHIDROGENASA

La aplicación de las tres cenizas ensayadas no tuvo efecto significativo sobre el contenido del carbono orgánico total de ambos suelos (Figura IV.4). Después del periodo de incubación se observó una reducción del carbono orgánico en todos los tratamientos que fue mayor en el suelo ácido (entre 14-40%) que en el básico (entre 8-17%). Sin embargo, y al igual que sucedía al inicio del periodo de incubación no se apreciaron diferencias significativas entre los diferentes tratamientos ensayados, aunque la pérdida de carbono orgánico de ambos suelos fue mayor cuando habían sido enmendados con las cenizas de orujillo (O). Las cenizas ensayadas, al igual que otros tipos de cenizas, presentaron escasos niveles de carbono orgánico, el cual se habrá perdido durante la combustión o gasificación de la biomasa, por lo que su aplicación al

suelo no afectará a su fracción orgánica, o a lo sumo tenderá a disminuirla especialmente si se adicionan a suelos con elevados contenidos de carbono orgánico (Kahl et al., 1996).

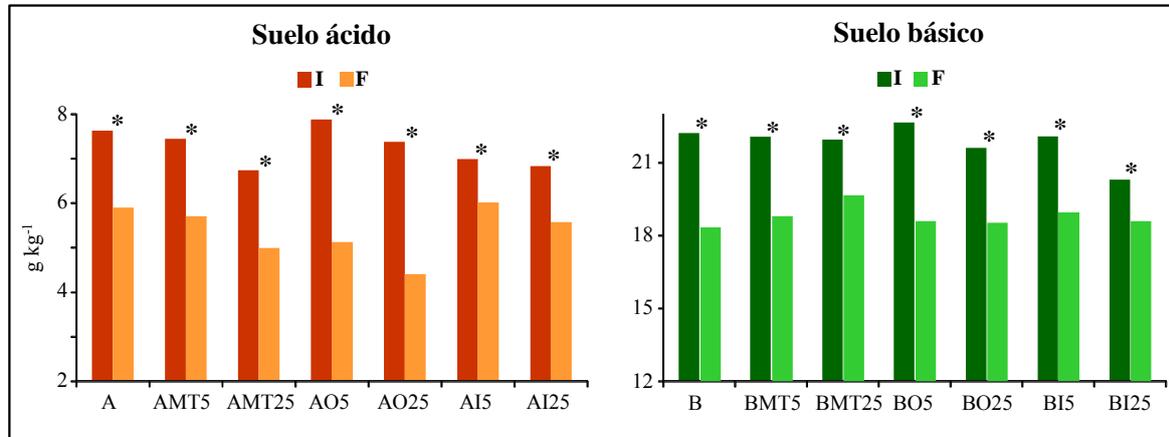


Figura IV.4. Carbono orgánico total al inicio y final del periodo de incubación en los diferentes tratamientos ensayados. El asterisco indica diferencias significativas entre el inicio y final en cada uno de los tratamientos.

Las actividades enzimáticas del suelo son las responsables de la formación de moléculas orgánicas estables que contribuyen a la estabilidad del ecosistema e intervienen en los ciclos de elementos importantes en el mismo como el nitrógeno, fósforo y carbono, así como en la liberación de nutrientes inorgánicos procedentes de la materia orgánica (Dick y Tabatabai, 1992). Las actividades enzimáticas están siendo utilizadas como biomarcadores para la caracterización de la calidad de los suelos, ya que el estado microbiológico y bioquímico, basado en su actividad enzimática, podría ser tomado como un indicador del estado óptimo del suelo así como de los procesos de recuperación de los mismos, tanto en ecosistemas naturales como en agroecosistemas (Benitez et al., 2006; Dick, 1994; Romero et al., 2005). La actividad deshidrogenasa refleja las reacciones oxidativas globales de la microflora edáfica y, consecuentemente se le considera un buen indicador de la actividad metabólica de los microorganismos (Trevors, 1984). Las deshidrogenasas están correlacionadas positivamente con la biomasa microbiana, con el contenido en materia orgánica y con la respiración basal (García y Hernández, 1997).

La aplicación de las tres cenizas aumentó la actividad deshidrogenasa del suelo ácido, siendo este efecto mayor cuando se utilizó la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de las cenizas de

madera (AMT25) (Figura IV.5). Los aumentos de la actividad deshidrogenasa en el suelo ácido se relacionaría con el aumento de su pH, que estimularía la biomasa microbiana y su actividad por lo que el uso de cenizas de madera se ha sugerido como una estrategia para aumentar la fertilidad biológica de suelos ácidos tropicales (Bougnom et al., 2010; Bougnom et al., 2011; Nkana et al., 1998). En el suelo básico, el efecto de la enmienda con cenizas fue menor y únicamente se observaron aumentos significativos de la actividad deshidrogenasa, respecto al suelo sin enmendar, cuando se aplicó la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de las cenizas de madera (BMT25). Al final del periodo de incubación, la actividad deshidrogenasa disminuyó en todos los tratamientos, independientemente del tipo de suelo o ceniza y dosis ensayada. Esta disminución enlazaría con los descensos de carbono orgánico total observados en todos los tratamientos después de la incubación (Figura IV.4), poniéndose de manifiesto en este sentido una correlación entre los valores del carbono orgánico y de la actividad deshidrogenasa tanto en el suelo ácido (r: 0.379, p<0.05) y básico (r: 0.727, p<0.001).

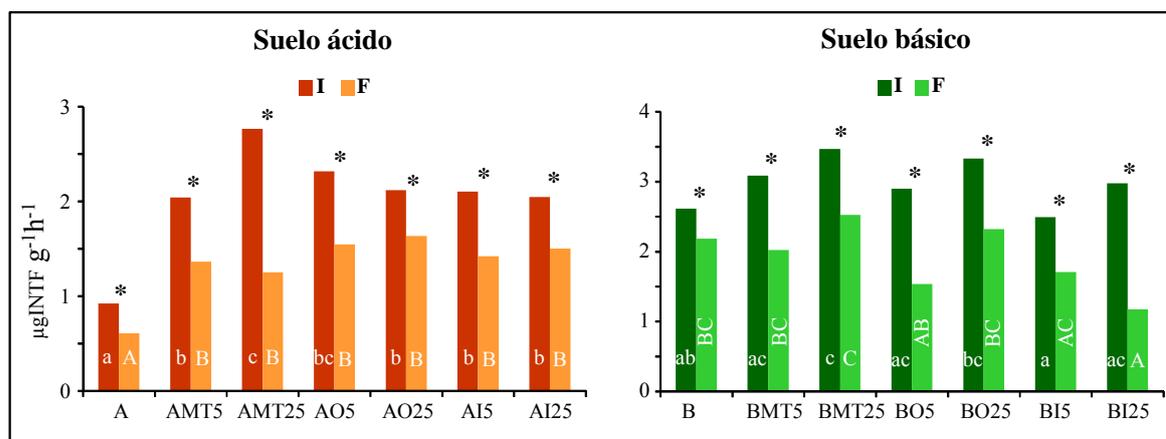


Figura IV.5. Actividad deshidrogenasa al inicio y final del periodo de incubación en los diferentes tratamientos ensayados. Letras minúsculas o mayúsculas diferentes indican diferencias significativas (p<0.05) entre los tratamientos, al inicio o final del periodo de incubación, respectivamente. El asterisco indica diferencias significativas entre el inicio y final en cada uno de los tratamientos.

IV.2.3. EVOLUCIÓN DE LOS ELEMENTOS EXTRAÍDOS DEL SUELO DURANTE EL PERIODO DE INCUBACIÓN

Tabla IV.5. Análisis de la varianza de los diferentes elementos extraídos con AB-DTPA.

Fuentes de variación	GL ^a	P	K	Na	Fe	Mn	Cu	Zn
Suelo ácido								
Tiempo (semanas)	5	34.12*	7.26*	86.11*	360.6*	454.9*	89.10*	73.18*
Tipo de ceniza (incluida dosis)	6	3307.7*	37362.4*	7569.2*	222.1*	48.48*	577.9*	1689.6*
Tiempo x tipo de ceniza (incluida dosis)	30	21.43*	7.33*	15.96*	18.93*	5.29*	1.57	2.58*
Error	84	0.002	0.002	0.031	6.14	0.005	0.009	0.010
Suelo básico								
Tiempo (semanas)	5	115*	21.49*	9.83*	1506.4*	1759.5*	189.3*	31.40*
Tipo de ceniza (incluida dosis)	6	4824*	4493.7*	3133.3*	70.43*	11.45*	116.8*	548.9*
Tiempo x tipo de ceniza (incluida dosis)	30	34.54*	2.25*	1.77*	11.60*	9.02*	2.52*	10.24*
Error	84	0.003	0.003	23.33	4.89	2.52	0.001	0.42

Valores F seguidos por un asterisco son significativos (p<0.001)

^a GL = Grados de libertad.

La tabla IV.5 expone el análisis de varianza de los diferentes elementos (P, K, Na, Fe, Mn, Cu y Zn) extraídos con AB-DTPA. Si las interacciones eran significativas, las medias de cada combinación (tipo de ceniza y tiempo de incubación) eran representadas juntas (en una figura) y discutidas simultáneamente (es decir, los efectos de la adición de cenizas de biomasa en el suelo pueden ser considerados dependientes del tiempo de incubación). Por el contrario, si ambos factores no estaban influenciados entre sí (es

decir, el resultado de la aplicación de cenizas de biomasa al suelo es constante a lo largo del tiempo, y viceversa), se estudió cada uno por separado mostrando sus respectivas medias en figuras distintas (lo cual únicamente ocurrió para el Cu extraído con AB-DTPA en el suelo básico).

IV.2.3.1. FÓSFORO EXTRAÍDO CON AB-DTPA

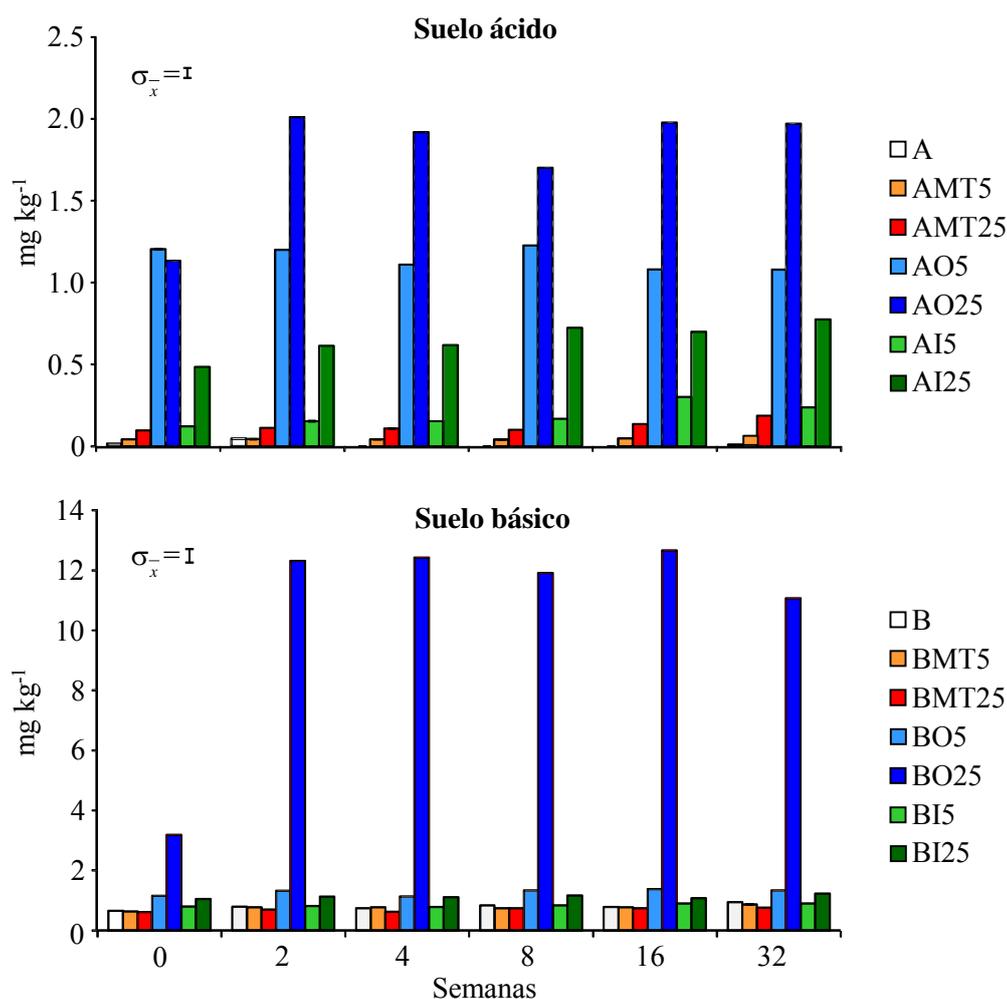


Figura IV.6. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión biomasa sobre el fósforo extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. La barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

La enmienda con cenizas de orujillos o de residuos vegetales de invernadero aumentó significativamente, y desde su aplicación, el P asimilable (extraído con AB-

DTPA) del suelo ácido (Figura IV.6). En el tratamiento que contenía cenizas de orujillos a una dosis de 5 Tm ha⁻¹ (AO5) no se observaron variaciones del P extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación, mientras que en la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AO25), los mayores valores se registraron a las dos semanas de su incorporación, manteniéndose posteriormente constantes hasta el final. En los tratamientos que contenían cenizas de residuos vegetales de invernadero (AI5 y AI25) los mayores valores de P asimilable se observaron a partir de las ocho semanas de incubación. La aplicación de cenizas de madera (AMT5 y AMT25), aunque aumentaron ligeramente la extractabilidad del P del suelo, los valores registrados no fueron significativos respecto al suelo sin enmendar (A). Los aumentos del P asimilable en los tratamientos del suelo ácido fue en el siguiente orden: AO25>AO5>AI25>AI5>AMT25>AMT5, aumentos que se relacionan con los contenidos totales de fósforo en cada una de las cenizas ensayadas (O: 4.17 g kg⁻¹, I: 2.66 g kg⁻¹, MT: 1.02 g kg⁻¹). En relación al P contenido en las cenizas, y como se ha descrito en aquellas procedentes de la combustión de la madera (Erich, 1991; Erich y Ohno, 1992; Ohno y Erich, 1990), mayoritariamente debe encontrarse ocluido con silicatos de aluminio o débilmente soluble como fosfato de aluminio, por lo que solamente una pequeña fracción de ese elemento aumentará su asimilabilidad en el suelo. En este sentido, y en base a los resultados obtenidos en este estudio se puede estimar que únicamente entre el 0.5 y el 1.5% del P contenido en las cenizas de madera y residuos vegetales de invernadero aumentaría la asimilabilidad de este elemento en el suelo ácido, porcentaje mayor para el caso de las cenizas de orujillos (entre 2-4%). Además, la aplicación de las cenizas aumentó el pH del suelo ácido entre 1 y 4 unidades, lo cual favorecería la inmovilización del P soluble del suelo (Erich y Ohno, 1992; Perucci et al., 2006). En general, los resultados obtenidos en nuestro estudio concuerdan con los observados en otros en los que también se registraban aumentos del P asimilable del suelo, dependientes de la dosis de ceniza adicionada (Cabral et al., 2008; Muse y Mitchell, 1995; Saarsalmi et al., 2006).

En el suelo básico, en general se observó una tendencia similar a la señalada en el suelo ácido, aunque los aumentos de P asimilable inducidos por las cenizas de orujillo y residuos vegetales de invernadero fueron menores, excepto la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de las de orujillo (BO25), mientras que las cenizas de madera no tuvieron efectos apreciables (Figura IV.6). El elevado contenido de carbonatos de este suelo básico (500 g kg⁻¹),

tendería a fijar el P suministrado por las cenizas, formando complejos insolubles con los carbonatos (Wild, 1992), lo cual reduciría su extractabilidad con AB-DTPA. En general los valores del P extraído con AB-DTPA de ambos suelos y en todos los tratamientos fueron bajos (entre 0.1 y 2 mg kg⁻¹). La única excepción fue el tratamiento BO25, en el cual y desde las dos semanas de la aplicación de las cenizas, la concentración del AB-DTPA varió entre 11 y 12.7 mg kg⁻¹, valores considerados altos en suelos de textura franca como es el caso del suelo básico (Soltanpour, 1991).

IV.2.3.2. POTASIO EXTRAÍDO CON AB-DTPA, INTERCAMBIABLE Y NO INTERCAMBIABLE

La aplicación de las cenizas de orujillo tanto en la dosis de 5 como de 25 Tm ha⁻¹ aumentó significativamente el potasio extraído con AB-DTPA de ambos suelos, siendo esos aumentos, porcentualmente, más importantes en el suelo ácido (Figura IV.7). Durante el periodo de incubación, los mayores aumentos se observaron a las dos semanas del aporte de esas cenizas, registrándose posteriormente un ligero, aunque significativo descenso de la concentración del K asimilable del suelo. Los aumentos del K asimilable inducido por las cenizas de orujillos se relaciona con el elevado contenido de este elemento en las cenizas de orujillos (58 g kg⁻¹). Además y aunque una fracción del K presente en esas cenizas estará formando complejos insolubles, como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas durante la combustión (Lewis y Schmidt, 1986), otra importante fracción de ese potasio se encontrará en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos con diferente grado de disolución, aumentando con ello apreciablemente el potasio soluble e intercambiable del suelo cuando esas cenizas son aplicadas (Nogales et al., 2006; Ulery et al., 1993). Khanna et al. (1994) señalan que más del 50% del potasio de las cenizas se disuelve muy rápidamente. En este sentido, y en base a los resultados obtenidos en el presente estudio se puede estimar que más del 18% del potasio de las cenizas de orujillos sería extraído con AB-DTPA de ambos suelos cuando se aplicó una dosis de 5 Tm ha⁻¹, porcentaje considerablemente mayor (>40%) cuando la dosis fue de 25 Tm ha⁻¹.

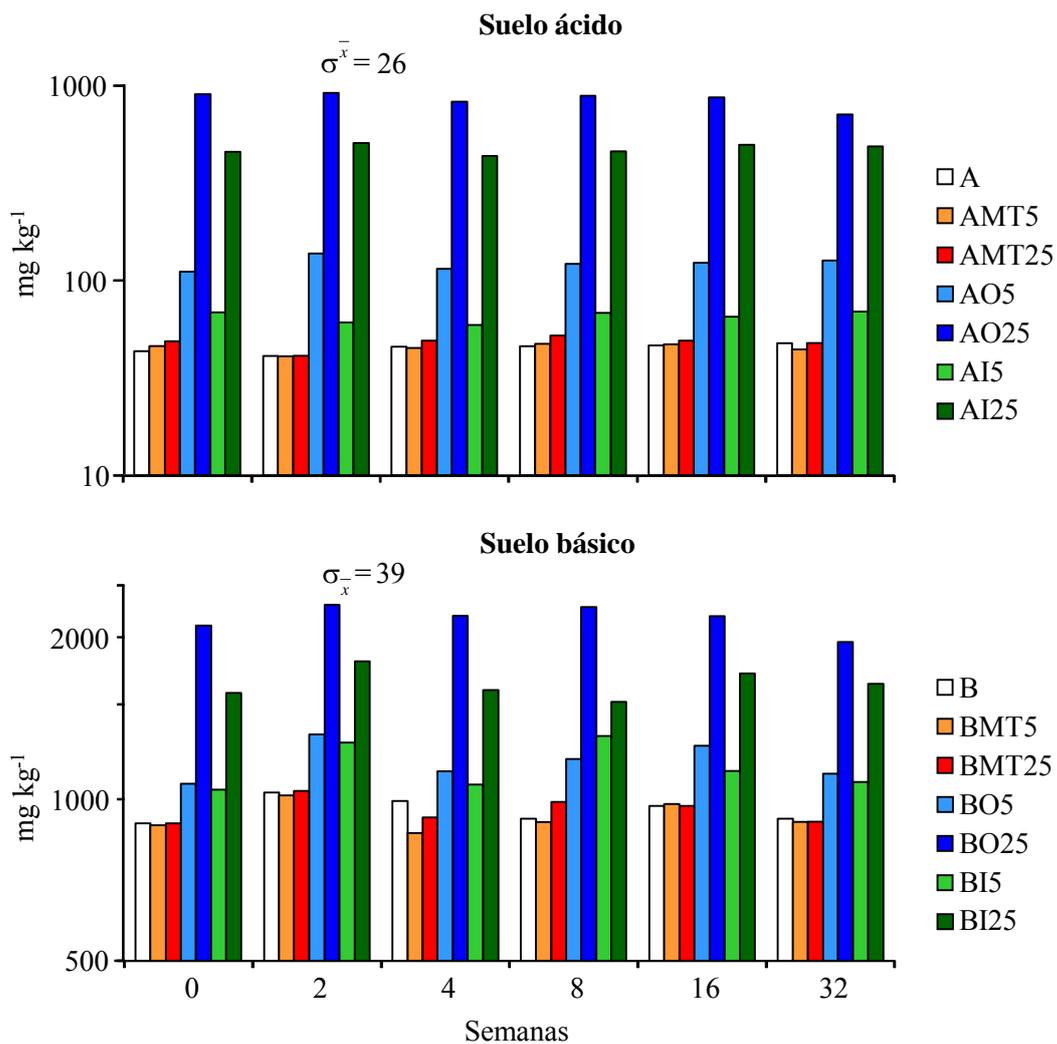


Figura IV.7. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el potasio extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. La barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

La aplicación de cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero tuvo un efecto similar al observado con las cenizas de orujillos, aunque los aumentos del K extraído con AB-DTPA de ambos suelos fueron menos significativos (Figura IV.7). Ello sería debido a la menor concentración de potasio total en esas cenizas (31 g kg^{-1}), las cuales presentarían una asimilabilidad similar a la observada en las de orujillo (entre 8-17% para 5 Tm ha^{-1} , 38-40% para 25 Tm ha^{-1}). Por otro lado, se observa que las cenizas de orujillo y las cenizas de residuos vegetales de invernadero aumentaron las concentraciones del potasio intercambiable y no intercambiable al inicio y al final del periodo de incubación, respecto a los suelos sin enmendar (Tabla IV.6). Y al terminar el

periodo de incubación aumentó del potasio no intercambiable respecto a los valores registrados al inicio.

Tabla IV.6. Potasio intercambiable, no intercambiable y porcentaje de potasio intercambiable (PPI) al inicio (I) y final (F) del periodo de incubación en los diferentes tratamientos. En cada tipo de suelo y tiempo muestreado, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$). El asterisco indica diferencias significativas entre el inicio y final en cada uno de los tratamientos ensayados.

	K intercambiable		K no intercambiable		PPI	
	cmol⁺ kg⁻¹		cmol⁺ kg⁻¹		%	
	I	F	I	F	I	F
	<i>Suelo ácido</i>					
A	*0.13a	0.07a	2.2a	2.0a	1.5a	0.8a
AMT5	*0.14a	0.08a	2.3a	2.3ab	1.6a	0.9a
AMT25	*0.14a	0.09a	2.6c	2.7c	1.6a	1.1a
AO5	0.30b	0.33c	2.4a	*3.0d	3.6b	4.2c
AO25	2.01d	2.09e	4.7c	*5.8f	24d	24e
AI5	0.16a	0.18b	2.2a	*2.5bc	2.0a	2.2b
AI25	1.23c	1.4d	3.4b	3.5e	16c	18d
	<i>Suelo básico</i>					
B	*3.0a	2.8ab	2.5a	*2.7ab	20a	23a
BMT5	*3.0a	2.8a	2.5a	*2.7ab	20a	22a
BMT25	3.0a	2.9b	2.7b	*2.9c	18a	21a
BO5	3.5c	3.4c	2.8b	*3.3d	27b	33b
BO25	*5.7e	5.4e	5.8c	*6.2f	45c	46c
BI5	3.2b	3.3c	2.7b	2.8bc	25b	29b
BI25	5.1d	4.9d	3.4c	*3.8e	41c	41c

En contraste con las cenizas anteriormente indicadas, las procedentes de la combustión de madera se mostraron muy poco efectivas para aumentar el potasio

extraíble con AB-DTPA, intercambiable y no intercambiable, registrándose, incluso, valores inferiores de estas formas de potasio a los de ambos suelos sin enmendar (Figura IV.7, Tabla IV.6). Estos resultados, en general contrastan con los obtenidos en otros estudios en los que se observaron aumentos tanto del K soluble e intercambiable del suelo abonado con cenizas de madera (Cabral et al., 2008; Erich, 1991; Ohno, 1992). Esa discrepancia implicaría que el K contenido en las cenizas de madera ensayadas (6.4 g kg^{-1}) se encontraría, a diferencia de lo observado en otras cenizas de madera, mayoritariamente en forma insoluble y escasamente disponible para el suelo.

El suelo ácido presentaba valores de K intercambiable y porcentaje de potasio intercambiable (PPI: % K intercambiable/CIC) muy bajos (Tabla IV.6), considerándose por ello como deficiente en este nutriente, lo que exigiría la aplicación inmediata de fertilización potásica para permitir el crecimiento adecuado de los cultivos. Ello se conseguiría únicamente con las cenizas de orujillo y de residuos vegetales de invernadero aplicadas a dosis elevadas (AO25 y AI25) ya que en ambos casos los valores de PPI superaron el 6% establecido como nivel admisible para un adecuado suministro de K al cultivo. La dosis de 5 Tm ha^{-1} de cenizas de orujillo (AO5) también permitiría un suministro adecuado de K a algunos cultivos, aunque otros con mayor demanda, necesitarían una aplicación suplementaria de fertilizante potásico para el mantenimiento del cultivo (Power y Prasad, 1997). Por el contrario, el suelo básico los valores de K extraído con AB-DTPA, intercambiable y el porcentaje del potasio intercambiable fueron muy altos, debido, previsiblemente a la fertilización potásica anteriormente aplicada a ese suelo. Por tal motivo, este suelo no necesitaría de una fertilización potásica adicional, por lo que las cenizas aportarían este elemento en exceso al suelo.

IV.2.3.3. SODIO EXTRAÍDO CON AB-DTPA, INTERCAMBIABLE Y NO INTERCAMBIABLE

La enmienda del suelo ácido y básico con las diferentes cenizas ensayadas en las dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} , aumentó significativamente, salvo alguna excepción, las formas asimilables del sodio, tanto extraídas con AB-DTPA (Figura IV.8) como con AcNH_4 o intercambiables (Tabla IV.7), así como el sodio no intercambiable. Comparativamente,

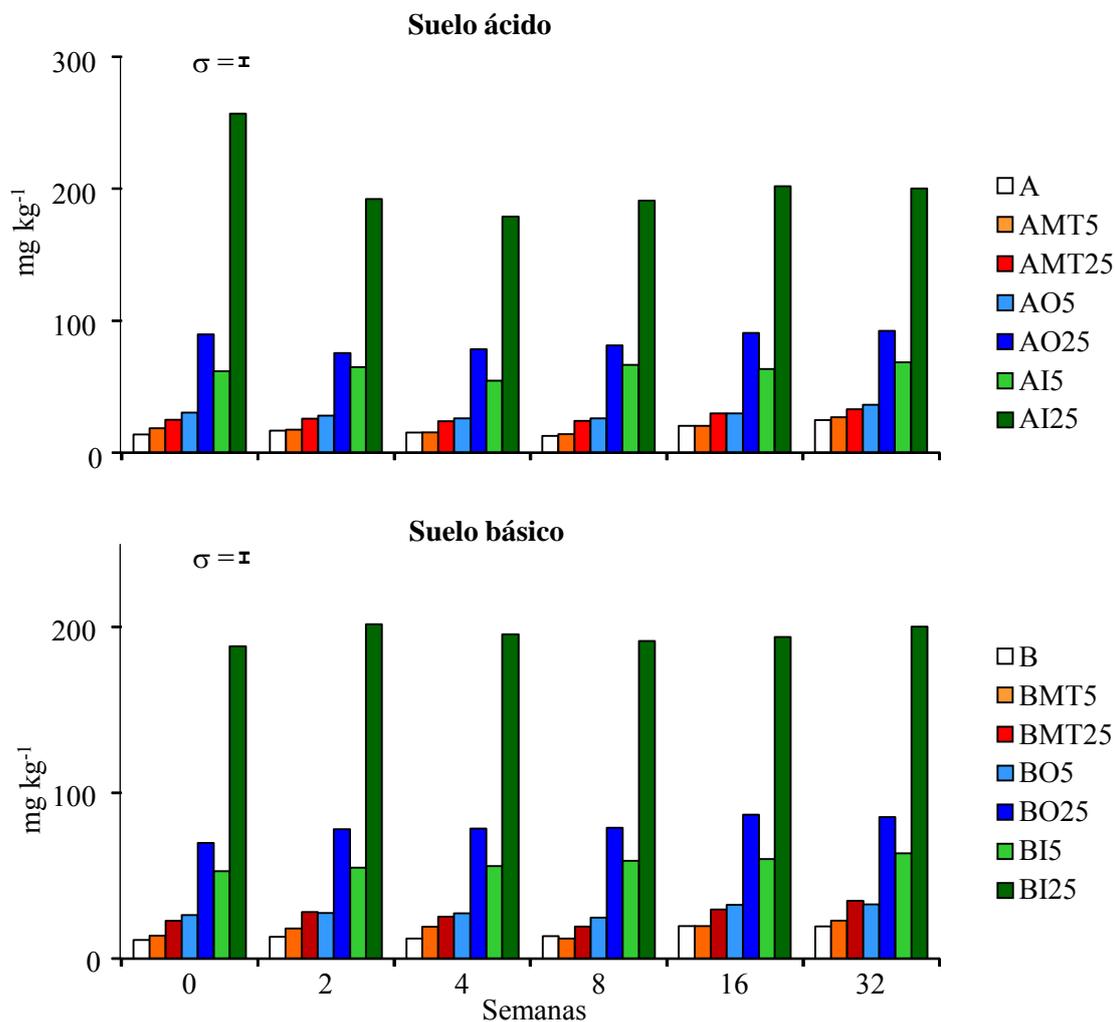


Figura IV.8. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el sodio extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. La barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

el efecto fue más acusado cuando se utilizaron las procedentes de los residuos vegetales de invernadero (I) que presentaban una mayor concentración de este elemento (8.23 g kg⁻¹). Los residuos vegetales de invernadero, en general, y frente a los producidos por la agricultura convencional presentan una elevada salinidad y valores de sodio (Fernández-Gómez et al., 2010) debido a la fertilización aplicada, utilización de aguas salinas y las prácticas agrícolas aplicadas a este sistema de agricultura intensivo. Esa salinidad y niveles de sodio será transferida a las cenizas generadas por el uso de esos residuos en sistemas de obtención de energía termoeléctrica. Por el contrario las cenizas procedentes

de la madera, pese a que tenían una concentración de sodio similar a las de orujillo (2.4 g kg^{-1} frente a 2.8 g kg^{-1}), mostraron un menor potencial para aumentar los valores asimilables y no asimilables de este elemento en ambos suelos. Ello podría ser debido a que el sodio de las cenizas de madera se encontraría, mayoritariamente formando complejos insolubles, mientras que en las cenizas procedentes de orujillo y de residuos vegetales de invernadero estaría en formas más solubles, lo que favorecería su transferencia al suelo. En este sentido, y en base a los resultados obtenidos en el presente estudio se puede estimar, en función de la dosis aplicada de cada ceniza, entre un 4 y 2% del sodio contenido en las de madera, entre un 33 y 61% en las de orujillo y entre 62 y 65% en las de residuos vegetales de invernadero sería, extraído con AB-DTPA o AcNH_4 de ambos suelos. Park et al. (2005) observaron valores de concentración de Na a distintas profundidades (0-40 cm) semejantes a nuestros resultados de Na asimilable utilizando cenizas de residuos de madera como enmienda para el suelo.

La capacidad que presentan las cenizas para suministrar sodio al suelo podría constituir un factor de riesgo para el suelo, afectando negativamente a sus propiedades físicas o reduciendo la solubilidad de otros nutrientes como P, Fe, Mn y Zn, y para los cultivos vegetales, debido a que el sodio puede acumularse a niveles tóxicos en sus partes aéreas, o reemplazar al potasio disminuyendo su captación por la raíz (Sumner, 1993). En este sentido, la aplicación de la dosis de 25 Tm ha^{-1} de las cenizas de residuos vegetales de invernadero al suelo ácido (AI25) dio lugar a valores de porcentaje de sodio intercambiable (PSI) de 15, valor en el cual el suelo puede empezar a sufrir problemas de sodificación y dispersión de la arcilla (Richards, 1954). Además, en otros tratamientos como los que incluyen cenizas de orujillos (AO, BO) o residuos vegetales de invernadero (AI, BI), los valores de PSI se encuentran entre 2 y 15% y algunos cultivos sensibles como los cítricos, aguacate, banano, rosales, podrían verse afectados reduciéndose sus rendimientos más de un 50% (Power y Prasad, 1997)

Tabla IV.7. Sodio intercambiable, no intercambiable y porcentaje de sodio intercambiable (PSI) al inicio (I) y final (F) del periodo de incubación en los diferentes tratamientos. En cada tipo de suelo y tiempo muestreado, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$). El asterisco indica diferencias significativas entre el inicio y final en cada uno de los tratamientos ensayados.

	Na intercambiable		Na no intercambiable		PSI	
	cmol ⁺ kg ⁻¹		cmol ⁺ kg ⁻¹		%	
	I	F	I	F	I	F
<i>Suelo ácido</i>						
A	0.06a	0.07a	0.17a	0.19a	0.7a	0.9a
AMT5	0.09b	*0.12b	0.21ab	0.23ab	1.1a	1.4ab
AMT25	0.10b	*0.14b	0.41d	*0.47d	1.2a	*1.7bc
AO5	0.15c	*0.18c	0.22b	0.25b	1.8b	*2.3c
AO25	0.44e	*0.52e	0.50e	*0.57e	5.3c	*6e
AI5	0.21d	*0.31d	0.31c	*0.40c	2.6b	*3.8d
AI25	1.1f	1.1f	1.04f	*1.2f	15d	15f
<i>Suelo básico</i>						
B	0.05a	*0.09a	0.26a	*0.32a	0.3	*0.8a
BMT5	0.05a	*0.12a	0.28a	*0.36a	0.3	*1ab
BMT25	0.09b	*0.20b	0.37b	*0.50b	0.6	*1.4b
BO5	0.12b	*0.21b	0.29a	*0.36a	0.9	*2c
BO25	0.40d	*0.55d	0.47c	*0.61c	3.1	*4.6e
BI5	0.25c	*0.41c	0.39b	*0.44b	2.0	*3.7d
BI25	1.1e	*1.2de	0.78d	*0.97d	8.6	10f

IV.2.3.4. HIERRO EXTRAÍDO CON AB-DTPA

La aplicación de las diferentes cenizas de biomasa, tanto en la dosis de 5 como de 25 Tm ha⁻¹, tuvo, en general poco efecto o incluso disminuyó significativamente el Fe extraído con AB-DTPA del suelo ácido (Figura IV.9). Únicamente se observó un

aumento de la asimilabilidad de este micronutriente cuando se aplicó la ceniza de orujillo a 25 Tm ha⁻¹ (AO25), aunque ese efecto solo fue significativo a las 4 semanas de su incorporación al suelo. En general, la extractabilidad del Fe con AB-DTPA aumentó durante las primeras

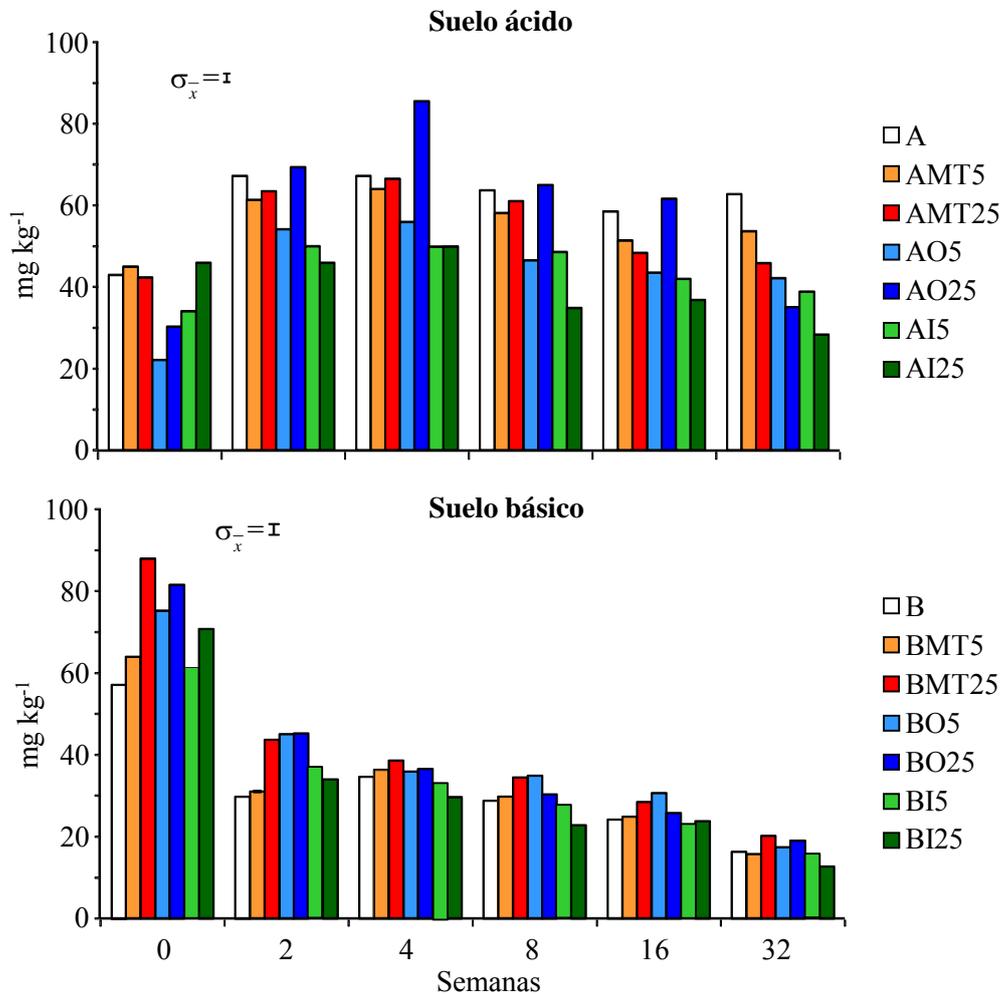


Figura IV.9. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el hierro extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. La barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

ocho semanas de incubación, disminuyendo posteriormente, excepto el tratamiento sin enmendar (A), hasta el final del periodo de incubación. En el suelo básico, la enmienda con las distintas cenizas de biomasa aumentó inicialmente el Fe extraído con AB-DTPA, disminuyendo, al igual que en el suelo sin enmendar (B), a lo largo del periodo de incubación. Al final del mismo, los valores de Fe extraído con AB-DTPA fueron entre

un 71% (B) y un 82% (BI25) inferiores a los registrados al inicio del periodo de incubación.

Pese a las variaciones observadas, y a diferencia de lo observado previamente para el P, K y Na, las cenizas ensayadas mostraron una escasa efectividad para aumentar los niveles de Fe extraído con AB-DTPA de ambos suelos. Ello sería debido, en primer lugar a que ambos suelos presentaron niveles de AB-DTPA Fe muy elevados (Soltampour, 1985), lo cual podría enmascarar el efecto de las cenizas aportadas. También y pese a que las cenizas ensayadas presentaron concentraciones de Fe total elevados (madera: 16.6 g kg^{-1} , orujillo: 6.3 g kg^{-1} , residuos vegetales de invernadero: 9.8 g kg^{-1}), el hierro contenido en ellas debe encontrarse, como ha sido observado en otras cenizas de madera, en formas muy insolubles, formando parte de la estructura de esos materiales (Demeyer et al., 2001). Esa escasa asimilabilidad se puso de manifiesto mediante el análisis de Fe extraído con AB-DTPA de las cenizas ensayadas que mostraron valores muy bajos (madera: 46 mg kg^{-1} , orujillo: 0.98 mg kg^{-1} , residuos vegetales de invernadero: 76 mg kg^{-1}), representando únicamente entre el 0.1 y 0.8% del contenido total de ese elemento. Por último, las características calcáreas del suelo básico y el aumento del pH en el suelo ácido inducido por el aporte de las cenizas favorecerían la precipitación de este micronutriente a formas más insolubles, hecho potenciado, además, por el mantenimiento de las condiciones aerobias durante el periodo de incubación (Mengel, 1995). Este supuesto ha sido también observado por otros autores que indicaron que la aplicación de cenizas de madera tiende a reducir la asimilabilidad del hierro del suelo debido al aumento de su pH, que tiende a desplazarlo a formas insolubles (Fe^{3+}) (Clapham y Zibilske, 1992; Krejzl y Scanlon, 1996, Troeh y Thompson, 1993).

IV.2.3.5. MANGANESO EXTRAÍDO CON AB-DTPA

La evolución del Mn extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación y en los diferentes tratamientos ensayados fue similar, con alguna excepción a la observada para el AB-DTPA Fe, debido a la semejanza química entre ambos elementos. Así, tanto en el suelo ácido como en el básico los valores del Mn extraído con AB-DTPA disminuyeron significativamente a lo largo del periodo de incubación (Figura IV.10).

Esas disminuciones, al final del periodo de incubación fueron más acusadas en el suelo básico (entre un 55% en B y un 81% en BI25) que el en el suelo ácido (entre un 46% en AO25 y un 64% en A). Como se indicó anteriormente, el elevado contenido de carbonatos en el suelo básico, el aumento del pH del suelo ácido debido al aporte de las diferentes cenizas y el mantenimiento de las condiciones aerobias, y por todo ello un elevado potencial redox en ambos suelos serían los factores que intervendrían en la disminución de la extractabilidad y asimilabilidad del Mn a medida que avanzó el periodo de incubación (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

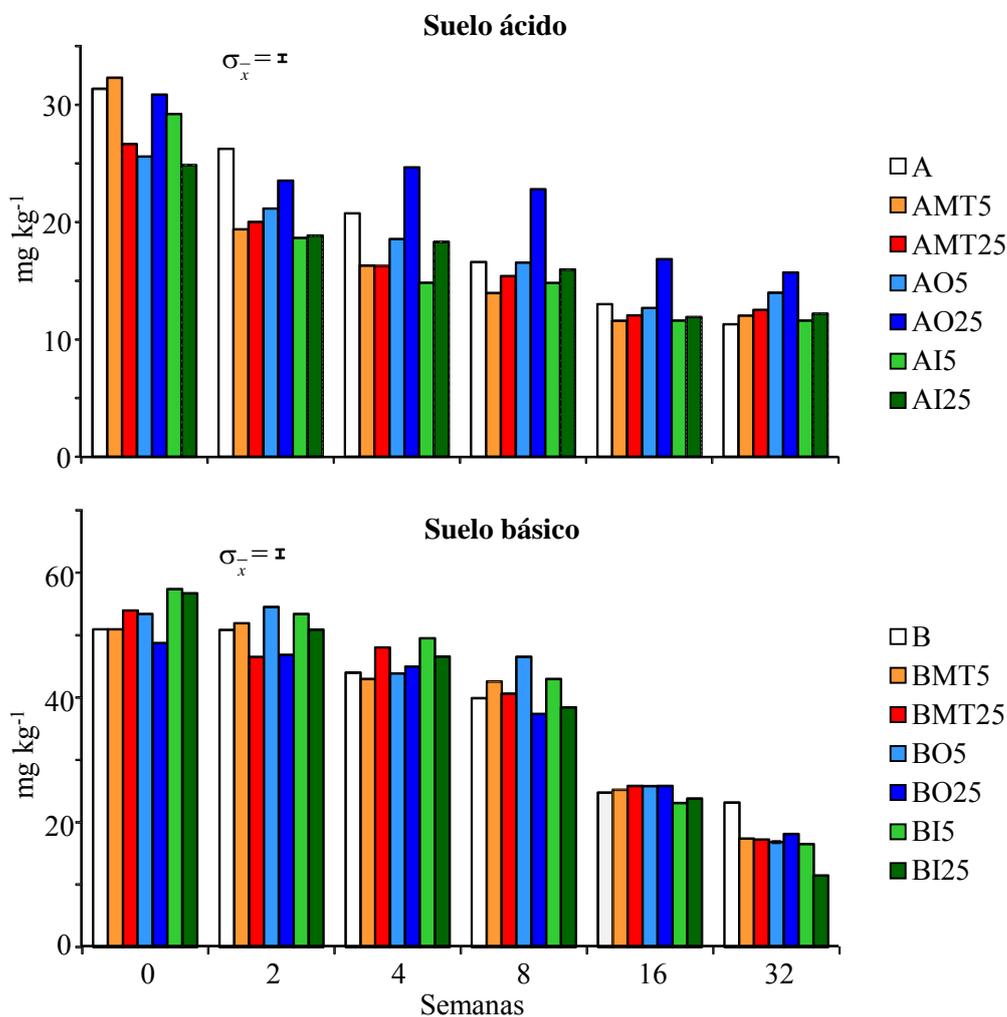


Figura IV.10. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el manganeso extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. La barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

En general, los tres tipos de cenizas ensayadas se mostraron poco efectivas para aumentar la extractabilidad con AB-DTPA del Mn de ambos suelos, lo cual únicamente se observó, al igual que para el AB-DTPA Fe cuando se adicionó las cenizas de orujillos a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ al suelo ácido (Figura IV.10). Esa escasa respuesta a la aplicación de las cenizas de biomasa implicaría que este micronutriente se encontraría al igual que el Fe, como óxidos e hidróxidos o bien formando parte de las estructuras cristalinas de esos materiales, lo cual reduciría su asimilabilidad. Ello se puso de manifiesto por los escasos niveles de AB-DTPA Mn en las cenizas (madera: 18 mg kg⁻¹, orujillo: 14 mg kg⁻¹, residuos vegetales de invernadero: 34 mg kg⁻¹), lo cual supondría que únicamente entre un 4 y 9 % del contenido total del Mn de las cenizas sería extraído con AB-DTPA. Esta escasa respuesta al aporte de las cenizas también ha sido observada en otros estudios (Krejzl y Scanlon, 1996, Kahl et al., 1996) e incluso se ha indicado que la aplicación de cenizas de madera a suelos ácidos tropicales podría constituir una estrategia para reducir la toxicidad de Mn en esos suelos (Demeyer et al., 2001). Sin embargo, en otros estudios (Cabral et al., 2008; Ferreiro et al., 2011; Omil et al., 2007) si se han observado aumentos significativos del Mn asimilable del suelo, pero ello era debido a que las cenizas utilizadas (procedentes de la combustión de la madera) presentaban concentraciones de Mn (entre 3095 y 5710 mg kg⁻¹) muy superiores a las registrados (entre 172 y 386 mg kg⁻¹) en las cenizas utilizadas en este experimento.

IV.2.3.6. COBRE EXTRAÍDO CON AB-DTPA

El análisis de varianza de dos factores (Tabla IV.5) desarrollado para conocer la disponibilidad de elementos en los diferentes tratamientos, indicaba la relación existente entre el tipo de ceniza (incluida dosis) aplicada al suelo y el tiempo de incubación. Los resultados mostraron la no vinculación de estos dos factores para el contenido de Cu extraído con AB-DTPA en el suelo ácido. En este suelo, la aplicación de las diferentes cenizas ensayadas aumento significativamente la concentración de AB-DTPA Cu correspondiendo los mayores aumentos a las generadas por la combustión de los orujillos (particularmente en la dosis de 25 Tm ha⁻¹, AO25), mientras que las procedentes de la madera y residuos vegetales de invernadero ejercieron un efecto menor (Figura IV.11.a). Temporalmente las mayores concentraciones de Cu asimilable se

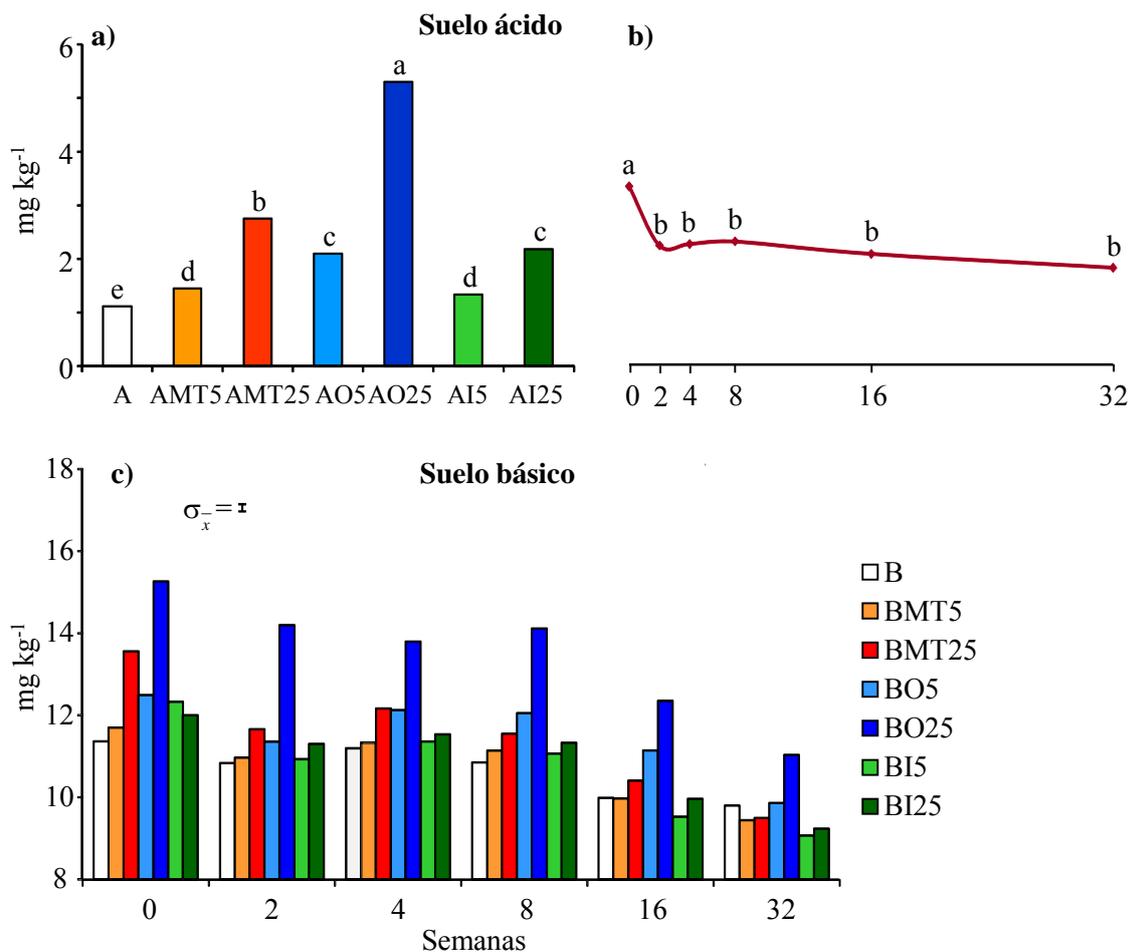


Figura IV.11. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa (a) y el periodo de incubación (b) sobre el cobre extraído con AB-DTPA en suelo ácido y efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas de biomasa sobre el cobre extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación en suelo básico (c). En el suelo ácido, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados o los periodos de incubación ($p < 0.05$). En el suelo básico, la barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

observaron al inicio del periodo de incubación, disminuyendo posteriormente hasta la segunda semana y permaneciendo estable hasta el final del periodo de incubación (Figura IV.11.b). En el suelo básico, en el cual sí se observó una dependencia entre el tipo de ceniza aplicada y el tiempo de incubación, el efecto de las diferentes cenizas sobre la extractabilidad de Cu con AB-DTPA, fue similar al registrado en el suelo ácido aunque menos acusado (Figura IV.11.c). Asimismo, la concentración del Cu asimilable

en el suelo tendió a disminuir en todos los tratamientos ensayados a medida que avanzaba el periodo de incubación.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la capacidad de las cenizas ensayadas para aumentar la concentración de Cu extraído con AB-DTPA de ambos suelos. Este efecto, y a diferencia de lo observado en otros estudios (Cabral et al., 2008, Clapham y Zibilske, 1992; Krejzl y Scanlon, 1996) es debido a que las cenizas ensayadas presentan concentraciones relativamente elevadas de Cu y en general superiores a los registrados en otras cenizas procedentes de la combustión de biomasa residual (Huang et al., 1992; Kuba et al., 2008; Nkana et al., 2002; Muse y Mitchell, 1995; Ohno y Erich, 1993). La concentración de Cu total de las cenizas ensayadas superarían los límites máximos establecidos en la normativa alemana (70 mg kg^{-1}), aunque eran inferiores a los indicados en las normativa austriaca ($200/250 \text{ mg kg}^{-1}$), sueca (400 mg kg^{-1}) y finlandesa ($600/700 \text{ mg kg}^{-1}$) que regulan el uso agrícola y forestal de las cenizas procedentes de la combustión de la biomasa residual (Haglund y grupo de expertos, 2008; Obernberger y Supancic, 2009). Pese a que las cenizas de madera contienen más cobre que las de orujillo, su efectividad para aumentar la asimilabilidad de este elemento en ambos suelos fue menor. Ello implicaría que el Cu de las cenizas de orujillos se presentaría en formas más solubles, como óxidos e hidróxidos de diferente grado de disolución. En este sentido, y en función de la dosis aplicada se puede estimar que entre un 12 y 18% del cobre contenido en las cenizas de madera, entre un 42 y 59% en las de orujillo y entre un 13 y 26% en las de residuos vegetales de invernadero habría sido extraído con AB-DTPA del suelo ácido. Estos porcentajes de extractabilidad son similares a los obtenidos en cada ceniza, cuya concentración de Cu extraído con AB-DTPA fue para la de madera: 31 mg kg^{-1} , la de orujillo: 73 mg kg^{-1} , y la de residuos vegetales de invernadero: 18 mg kg^{-1} , lo cual representaría, respectivamente el 13, 40 y 20% del total de ese elemento en cada una de las cenizas ensayadas. En el suelo básico, los aumentos del Cu extraído con AB-DTPA inducidos por el aporte de las cenizas fue menos acusado ya que su elevado contenido de carbonatos (500 g kg^{-1}) fijaría y/o precipitaría en compuestos insolubles parte del Cu aplicado a través de estos materiales inorgánicos (Adriano, 1986). Al igual que en el suelo ácido, las cenizas de orujillos se mostraron más efectivas para suministrar Cu asimilable al suelo básico aunque únicamente entre el 7 y 17% del Cu ($5 \text{ y } 25 \text{ Tm ha}^{-1}$, respetivamente). El aumento del

pH en el suelo ácido debido al aporte de las cenizas y el mantenimiento de las condiciones aerobias en ambos suelos podrían afectar a la extractabilidad de Cu, la cual tendió a disminuir durante el periodo de incubación aunque de forma menos acusada (33% en el suelo ácido y 23% en el básico) que para el Fe y Mn extraído con AB-DTPA. En otros estudios también se han observado disminuciones del Cu extraído del suelo con acetato amónico, oxalato amónico o DTPA durante su incubación (Brennan et al., 1980; Khan y Soltanpour, 1978) aunque los motivos de esas disminuciones no son bien conocidos, habiendo indicado que ellos no se encuentran relacionados con el pH, contenido de materia orgánica, textura y actividad biológica del suelo.

IV.2.3.7. ZINC EXTRAÍDO CON AB-DTPA

El comportamiento del Zn extraído con AB-DTPA en los dos suelos fue similar al observado para el AB-DTPA Cu: un aumento de su concentración debido a la aplicación de las diferentes cenizas, tanto en la dosis de 5 como de 25 Tm ha⁻¹ y un descenso de la asimilabilidad de este micronutriente a lo largo del periodo de incubación. Sin embargo y a diferencia de lo observado en el Cu, las cenizas generadas por la combustión de madera provocaron los mayores aumentos del Zn asimilable del suelo. Ello fue debido a los elevados contenidos de Zn de las cenizas de residuos de madera (2064 mg kg⁻¹), muy superiores a los de las cenizas de orujillos (274 mg kg⁻¹) y las cenizas de residuos vegetales de invernadero (169 mg kg⁻¹, Tabla IV.1). Los valores de Zn total en las cenizas de residuos de madera se encuentra por encima de los límites establecidos por la legislación de Alemania (1000 mg kg⁻¹) y Austria (1500 mg kg⁻¹) para su uso en suelos agrícolas, pero son inferiores a los establecidos por la legislación de Finlandia (4500 mg kg⁻¹) o Suecia (7000 mg kg⁻¹) para su uso en suelos forestales (Haglund y grupo de expertos, 2008; Obernberger y Supancic, 2009). El origen del material de combustión es un factor importante para determinar la concentración de elementos en las cenizas de biomasa. Las cenizas de residuos de madera son las que presentan más Zn y Cu total (2064 y 247 mg kg⁻¹ respectivamente, Tabla IV.1), posiblemente por la combustión de tableros que aún tengan restos de pintura y elementos metálicos (Krook et al., 2006), además de madera procedente de la poda. Una fracción del Zn y Cu total de las cenizas

de orujillos y de residuos vegetales de invernadero pueden provenir de los tratamientos fitosanitarios que se aplican al cultivo de olivar y a los cultivos la agricultura intensiva.

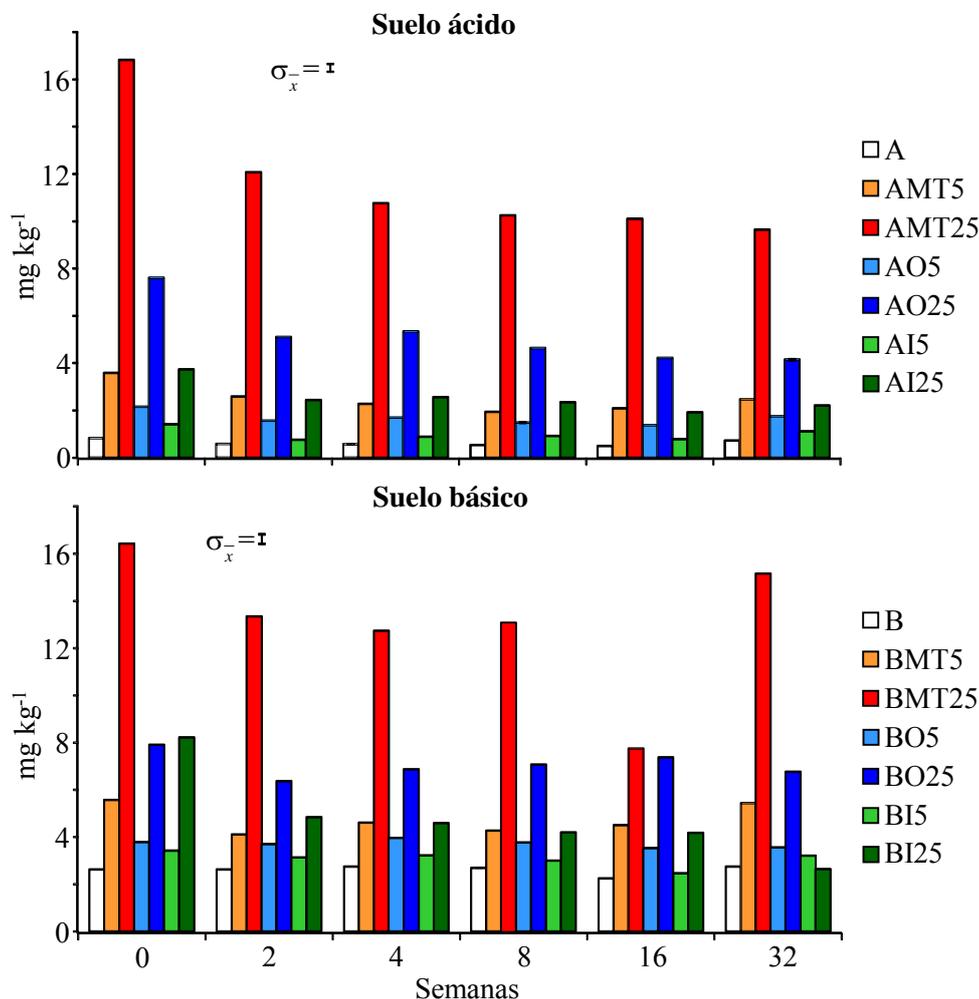


Figura IV.12. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el zinc extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. La barra vertical representa en error estándar de las medias muestrales.

Pese a la mayor concentración de Zn en las cenizas de madera, únicamente entre un 13 y 16% del total fue extraído con AB-DTPA de ambos suelos, porcentajes inferiores a los registrados cuando se adicionaron las cenizas de orujillos (entre 43 y 47% en el ácido y entre 25 y 38% en el básico) o las cenizas procedentes de la gasificación de los residuos vegetales de invernadero (entre un 20 y 31% en el suelo ácido y entre 13 y 26% en el básico). En general, esos porcentajes de extractabilidad de Zn con AB-DTPA

fueron semejantes y en algún caso superiores a los registrados en cada una de las cenizas ensayadas (madera: 299 mg kg⁻¹, 14% de extractabilidad; orujillo: 69 mg kg⁻¹, 25% de extractabilidad; residuos vegetales de invernadero: 65 mg kg⁻¹, 38% de extractabilidad). En otros estudios, se han observado aumentos y disminuciones del Zn asimilable del suelo inducidos por el aporte de cenizas, mayoritariamente procedentes de la combustión de madera (Cabral et al., 2008, Clapham y Zibilske, 1992, Omil et al., 2007; Rumpf et al. 2001; Saarsalmi et al., 2005, 2006). Ese diferente comportamiento estaría motivado por la variabilidad de la concentración del Zn en las cenizas utilizadas, y la naturaleza y tipo del suelo donde ellas fueron aplicadas. Las disminuciones registradas del Zn extraíble con AB-DTPA durante el periodo de incubación (un 39% como valor medio en el suelo ácido y un 17% en el básico) confirma las observaciones de otros autores, aunque al igual que el cobre los factores que provocan esta reducción no son bien conocidos (Armour et al., 1989; Ma y Uren, 1997, Silveira y Sommers, 1997).

IV.2.3.8. CADMIO, PLOMO Y NÍQUEL EXTRAÍDO CON AB-DTPA

Tabla IV.8. Concentración de Cd, Pb y Ni total de las diferentes cenizas ensayadas.

	MT	O	I
Cd total mg kg ⁻¹	<0.2	<0.2	<0.2
Pb total mg kg ⁻¹	232	67	2
Ni total mg kg ⁻¹	52	30	14

Tabla IV.9. Límites máximos permitidos de Cd, Pb y Ni totales de cenizas de biomasa residual por diferentes normativas europeas.

	Alemania	Austria	Dinamarca	Suecia	Finlandia
Cd total mg kg ⁻¹	1.5**	8**,**	15**,**	30**	1.5*/17.5**
Pb total mg kg ⁻¹	150**	100**,**	120**,**	300**	100*/150**
Ni total mg kg ⁻¹	80**	100**,**	60**,**	70**	100*/150**

*Aplicación a suelos agrícolas; ** Aplicación a suelos forestales.

Las cenizas de la combustión de la biomasa residual pueden contener, a concentraciones variables, otros elementos, además de aquellos considerados como

esenciales para suelos, plantas y animales. Entre algunas de ellas, la presencia de elevados contenidos de metales pesados puede tener un efecto tóxico y/o contaminante sobre suelo, aguas y cultivos, especialmente si las cenizas son adicionadas a dosis elevadas. Las cenizas ensayadas en nuestro estudio presentaron niveles de Pb y Ni moderados, sin embargo los de Cd no fueron detectados por la metodología analítica utilizada (Tabla IV.8). Comparativamente las cenizas de madera contienen más Pb y Ni que las de orujillo o las de residuos vegetales de invernadero, debido, probablemente y como se comentó en el apartado anterior, a restos de pinturas que pueden haber quedado en muchas maderas utilizadas como combustible. La concentración de Ni en las cenizas ensayadas se encuentra por debajo de los límites máximos establecidos por diferentes legislaciones (Tabla IV.9), mientras que las de Pb en las cenizas de madera superarían los límites establecidos en esas normativas, excepto en la de Suecia y, Dinamarca cuando estos materiales son aplicados a suelos forestales (Haglund y grupo de expertos, 2008; Obernberger y Supancic, 2009).

Pese a los niveles detectados de Pb y Ni, la aplicación de las cenizas no modificó la concentración de esos metales pesados extraídos con AB-DTPA del suelo, los cuales no fueron detectados según la metodología analítica utilizada (Apartado IV.1.7.10.) Además, el aumento del pH del suelo ácido y el elevado contenido de carbonatos en el básico reduciría la asimilabilidad de estos metales pesados que, mayoritariamente se encontrarían en ambos suelos precipitados y/o fijados (Adriano, 1986; Kabata-Pendias y Pendias, 2001). En otros estudios, la aplicación de las cenizas de la biomasa residual, en general, no tuvieron efectos apreciables sobre la concentración asimilable de esos elementos en el suelo (Cabral et al., 2008; Omil et al., 2007).

CAPÍTULO V. CAPACIDAD DE DIFERENTES CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL PARA SUMINISTRAR NUTRIENTES AL SISTEMA SUELO-PLANTA



V.1. MATERIALES Y MÉTODOS

V.1.1. CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL UTILIZADAS

Se ensayaron tres cenizas generadas a partir de la combustión o gasificación de diferentes tipos de biomasa residual de Andalucía, cuyo análisis químico y fisicoquímico se expone en la Tabla V.1.

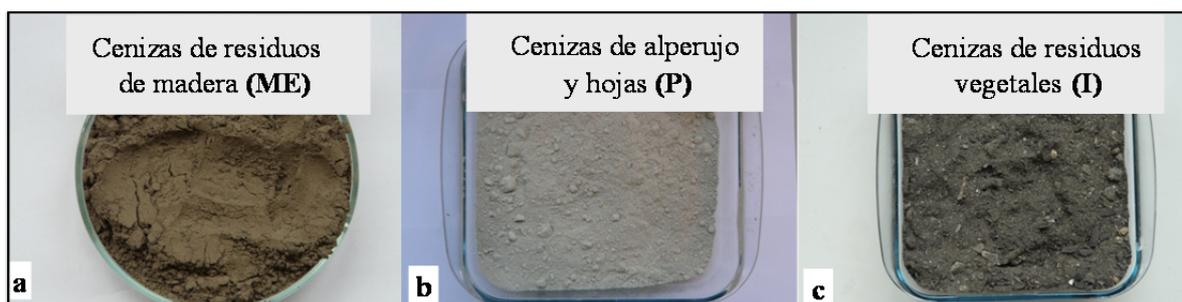


Figura V.1. Tipos de cenizas utilizadas en el experimento de invernadero.

ME: Cenizas procedentes de la combustión de biomasa forestal (cortezas, troncos y ramas principalmente de eucaliptos pero también de otros árboles como pinos, olivos,...) (Figura V.1a). Las cenizas fueron suministradas por la Planta de Biomasa de ENCE (Huelva). La combustión se lleva a cabo en calderas con parrilla/inyectores a 800°C, que consume alrededor de 380000 Tm de biomasa forestal al año con una producción de energía eléctrica estimada de 670 GWh año⁻¹.

P: Cenizas procedentes de la combustión de alperujo u orujo húmedo mezclado con hojas de olivo (Figura V.1b). Las cenizas fueron suministradas por la Central Eléctrica de Biomasa Agroenergética de Baena (Córdoba). La combustión de los alperujo con hojas de olivo se lleva a cabo en caldera Standad Kessel, del tipo parrilla móvil a 450 °C, que consume anualmente aproximadamente 225000 Tm año⁻¹, con una producción eléctrica estimada de 169 GWh año⁻¹.

Tabla V.1. Análisis de las cenizas utilizadas en el experimento de invernadero.

	ME	P	I
pH 1:2.5	12.8	13.3	9.9
CE 1:2.5 dSm ⁻¹	39.7	118	42.1
CO ₃ Ca g kg ⁻¹	453	259	192
VNE (%)	44.7	24.1	12.4
CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	3.9	11.9	14.5
COT total g kg ⁻¹	17	5	93
NKT total g kg ⁻¹	0.4	0.3	4.9
P total g kg ⁻¹	1.7	5.3	2.7
K total g kg ⁻¹	27.7	35.4	30.7
Ca total g kg ⁻¹	147	96	61
Mg total g kg ⁻¹	21	14.5	18
Na total g kg ⁻¹	5.5	2.1	8.2
Fe total mg kg ⁻¹	6.3	3.9	9.8
Mn total mg kg ⁻¹	2318	218	369
Cu total mg kg ⁻¹	48	214	88
Zn total mg kg ⁻¹	110	156	169
Cd total mg kg ⁻¹	<0.2	<0.2	<0.2
Ni total mg kg ⁻¹	52	29	14
Pb total mg kg ⁻¹	6	7	2

ME: cenizas de la combustión de biomasa forestal, P: cenizas de la combustión de alperujo con hojas de olivo, I: cenizas de la gasificación de residuos vegetales de invernadero

I: Cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (principalmente tomate, pimiento, sandía y calabacín) (Figura V.1c). Las cenizas fueron suministradas por la Empresa Albaida, Recursos Naturales y Medio Ambiente, S.A., en la planta de tratamiento de residuos vegetales de invernadero, Níjar (Almería). La planta genera energía eléctrica por un sistema de gasificación, y el gas producido mediante un sistema de caldera acuotubular (270 °C) y un conjunto turbina-generator lo transforma en

electricidad. La planta tiene una capacidad de tratamiento de 21600 Tm año⁻¹ de residuos vegetales de invernadero, con una producción eléctrica estimada de 13.6 GWh año⁻¹.

V.1.2. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL SUELO ÁCIDO

Se utilizó la capa arable de un suelo ácido (A) clasificado como Cambisol crómico (Figura IV.2), localizado en las cercanías de Guarromán (Jaén), en el paraje Cerro Pelado. La descripción de suelo, y el análisis químico y textural de la capa arable se expone en el apartado IV.1.2. de la presente memoria de tesis doctoral.

V.1.3. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DEL SUELO BÁSICO

Se utilizó la capa arable de un suelo básico (B) clasificado como Cambisol calcárico (Figura IV.3), localizado en las cercanías de Deifontes (Granada), en el Cortijo la Parra. La descripción de suelo, y el análisis químico y textural de la capa arable se expone en el apartado IV.1.3. de la presente memoria de tesis doctoral.

V.1.4. TRATAMIENTOS EFECTUADOS

Se prepararon dieciséis tratamientos constituidos por cada uno de los suelos seleccionados, los suelos fertilizados con NPK y los suelos enmendados con las tres cenizas ensayadas aplicadas a dos dosis (5 y 25 Tm ha⁻¹) y suplementados con N mineral.

Suelo ácido

A: Suelo ácido.

AF: Suelo ácido suplementado con fertilización mineral constituida por 250, 100 y 150 kg ha⁻¹ de N, P y K, respectivamente. El N como NO₃NH₄, el P como (PO₄H₂)₂Ca.H₂O y el K como SO₄K₂ se adicionaron como abonado de fondo.

AME5: Suelo ácido mezclado con cenizas de biomasa forestal (5 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

AME25: Suelo ácido mezclado con cenizas de biomasa forestal (25 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

AP5: Suelo ácido mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (5 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

AP25: Suelo ácido mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (25 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

AI5: Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

AI25: Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales invernadero (25 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

Suelo básico

B: Suelo básico.

BF: Suelo básico suplementado con fertilización mineral constituida por 250, 100 y 150 kg ha⁻¹ de N, P y K, respectivamente. El N como NO₃NH₄, el P como (PO₄H₂)₂Ca.H₂O y el K como SO₄K₂ se adicionaron como abonado de fondo.

BME5: Suelo básico mezclado con cenizas de biomasa forestal (5 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

BME25: Suelo básico mezclado con cenizas de biomasa forestal (25 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

BP5: Suelo básico mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (5 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

BP25: Suelo básico mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (25 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

BI5: Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

BI25: Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales invernadero (25 Tm ha⁻¹) y suplementado con 250 kg ha⁻¹ de N (NO₃NH₄) como abonado de fondo.

V.1.5. EXPERIMENTO DE INVERNADERO

V.1.5.1. PREPARACIÓN DE LAS MACETAS

El experimento de invernadero se realizó utilizando macetas troncocónicas de PVC de 500 cm³ de capacidad que tenían un drenaje para recoger las pérdidas de agua por

percolación. En cada maceta se depositó 500 g de suelo tamizado (<5 mm) ácido o básico (según correspondía) solo, suplementado con NPK o enmendado con la pertinente dosis de cenizas y N mineral. En función del número de suelos (2), tratamientos (8) y repeticiones (3) hubo que preparar un total de 48 macetas.

V.1.5.2. SIEMBRA Y CULTIVO

Antes de la siembra, el suelo solo o enmendado contenido en cada maceta fue recubierto con 30 g de arena de cuarzo de granulometría inferior a 2 mm. Sobre esta capa de arena se realizó la siembra a razón de 500 semillas de ryegrass (*Lolium perenne* L. var. Tove), con un índice de germinación >98%. Las semillas previamente a la siembra fueron inhibidas en agua por espacio de 4 h y distribuidas homogéneamente en cada maceta. Luego, las semillas fueron cubiertas con 50 g de arena de cuarzo de igual granulometría. Se seleccionó ryegrass como planta extractora de elementos por su facilidad para brotar después de sucesivos cortes (Figura V.2).

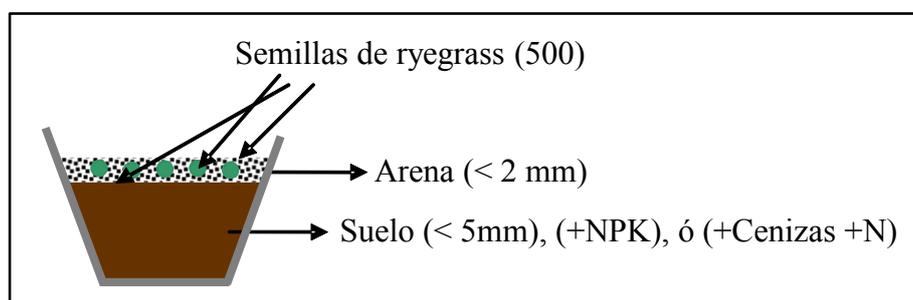


Figura V.2. Preparación de las macetas y siembra de ryegrass.

El cultivo se llevó a cabo en invernadero en condiciones controladas de temperatura y luminosidad. En una primera fase, a todas las macetas sembradas se les adicionaron 150 ml de agua, que proporcionaron un grado de humedad adecuado para la germinación de las semillas, lo cual se verificó entre los 7-9 días después de la siembra. Posteriormente y periódicamente, todas las macetas, colocadas sobre platos de plástico, fueron regadas periódicamente con idénticas cantidades de agua y en cantidad tal que la humedad del suelo correspondiese a su capacidad de campo. Si accidentalmente las macetas percolaban, los líquidos de drenaje eran vertidos en el siguiente riego.

V.1.5.3. RECOLECCIÓN

Las macetas se mantuvieron en invernadero durante tres meses, siendo recolectadas cada 28 días, obteniéndose un total de tres recogidas de material vegetal. Para la recolección del material vegetal se utilizaron tijeras de acero inoxidable, realizándose el corte a 1 cm de la capa de arena superficial. Las muestras vegetales recolectadas, correspondientes a cada tratamiento y repetición, fueron secadas en estufa con corriente de aire forzado a 65 °C durante 24 h y posteriormente, tras enfriarlas en desecador, se determinó su peso seco. Posteriormente, las muestras vegetales secas se molieron a polvo fino y homogéneo en un molino de material plástico. El material vegetal fue conservado herméticamente en bolsas de plástico hasta su posterior análisis.

Realizada la tercera recogida de material vegetal, el suelo total de cada maceta (suelo postcosecha), previa separación de las raíces del cultivo, fue homogeneizado y separado en dos fracciones. La primera fracción fue secada al aire y tamizada (<2 mm) siendo conservada en bolsas de plástico hasta su posterior análisis químico. La segunda fracción, fue guardada herméticamente a 4 °C hasta la realización de los análisis enzimáticos.

V.1.6. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LAS CENIZAS

En las cenizas ensayadas se efectuaron los siguientes análisis:

- pH y Conductividad Eléctrica (CE) según método descrito en el apartado III.1.2.3.
- Carbonatos, según método descrito en el apartado III.1.2.4.
- Capacidad Intercambio Catiónico (CIC), según método descrito en el apartado III.1.2.5.
- Carbono Orgánico Total (COT), según método descrito en el apartado III.1.2.6.
- Nitrógeno Kjeldahl Total (NKT), según método descrito en el apartado III.1.2.7.
- Macronutrientes, sodio, micronutrientes y metales pesados totales, según método descrito en el apartado III.1.2.8.

V.1.7. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LA PLANTA

V.1.7.1. MINERALIZACIÓN SULFÚRICA DE LAS MUESTRAS VEGETALES

(Wolf, 1982)

Pesar 0.25 g, aproximadamente, de muestra vegetal molida y seca. Colocar en Erlenmeyer de 50 ml y añadir 4 ml de ácido sulfúrico concentrado, procurando mojar bien la muestra. Calentar en placa a 110 °C hasta que finalice la emisión de vapores de CO₂ (3 h aproximadamente). Retirar el Erlenmeyer de la placa y dejar enfriar. A continuación, se adiciona agua oxigenada al 30%, exenta de fósforo, poco a poco para evitar proyecciones de la muestra. Una vez que la muestra se torna completamente incolora, se procede a calentar a 150 °C durante unos 15 minutos para eliminar los restos de peróxido que pudiesen quedar. Una vez fría la muestra, se enrasa a un volumen de 20 ml.

V.1.7.2. ANÁLISIS DEL NITRÓGENO TOTAL EN EL MINERALIZADO

(Baethgen y Alley, 1989)

A 1 ml de mineralizado, convenientemente diluido, se adicionan 5.5 ml de solución buffer (0.1M fosfato monosódico, 5% tartrato sodio, 5.4% hidróxido sódico, 4 ml de solución de salicilato sódico 15%-nitroprusiato sódico 0.03% y 2 ml de solución de hipoclorito sódico 5.25%). Pasados 15 minutos, se mide el color formado en un espectrofotómetro Shimadzu mod. UV a 650 nm.

V.1.7.3. ANÁLISIS DEL FÓSFORO TOTAL EN EL MINERALIZADO

(C.I.I., 1969)

A 1 ml de mineralizado previamente diluido, se añade 1 ml de reactivo nitrovanadomolibdico y 3 ml de H₂O, se mezclan en tubo de ensayo y se agita. Esperar 1 hora. Medir en espectrofotómetro Shimadzu mod. UV-1800 a 430 nm.

V.1.7.4. ANÁLISIS DEL POTASIO Y SODIO DEL MINERALIZADO

(C.I.I., 1969)

El análisis del potasio y sodio en planta se realizó, directamente sobre el mineralizado previamente diluido, mediante fotómetro de llama Sheewood mod 410.

V.1.7.5. ANÁLISIS DEL HIERRO, MANGANESO, COBRE, ZINC, CADMIO, NÍQUEL Y PLOMO DEL MINERALIZADO

Determinación directa del hierro, manganeso, cobre, zinc, cadmio, níquel y plomo en el mineralizado mediante espectrofotómetro de absorción atómica GBC 932 plus.

V.1.8. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DEL SUELO POSTCOSECHA

V.1.8.1. FÓSFORO, POTASIO, SODIO, MICRONUTRIENTES Y METALES PESADOS ASIMILABLES (EXTRAÍDOS CON AB-DTPA) DEL SUELO

Según método descrito en el apartado IV.1.7.10 de la presente memoria de tesis doctoral.

V.1.8.2. ACTIVIDAD DESHIDROGENASA

Según método descrito en el apartado IV.1.7.11 de la presente memoria de tesis doctoral.

V.1.8.3 HIDRÓLISIS DE FLUORESCEINA DIACETATO (FDA)

La tasa de hidrólisis de la fluoresceína diacetato (FDA) se determinó siguiendo el método descrito por Schnürer y Rosswall (1982) ligeramente modificado por Perucci et al. (2000b). Disolver la fluoresceína diacetato en acetona para preparar una solución madre 2 mg ml⁻¹ y conservarla a -20 °C. Para obtener una solución de trabajo 10 µg ml⁻¹ (máxima concentración a la que trabaja la enzima), diluir la solución inicial 2 mg ml⁻¹ de FDA en el tampón de fosfato 0.06 M pH 7.6. A continuación, 10 ml de esta solución final se añaden a 1 g de suelo y se incuba a 37 °C durante 1 h. La reacción se detiene mediante la adición de 10 ml de acetona. Inmediatamente después, las muestras se centrifugaron a 3000 x g durante 5 min y la absorbancia de la fluoresceína liberada se mide a 490 nm por espectrofotometría. La concentración de fluoresceína se calcula por interpolación con la

curva de calibración (obtenida utilizando el producto de la enzima, fluoresceína estándar), expresada como μg de fluoresceína liberada por gramo de masa de suelo seco durante 1 h.

V.1.8.4. ACTIVIDAD ORTO-DIFENOLOXIDASA (*o*-DPO) (Perucci et al., 2000a)

Para determinar la actividad *orto*-difenoloxidasas (*o*-DPO) en el suelo, se pesa 1 g. de suelo fresco en un matraz y se le añaden 2 ml de tampón fosfato (0.1 M pH 6.5), colocar el matraz en una estufa a 30 °C (poner también un control, sin suelo). Tras esto, preparar en el momento la solución de sustrato prolina y catecol 0.2 M (ratio 1:1 v/v) usando el tampón fosfato, tomar de esta mezcla 3 ml y añadirlos al suelo anteriormente incubado con el tampón fosfato. Se vuelve a dejar incubar en la estufa 10 min. a 30 °C. La reacción se para añadiendo 5 ml de etanol, se centrifuga a 5000 g 5 min. La absorbancia de la fracción sobrenadante se mide a 525 nm por espectrofotometría. La actividad *o*-DPO era expresada como μmoles de catecol oxidado $10 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ suelo (en peso seco

V.1.8.5. ACTIVIDAD β -GLUCOSIDASA (Nannipieri et al., 1982)

En la determinación de la actividad β -glucosidasa, a 1 g de suelo, se le añaden 0.5 ml de sustrato PNG (4-nitrofenil β -D-glucopiranosido) 0.05 M y 2 ml de tampón maleato 0.1 M pH 6.5 (Tabatabai, 1994). A continuación se incuba a 37 °C durante 2 horas y posteriormente, se extrae el producto de la reacción PNP (p-nitrofenol) con una solución de NaOH 0.5 M y CaCl_2 0.5 M. Finalmente, el PNP producido se mide en espectrofotómetro a una longitud de onda de 398 nm. Los resultados se expresan como μg PNP $\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

V.1.8.6. ACTIVIDAD FOSFATASA ÁCIDA (Nannipieri et al., 1982; Tabatabai 1994)

Para la determinación de la actividad fosfatasa se toma 1 g de suelo y se le añaden 0.5 ml de *p*-nitrofenilfosfato 0.115 M y 2 ml de tampón maleato 0.1 M pH 6.5, posteriormente se incuba a 37 °C durante 2 horas (Tabatabai, 1994). A continuación se extrae el producto de la reacción PNP (p-nitrofenol) con NaOH 0.5 M y CaCl_2 0.5 M y se mide en espectrofotómetro a una longitud de onda de 398 nm (Nannipieri et al., 1982). Los resultados se expresaron como μg PNP $\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

V.1.8.7. ACTIVIDAD UREASA (Kandeler y Gerber, 1988)

Para determinar de la actividad ureasa a 1 g de suelo se le añaden 0.5 ml de urea al 0.48% junto con 4 ml de tampón borato (pH 10) y 6 ml de KCl 2M. Se incuba a 37 °C durante 2 horas. Una vez concluido el periodo de incubación se detiene la reacción enfriando las muestras a 4 °C durante 10 minutos y añadiendo agua destilada hasta un volumen de 5 ml. El amonio producido en la reacción se mide en espectrofotómetro a una longitud de onda de 690 nm. Los resultados se expresan como $\mu\text{g NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

V.1.9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El análisis estadístico se realizó con el programa informático STATISCA 5.1 (Tatsoft Inc., Tulsa, Oklahoma, USA) siguiendo los modelos factoriales de análisis de la varianza simple y considerando como variables independiente a los tratamientos y las variables dependientes los pesos secos del cultivo, las características químicas de la planta y suelo, y las características bioquímicas del suelo. Las diferencias estadísticamente significativas fueron notificados con los valores de $p < 0.05$. También se realizó un análisis de correlación lineal a través del coeficiente de correlación de Pearson para definir la interrelación entre diferentes parámetros del cultivo de ryegrass y del suelo postcosecha.

V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.2.1. PH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL SUELO

El desarrollo del cultivo de ryegrass disminuyó significativamente (aproximadamente media unidad) el pH inicial del suelo ácido y básico tanto en el tratamiento que no incluía fertilizante (A, B) como en el que contenía exclusivamente fertilización mineral (AF, BF) (Tabla V.2). Ello, posiblemente fue debido a varios hechos que de forma individual o simultánea favorecieron la reducción del pH del suelo durante el crecimiento del cultivo de ryegrass: i) extracción de cationes por las raíces del cultivo ii) formación de ácidos orgánicos por la disolución del dióxido de carbono en el agua del suelo liberado de la descomposición de la materia orgánica y la respiración radicular iii) nitrificación de parte

del fertilizante nitrogenado incorporado en el suelo en el caso del tratamiento Suelo+NPK (Nurmesniemi et al., 2008; Wild, 1992).

Tabla V.2. pH y conductividad eléctrica del suelo al inicio y después de la tercera recogida del cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados. En cada fila, letras diferentes indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$).

	Inicio	A	AF	AME5	AME25	AP5	AP25	AI5	AI25
<i>Suelo ácido</i>									
pH	6.1b	5.7a	5.7a	8.4e	8.8f	8.2e	8.5f	7.3c	7.7d
CE dS m ⁻¹	0.1a	0.1a	0.2a	0.6b	2.5d	1.6c	4.9e	0.6b	2.7d
<i>Suelo básico</i>									
	Inicio	B	BF	BME5	BME25	BP5	BP25	BI5	BI25
pH	8.1b	7.7a	7.7a	8.1b	8.5c	8.1b	8.4bc	8.1b	8.1b
CE dS m ⁻¹	0.3a	0.3a	0.4a	0.7b	2.8d	2.3c	5.4e	0.7b	2.9d

Por el contrario, la aplicación de las tres cenizas ensayadas, aumentó significativamente el pH del suelo ácido siendo mayor cuando se aplicaba la dosis de 25 Tm ha⁻¹. Comparativamente los mayores aumentos fueron inducidos por las cenizas de madera (ME) y de alperujo (P). Estos aumentos, observados asimismo en el experimento de incubación (apartado IV.2.1) serían debido a la presencia en las cenizas de hidróxidos y carbonatos de calcio, magnesio y potasio (Nurmesniemi et al., 2008; Wild, 1992). En este sentido las cenizas de madera y las de alperujo tuvieron valores de carbonato cálcico equivalente (453 y 259 g kg⁻¹, respectivamente) y valores neutralizantes efectivos (44.7% y 24.1%, respectivamente) que eran apreciablemente mayores que los de las cenizas de residuos vegetales de invernadero (192 g kg⁻¹ CCE y 12.4% VNE), lo cual explicaría el mayor aumento del pH del suelo ácido cuando eran enmendado con esos tipos de cenizas. En el suelo básico caracterizado además por un elevado contenido en carbonato cálcico (500 g kg⁻¹), la aplicación de los tres tipos de cenizas tuvo un efecto menos acusado, observándose únicamente un aumento significativo del pH cuando se adicionó la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de las cenizas procedentes de la combustión de madera (BME25).

La aplicación de los tres tipos de cenizas aumentó significativamente la conductividad eléctrica de ambos suelos (Tabla V.2). Como se observó en el experimento de incubación,

los aumentos fueron proporcionales a la dosis suministrada, y dependientes de las sales aportadas por cada una de las cenizas, siendo mayor para las de alperujo (P: 118 dS m⁻¹) que para las de madera o residuos vegetales de invernadero (39.7 y 42.1 dS m⁻¹), respectivamente.

V.2.2. RENDIMIENTOS DE COSECHA

La aplicación al suelo ácido de las diferentes cenizas procedentes de la combustión de madera residual (ME), alperujo mezclado con hojas de olivo (P) o de la gasificación de los residuos vegetales de invernadero (I) suplementadas con N, aumentó significativamente, y en todas las recogidas, el peso seco de la parte aérea del cultivo de ryegrass respecto al suelo sin enmendar (A) (Figura V.3). Porcentualmente y en base a la suma de los pesos secos de las tres recogidas, esos aumentos variaron entre 110 y 152%, siendo mayores en los tratamientos que contenían cenizas de madera (AME) y menores en los que incluían cenizas de residuos vegetales de invernadero (AI), sin cambios apreciables entre las dosis (5 y 25 Tm ha⁻¹) de las cenizas aplicadas. Comparativamente y frente al tratamiento que incluía fertilización mineral NPK (AF), la aplicación de cenizas disminuyó ligeramente los rendimientos de la cosecha de ryegrass (entre 6-15%), excepto la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de cenizas de madera (AME25), que aumentó ligeramente el peso seco global de ryegrass (2.4%).

En el suelo básico (B), que presentaba una mayor fertilidad que el ácido y por ello, la producción de material vegetal fue superior, el efecto de las diferentes cenizas ensayadas suplementadas con N fue similar al registrado en el suelo ácido, aunque porcentualmente los aumentos de peso seco fueron menores (64-77%) (Figura V.4). Comparativamente y frente al suelo enmendado con NPK (BF), la aplicación de las diferentes cenizas y en las dos dosis ensayadas promovieron pesos secos de ryegrass similares, no registrándose diferencias significativas entre ellos, si se considera la suma de las tres recogidas de material vegetal.

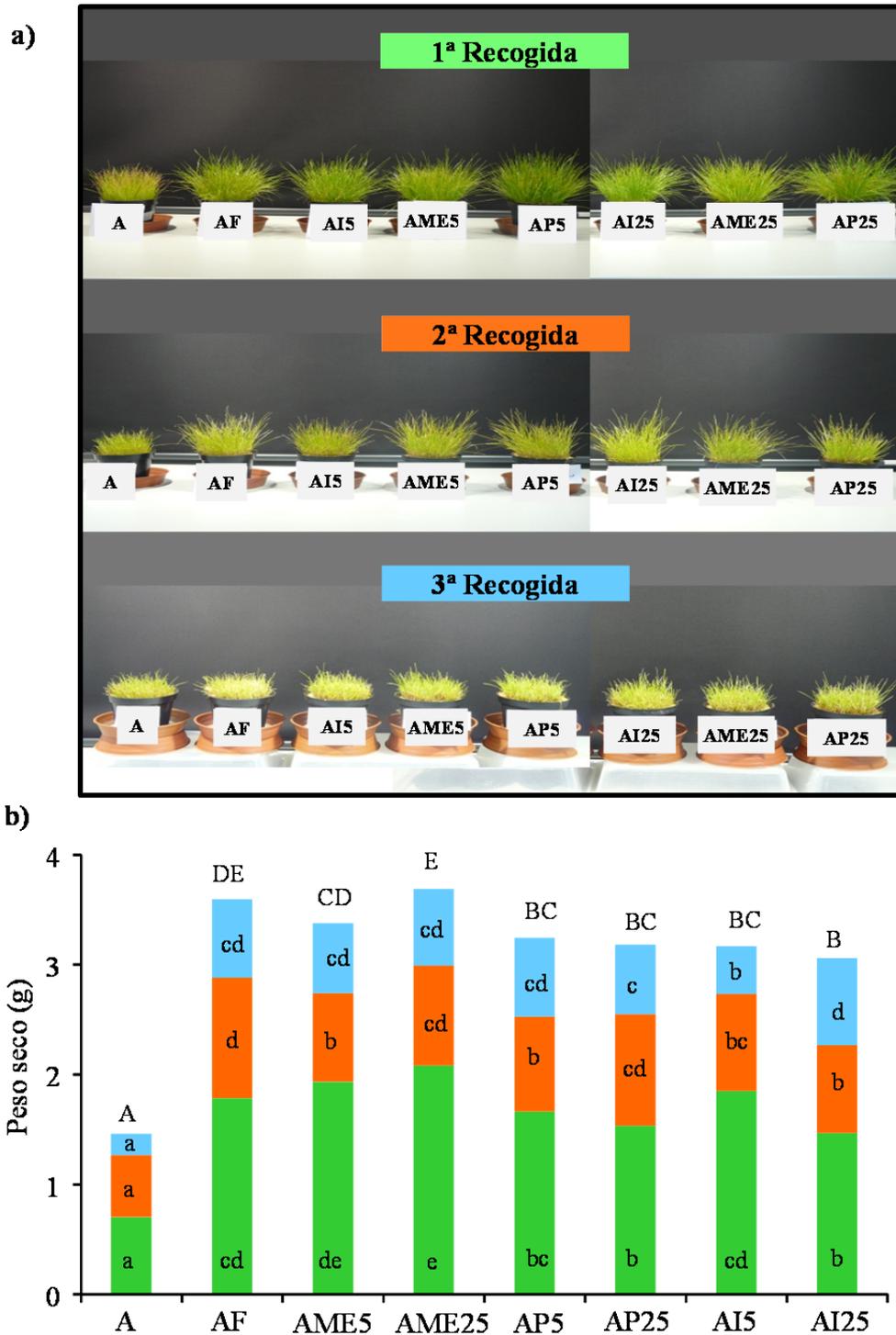


Figura V.3. Desarrollo del cultivo de ryegrass (a) en el suelo ácido y pesos secos de parte aérea (b) en los diferentes tratamientos ensayados en cada recogida efectuada. En cada recogida, letras minúsculas distintas indican una diferencia significativa entre tratamientos ($p < 0.05$). En cada columna (peso seco total), letras mayúsculas distintas indican una diferencia significativa entre tratamientos ($p < 0.05$).

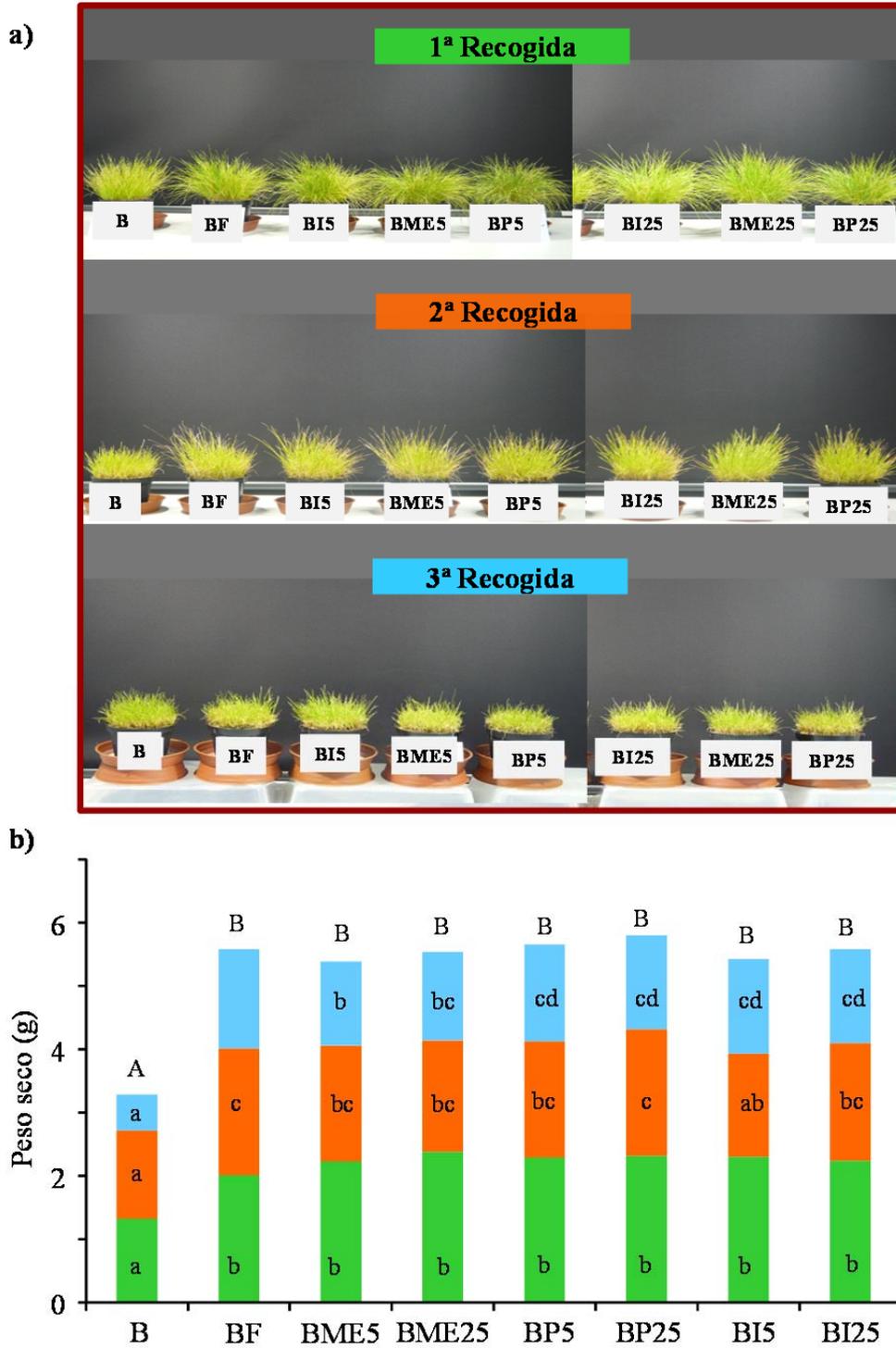


Figura V.4. Desarrollo del cultivo de ryegrass (a) en el suelo básico y pesos secos de parte aérea (b) en los diferentes tratamientos ensayados en cada recogida efectuada. En cada recogida, letras minúsculas distintas indican una diferencia significativa entre tratamientos ($p < 0.05$). En cada columna (peso seco total), letras mayúsculas distintas indican una diferencia significativa entre tratamientos ($p < 0.05$).

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto un efecto positivo de las tres cenizas, suplementadas con N, sobre los rendimientos de cosecha de ryegrass, efecto que fue similar al que ejerció la aplicación a ambos suelos de la fertilización mineral NPK. Los aumentos observados del peso seco del cultivo de ryegrass concuerdan con lo observado en otros estudios en los que diferentes cenizas procedentes de la combustión de biomasa residual fueron utilizadas como enmendantes del suelo. Así, se ha comprobado que las cenizas de la combustión de la madera, aplicadas a diferentes dosis, aumentan significativamente los rendimientos de diferentes cultivos (judía, patata, trigo, avena, cultivos forestales, etc), particularmente cuando se adicionan a suelos ácidos (Etiegni et al., 1991; Huang et al., 1992; Mbaherekire et al., 2003, Muse y Mitchell, 1995; Omil et al., 2011; Solla-Gullón et al., 2006; Vance, 1996). Lo mismo sucede cuando son cenizas de la combustión de la pulpa de papel (Naylor y Schmidt, 1989) y turba (Hytonen, 1998). Esos efectos positivos se han atribuido al aumento del pH de los suelos ácidos que favorece la disponibilidad de sus nutrientes, así como al suministro por las propias cenizas de algunos elementos (P, K, B, Zn) esenciales para las plantas. También se ha observado que los efectos positivos de las cenizas eran más pronunciados cuando ellas se aplicaban conjuntamente con fertilizantes nitrogenados minerales u orgánico (Adler et al., 2008; Haraldsen et al., 2011; Ozolinčius et al., 2007; Patterson et al., 2004; Rühling, 1996). Sin embargo existe una escasa información relativa al efecto comparativo de la aplicación de cenizas suplementadas con N frente a la fertilización mineral. Nogales et al. (2006) observaron que la aplicación de NPK a tres tipos de suelos provocó un mayor aumento en un cultivo de pimiento que la adición de cenizas de la combustión de alperujo suplementadas con N. En cambio, Haraldsen et al. (2011) observaron el efecto contrario en la cosecha de cebada, aunque no evidenciaron diferencias en un cultivo de trigo.

V.2.3. NITRÓGENO EN PLANTA

Las cenizas procedentes de la combustión de biomasa residual contienen escasas concentraciones de nitrógeno debido a la pérdida de este nutriente durante la combustión de la biomasa residual. En el presente experimento, la mayor concentración de nitrógeno se detectó en las cenizas producidas por la gasificación de residuos vegetales de invernadero

(I: 4.9 g kg⁻¹), siendo muy baja para las cenizas producidas por la combustión de madera (ME: 0.4 g kg⁻¹) o alperujo (P: 0.3 g kg⁻¹).

Tabla V.3. Concentración de nitrógeno (g kg⁻¹) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados (p<0.05).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	19.9a	16.5a	15.9b
AF	26.1b	24.6d	12.7ab
AME5	35.4d	25.5d	10.6a
AME25	36.3d	22.9cd	14.8ab
AP5	30.7c	19.4ab	12.1ab
AP25	31.3c	19.2ab	13.6ab
AI5	29.7c	21.2bc	16.2b
AI25	36.7d	28.7e	13.5ab
	<i>Suelo básico</i>		
B	20.6a	12.7a	11.8a
BF	28.1c	18.5c	17.2c
BME5	31.9d	16.4ac	15.2bc
BME25	25.0b	14.7ac	13.9ab
BP5	27.8c	17.3bc	16.7c
BP25	27.1bc	15.0ac	13.7ab
BI5	28.9c	16.0ac	15.9bc
BI25	32.3d	14.1ab	13.8ab

La aplicación al suelo ácido y básico de 250 kg N ha⁻¹ suplementado con P y K (AF, BF) o con las diferentes cenizas de biomasa residual suplementadas con N en las dos dosis ensayadas (ME5, ME25, P5, P25, I5, I25) aumentaron significativamente la concentración de nitrógeno de la parte aérea del cultivo de ryegrass en la tres recogidas efectuadas, frente a los suelos sin enmendar (A, B) (Tabla V.3). Los resultados obtenidos concuerdan con los

obtenidos por Ozolinčius et al. (2007) que detectaron aumentos en la concentración de N en el musgo, *Pleurozium schreberi*, cuando se aplicó junto con las cenizas de madera un fertilizante nitrogenado. Igualmente, Gómez-Rey et al. (2013) observaron un aumento de la concentración de N en las acículas de plántulas de *P. pinaster* tras la enmienda con cenizas de madera (con o sin suplemento de N). Solla-Gullón et al. (2006) comprobaron un incremento significativo de la concentración foliar de N en el abeto, *Pseudotsuga menziesii*, tras la aplicación de cenizas de madera.

En el suelo ácido, la aplicación de las tres cenizas suplementadas con N dio lugar, en la primera recogida, a concentraciones de N en la parte aérea del cultivo de ryegrass significativamente superiores a las del tratamiento que incluía fertilización mineral (AF). En las siguientes recogidas ese efecto no se evidenció registrándose concentraciones similares o incluso inferiores. En el suelo básico, las variaciones de la concentración de nitrógeno en el cultivo de ryegrass fueron menos pronunciadas, observándose, en general, concentraciones superiores durante la segunda y tercera recogida en el tratamiento que incluía NPK (BF). Nogales et al. (2006) observaron que la aplicación de N conjuntamente con P y K se mostró más eficaz para aumentar los niveles de este nutriente en hoja de un cultivo de pimiento que sí la aplicación de N se realizaba conjuntamente con cenizas, siendo ese efecto más pronunciado cuando se utilizaban suelos ácidos o neutros.

En general, los valores de concentración de nitrógeno en la primera recogida de ryegrass se encontraron dentro de los rangos de suficiencia establecidos para este cultivo. Sin embargo en la segunda y tercera recogida de ryegrass desarrollado sobre el suelo básico y en la tercera sobre suelo ácido podrían considerarse como deficientes (Smith et al., 1985; Jones et al., 1991).

Pese a las variaciones experimentadas por las concentraciones de nitrógeno en la parte aérea del cultivo en cada recogida efectuada, los valores del nitrógeno total (suma de las extracciones de cada recogida de material vegetal) extraído por la parte aérea del cultivo de ryegrass fue, en general, similares entre el tratamiento que incluía fertilización NPK y aquellos que contenían las diferentes cenizas ensayadas (Figura V.5). Únicamente se observó un aumento significativo de la extracción de N por la planta cuando el suelo ácido había sido enmendado con las cenizas procedentes de la combustión de la madera. En cambio, en el suelo básico la aplicación de 25 Tm ha⁻¹ de las cenizas de madera redujo significativamente la extracción total de N por el cultivo ensayado. Estos resultados

confirman el potencial que presentan las cenizas, cuando se adicionan conjuntamente con una fuente nitrogenada, para aumentar el nitrógeno de la planta; capacidad similar al que ejerce la fertilización NPK. En relación a ello se puede estimar que todo el nitrógeno aplicado como NO_3NH_4 a ambos suelos fue extraído por las tres cosechas del cultivo de ryegrass e incluso, en la mayoría de los tratamientos, una fracción de N orgánico contenido en ambos suelos habría sido mineralizado y extraído como NO_3 por la planta. Las únicas excepciones correspondieron a los tratamientos que incluían cenizas de alperujo en el suelo ácido (AP5 y AP25), en los que el porcentaje de N procedente del fertilizante nitrogenado fue de un 90%.

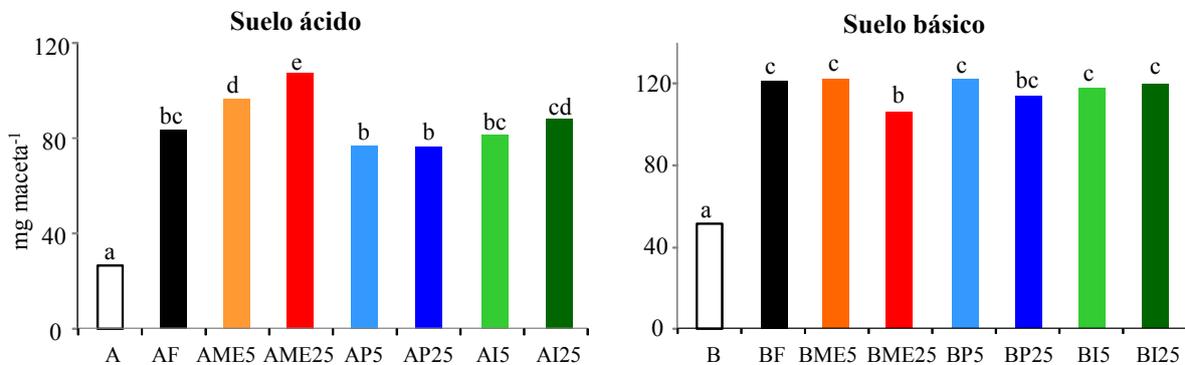


Figura V.5. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de nitrógeno (mg maceta^{-1}) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

V.2.4. FÓSFORO EN PLANTA Y SUELO

La aplicación de P mineral (100 kg ha^{-1}) como $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a los suelos ácido y básico (AF, BF) tuvo poco efecto sobre la concentración de este nutriente en la parte aérea del cultivo de ryegrass respecto a los valores registrados en los suelos sin fertilizar (A, B), ya que con alguna excepción (segunda recogida en el suelo ácido y primera en el suelo básico), los aumentos registrados no fueron significativos (Tabla V.4). Ello sería debido a un efecto de dilución de este nutriente causado por los mayores rendimientos de cosecha en cada recogida, inducidos por la fertilización mineral (Figuras V.3 y V.4). En general, ello también explicaría los escasos aumentos observados de la concentración de P en planta en

los tratamientos que incluían cenizas de biomasa residual suplementadas con N respecto al suelo. Únicamente esos aumentos fueron significativos cuando ambos suelos fueron enmendados con cenizas procedentes de la combustión de alperujo (AP5, AP25) y durante la primera y segunda recogida de material vegetal. En general, los valores de concentración de fósforo en la parte aérea de ryegrass se encontraron, con alguna excepción, por debajo del rango de suficiencia establecido para este cultivo (Smith et al., 1985; Jones et al., 1991).

Tabla V.4. Concentración de fósforo (g kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	1.53a	2.11bc	1.53bd
AF	1.86a	2.76e	1.73d
AME5	1.57a	1.84a	1.45bc
AME25	1.89a	1.97ab	1.50bc
AP5	2.31b	2.46d	1.67cd
AP25	2.42b	3.47f	2.28e
AI5	1.58a	2.16bc	1.44ab
AI25	1.80a	2.32cd	1.23a
	<i>Suelo básico</i>		
B	1.20a	2.40c	2.14d
BF	1.71d	2.39c	1.91bc
BME5	1.30ac	1.58a	1.69a
BME25	1.33ac	1.86b	1.76ab
BP5	1.39bc	1.66ab	1.88bc
BP25	1.42c	2.45c	2.04cd
BI5	1.26ab	1.50a	1.90bc
BI25	1.32ac	1.53a	1.92bc

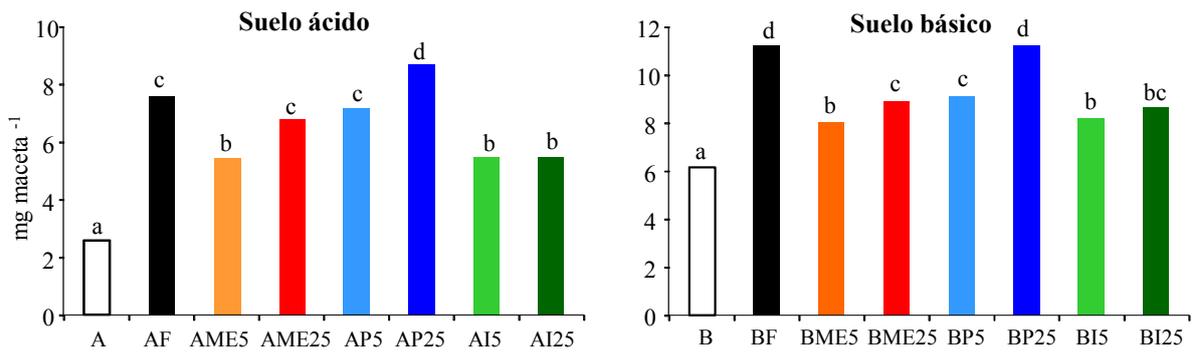


Figura V.6. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de fósforo (mg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

Pese a la escasa respuesta de la concentración de P en planta a la aplicación, a ambos suelos, de P mineral o mediante cenizas, la extracción total de este nutriente por el cultivo de ryegrass aumentó significativamente respecto a la registrada en el suelo sin fertilizar (Figura V.6). En el suelo ácido, los mayores aumentos correspondieron al suelo enmendado con cenizas de alperujo aplicadas a una dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AP25), que incluso superaba significativamente a los valores de P extraído en el tratamiento que incluía fertilización mineral NPK (AF). En el suelo básico se observó un efecto similar y también los tratamientos correspondientes, BF y BP25, registraron los mayores valores de P extraído por el cultivo de ryegrass.

En base a la cantidad de P aportado por la fertilización mineral o por las cenizas se pudo estimar, teóricamente, la cantidad de P extraído por el cultivo procedente de las diferentes enmiendas aplicadas (Figura V.7). Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que un 23% del P aplicado como $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ fue teóricamente extraído por el cultivo. Ese porcentaje fue mayor cuando se aplicaron las dosis de 5 Tm ha⁻¹ de las diferentes cenizas ensayadas (entre el 100% para las cenizas de madera, ME5, y un 51% para las cenizas de alperujo, P5, adicionadas al suelo básico). En cambio, fue menor (entre un 21 y 17%) cuando se aplicaron a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ para las cenizas de alperujo (P25) e invernadero (I25).

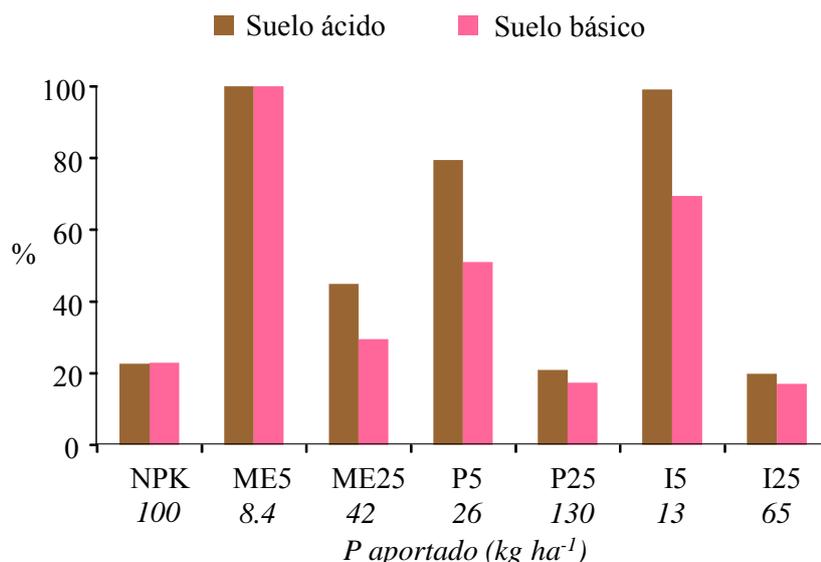


Figura V.7. Porcentaje teórico de fósforo extraído por el cultivo de ryegrass procedente del fertilizante fosforado mineral y de las cenizas ensayadas.

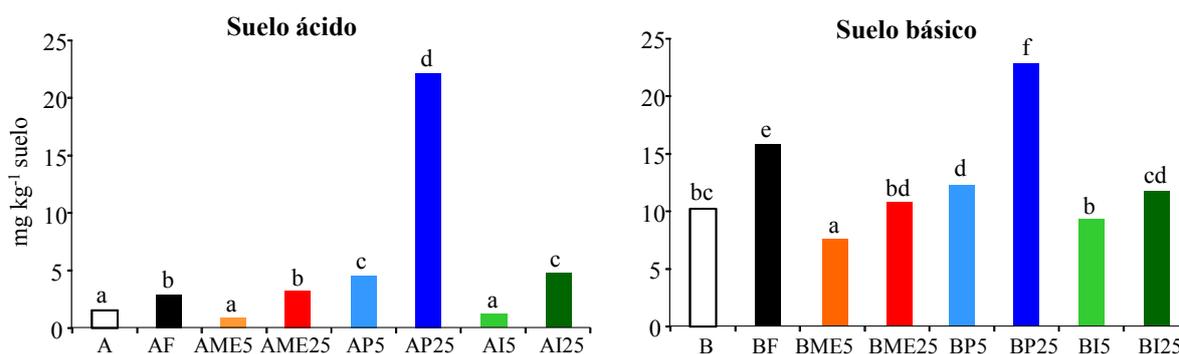


Figura V.8. Fósforo extraído con AB-DTPA (mg kg⁻¹) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

Una fracción del P aportado por las diferentes enmiendas y no extraído por el cultivo podría también aumentar el P asimilable de ambos suelos. Ello quedó patente en la figura V.8, que expone los resultados del P extraído con AB-DTPA en los suelos postcosecha. Comparativamente, la aplicación de la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de cenizas de alperujo (AP25, BP25) dio lugar a los mayores aumentos de P extraído con AB-DTPA que alcanzaron concentraciones de 23 mg kg⁻¹, valores superiores a los registrados en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.1), y considerados altos en suelos de diferente naturaleza

(Soltanpour, 1991). Asimismo la aplicación del P mineral y de las cenizas de alperujo a la dosis de 5 Tm ha⁻¹ a ambos suelos, y la adición de las cenizas de madera y de invernadero (25 Tm ha⁻¹) al suelo ácido aumento significativamente la extractabilidad de este nutriente respecto a los suelos sin fertilizar.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las cenizas ensayadas presentaron capacidad para suministrar P al suelo y a la planta. Esa capacidad se tradujo en la mayoría de los tratamientos en aumentos de la extracción de ese nutriente por la planta y de los niveles asimilables en el suelo postcosecha, observándose una correlación positiva entre esos parámetros tanto en el suelo ácido ($r= 0.61$, $p<0.01$) como en el básico ($r= 0.76$, $p<0.001$) (Tablas V.5 y V.6). Estos resultados concuerdan con lo observado en otros estudios en los que también se observó un aumento de los niveles de P extraído por diferentes cultivos y del P disponible en los suelos (Cabral et al., 2008; Muse y Mitchell, 1995; Saarsalmi et al., 2006; Krejzl y Scanlon, 1996; Vance, 1996).

La capacidad de suministro de P por las cenizas ensayadas fue dependiente de su contenido en P y de la dosis aplicada. Comparativamente y frente a los resultados obtenidos en el experimento de incubación, en el cual las cenizas ensayadas mostraron una escasa capacidad para suministrar este nutriente al suelo (Apartado IV.2.3.1.), en este experimento con ryegrass, la capacidad teórica de las cenizas para aportar P a la planta fue muy superior, llegando a ser, después de tres recogidas de material vegetal, más del 50% cuando se aplicó la dosis de 5 Tm ha⁻¹. Esa elevada capacidad a esa dosis implicaría que después de tres recogidas de material vegetal sería necesario aplicar, en algún caso más cenizas a ambos suelos con objeto de mantener un suministro adecuado de P al cultivo vegetal. Las diferencias observadas entre ambos experimentos habría que atribuirlos a las condiciones experimentales, distintas entre ambos experimentos, y a la elevada densidad del sistema radicular del cultivo de ryegrass. En este sentido la solubilización del P del suelo es afectada positivamente por la longitud, volumen y diámetro de la raíz, así como por número y longitud de los pelos radiculares (Alves et al., 2002; Rao et al., 1999). Además las raíces pueden segregar ácidos orgánicos que solubilizan algunas formas de fósforo insoluble, directa o indirectamente (Gerke y Meyer, 1995; Imas et al., 1997). También en la rizosfera, muchas rizobacterias, además de aumentar el crecimiento de la raíz y el desarrollo de pelos radiculares, pueden excretar protones, ácidos orgánicos de bajo peso molecular y sideróforos que solubilizan formas insolubles de P inorgánico mediante acidificación,

Tabla V.5. Matriz de correlación entre parámetros del cultivo de ryegrass y del suelo ácido postcosecha.

	PLANTA									SUELO POSTCOSECHA														
	PST	NTE	PTE	KTE	NaTE	FeTE	MnTE	CuTE	ZnTE	pH	CE	PA	KA	NaA	FeA	MnA	CuA	ZnA	DHA	GLUC	PHOS	URE	FDA	
NTE	0.92***																							
PTE	0.78***	0.58**																						
KTE	0.41*	ns	0.77***																					
NaTE	0.44*	0.62**	ns	ns																				
FeTE	0.70***	0.65***	0.41*	ns	ns																			
MnTE	0.67***	0.75***	ns	ns	0.49*	0.44*																		
CuTE	0.74***	0.77***	0.73***	0.78***	0.55**	ns	0.57**																	
ZnTE	0.58**	0.49*	0.42*	ns	ns	0.87***	0.41*	ns																
pH	ns	ns	0.64***	0.92***	ns	ns	ns	0.72***	ns															
CE	ns	ns	0.60**	0.95***	ns	ns	ns	0.68***	ns	0.91***														
PA	ns	ns	0.61**	0.9***	ns	ns	ns	0.53**	ns	0.84***	0.95***													
KA	ns	ns	0.55**	0.91***	ns	ns	ns	0.50*	ns	0.82***	0.92***	0.98***												
NaA	ns	0.60**	ns	ns	0.83***	ns	0.49*	ns	ns	ns	ns	ns	ns											
FeA	0.55**	0.51*	ns	ns	ns	ns	0.57**	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns										
MnA	0.43*	0.54**	ns	ns	ns	ns	0.88***	0.52*	ns	ns	ns	ns	ns	0.42*	0.41*									
CuA	ns	ns	0.62**	0.94***	ns	ns	ns	0.59**	ns	0.93***	0.96***	0.97***	0.94***	ns	ns	ns								
ZnA	ns	ns	0.45*	0.87***	ns	ns	ns	0.53**	ns	0.83***	0.95***	0.93***	0.90***	ns	ns	ns	0.92***							
DHA	0.54*	0.60**	0.50*	0.48*	ns	ns	0.67***	0.72***	ns	0.64***	0.43*	ns	ns	ns	0.51*	0.61*	0.41*	ns						
GLUC	ns	ns	ns	ns	-0.50*	ns	ns	ns	ns	ns	-0.52**	-0.42*	ns	-0.49*	0.52**	ns	-0.42*	-0.62**	ns					
PHOS	ns	ns	ns	-0.70***	-0.59**	ns	ns	-0.49*	ns	-0.69***	-0.84***	-0.77***	-0.69***	ns	ns	ns	-0.76***	-0.91***	ns	0.76***				
URE	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.43*	-0.51*	-0.47*	-0.41*	ns	ns	ns	-0.48*	-0.42*	-0.50*	0.52**	0.54**			
FDA	0.51*	0.51*	0.57**	0.47*	0.52*	ns	ns	0.50*	ns	ns	0.44*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.47*	ns		
DPO	0.49*	0.54*	ns	ns	ns	0.53**	0.81***	ns	0.48*	ns	ns	-0.48*	-0.50*	0.42*	0.43*	0.78**	-0.46*	-0.48*	ns	ns	ns	ns	ns	ns

PST: peso seco total, NTE: nitrógeno total extraído, PTE: fósforo total extraído, KTE: potasio total extraído, NaTE: sodio total extraído, FeTE; hierro total extraído, CuTE: cobre total extraído, MnTE: manganeso total extraído, ZnTE: zinc total extraído, pH, CE: conductividad eléctrica, PA: fósforo extraído con AB-DTPA, KA: potasio extraído con AB-DTPA, NaA: sodio extraído con AB-DTPA, FeA: hierro extraído con AB-DTPA, MnA: manganeso extraído con AB-DTPA, CuA: cobre extraído con AB-DTPA, ZnA: zinc extraído con AB-DTPA, DHA: deshidrogenasa, GLUC: β-glucosidasa, PHOS: fosfatasa, URE: ureasa, FDA: fluorescina diacetato, DPO: difenoloxidasa
 ns: no significativo, *: p<0.05; **: p<0.01; ***: p<0.001

Tabla V.6. Matriz de correlación entre parámetros del cultivo de ryegrass y del suelo básico postcosecha.

	PLANTA										SUELO POSTCOSECHA														
	PST	NTE	PTE	KTE	NaTE	FeTE	MnTE	CuTE	ZnTE		pH	CE	PA	KA	NaA	FeA	MnA	CuA	ZnA	DHA	GLUC	PHOS	URE	FDA	
NTE	0.94***																								
PTE	0.74***	0.64***																							
KTE	0.67***	0.51*	0.74***																						
NaTE	0.44*	ns	ns	ns																					
FeTE	0.59**	0.54**	0.41*	0.61**	ns																				
MnTE	ns	ns	ns	ns	ns	ns*																			
CuTE	0.89***	0.81***	0.72***	0.74***	0.55**	ns	ns																		
ZnTE	0.73***	0.63***	0.59**	0.80***	0.64***	0.73***	ns	0.66***																	
pH	0.43*	ns	ns	0.86***	ns	0.58**	ns	0.48*	0.62**																
CE	0.43*	ns	0.53**	0.90***	ns	0.48*	-0.43*	0.55***	0.75***	0.89***															
PA	ns	ns	0.76***	0.79***	ns	ns	-0.66***	0.42*	0.53**	0.59**	0.77***														
KA	ns	ns	0.52**	0.89***	ns	0.47*	-0.50*	0.43*	0.64***	0.84***	0.93***	0.85***													
NaA	0.43	ns	ns	ns	0.91***	ns	ns	0.55**	0.49*	ns	0.53**	ns	ns												
FAS	ns	ns	ns	ns	-0.58**	ns	ns	-0.43	ns	ns	ns	ns	ns	-0.53*											
MnA	ns	ns	ns	ns	ns	-0.42*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.68***										
CuA	ns	ns	ns	0.67***	ns	ns	-0.67***	ns	0.43*	0.58**	0.63***	0.75***	0.81***	ns	0.55**	-0.50*									
ZnA	ns	ns	ns	0.75***	ns	ns	-0.61**	ns	0.64***	0.66***	0.79***	0.70***	0.86***	ns	ns	ns	0.81***								
DHA	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0.51*	ns	ns												
GLUC	ns	ns	ns	ns	-0.47*	ns	ns	ns*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.493*	ns	ns	ns	ns	ns					
PHOS	ns	ns	ns	-0.56**	-0.70**	ns	ns	-0.43*	-0.57**	-0.60***	-0.68***	ns	-0.55***	-0.64***	ns	ns	ns	ns	-0.59**	ns	ns				
URE	ns	ns	ns	0.45*	ns	0.48*	ns	ns	ns	-0.56**	ns	-0.41*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.50*	0.69***	ns			
FDA	ns	ns	ns	ns	0.52*	ns	0.58**	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.52**	ns	ns	ns	ns	ns		
DPO	nd	ns	ns	0.50*	ns	0.45*	0.81***	0.41*	0.48*	0.74***	0.45*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-0.66***	0.49	ns	0.73***	ns	

PST: peso seco total, NTE: nitrógeno total extraído, PTE: fósforo total extraído, KTE: potasio total extraído, NaTE: sodio total extraído, FeTE; hierro total extraído, CuTE: cobre total extraído, MnTE: manganeso total extraído, ZnTE: zinc total extraído, pH, CE: conductividad eléctrica, PA: fósforo extraído con AB-DTPA, KA: potasio extraído con AB-DTPA, NaA: sodio extraído con AB-DTPA, FeA: hierro extraído con AB-DTPA, MnA: manganeso extraído con AB-DTPA, CuA: cobre extraído con AB-DTPA, ZnA: zinc extraído con AB-DTPA, DHA: deshidrogenasa, GLUC: β-glucosidasa, PHOS: fosfatasa, URE: ureasa, FDA: fluorescina diacetato, DPO: difenoloxidasa
 ns: no significativo, *: p<0.05; **: p<0.01; ***: p<0.001

reacciones de intercambio de ligandos o de quelación de iones metálico (Paredes-Mendoza y Espinosa-Victoria, 2010). En contraste, cuando se aplicaron 25 Tm ha⁻¹ de cenizas o el fertilizante fosforado mineral, el porcentaje de fósforo teórico extraído por el ryegrass fue significativamente menor.

V.2.5. POTASIO EN PLANTA Y SUELO

Tabla V.7. Concentración de potasio (g kg⁻¹) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados (p<0.05).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	18.8a	16.7a	11.3c
AF	17.8a	17.6ab	10.2bc
AME5	19.2a	19.9c	10.0ab
AME25	25.7c	17.9ab	9.9ab
AP5	27.5d	18.6b	11.4c
AP25	46.1e	48.4f	58.7d
AI5	21.3b	22.4d	10.7bc
AI25	27.7d	27.8e	8.9a
	<i>Suelo básico</i>		
B	24.1a	19.7ab	17.9ab
BF	29.1bc	19.3ab	18.4ab
BME5	31.6cd	18.8a	16.9a
BME25	29.1bc	21.5c	17.7ab
BP5	31.1cd	21.4c	24.4c
BP25	33.2d	34.1d	64.0d
BI5	27.7b	19.4ab	18.5ab
BI25	29.3bc	20.6bc	19.3b

La aplicación de las cenizas de biomasa residual, suplementadas con N, a ambos suelos aumentaron la concentración de K de la parte aérea del cultivo de ryegrass durante la primera y segunda recogida de material vegetal respecto, y con alguna excepción, a los suelos sin fertilizar (A, B) o fertilizados con NPK (AF, BF) (Tabla V.7). Comparativamente, esos aumentos fueron más significativos para las cenizas procedentes de la combustión de alperujo (AP5, AP25, BP5, BP25), seguidos por las de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (AI5, AI25 y BI25) y en menor medida por las de la combustión de residuos de madera. En la tercera recogida únicamente se apreciaron aumentos significativos de la concentración de este nutriente en el tratamiento que incluía la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de cenizas de alperujo. Estos resultados confirman los obtenidos por otros autores (Levula et al., 2000; Moilanen et al., 2002; Solla-Gullón et al., 2008, entre otros) que también observaron incrementos positivos en la concentración de K en planta en respuesta a la aplicación de cenizas. Como se indicó en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.2), el K contenido en las cenizas procedentes de la combustión de biomasa, y a diferencia de otros elementos, se encuentra en una gran proporción disponible, por lo que es fácilmente transferible al suelo y la planta (Ohno, 1992; Steenari et al., 1999). Ello explicaría que en la tercera recogida únicamente se apreciaron aumentos significativos de la concentración de este nutriente en planta en el tratamiento que incluía la dosis de 25 Tm ha⁻¹ de cenizas de alperujo (AP25, BP25); cenizas que presentan la mayor concentración de potasio (35.4 g kg⁻¹), por lo que aún contienen K disponible que sería proporcionado al sistema suelo-planta. En este sentido, Ferreiro et al. (2011) observaron que la adición de 12 Tm ha⁻¹ de cenizas de madera, con y sin fertilizante NPK, proporcionaba un significativo incremento de los niveles de potasio en pastos, aunque después del segundo año las concentraciones de ese nutriente disminuyeron drásticamente. Por último, se advierte que durante la primera y segunda recogida las concentraciones de K registradas en la parte aérea de ryegrass se encontraron dentro del rango de suficiencia, y en algún caso alto, establecido para este cultivo; mientras que en la tercera recogida en el suelo ácido esos niveles, con la excepción del tratamiento AP25, se considerarían como deficientes (Jones et al., 1991).

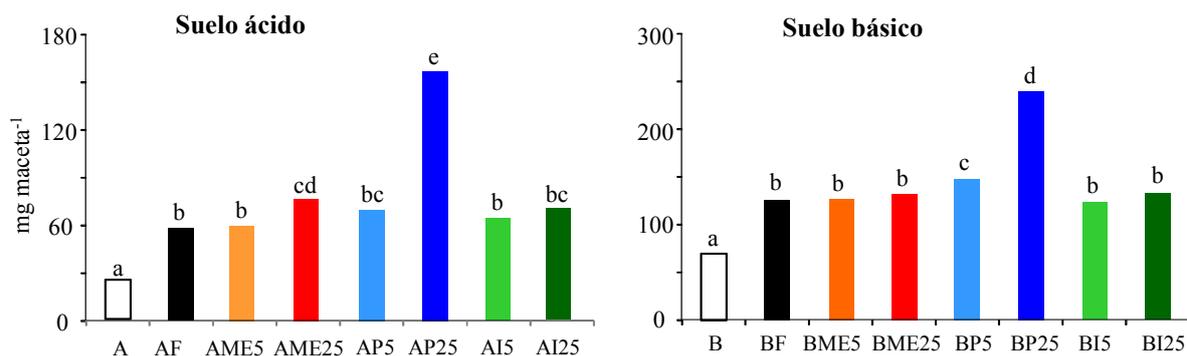


Figura V.9. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de potasio (mg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La aplicación de K en forma de SO_4K_2 o a través de las cenizas causó aumentos significativos en la extracción total de este nutriente por el cultivo de ryegrass respecto a los suelos sin fertilizar (A, B) (Figura V.9). Comparativamente, los valores de K extraído por la planta fueron similares los observados en los tratamientos que incluían fertilizante potásico (AF, BF) y los que contenían cenizas a una dosis de 5 Tm ha⁻¹. La aplicación de esas cenizas a una dosis mayor (25 Tm ha⁻¹) no dio lugar a aumentos significativos de la extracción de K, excepto las procedentes del alperujo que duplicaron los valores respecto a los registrados en los otros tratamientos ensayados.

En base a la cantidad de K aportado por la fertilización mineral o por las cenizas se pudo estimar, teóricamente, la cantidad de K extraído por el cultivo procedente de las diferentes enmiendas aplicadas (Figura V.10). Los resultados obtenidos evidenciaron, que a diferencia de lo observado en el fósforo, todo el potasio aplicado como SO_4K_2 fue teóricamente extraído por las tres recogidas del cultivo desarrollado sobre ambos suelos. Ese mismo efecto tuvo lugar cuando se adicionaron las dosis de 5 Tm ha⁻¹ de cada una de las cenizas ensayadas. Incluso en el suelo básico el porcentaje de K extraído superaría el 100% cedido por las enmiendas aplicadas, lo cual implicaría que parte de K asimilable del suelo sería absorbido por la planta, lo cual no tuvo lugar en el caso del suelo sin fertilizar. En cambio, el porcentaje de K aportado por la cenizas aplicadas a dosis de 25 Tm ha⁻¹ fue significativamente menor (entre el 26% para las cenizas de residuos vegetales de invernadero, I25, en el suelo ácido y el 87% para las de alperujo, P25, en el suelo básico).

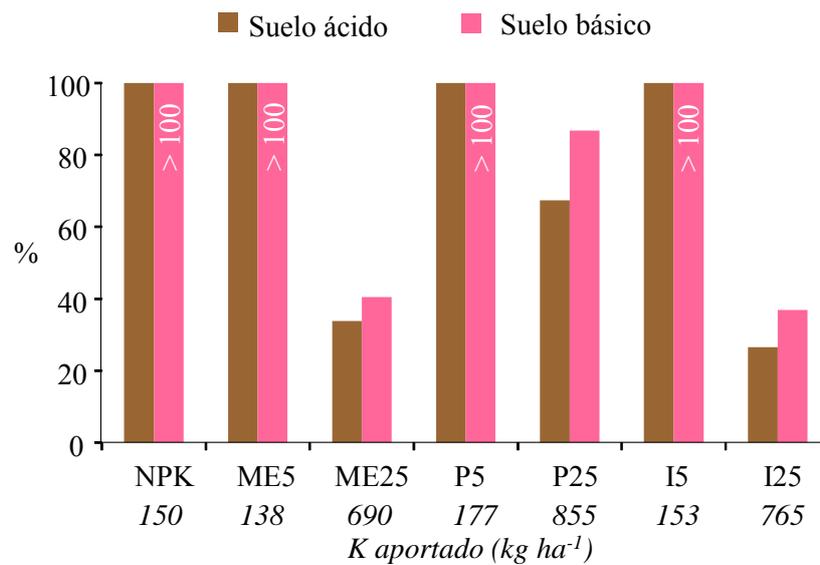


Figura V.10. Porcentaje teórico de potasio extraído por el cultivo de ryegrass procedente del fertilizante potásico mineral y de las cenizas ensayadas.

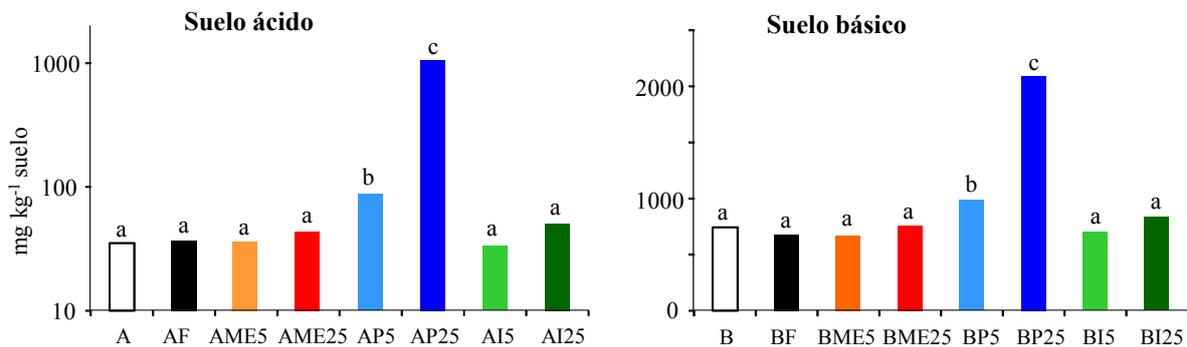


Figura V.11. Potasio extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

Los niveles de K extraído con AB-DTPA en los suelos postcosecha registraron escasas variaciones cuando ellos habían sido enmendados con NPK (AF, BF) o con cenizas de madera o invernadero (AME5, AME25, BME5, BME25, AI5, AI25, BI5, BI25) respecto a los suelos sin fertilizar (A, B) (Figura V.11). Únicamente se observaron aumentos del K asimilable cuando ambos suelos habían sido enmendados con cenizas de alperujo, particularmente en la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AP25, BP25). El suelo ácido postcosecha

presentó, en general, niveles considerados bajos ($<60 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) de potasio extraído con AB-DTPA (Bennet, 1993; Zia et al., 2003), lo cual obligaría, excepto en los tratamientos que incluían cenizas de alperujo (AP5, AP25), a una nueva aplicación de fertilizante potásico o de cenizas de madera o de invernadero para mantener los niveles adecuados de fertilidad potásica. En el suelo básico postcosecha los niveles de K extraído con AB-DTPA fueron muy elevados ($>120 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) (Bennet, 1993; Zia et al., 2003), por lo que, teóricamente sería innecesaria una nueva aplicación de K mineral o cenizas.

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto, al igual que lo observado en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.2), una elevada capacidad de las cenizas ensayadas para suministrar K al sistema suelo-planta, hecho más pronunciado cuando ambos suelos fueron enmendados con cenizas procedentes de la combustión de alperujo. Esa capacidad se tradujo en aumentos de la concentración y de extracción de ese nutriente por la planta, así como en algún tratamiento (P) los niveles asimilables en el suelo postcosecha. En este sentido se observó, en los diferentes tratamientos efectuados una correlación positiva entre la extracción total de K por la planta y los niveles de K asimilable en el suelo postcosecha tanto en el ácido ($r=0.91$, $p<0.001$) como en el básico ($r=0.89$, $p<0.001$) (Tablas V.5 y V.6). Asimismo, se registró una correlación positiva entre los valores de K y P extraído con AB-DTPA en el suelo ácido ($r=0.98$, $p<0.001$) y básico ($r=0.85$, $p<0.001$) postcosecha.

La capacidad de suministro de K por las cenizas ensayadas fue dependiente de su contenido en ese nutriente (mayor para el caso de las cenizas alperujo 35.4 g kg^{-1} y menor para las cenizas de madera 27.7 g kg^{-1}), de su asimilabilidad y en menor medida de la dosis aplicada. Diferentes estudios han evidenciado que la disponibilidad de K en el suelo fue proporcional a la cantidad de cenizas aplicada (Naylor y Schmidt, 1986; Omil et al., 2011; Park et al., 2005), al igual que se observó en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.2). En el presente estudio, la aplicación de 5 Tm ha^{-1} de cenizas aportó K al cultivo en una cantidad similar a la de fertilización potásica mineral que se aplicó a la dosis recomendada por el cultivo (150 kg ha^{-1}). Ello dejaría patente, que a diferencia de lo observado a nivel de P, el uso de las cenizas como enmiendas del suelo haría innecesaria la aplicación de fertilizantes potásicos, lo cual puede suponer a nivel práctico una reducción de costes para la agricultura convencional integrada y un nuevo insumo en agricultura ecológica.

V.2.6. SODIO EN PLANTA Y SUELO

Tabla V.8. Concentración de sodio (g kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	1.21bc	0.68a	2.73a
AF	1.11b	0.84ab	2.68a
AME5	1.69d	0.91ac	2.75a
AME25	1.89d	2.08e	5.67b
AP5	0.85a	1.10bc	3.23a
AP25	0.88a	1.53d	5.92b
AI5	1.42c	1.17c	2.95a
AI25	2.68e	3.91f	8.57c
	<i>Suelo básico</i>		
B	0.30ab	0.29a	1.56a
BF	0.27a	0.26a	1.63a
BME5	0.30ab	0.35a	2.00ab
BME25	0.79c	1.49e	4.86d
BP5	0.33ab	0.52b	2.58b
BP25	0.66c	1.13d	4.10c
BI5	0.46b	0.71c	3.50c
BI25	1.30d	2.34f	6.71e

Durante la primera y segunda recogida y a diferencia de lo observado en el potasio, la aplicación de las cenizas de biomasa residual suplementadas con N tuvo efectos diferentes sobre la concentración de sodio en la parte aérea del cultivo de ryegrass, observándose disminuciones y aumentos respecto a los valores registrados en los suelos sin fertilizar (A, B) (Tabla V.8). Los mayores aumentos tuvieron lugar cuando se aplicaron las cenizas

generadas por la gasificación de los residuos vegetales de invernadero, particularmente cuando ellas fueron aplicadas a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AI25, BI25). En la tercera recogida, la concentración de sodio en el cultivo aumentó apreciablemente en todos los tratamientos, observándose además un incremento respecto a los suelos sin fertilizar o fertilizados con NPK cuando ellos habían sido enmendados con las dosis de 25 Tm ha⁻¹ de cada una de las cenizas ensayadas. Las diferencias observadas entre las diferentes recogidas y entre los tratamientos dependieron no solo de la cantidad de Na presente en cada ceniza, sino también a que este elemento puede reemplazar o sustituir al K (Mengel y Kirkby, 1979, Jarvis y Hopper, 1981), ya que ambos compiten por los lugares de absorción en las raíces (Subbarao et al., 2003), y especialmente cuando los niveles de K asimilable del suelo o del K en soluciones nutritivas son bajos (Amin y Joham, 1968; Hylton et al., 1967). En este sentido, en la tercera recogida, las mayores concentraciones de Na en planta se corresponden con menores concentraciones de K registradas en la planta, con la excepción de los tratamientos AP25 y BP25 (Tabla V.7).

Aunque el sodio no es considerado un nutriente esencial para la mayoría de las plantas, excepto para algunas pertenecientes a las C₄ (Brownell y Crossland, 1972; Subbarao et al., 2003), para los seres humanos y los animales es un elemento fundamental para el mantenimiento de diferentes funciones vitales (Harrison, 1991). Por tal motivo no se han establecido los rangos de suficiencia de Na en ryegrass así como en la mayoría de cultivos vegetales, ni tampoco sus niveles de toxicidad. Sin embargo, diferentes autores han señalado que los valores de concentración de sodio en ryegrass deben encontrarse entre 1.5 y 2.5 g kg⁻¹ cuando este cultivo de pastizal es utilizado para alimento del ganado, y niveles inferiores a 1 g kg⁻¹ (nivel crítico para la producción animal) exigiría el aporte al suelo de un fertilizante químico que contuviese sodio (Edmeades y O'Connors, 2003; Harrington et al., 2006). En general, en el suelo ácido los valores de la concentración de Na en planta superarían, con alguna excepción, este nivel, mientras que en el suelo básico se observó el efecto contrario, excepto en la tercera recogida, donde los niveles de Na en planta fueron en todos los tratamientos efectuados muy altos.

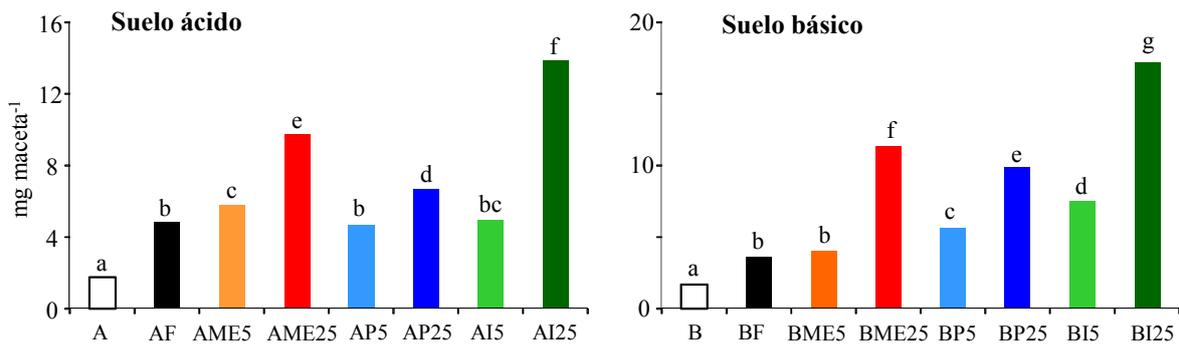


Figura V.12. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de sodio (mg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La aplicación de las tres cenizas ensayadas aumentó significativamente la extracción de sodio por el cultivo de ryegrass respecto a los suelos sin fertilizar (A, B) y, en la mayoría de los casos, respecto a los suelos fertilizados con NPK (AF, BF) (Figura V.12). Comparativamente, los mayores aumentos fueron registrados en los tratamientos que contenían cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero, particularmente cuando se aplicaron a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AI25, BI25), y los menores en las procedentes de la combustión de alperujo con hojas (P). Asimismo, en los suelos postcosecha, se observó un efecto similar consistente en un aumento, con alguna excepción, de los niveles de Na extraído con AB-DTPA cuando ellos habían sido enmendados con cenizas, especialmente cuando se aplicaron las dosis de 25 Tm ha⁻¹ (Figura V.13). Al igual que lo observado a nivel de extracción por la planta, las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) se mostraron más efectivas para aumentar la asimilabilidad del Na en el suelo postcosecha, mientras que las procedentes de la combustión de alperujo mostraron una efectividad menor. En base a la similitud mostrada, la extracción de Na por la planta y los niveles de AB-DTPA Na en el suelo postcosecha se correlacionaron positivamente tanto en el ácido ($r=0.83$, $p < 0.001$) como en el básico ($r= 0.91$ $p < 0.001$) (Tablas V.5 y V.6). Los valores de Na extraído con AB-DTPA fueron, en todos los tratamientos que incluían cenizas, en general, ligeramente superiores, en el suelo básico (entre 22 y 50 mg kg⁻¹) que en el ácido (entre 15 y 47 mg kg⁻¹). Comparativamente, los niveles de Na extraído con AB-DTPA en los suelos enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (I)

fueron apreciablemente menores al final del experimento de invernadero (entre 24 y 50 mg kg⁻¹) respecto los registrados al final del experimento de incubación (entre 63 y 200 mg kg⁻¹) (Figura IV.8).

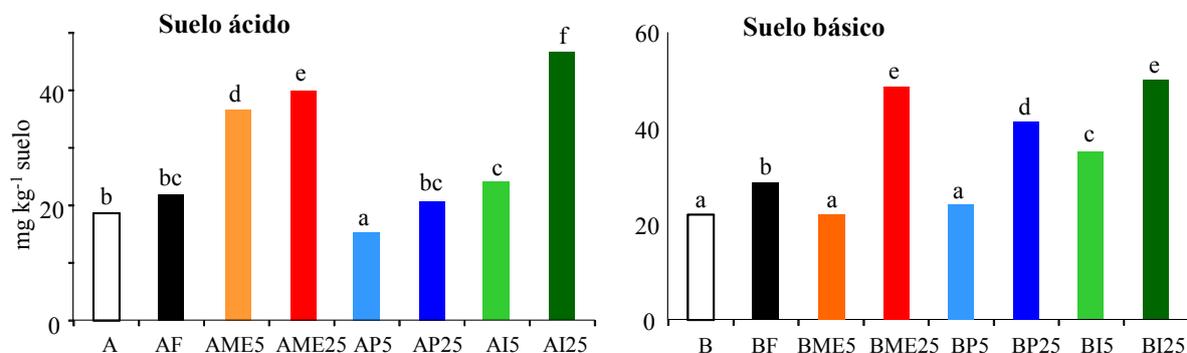


Figura V.13. Sodio extraído con AB-DTPA (mg kg⁻¹) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos (p<0.05).

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que las cenizas ensayadas tienen capacidad para suministrar sodio a la planta y al suelo; capacidad que depende al igual que lo indicado para P y K, del contenido de este elemento en esos materiales y de la dosis de aplicación. Comparativamente las cenizas de residuos vegetales de invernadero, con una concentración de Na de 8.2 mg kg⁻¹, dieron lugar a los mayores aumentos de Na tanto en planta como en suelo, hecho que a nivel de suelo también se observó en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.3). Sin embargo, su capacidad teórica de suministro, determinada en base al Na aportado por esa ceniza y la cantidad de ese elemento extraído por el cultivo, que varió, dependiendo de la dosis, entre un 27 y 64%, fue similar a la registrada por las cenizas de madera (entre 26 y 66%) e inferior a la aportada por las cenizas de alperujo (entre 42 y 100%). Además del efecto específico, hay que tener en cuenta, como se ha indicado anteriormente, la interacción entre el sodio y potasio a nivel de absorción por la raíz y las sustituciones de un elemento por otro, sobre todo en los casos de baja disponibilidad de K en el suelo (Mengel y Kirkby, 1979).

V.2.7. HIERRO EN PLANTA Y SUELO

Tabla V.9. Concentración de hierro (mg kg⁻¹) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados (p<0.05).

	<i>Recogidas</i>		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	16a	49e	115f
AF	20b	34d	112ef
AME5	16a	21b	107e
AME25	25c	16a	77c
AP5	16a	17a	38a
AP25	15a	16a	93d
AI5	25c	40d	76c
AI25	30d	30c	56b
	<i>Suelo básico</i>		
B	36c	15a	46c
BF	17a	17a	35b
BME5	20ab	19ab	34b
BME25	26b	18ab	26a
BP5	21ab	26c	79e
BP25	33c	19ab	43c
BI5	18a	22bc	55d
BI25	25b	24c	28ab

La aplicación de las diferentes cenizas de biomasa residual suplementadas con N a los suelos ácidos y básico, tanto en la dosis de 5 como de 25 Tm ha⁻¹, tuvo, con algunas excepciones, poco efecto o incluso disminuyó significativamente la concentración de Fe, en las tres recogidas efectuadas, de la parte aérea del cultivo de ryegrass, respecto a los suelos sin fertilizar (A, B) o fertilizados con NPK (AF, BF) (Tabla V.9). Únicamente se

observaron aumentos significativos en algunos casos: i) en el suelo ácido y en la primera recogida en los tratamientos AME25, AI5 y AI25, ii) en el suelo básico y en la segunda recogida los tratamientos que contenían cenizas de alperujo (P) o de residuos vegetales de invernadero (I), y en la tercera recogida esas mismas cenizas aplicadas a la dosis de 5 Tm ha⁻¹. Las mayores concentraciones de Fe registradas en la tercera recogida serían debido a un efecto de concentración de este micronutriente, consecuencia de la reducción significativa de la parte aérea del cultivo registrada en esta recogida (Figuras V.3 y V.4). Los valores de concentración de Fe en la parte aérea del cultivo fueron bajos durante la primera y segunda recogida, por debajo del nivel de deficiencia (<40 mg kg⁻¹) establecido para este cultivo (Jones et al., 1991; Reuter y Robinson, 1986). En cambio en la tercera recogida se considerarían como altos en algunos tratamientos ya que superan los niveles de 60 mg kg⁻¹.

Pese a que la concentración de Fe en planta fue escasamente incrementada por el aporte a ambos suelos de las cenizas ensayadas, la extracción total de este micronutriente aumentó en la mayoría de los tratamientos que incluían esos materiales respecto a los valores registrados en los suelos sin fertilizar (A, B) (Figura V.14). Frente a los tratamientos que contenía fertilización NPK (AF, BF), los valores de hierro extraído por el cultivo fueron significativamente menores en el suelo ácido, mientras que en el suelo básico únicamente los suelos enmendados con cenizas de alperujo (BP5, BP25) o con cenizas de residuos vegetales de invernadero (BI5) promovieron una mayor extracción de ese micronutriente. En el suelo postcosecha ácido, en general la aplicación de las cenizas

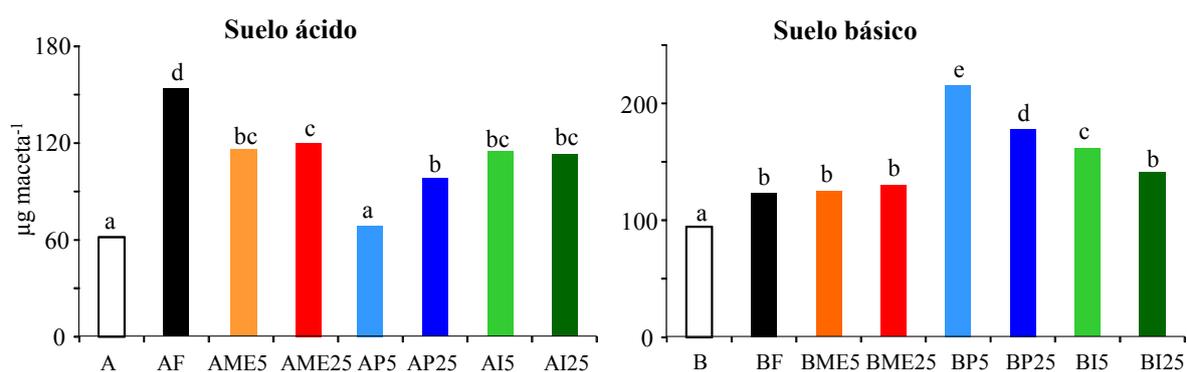


Figura V.14. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de hierro (µg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos (p<0.05).

aumentaron los niveles de Fe extraído con AB-DTPA respecto al suelo sin fertilizar (A), lo cual no sucedió en el suelo básico donde la mayoría de los tratamientos que incluían cenizas registraron niveles de Fe asimilable inferiores a los del suelo sin fertilizar (B) (Figura V.15). Los valores de Fe extraído con AB-DTPA, fueron, en general ligeramente más elevados en el suelo ácido, aunque ello no siempre se cumplió en todos los tratamientos ensayados. En el suelo ácido los niveles de Fe extraído con AB-DTPA variaron entre 42 y 55 mg kg⁻¹ y en el básico entre 36 y 50 mg kg⁻¹, valores considerados como muy elevados (Soltampour, 1985), y similares a los registrados al final del periodo de incubación utilizando los mismos suelos y cenizas de características similares (Apartado IV.2.3.4).

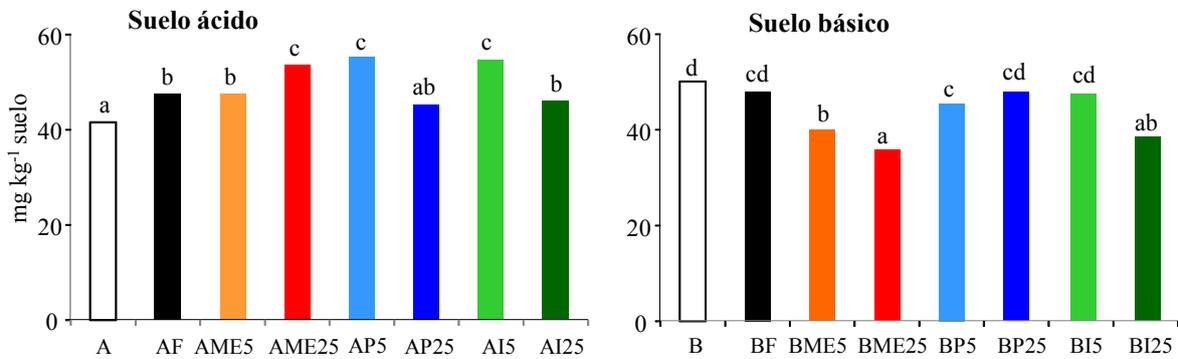


Figura V.15. Hierro extraído con AB-DTPA (mg kg⁻¹) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto y de forma similar a los analizados en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.4) que las cenizas ensayadas, pese a contener concentraciones de Fe elevadas (entre 3.9 y 9.8 mg kg⁻¹), poseen una escasa capacidad para suministrar este micronutriente a los cultivos y a los suelos. Este efecto también ha sido observado por otros autores utilizando mayoritariamente cenizas procedentes de la combustión de madera (Krejsl y Scanlon, 1996; Solla-Gullon et al., 2006; Troeh y Thompson, 1993). En este sentido, la aplicación de las cenizas a las dosis de 5 y 25 Tm h⁻¹ provocó aumentos, descensos o no ocasionaron cambios apreciables sobre la extracción de Fe por el cultivo y la asimilabilidad en el suelo postcosecha de este elemento, y a diferencia de lo observado para el P, K y Na, ambos parámetros no se correlacionaron

significativamente (Tablas V.5 y V.6). El Fe contenido en las cenizas de madera, alperujo y residuos vegetales debe encontrarse en formas insolubles, bien formando parte de la estructura de estos materiales o como óxidos muy insolubles (Demeyer et al., 2001; Khanna et al., 1994; Ohno, 1992), por lo que su disponibilidad para la planta y el suelo es muy reducida. En este sentido, en el presente experimento, y en base a las diferentes cenizas y dosis aplicadas únicamente entre un 0.2 y 1.2% del Fe total contenido en las cenizas habría sido extraído teóricamente después de las tres recogidas de ryegrass efectuadas. Además de ello, el aumento del pH en el suelo ácido debido al aporte de las cenizas (Tabla V.2) y el elevado pH y contenido de carbonatos en el suelo básico (Tabla IV.3), así como el mantenimiento de condiciones aerobias del suelo durante todo el experimento de invernadero habrían favorecido la precipitación en formas insolubles de las formas más solubles contenidas en las cenizas y en los propios suelos (Lindsay, 1991; Römheld y Marchner, 1986), hecho que también se observó en el experimento de incubación. El escaso potencial mostrado por las cenizas para suministrar Fe al sistema suelo-planta, implicaría que la utilización de estas suplementadas con N, como estrategia de bajo coste de fertilización química de los suelos agrícolas, requiera, además, del aporte de algún tipo de fertilizante soluble de Fe, directamente al suelo o por vía foliar (Loue, 1988) que evite un posible desequilibrio nutricional en la planta, la aparición de deficiencias de Fe, lo cual se podría traducir en una acusada reducción de los rendimientos del cultivo vegetal.

V.2.8. MANGANESO EN PLANTA Y SUELO

En la mayoría de los tratamientos ensayados, la concentración de Mn de la parte aérea de ryegrass desarrollado sobre el suelo ácido y básico aumentó apreciablemente desde la primera hasta la tercera recogida de este cultivo (Tabla V.10). Esos aumentos se relacionarían con una disminución, asimismo notable, de la producción de material vegetal (Figuras V.3 y V.4), lo cual dejaría patente un efecto de concentración de este micronutriente en las últimas recogidas del cultivo. La aplicación de las cenizas suplementadas con N disminuyó significativamente la concentración de Mn en el cultivo de ryegrass respecto a los suelos sin fertilizar (A, B), aunque en algún caso se observó el efecto contrario (AME25 en la primera y segunda recogida, y AI5 y AI25 en la segunda recogida).

Tabla V.10. Concentración de manganeso (mg kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	198d	145b	743e
AF	143c	143b	473c
AME5	80b	157bc	466c
AME25	229e	172c	792e
AP5	82b	124a	539d
AP25	62a	159bc	313a
AI5	92b	217d	447c
AI25	85b	231d	367b
	<i>Suelo básico</i>		
B	40de	95e	423d
BF	30ab	23a	183b
BME5	38cd	36b	240c
BME25	44e	56d	229c
BP5	29a	35b	218c
BP25	27a	36b	144a
BI5	34bc	45c	243c
BI25	35cd	33b	177ab

Los valores de concentración de Mn en el cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo básico, que fueron apreciablemente más bajos que los registrados en el suelo ácido, se encontraron, con alguna excepción dentro del rango ($30\text{-}300 \text{ mg kg}^{-1}$) considerado como adecuado para este cultivo (Jones et al., 1991; Reuter y Robinson, 1986). En el suelo ácido, también esos niveles fueron adecuados durante la primera y segunda recogida, aunque en la tercera fueron altos, e incluso alguno de ellos (A, AME25) podía ser considerado como tóxico. En este sentido y en la bibliografía consultada no existe unanimidad respecto a los

niveles de Mn que deben considerarse como tóxicos para el cultivo de ryegrass. Rosas et al. (2007) señalan niveles de toxicidad a partir de 421 mg kg⁻¹, MacNicol y Beckett (1985) de 500 mg kg⁻¹, mientras Smith et al. (1983) en suelos de Nueva Zelanda aumentan ese nivel crítico de toxicidad hasta 1100 mg kg⁻¹.

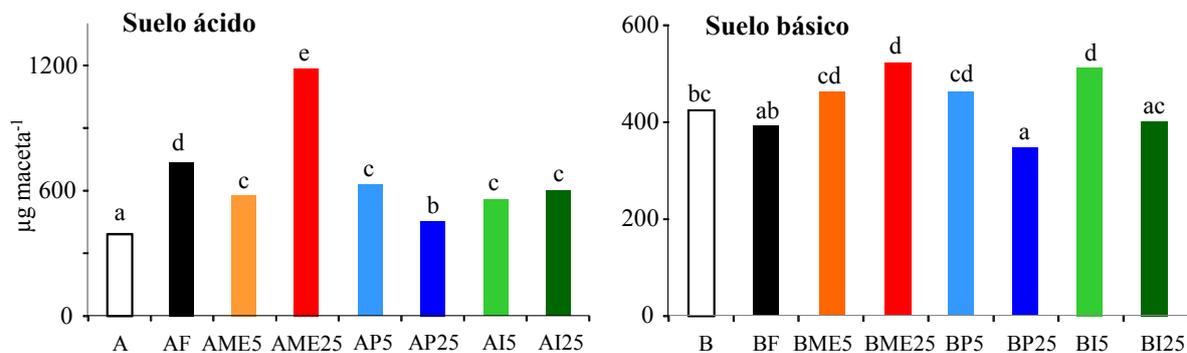


Figura V.16. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de manganeso ($\mu\text{g maceta}^{-1}$) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

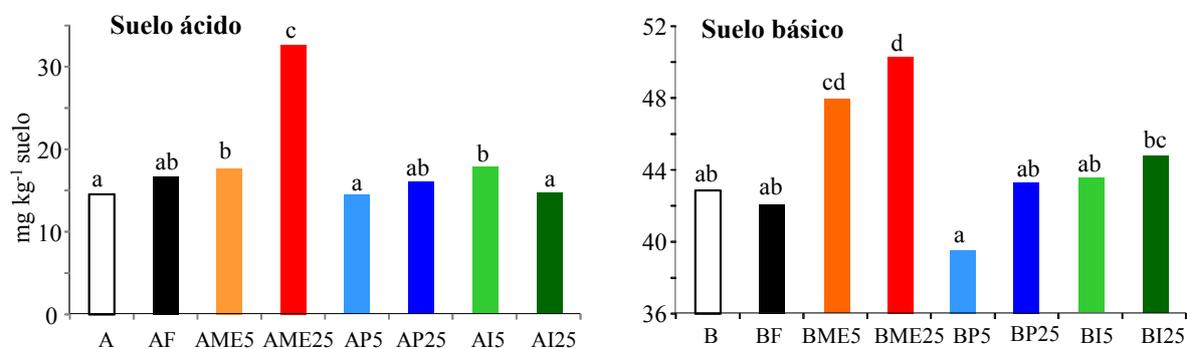


Figura V.17. Manganeso extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La aplicación de las tres cenizas de biomasa ensayadas al suelo ácido aumentó la extracción Mn por el cultivo respecto tratamiento sin fertilizar (A) (Figura V.16). Comparativamente, los mayores aumento se observaron en el tratamiento que contenía cenizas de madera adicionada a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (ME25), en el cual lo valores de Mn

extraído superaron a los promovidos por la fertilización mineral (AF). En el suelo básico, el efecto de las cenizas fue menos patente, observándose únicamente aumentos significativos respecto al suelo sin fertilizar (B), en los tratamientos con cenizas de madera (BME5 y BME25). En los suelos postcosecha ácido y básico, únicamente los tratamientos que contenían cenizas de madera dieron lugar a aumentos significativos del Mn extraído con AB-DTPA (Figura V.17). Los valores registrados de Mn extraíble con AB-DTPA, en todos los tratamientos ensayados, fueron mayores en el suelo básico (entre 40 y 50 mg kg⁻¹) que en el ácido (entre 14 y 33 mg kg⁻¹), similares a los registrados al final del periodo de incubación (IV.2.3.5), y elevados de acuerdo a los niveles criterios establecidos para este micronutriente en suelos (Soltanpour, 1991). Mientras que en el suelo ácido se comprobó una correlación positiva ($r=0.88$, $p<0.001$) entre el Mn extraído por la planta y el asimilable en el suelo postcosecha, ello no tuvo lugar en el suelo básico.

Como se indicó en el apartado IV.2.3.5. el uso de cenizas procedentes de la biomasa residual puede constituir una estrategia para reducir la toxicidad de Mn y por ello evitar la disminución de los rendimientos de los cultivos agrícolas desarrollados sobre suelos ácidos (Demeyer et al., 2001; Nkana et al., 1998). En este sentido diferentes estudios han puesto de manifiesto disminuciones de la concentración de este micronutriente en diferentes plantas (arándanos, céspedes, pinos, etc) (Gómez-Rey et al., 2013; Levula et al., 2000; Nkana et al., 2000; Omil et al., 2007; Saarsalmi et al., 2004), disminuciones que también se observaron en el presente estudio. Sin embargo, y pese a que la aplicación de cenizas aumentó el pH del suelo ácido (hasta 8.8) y los valores de pH en el suelo básico se encontraron entre 8.1 y 8.5 por lo que, y a diferencia de lo observado en suelos ácidos, la asimilabilidad de Mn en el suelo y su extracción por la planta se encontraría reducida (Adriano, 1986; Kabata-Pendias y Pendias, 2001), el aporte de aquellas procedentes de la combustión de la madera (ME) tuvo un efecto positivo sobre ambos parámetros especialmente cuando eran aplicadas al suelo ácido. Ello implicaría que el elevado contenido de Mn en la ceniza de madera (ME: 2318 mg kg⁻¹), muy superior al de las otras (P: 218 mg kg⁻¹; I: 369 mg kg⁻¹) tuvo, como indican Boh et al. (2013) mayor efecto que el inducido por el aumento del pH del suelo ácido (Tabla V.2) y se traduciría en un aumento de la movilidad y asimilabilidad de este micronutriente en los suelos (Solla-Gullón et al., 2006; Merino et al., 2006). Cabral et al. (2008) observaron un aumento del Mn asimilable de un suelo ácido cuando las cenizas de madera aplicadas presentaban un contenido de Mn

superior a 4720 mg kg⁻¹. Pese a ello, las cenizas de madera ensayadas, aplicadas a la dosis de 5 Tm ha⁻¹ mostraron una menor capacidad teórica (entre 2 y 6%) para suministrar Mn al cultivo que las procedentes la combustión de alperujo (entre 15 y 80%) o de los residuos vegetales de invernadero (entre 22 y 34%).

V.2.9. COBRE EN PLANTA Y SUELO

Tabla V.11. Concentración de cobre (mg kg⁻¹) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados (p<0.05).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	2.5a	3ab	2.4b
AF	2.5a	2.6a	1.9a
AME5	3.6bc	3.5bc	2.0a
AME25	4.8d	3.1ab	1.8a
AP5	2.8ab	3.3bc	2.8b
AP25	5.1d	3.8cd	4.2c
AI5	2.8ab	4.1d	2.4b
AI25	4.0c	3.1ab	2.8b
	<i>Suelo básico</i>		
B	4.5	2.7	2.4
BF	5.3	3.3	3.1
BME5	5.7	3.2	3.4
BME25	5.4	2.9	3.9
BP5	4.0	3.6	3.0
BP25	5.6	4.0	3.7
BI5	4.6	3.4	3.3
BI25	5.7	3.5	2.7

En el suelo ácido, la aplicación de las cenizas de biomasa residual suplementadas con N aumentó la concentración de Cu del cultivo de ryegrass durante la primera recogida de material vegetal respecto al suelo sin fertilizar (A) o fertilizado con NPK (AF); aumentos dependientes de la dosis de cenizas aplicada (Tabla V.11). Estos aumentos también se manifestaron en la segunda recogida aunque únicamente tuvieron carácter significativo en los tratamientos AP25 y AI5. En la tercera recogida, únicamente la enmienda del suelo con cenizas de alperujo a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AP25) dio lugar a un aumento de este micronutriente en planta respecto a los otros tratamientos ensayados. Por el contrario, en el suelo básico, no se observaron variaciones significativas entre los diferentes ensayos y recogidas efectuadas (Tabla V.11). Aunque Mbaherekire et al. (2003) observaron aumentos de la concentración de Cu en soja y judía cultivada sobre suelos enmendados con diferentes dosis de cenizas de madera, en general lo observado en otros estudios es que el aporte de cenizas de biomasa residual tiene una escasa influencia (Mandre, 2006; Omil et al., 2007; Ozolinčius et al., 2007; Saarsalmi et al., 2006) o tiende a disminuir la concentración de este micronutriente en la planta (Clapham y Zibilske, 1992; Krejzl y Scanlon, 1996, Moilanen et al., 2006), hecho atribuido al aumento del pH del suelo que tiende a reducir la asimilabilidad de Cu en el suelo (Lindsay, 1972; Troeh y Thompson, 1993). Los valores de concentración de Cu en ryegrass en nuestro estudio, en general, fueron bajos, encontrándose muchos de ellos por debajo del nivel de deficiencia (<4 mg kg⁻¹) establecido para este cultivo (Jones et al., 1991; Reuter y Robinson, 1986). Además los niveles registrados serían bajos si el ryegrass va a ser utilizado como alimento del ganado vacuno, ya que en general se recomienda que ellos deben estar comprendidos entre 6 y 10 mg kg⁻¹ y valores por debajo de 4 mg kg⁻¹ exigiría una suplementación de cobre extra al ganado (Suttle, 2010).

La extracción total de Cu por el cultivo de ryegrass aumentó significativamente por el aporte de las diferentes cenizas ensayadas al suelo ácido (Figura V.18). Ese efecto fue más apreciable cuando se adicionaron las cenizas procedentes de la combustión de madera (ME) o alperujo (P) aplicadas a la dosis de 25 Tm ha⁻¹. Asimismo, los niveles de Cu extraído con AB-DTPA del suelo ácido experimentaron aumentos significativos en los tratamientos que contenían las diferentes cenizas (Figura V.19), comprobándose una correlación positiva entre los valores de Cu extraído por el cultivo y con AB-DTPA del suelo postcosecha ($r=0.59$, $p<0.01$) (Tabla V.5). En el suelo básico, el efecto de las cenizas fue menos

pronunciado (Figura V.18 y V.19) no registrándose correlación entre los niveles de Cu absorbido por la planta y el extraído con AB-DTPA del suelo postcosecha (Tabla V.6). Los valores de Cu extraíble con AB-DTPA, en todos los tratamientos ensayados, fueron, al igual que lo observado en el experimento de incubación (Apartado IV.2.3.6), mayores en el suelo básico (entre 8 y 10.2 mg kg⁻¹) que en el ácido (entre 0.7 y 2.3 mg kg⁻¹). En ambos suelos los niveles de Cu extraído con AB-DTPA serían adecuados para su suministro a la planta (Soltanpour, 1985).

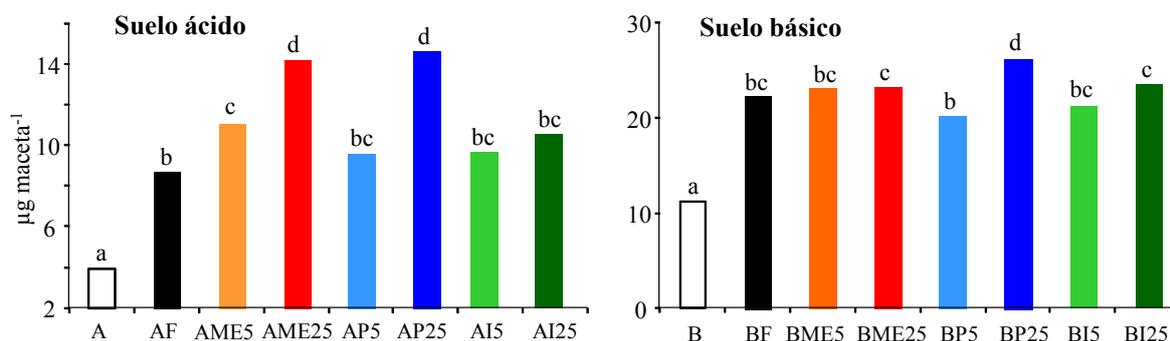


Figura V.18. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de cobre (µg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos (p<0.05).

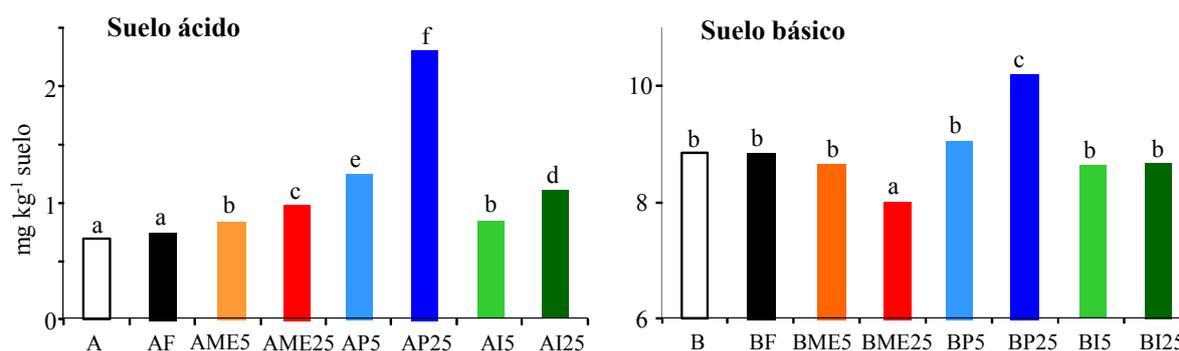


Figura V.19. Cobre extraído con AB-DTPA (mg kg⁻¹) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos (p<0.05).

Los resultados obtenidos dejaron patente que las cenizas ensayadas mostraron un escaso potencial para suministrar Cu al suelo y a la planta, siendo mayor cuando ellas eran adicionadas al suelo ácido. Esa capacidad vendría condicionada, como se señaló en el apartado IV.2.3.6, por una parte, por el aumento del pH en el suelo ácido que reduciría la asimilabilidad del Cu y por otra, por el elevado contenido de carbonatos del suelo básico, que fijaría y/o precipitaría en compuestos insolubles parte del Cu aplicado a través de estos materiales inorgánicos (Adriano, 1986; Lindsay, 1972, Kabata-Pendias y Pendias, 2001). En cambio, en suelos con elevado contenido en materia orgánica, el cobre suministrado por las cenizas tiende a unirse a compuestos orgánicos solubles, aumentando los niveles asimilable de este micronutriente (Chirenje et al., 2002; Dimitriou et al., 2006). Pese a los condicionantes reseñados, las tres cenizas ensayadas mostraron cierta capacidad de suministro; capacidad que dependía no solo del contenido de este micronutriente en cada una de ellas (mayor en las cenizas de alperujo: 214 mg kg^{-1} y menor en las de madera: 48 mg kg^{-1}) sino también de su solubilidad. En este sentido, las cenizas de madera ensayadas cuando son aplicadas a la dosis de 5 Tm ha^{-1} mostraron mayor capacidad teórica (entre 13 y 22%) para suministrar Cu al cultivo que las procedentes la combustión de alperujo (entre 2 y 4%) o de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (entre 6 y 10%).

V.2.10. ZINC EN PLANTA Y SUELO

La aplicación de las cenizas de biomasa residual suplementadas con N al suelo ácido disminuyó la concentración de Zn en las tres recogidas de material vegetal del cultivo de ryegrass respecto al suelo sin fertilizar (A) o fertilizado con NPK (AF) (Tabla V.12). En el suelo básico se observó un efecto similar, aunque en algún caso (cenizas de alperujo durante la primera y segunda recogida, y cenizas de residuos vegetales de invernadero 25 Tm ha^{-1} en la primera recogida), los valores de la concentración de este micronutriente fueron superiores a los registrados en los tratamiento B y BF. De acuerdo a los rangos de suficiencia establecidos para este cultivo (Jones et al., 1991; Reuter y Robinson, 1986), en el suelo ácido los valores de concentración de Zn en planta serían adecuados durante la primera recogida, mientras que en la segunda y tercera alcanzarían niveles de deficiencia en los tratamientos que incluían cenizas. En el suelo básico, excepto en la primera recogida,

las concentraciones de Zn en todos los tratamientos efectuados también serían deficientes para el cultivo de ryegrass

Tabla V.12. Concentración de zinc (mg kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass. Valores medios de tres repeticiones. En cada tipo de suelo y recogida de material vegetal, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ensayados ($p < 0.05$).

	Recogidas		
	1^a	2^a	3^a
	<i>Suelo ácido</i>		
A	13d	12e	12d
AF	16e	13f	12d
AME5	8.6b	3.3a	7.6a
AME25	13d	4.2b	8.3ab
AP5	6.7a	4.5b	7.8a
AP25	11c	6.2c	9.4bc
AI5	14d	8.6d	8.3ab
AI25	16e	6.2c	10c
	<i>Suelo básico</i>		
B	26a	5.7c	9.6
BF	27a	4.6b	8.6
BME5	26a	3.4a	8.3
BME25	28a	3.6a	7.3
BP5	39b	6.9d	7.6
BP25	39b	10e	8.7
BI5	27a	3.6a	7.5
BI25	43c	3.7a	8.4

Pese a las disminuciones de la concentración de Zn en planta observadas en los tratamientos que incorporaban cenizas, la aplicación de estos materiales inorgánicos aumentó la extracción de este micronutriente por el cultivo de ryegrass tanto en el suelo ácido (excepto AP5) como en el básico respecto a los tratamientos A y B (Figura V.20). En el suelo ácido los mayores aumentos correspondieron a los tratamientos que contenían

cenizas de madera (ME) o de residuos vegetales de invernadero (I), aunque en ningún caso alcanzaron los valores registrados en el suelo fertilizado con NPK (AF). En el suelo básico, únicamente los tratamientos BP5, BP25 y BI25 promovieron valores de Zn extraído por el cultivo mayores que los del suelo suplementado con NPK (BF).

En el suelo ácido postcosecha, las cenizas ensayadas se mostraron eficaces para aumentar significativamente los niveles del Zn extraído con AB-DTPA, mientras que en el suelo básico esa efectividad fue menor (Figura V.21). Comparativamente, en ambos suelos la aplicación de las cenizas de alperujo o de residuos vegetales de invernadero aplicadas a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ fomentaron los mayores aumentos de zinc extraído con AB-DTPA.

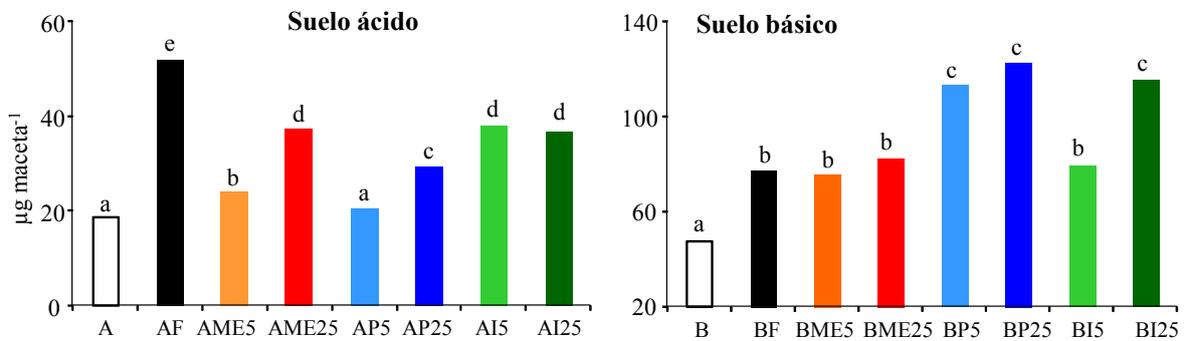


Figura V.20. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de zinc ($\mu\text{g maceta}^{-1}$) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

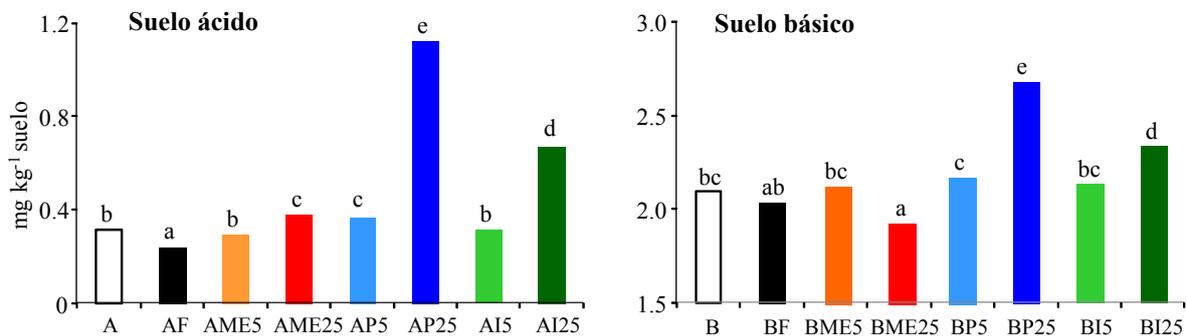


Figura V.21. Zinc extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores míos de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

Los valores de AB-DTPA registrados en el suelo ácido fueron bajos (entre 0.3-1.1 mg kg⁻¹), y en la mayoría de los tratamientos se hallaron por debajo de 0.9 mg kg⁻¹, considerado como nivel crítico para este micronutriente en suelos (Soltampour, 1985, 1992). En el suelo básico, los valores de Zn extraído con AB-DTPA fueron más elevados (entre 1.9 y 2.7 mg kg⁻¹), valores considerados como altos (Soltampour, 1985, 1992). En general, los valores de Zn extraído en los suelos postcosecha fueron más bajos que los registrados en ambos suelos al final del periodo de incubación (Apartado IV.2.3.7). En el suelo ácido, la extracción de Zn por el cultivo en los diferentes tratamientos efectuados no se correlacionó con la asimilabilidad de este micronutriente en el suelo postcosecha, lo cual sí tuvo lugar en el suelo básico ($r= 0.64$, $p<0.001$). Por último, hay que indicar que en ambos suelos postcosecha se observaron correlaciones positivas entre las formas extraídas de K, Cu y Zn: i) suelo ácido: K-Cu ($r=0.94$, $p<0.001$), K-Zn ($r=0.90$, $p<0.001$) y Zn-Cu ($r=0.92$, $p<0.001$); ii) suelo básico: K-Cu ($r=0.81$, $p<0.001$), K-Zn ($r=0.86$, $p<0.001$) y Zn-Cu ($r=0.81$, $p<0.001$) (Tablas V.5 y V.6), lo cual implicaría un mismo efecto de los tratamientos ensayados sobre las formas asimilables de estos nutrientes en el suelo.

Los resultados obtenidos dejaron patente que las cenizas ensayadas mostraron un moderado potencial para suministrar Zn al suelo y a la planta. Esa capacidad vendría condicionada, como se señaló en el apartado IV.2.3.7 y en lo indicado para el Cu (apartado V.2.9), no sólo por los contenidos y la solubilidad de este micronutriente en las cenizas sino también por el efecto de ellas sobre el suelo ácido (aumento del pH) o por el elevado contenido de carbonatos en el suelo básico; factores que reducen notablemente la asimilabilidad del Zn en el suelo, así como del Zn aportado exógenamente al medio edáfico (Adriano, 1986; Lindsay, 1972, Kabata-Pendias y Pendias, 2001). En otros estudios, se han observado aumentos, disminuciones o escasos cambios de la concentración de Zn en planta y del Zn asimilable del suelo debido a la aplicación de cenizas de madera; modificaciones que fueron dependientes del contenido de este micronutriente en esos materiales y de las características de los suelos utilizados (Cabral et al., 2008; Clapham y Zibilske, 1992; Krejzl y Scanlon, 1996; Nieminen et al., 2005; Omil et al., 2007; Rumpf et al., 2001; Saarsalmi et al., 2004, 2006; Stevens y Dunn, 2004). En el presente estudio las cenizas ensayadas presentaron niveles de Zn total entre 110 y 169 mg kg⁻¹; que se encuentran por debajo de los límites establecidos por diferentes legislaciones de países europeos para el uso de estos materiales en suelos agrícolas y forestales (Haglund y el grupo de expertos,

2008; Obernberger y Supancic, 2009). La capacidad teórica para suministrar Zn al cultivo, cuando las cenizas son aplicadas a la dosis de 5 Tm ha⁻¹ fue mayor para las procedentes de la combustión de alperujo (entre 2 y 38%), seguidas de las de madera (entre 4 y 23%) y las de residuos vegetales de invernadero (entre 10 y 17%), correspondiendo los mayores porcentajes al suelo básico. La diferencia de concentración de Zn observadas entre las cenizas de madera utilizadas en este experimento (ME: 110 mg kg⁻¹) y las del experimento de incubación (MT: 2064 mg kg⁻¹), había que atribuir las a que estas últimas procedían de la combustión de tableros que aún podían tener restos de pintura y elementos metálicos además de madera procedente de la poda del cultivo de olivar. Pohlandt et al. (1993) indicaban que las cenizas procedentes de madera pintada o impregnada pueden tener un contenido en metales pesados hasta 100 veces superior a las cenizas de los residuos forestales.

V.2.11. PLOMO Y NIQUEL EN PLANTA Y SUELO

Las cenizas de biomasa residual ensayadas contienen Ni y Pb a concentraciones variables dependiendo del tipo de biomasa residual utilizada en la combustión o gasificación (Tabla V.1). Sin embargo, su aplicación a ambos suelos y en las dos dosis ensayadas no dio lugar a la detección de estos metales pesados, según la metodología analítica utilizada (Apartado IV.1.7.10. y V.1.7.5), ni en la parte aérea del cultivo ni en las formas extraídas con AB-DTPA de los suelos postcosecha. Comparativamente y frente a las utilizadas en el experimento de incubación (Tabla IV.8), las cenizas de residuos de madera o de alperujo utilizadas en este experimento (Tabla V.1) tuvieron concentraciones menores de plomo. Además de ello y como se indicó en el apartado IV.2.3.8, el aumento del pH del suelo ácido (Tabla V.2) y el elevado contenido de carbonatos en el básico reduciría la asimilabilidad de estos metales pesados que, mayoritariamente se encontrarían en ambos suelos precipitados y/o fijados (Adriano, 1986; Kabata-Pendias y Pendias, 2001), evitando su transferencia a la planta. En otros estudios, en los que estos metales en sus formas asimilables fueron detectados en suelos, la aplicación de las cenizas de la biomasa residual, en general, no tuvieron efectos apreciables sobre la concentración de ellos en el medio edáfico y en la planta (Cabral et al., 2008; Krejzl y Scanlon, 1996; Moilanen et al., 2006; Omil et al., 2007), por lo que se considera que el uso de las cenizas de la biomasa

residual no constituye un problema de contaminación por metales pesados de suelos y cultivos vegetales, tanto a nivel agrícola como forestal (Pitman, 2006, Zhang et al., 2002).

V.2.12. ACTIVIDADES ENZIMÁTICAS DE LOS SUELOS POSTCOSECHA

Como se indicó en el apartado IV.2.2., las actividades enzimáticas son importante biomarcadores de la calidad del suelo, ya que su estado microbiológico y bioquímico, basado en estas medidas, podría ser considerado como un indicador del estado óptimo del suelo así como de los procesos de recuperación de los mismos, tanto en ecosistemas naturales como en agroecosistemas. Pandey y Singh (2010) revisaron el efecto de las cenizas de carbón en el suelo y señalaron el interés de utilizar las actividades enzimáticas para conocer el efecto de las cenizas de carbón sobre el estado biológico del suelo. Estas actividades son sensibles al estrés ambiental y la variación de las condiciones del medio puede resultar en un cambio en la composición de las especies microbianas del suelo y la modificación de su tasa metabólica (Margesin, 2005). En el caso de las cenizas de carbón, niveles elevados de pH y conductividad eléctrica pueden ser elementos importantes que limiten la actividad microbiana del suelo (Elliott et al., 1982). En el caso de las cenizas procedentes de la combustión o gasificación de la biomasa residual su efecto sobre la actividad bioquímica y microbiana constituye actualmente uno de los aspectos menos estudiados relacionados con el uso de estos materiales como enmiendas de suelos agrícolas o de suelos contaminados.

V.2.12.1. ACTIVIDAD DESHIDROGENASA (DHA)

La actividad deshidrogenasa (DHA) es un reflejo de las actividades oxidativas de la microflora del suelo (Ladd, 1985; Skujins, 1978). Esta enzima intracelular está asociada a los microorganismos, y no es estabilizada por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo (Rossel et al., 1997). Además es la encargada de la oxidación biológica de los compuestos orgánicos mediante el proceso de deshidrogenación; el cual se procede según la siguiente reacción general: $XH_2 + A \rightarrow X + AH_2$; donde XH_2 es un compuesto orgánico dador de hidrógenos y A es el correspondiente aceptor de los mismos (Trevors, 1984). La determinación de la actividad deshidrogenasa es uno de los métodos comúnmente

utilizados para evaluar la actividad microbiana del suelo (Benitez et al., 2006; Dick, 1994; Fernández-Gómez et al., 2012, Romero et al., 2010) se correlaciona positivamente biomasa microbiana, con el contenido en materia orgánica y con la respiración basal del suelo (García y Hernández, 1997).

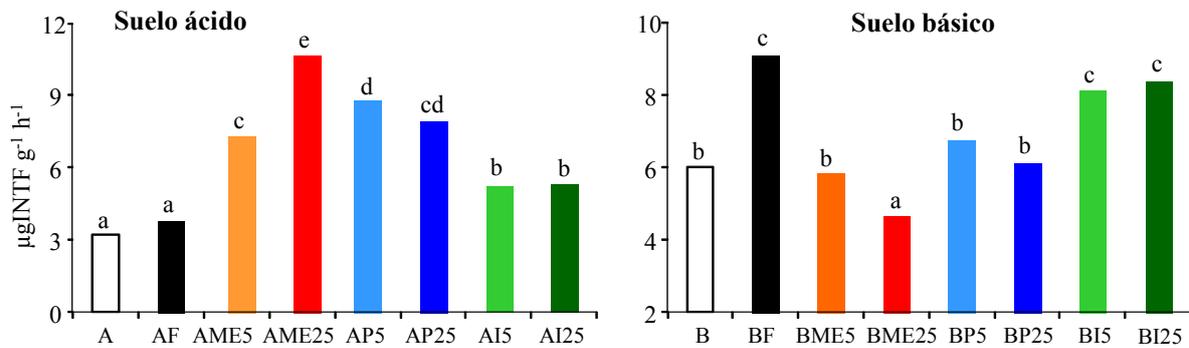


Figura V.22. Actividad deshidrogenasa ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La aplicación de las cenizas de biomasa residual suplementadas con N aumentó al actividad deshidrogenasa en el suelo ácido postcosecha respecto al suelo sin fertilizar (A) o fertilizado con NPK (AF) (Figura V.22). Comparativamente, los mayores aumentos fueron debidos al aporte de las cenizas de alperujo y de madera. Esos aumentos se relacionarían con el aumento del pH del suelo inducido por el aporte de las cenizas (Tabla V.2), observándose en este estudio una correlación positiva entre la actividad DHA y el pH de en el suelo ácido ($r = 0.64$, $p < 0.001$) (Tabla V.5). En este sentido, diferentes autores han puesto de manifiesto un aumento de la actividad deshidrogenasa conectado a un aumento del pH del suelo (Moeskops et al., 2010; Natywa y Selwet, 2011; Quilchano y Marañón, 2002), señalando Trevors (1984) que esta actividad tiende a ser muy baja en suelos con valores de pH inferiores a 6.6 o superiores a 9.5, estableciéndose un rango óptimo a un pH comprendido entre 7.7 y 8.5 (Nagatsuka y Furosaka, 1980). Por tal motivo, en otros estudios utilizando suelos de pH ácido se ha comprobado un aumento de la actividad microbiana y de la actividad deshidrogenasa cuando esos suelos fueron emendados con cenizas de madera en dosis comprendidas entre 3 y 15 Tm ha⁻¹ (Mijangos et al., 2006; Gomez-Rey et al., 2012; Jokinen et al., 2006; Perkiömäki y Fritze, 2002; Zimmermann y

Frey, 2002), con lo cual y, como se indicó en el apartado IV.2.2, el uso de estos materiales se ha considerado una estrategia para aumentar la fertilidad biológica de suelos ácidos tropicales (Bougnom et al., 2010; Bougnom et al., 2011; Nkana et al., 1998).

En el suelo básico postcosecha se observó el efecto contrario, la actividad deshidrogenasa fue mayor en el tratamiento que incluía fertilización mineral (BF) que en aquellos que contenían cenizas (Figura V.22). En este suelo, la menor actividad deshidrogenasa de los suelos enmendados con cenizas no se correlacionó con los cambios de pH inducidos por estos materiales (Tabla V.6). La menor actividad deshidrogenasa detectada en esos tratamientos podría ser debido a una mayor pérdida de materia orgánica de este suelo debido al aporte de las cenizas y no a la fertilización mineral.

Los valores de la actividad deshidrogenasa en los suelos postcosecha (entre 3.2 y 10.6 mg kg⁻¹, dependiendo del tratamiento y tipo de suelo) fueron considerablemente más elevados que los registrados en los suelos al final del periodo de incubación (entre 0.6 y 2.5 mg kg⁻¹, dependiendo del tratamiento y tipo de suelo). Este hecho sería debido al fuerte enraizamiento del cultivo de ryegrass observado en los suelos postcosecha en todos los tratamientos ensayados. Las raíces de este cultivo herbáceo liberaría exudados radiculares de bajo y alto peso molecular (Fauré et al., 2009), los cuales se ha comprobado que estimulan la actividad deshidrogenasa de los suelos (Shi et al., 2011; Sinha et al., 2009; Valé et al., 2005).

V.2.12.2. ACTIVIDAD *ORTO*-DIFENOLOXIDASA (*o*-DPO)

Las fenoloxidasas son oxidoreductasas que catalizan la oxidación de compuestos fenólicos. Las plantas y microorganismos producen fenoloxidasas intracelulares y extracelulares para una variedad de fines como degradación de la lignina y del humus, humificación, mineralización y exportación de carbono orgánico disuelto. En general, las fenoloxidasas extracelulares se utilizan por hongos y bacterias para mitigar la toxicidad de moléculas de compuestos fenólicos e iones metálicos, y ayudar en la defensa antimicrobiana (Sinsabaugh, 2010). Los compuestos fenólicos son productos de transformación intermedios de muchas sustancias de origen natural y de productos químicos sintéticos, incluidos los residuos de cultivos, otros residuos orgánicos, pesticidas y productos industriales (Perucci et al., 2000a). La actividad *o*-difenofoxidasa (*o*-DPO)

mide directamente la oxidación enzimática de compuestos fenólicos y también, es un índice indirecto sobre las condiciones de anoxia que se pueden producir en el suelo por la aplicación de diferentes enmiendas (Van Bodegon et al., 2005). En efecto, los poros del suelo podrían ser ocupados por las cenizas, causando disminución de oxígeno en el suelo (Etiegni y Campbell, 1991; Perucci et al., 2008) y por lo tanto, reducción de la actividad orto-difenoloxidasas. En el apartado III.2.1 se puso de manifiesto que las cenizas volantes de residuos de olivar tienen pequeños tamaños de partícula (65-90% <250 μm), por lo que podrían introducirse en el espacio poroso del suelo reduciendo los niveles de oxígeno en este medio.

La aplicación de las cenizas de biomasa residual suplementadas con N promovió, con alguna excepción, un aumento de la actividad orto-difenoloxidasas en ambos suelos respecto a los tratamientos sin fertilizar (A, B), siendo este efecto más apreciable en el de naturaleza básica (Figura V.23). Comparativamente, en el suelo ácido las cenizas procedentes de la combustión de madera aplicadas a la dosis de 25 Tm ha^{-1} fueron más efectivas para aumentar esta actividad oxidoreductasa, mientras que en el suelo básico todas las cenizas ensayadas, excepto las procedentes de gasificación de residuos vegetales, mostraron una capacidad significativa para aumentar la actividad orto-difenoloxidasas.

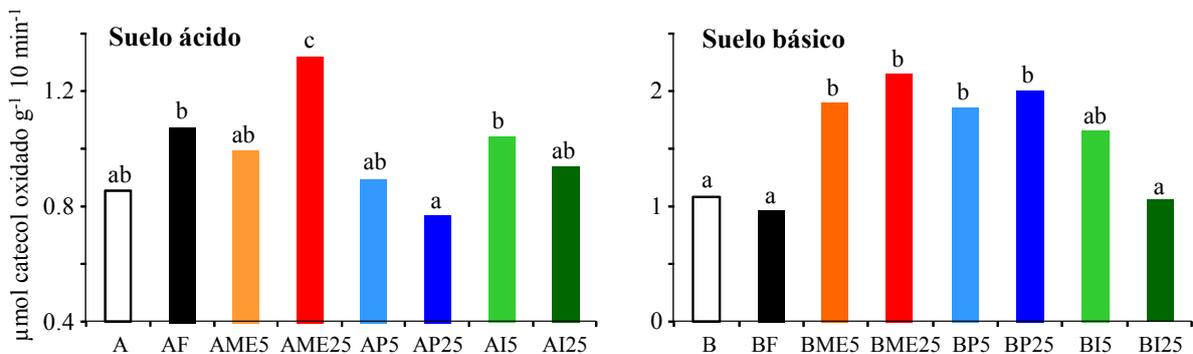


Figura V.23. Actividad *orto*-difenoloxidasas ($\mu\text{mol catecol oxidado g}^{-1} 10 \text{ min}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La actividad difenoloxidasas generalmente aumenta con el pH del suelo (Decker et al., 1999; Li et al., 2008; Sinsabaugh et al., 2008). Ese aumento podría explicar, aunque no en todos los tratamientos, los aumentos observados por esa actividad en el suelo ácido cuando

fue enmendado con diferentes dosis de cenizas. Sin embargo, no se observó correlación entre la actividad de esta enzima y el pH del suelo entre los diferentes tratamientos (Tabla V.5). En el suelo básico, en el cual la actividad orto-difenoloxidasasa fue ligeramente mayor (entre 0.96 y 2.15 $\mu\text{moles de catecol oxidado g}^{-1} 10 \text{ min}^{-1}$) que en el suelo ácido (entre 0.85 y 1.32 $\mu\text{moles de catecol oxidado g}^{-1} 10 \text{ min}^{-1}$) posiblemente porque el contenido de materia orgánica de este suelo era mayor (Tabla IV.3), si se observó correlación positiva con el pH de suelo ($r=0.74$, $p<0.001$). Además en el suelo básico, la actividad *o*-DPO se correlacionó negativamente con la actividad DHA ($r=-0.66$, $p<0.001$). Perucci et al. (2008), también observaron aumentos de la actividad difenoloxidasasa cuando un suelo básico (pH: 8.26) fue enmendado con dos dosis (5 y 20 Tm ha^{-1}) de cenizas de madera. El mantenimiento o incluso el aumento de la actividad *o*-DPO en los tratamientos que contenían cenizas indicaría que no se produjeron condiciones de anoxia debida al uso como enmienda de estos materiales.

V.2.12.3. HIDRÓLISIS DE FLUORESCÉINA DIACETATO (FDA)

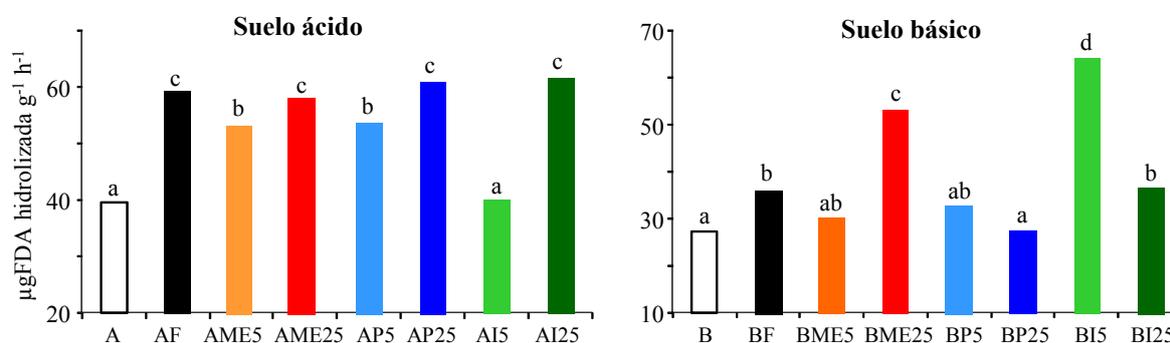


Figura V.24. Hidrólisis de la diacetato fluoresceína ($\mu\text{g FDA hidrolizada g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p<0.05$).

El análisis de fluoresceína diacetato hidrolizada (FDA) permite tener pruebas de las posibles modificaciones inducidas en la actividad hidrolítica total del suelo, actividad importante para la liberación de nutrientes a los cultivos y por lo tanto, un índice de calidad y salud del suelo (Adam y Duncan, 2001). La tasa de hidrólisis de la diacetato de fluoresceína ha sido considerada como un indicativo adecuado de la actividad microbiana

del suelo (Schnürer y Rosswall, 1982). La FDA es hidrolizada por diferentes enzimas, como proteasas, lipasas y esterases. La capacidad para hidrolizar FDA está extendida entre los organismos del suelo y se ha detectado en bacterias heterótrofas, hongos, algas y protozoos (Margesin, 2005).

En el suelo ácido postcosecha, la aplicación de las tres cenizas de biomasa residual suplementadas con N aumentó la hidrólisis de la diacetato fluoresceína (excepto AI5) respecto al suelo sin fertilizar (A) (Figura V.24). Los mayores valores se registraron cuando se habían aplicado las dosis de 25 Tm ha⁻¹ de estas cenizas, valores similares a los registrados en el suelo fertilizado con NPK (AF). En cambio, en el suelo básico postcosecha la incidencia de las cenizas sobre la hidrólisis de fluoresceína diacetato fue menor, observándose únicamente aumentos de ellas cuando este suelo fue enmendado con las procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero o de la combustión de la madera aplicada a la dosis de 25 Tm ha⁻¹. En general, en el suelo ácido se registraron valores más altos de FDA (entre 40 y 62 µg FDA hidrolizada g⁻¹ h⁻¹) que en el suelo básico (entre 27 y 64 µg FDA hidrolizada g⁻¹ h⁻¹). Ello podría ser debido al mayor contenido inicial de arcilla y carbono orgánico total del suelo básico (391 g kg⁻¹ y 22.7 g kg⁻¹, respectivamente) frente al suelo ácido (132 g kg⁻¹ y 7.6 g kg⁻¹, respectivamente), componentes que favorecen la adsorción de la FDA y de la fluoresceína en el suelo (Schnürer y Rosswall, 1982).

Perucci et al. (2006, 2008) observaron aumentos de la hidrólisis de la diacetato fluoresceína en suelos básicos enmendados con cenizas de la combustión de madera, particularmente cuando la dosis aplicada fue de 5 Tm ha⁻¹. En nuestro estudio, aumentos de la FDA tuvieron lugar cuando las cenizas de biomasa ensayadas fueron aplicadas al suelo ácido. Esos aumentos, que también se constataron a nivel de la actividad deshidrogenasa, evidenciarían un aumento de la actividad microbiana del suelo y se relacionarían con el aumento del pH (Tabla V.2) registrado en los tratamientos que incluían cenizas (Jokinen et al., 2006). Sin embargo no se observaron correlaciones positivas entre los valores de FDA y los del pH o los de la actividad deshidrogenasa registrados en los tratamientos del suelo ácido (Tabla V.5). En el suelo básico, en el cual tampoco se observaron correlaciones positivas entre la FDA y la mayoría de los parámetros analizados (Tabla V.6), el efecto del aporte de las cenizas fue más irregular. En este caso, las características de cada ceniza podrían haber influido sobre la hidrólisis de la FDA y el mayor contenido de carbono

orgánico de las cenizas de residuos vegetales invernadero (93 g kg^{-1}) podría haber afectado positivamente a la hidrólisis de fluoresceína diacetato.

V.2.12.4. ACTIVIDAD β -GLUCOSIDASA

La enzima β -glucosidasa cataliza la hidrólisis de β -D glucopiranosidos para liberar glucosa, por lo que participa en el proceso final de la degradación de la celulosa (Alef et al., 1995). Su actividad indica la capacidad del suelo para descomponer materia orgánica y, a su vez permite evaluar indirectamente el estado microbiológico del suelo.

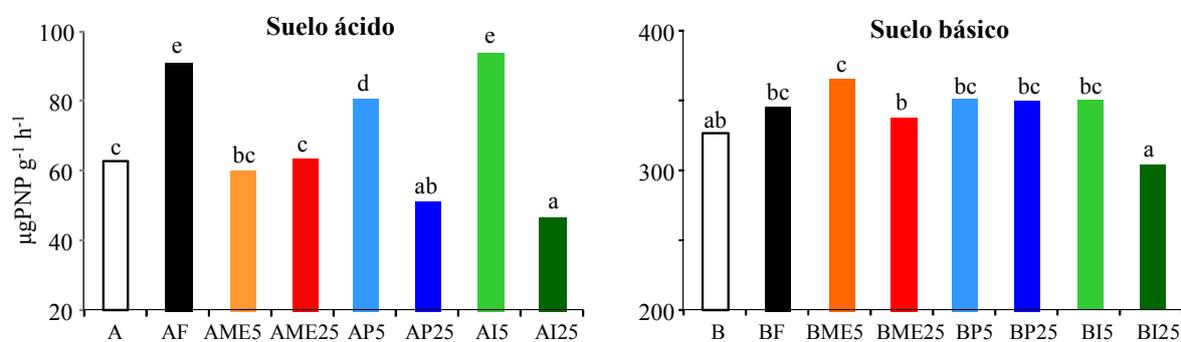


Figura V.25. Actividad β -glucosidasa ($\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La aplicación de las diferentes cenizas de biomasa residual suplementadas con N a los suelos ácidos y básico postcosecha, tanto en la dosis de 5 como de 25 Tm ha^{-1} , tuvo, con algunas excepciones, poco efecto o incluso disminuyó significativamente la actividad β -glucosidasa respecto a los suelos sin fertilizar (A, B) (Figura V.25). Únicamente se observaron aumentos significativos en el suelo ácido en los tratamientos AP5 y AI5, y en el suelo básico en el tratamiento BME5. En el suelo básico los valores de la actividad β -glucosidasa fueron apreciablemente más elevados (entre 303 y $366 \mu\text{g PNP g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) que en el suelo ácido (entre 47 y $94 \mu\text{g PNP g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Ello sería debido al mayor contenido de carbono orgánico del suelo básico (22.7 g kg^{-1}) frente al ácido (7.6 g kg^{-1}), parámetro con el cual se correlaciona positivamente esta actividad (Eivazi y Tabatabai, 1988).

Mijangos et al. (2006) y Gómez-Rey et al. (2013) observaron que la aplicación de cenizas de madera a suelos ácidos disminuyó la actividad β -glucosidasa. En general, se considera que la actividad β -glucosidasa es mayor en suelos ácidos que en alcalinos (Turner, 2010). El aumento del pH debido al aporte de las cenizas explicaría en parte la disminución de la actividad β -glucosidasa observada en algunos de los tratamientos del suelo ácido, aunque, en nuestro estudio no se observó una correlación negativa entre ambos parámetros (Tabla V.5). En cambio la actividad β -glucosidasa se correlacionó negativamente, en ambos suelos con los valores de conductividad eléctrica, Na extraído con AB-DTPA y Na total extraído por el cultivo de ryegrass: i) suelo ácido: β -glucosidasa-conductividad eléctrica ($r=-0.52$, $p<0.01$), β -glucosidasa-AB-DTPA Na ($r=-0.49$, $p<0.05$), β -glucosidasa-Na extraído planta ($r=-0.50$, $p<0.05$); ii) suelo básico: β -glucosidasa-AB-DTPA Na ($r=-0.49$, $p<0.05$), β -glucosidasa-Na extraído planta ($r=-0.47$, $p<0.05$). Diferentes autores han puesto de manifiesto una disminución de la actividad relacionada con cambios del potencial osmótico del suelo inducido por un mayor contenido en sales y de iones tóxicos específicos (Dash y Panda, 2001; Eiviazzi y Tabatabai, 1990; Frankenberger y Bingham, 1982).

V.2.12.5. ACTIVIDAD FOSFATASA ÁCIDA

Las fosfatasas participan en el ciclo del P del suelo catalizando la hidrólisis de ésteres y anhídridos del ácido ortofosfórico a formas de P asimilables para las plantas (Eivazi y Tabatabai, 1977). La fosfatasa es una hidrolasa que actúa en la hidrólisis de esteres fosfóricos, liberando fosfato inorgánico que puede ser asimilado por los microorganismos y las plantas (Alef et al., 1995). Las más estudiadas son las fosfomonoestearasas que se clasifican en ácidas y alcalinas de acuerdo al pH óptimo para su actividad (Nannipieri et al., 2011). Estas enzimas constituyen un índice de la potencialidad de un suelo para mineralizar el P orgánico y también estimar la actividad biológica de los suelos (Maire et al., 1999).

La actividad fosfatasa ácida en los suelos postcosecha fue menor en aquellos enmendados con las cenizas de biomasa (excepto el tratamiento AI5) que en los suelos sin fertilizar (A, B) o fertilizados con NPK (AF, BF) (Figura V.26). Ese efecto negativo inducido por las cenizas fue más pronunciado en el suelo ácido y cuando se aplicó la dosis de 25 Tm ha⁻¹. En general, los valores de la actividad fosfatasa fueron, aunque no en todos

los tratamientos, ligeramente más altos en el suelo ácido (entre 142 y 365 $\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{h}^{-1}$) que en el suelo básico (entre 206 y 257 $\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

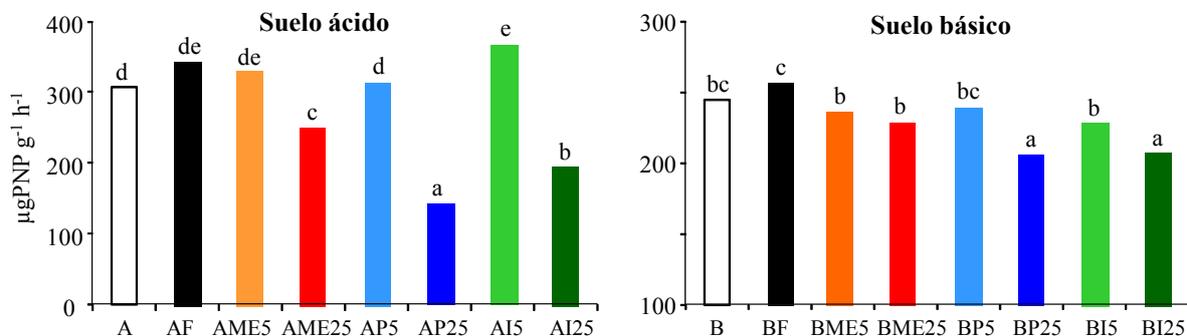


Figura V.26. Actividad fosfatasa ácida ($\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

Mijangos et al. (2000), y Zimmermann y Frey (2002) observaron disminuciones de la actividad fosfatasa ácida cuando se aplicaban diferentes dosis de cenizas de la combustión de madera a los suelos. En cambio, Clarholm (1994) y Clarholm y Rosengren-Brinck (1995) observaron el efecto contrario, especialmente cuando había transcurrido un largo periodo desde la aplicación al suelo de las cenizas. Perucci et al. (2006, 2008) analizando la fosfatasa alcalina observaron aumentos y descensos dependientes del tiempo transcurrido desde la aplicación de cenizas de madera a los suelos básicos. El efecto de las cenizas sobre la actividad fosfatasa ácida dependerá, en gran medida, del contenido de P en las cenizas y de la capacidad que tienen estos materiales para aumentar los niveles de P asimilable y soluble en el suelo. La actividad fosfatasa es dependiente del P inorgánico soluble (particularmente en forma de ortofosfato) del suelo ya que elevados niveles de este nutriente inhiben esta actividad (Nannipieri, 1994; Juma y Tabatabai, 1997; Schneider et al., 2001). Este hecho se puso de manifiesto en el suelo ácido, donde observó una correlación negativa entre la actividad fosfatasa ácida y el P extraído con AB-DTPA de los suelos postcosecha ácido ($r = -0.77$, $p < 0.001$). Además la actividad fosfatasa ácida observada en los diferentes tratamientos se correlacionó negativamente con el pH y la conductividad eléctrica de los suelos postcosecha: i) suelo ácido: fosfatasa ácida-pH ($r = -0.69$, $p < 0.001$), fosfatasa ácida-conductividad eléctrica ($r = -0.84$, $p < 0.001$); ii) suelo básico: fosfatasa alcalina-pH ($r = -0.60$, $p < 0.001$), fosfatasa ácida-conductividad eléctrica ($r = -0.68$, $p < 0.001$)

(Tablas V.5 y V.6). En general, la actividad fosfatasa ácida disminuye con el aumento del pH del suelo (Antibus y Linkins 1992; Dick et al., 1988), habiéndose observado que esa actividad es mayor en suelos con pH<4 (Turner, 2010). Asimismo se ha observado que el aumento de la salinidad del suelo afecta negativamente a la actividad fosfatasa ácida (Frankenberger y Bingham, 1982), aunque esta es menos sensible a esos aumentos que la actividades ureasa y proteasa (García et al., 1994).

V.2.12.6. ACTIVIDAD UREASA

La ureasa es un enzima extracelular está ampliamente distribuida en la naturaleza encontrándose en microorganismos, animales y plantas superiores (Tabatabai, 1994). En el suelo, la mayor parte de actividad ureasa es de origen microbiano (Klose y Tabatabai, 1999). La ureasa interviene en el ciclo del N catalizando la hidrólisis de urea o de sustratos tipo ureico, en CO₂ y NH₃, permitiendo de este modo la fertilización nitrogenada de los suelos forestales y agrícolas (Bremner y Mulvaney, 1978).

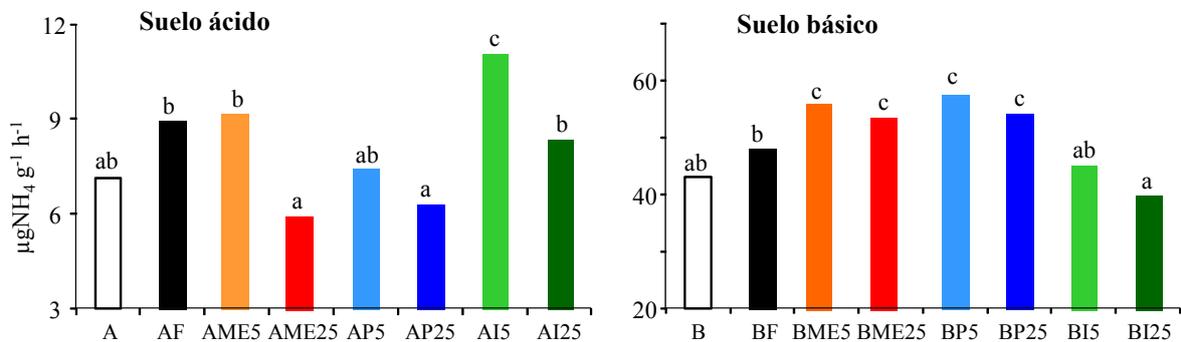


Figura V.27. Actividad ureasa ($\mu\text{g NH}_4^+ \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha. Valores medios de tres repeticiones. En cada suelo, letras distintas indican diferencias significativas entre los tratamientos ($p < 0.05$).

La actividad ureasa en los dos suelos postcosecha mostró, frente al aporte de las cenizas ensayadas, un comportamiento similar al observado en la actividad β -glucosidasa (Apartado V.2.12.4), poniéndose de manifiesto una estrecha correlación positiva entre ambas actividades enzimáticas (ácido: $r=0.52$, $p < 0.01$; básico: $r=0.69$, $p < 0.001$). En general, las dosis de 5 Tm ha⁻¹ de cada ceniza de biomasa residual suplementadas con N se

mostraron más efectivas para aumentar la actividad ureasa, observándose disminuciones de esta cuando el suelo ácido fue enmendado con 25 Tm ha⁻¹ de las cenizas de madera (AME25) y de alperujo (AP25) (Figura V.27). Al igual que la actividad β -glucosidasa, la actividad ureasa fue apreciablemente mayor en el suelo básico (entre 40 y 56 $\mu\text{gNH}_4^+ \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) que en el ácido (entre 6 y 11 $\mu\text{g NH}_4^+ \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$), debido a su mayor contenido de carbono orgánico y nitrógeno Kjeldahl (Dick, 1994, Frankenberger y Dick, 1983).

Khanna et al. (1994) y Zimmermann y Frey (2002) utilizando cenizas de madera y Sarangi et al. (2001) con cenizas de carbón observaron aumentos de las actividades de las enzimas relacionadas con el ciclo de N en los suelos enmendados con esos materiales. En nuestro estudio, la actividad ureasa se correlaciono negativamente en ambos tipos de suelos con el pH (ácido: $r=-0.43$, $p<0.05$; básico: $r=-0.56$, $p<0.01$) y con la actividad deshidrogenasa (ácido: $r=-0.50$, $p<0.05$; básico: $r=-0.50$, $p<0.05$) y con la conductividad eléctrica en él de naturaleza ácida ($r=-0.51$, $p<0.05$). El pH óptimo del suelo para la actividad ureasa se encuentra entre 6.5-7 (Paulson y Kurtz, 1970). En general, se ha observado que el aumento del pH del suelo, desde estos niveles óptimos, tiende a reducir la actividad ureasa (Kumar y Wagenet, 1984; Singh y Nye, 1984; Vahed et al., 2011) aunque también en otros estudios se ha mostrado que esa actividad es escasamente afectada por el pH (Zantua et al., 1977). Asimismo se ha observado que el aumento de la salinidad en el suelo afecta negativamente a la actividad ureasa (Frankenberger y Bingham, 1982; Liu et al., 2008; Sing y Bajwa, 1986), lo cual fue apreciado en el suelo ácido.

V.2.13. ANÁLISIS DISCRIMINANTE DE LOS RESULTADOS

El análisis discriminante es una técnica estadística que permite clasificar individuos u objetos en grupos mutuamente excluyentes y exhaustivos sobre la base de los valores observados en un conjunto de variables independientes. La metodología básica del análisis discriminante permite clasificar en dos o múltiples grupos. Una regla discriminante es un criterio que permite asignar un individuo a un grupo y que a menudo se plantea en términos de función discriminante (Cuadras, 1991; Dillon y Goldstein, 1984). La función de análisis discriminante es utilizada para determinar qué variables discriminan entre los diferentes grupos. En la función del análisis discriminante se construye un modelo de discriminación gradual (paso a paso). En cada paso todas las variables son revisadas y se evalúa cuál de

ellas contribuye más a la discriminación entre los grupos. Esa variable es incluida en el modelo, y el proceso comienza otra vez. El procedimiento “paso a paso” es dirigido por las respectivas F que incluyen o eliminan valores. El valor F de una variable indica su significancia estadística en la discriminación entre los grupos. El análisis discriminante determina una cierta combinación óptima de variables de modo que la primera función proporcione la mayor discriminación entre los grupos, la segunda proporciona una segunda discriminación, y así sucesivamente. Si de las variables que quedan por elegir ninguna discrimina de forma significativa entre los grupos analizados el algoritmo finaliza. El análisis de correlación canónica se realiza determinando dos funciones y las raíces canónicas. Los estadísticos utilizados para todas las variables en el modelo fueron los siguientes:

- *Lambda de Wilks*: También se denomina U-estadístico. Es la lambda Wilks del modelo en conjunto después de la eliminación de la variable respectiva. La lambda de Wilks puede asumir valores desde 0 (discriminación perfecta) a 1 (sin discriminación).

- *Lambda parcial*. Es la lambda Wilks asociada a la única contribución de la variable respectiva al poder discriminatorio del modelo.

- *F-remove*: es el valor de F asociado a la respectiva lambda Wilks parcial.

- *P*: es el nivel p asociado a la F-remove.

- *Tolerancia*: El valor de la tolerancia de una variable se mide como 1- Tolerancia R^2 de la respectiva variable con todas las otras variables del modelo. Cuanto mayor es la tolerancia de una variable, más información independiente del resto de variables aglutina. Si la tolerancia es muy pequeña, la variable no se incluye en la correspondiente etapa y se evita la redundancia de información.

- *1-Tolerance (R2)*: Es el valor de R^2 de la respectiva variable con las otras variables en el modelo.

Los análisis discriminantes canónicos se han utilizado en experimentación agraria, tanto la realizada a nivel de campo como de laboratorio. Así se han empleado para separar grupos que permitan la selección del ganado (Gilbert et al., 1993), que identifiquen diferentes especies vegetales (Donahue y Upton, 1996), que diferencien los suelos según el tipo de manejo agrícola (Benítez et al., 2006; Streit et al., 2002), que ayuden a la clasificación de los suelos (Vaselli et al., 1997), que discriminen la calidad o identifiquen

las propiedades más influyentes del medio edáfico (Giuffré et al., 2006; Maddonni et al., 1999), etc.

En el presente estudio y en cada tipo de suelo (ácido o básico) considerados independientemente, la mayoría de los parámetros determinados, en el cultivo de ryegrass y en los suelos postcosecha, se considerados inicialmente como posibles variables discriminantes, seleccionándose posteriormente aquellos que presentaron una mayor capacidad para discriminar entre los diferentes tratamientos que incluían fertilización mineral (NPK) o las tres cenizas ensayadas (madera-ME-; alperujo-P-, residuos vegetales de invernadero-I-) aplicadas a dos dosis 5 y 25 Tm ha⁻¹. Para el análisis discriminante del suelo, las variables seleccionadas fueron: pH, conductividad eléctrica, extracción con AB-DTPA de P, K, Na, Fe, Mn, Cu, Zn y actividades enzimáticas (deshidrogenasa -DHA-, β -glucosidasa, fosfatasa, ureasa, difenoloxidasa -DPO- y hidrólisis de fluoresceína diacetato -FDA-). Para el análisis discriminante de la planta, las variables seleccionadas fueron: peso seco total de parte aérea y extracción total de N, P, K, Na, Fe, Mn, Cu, Zn por el cultivo de ryegrass. El análisis discriminante de los resultados se realizó utilizando el programa STATISTICA 5.1 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, USA).

Suelo ácido

En la tabla V.13 se exponen los resultados obtenidos al aplicar el algoritmo de selección de variables del cultivo de ryegrass en función del tipo tratamiento aplicado al suelo ácido. En ella se aprecia que todas las variables consideradas fueron incluidas en el modelo discriminante ($p < 0.000$). De ellas, las que presentaron un mayor poder discriminante fueron las extracciones de potasio, sodio, zinc y manganeso por el cultivo de ryegrass.

La representación del análisis canónico (Figura V.28) muestra la distribución del cultivo de ryegrass según las dos funciones discriminantes generadas con las variables estudiadas en función del tipo de tratamiento desarrollado en el suelo ácido. Cada tratamiento se representa según los valores que las variables adquieren tras el análisis discriminante, que dan lugar a dos funciones canónicas. La función 1 mostró un mayor poder discriminante que la función 2 y separó el tratamiento que contenía cenizas de alperujo suplementadas con N a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AP25) del resto de tratamientos. La

Tabla V.13. Análisis discriminante del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo ácido enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

Análisis discriminante. Número de variables: 9						
	Lambda de Wilks: 0.0001	aprox. F (54.35)=89.296	p<0.0000			
	Lambda Wilks	Lambda Parcial	F-remove (6.6)	P	Tolerancia	1-Toler. (R ²)
Peso seco total	0.0000	0.5188	0.9274	0.5352	0.0943	0.9056
N total extraído	0.0000	0.4261	1.3467	0.3634	0.2328	0.7671
P total extraído	0.0000	0.1801	4.5520	0.0437	0.1111	0.8888
K total extraído	0.0000	0.0079	125.2685	0.0000	0.0571	0.9428
Na total extraído	0.0000	0.0180	54.4804	0.0000	0.3631	0.6368
Fe total extraído	0.0000	0.4012	1.4924	0.3195	0.3660	0.6339
Mn total extraído	0.0000	0.0257	37.7763	0.0002	0.1641	0.8358
Cu total extraído	0.0000	0.6068	0.6479	0.6942	0.4226	0.5773
Zn total extraído	0.0000	0.0358	26.8988	0.0004	0.2253	0.7746

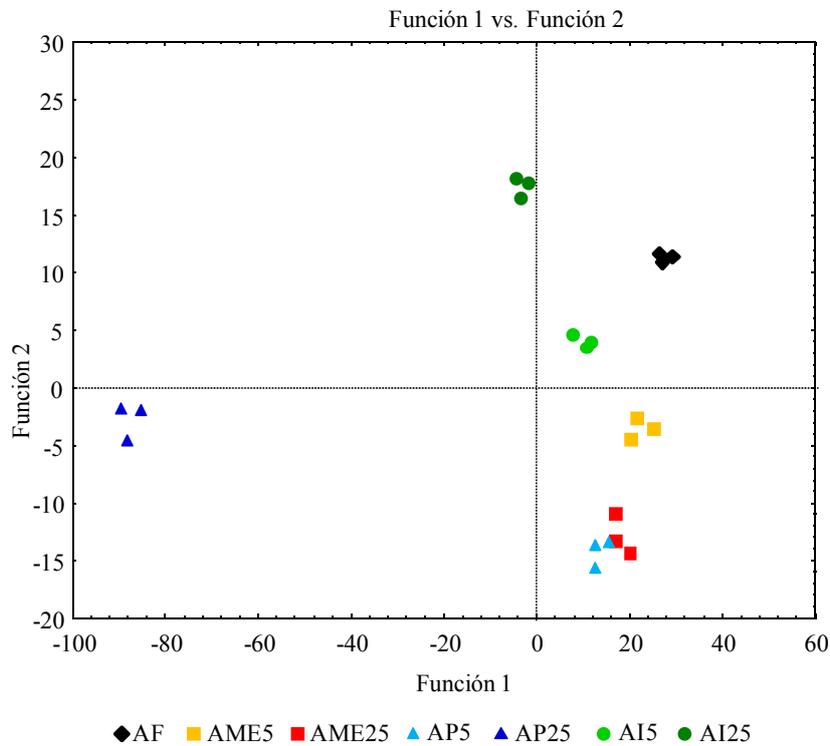


Figura V.28. Análisis canónico del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo ácido enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

función 2 separó mayoritariamente a los tratamientos que contenían cenizas de alperujo a la dosis de 5 Tm ha⁻¹ (AP5) y cenizas de madera a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AME25) del suelo fertilizado con NPK (AF) o enmendado cenizas de residuos vegetales de invernadero a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (AI25).

La aplicación del algoritmo de selección de las variables del suelo postcosecha en función del tipo tratamiento aplicado al suelo ácido puso de manifiesto la significancia en el modelo ($p < 0.000$) de todas las variables seleccionadas, siendo la extracciones de fósforo, potasio, sodio y manganeso con AB-DTPA del suelo, el pH y la actividad β -glucosidasa las que mostraron un mayor poder discriminante (Tabla V.14).

Tabla V.14. Análisis discriminante de los suelos ácido postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

Análisis discriminante. Número de variables 15						
Lambda de Wilks: 0.00000 aprox. F (90.17)=323.36 p< .0000						
	Lambda Wilks	Lambda parcial	F-remove (6.2)	P	Tolerancia	1-Toler. (R ²)
pH	0.0000	0.0032	101.0674	0.0098	0.0311	0.9688
Conductividad	0.0000	0.0829	3.6845	0.2288	0.0801	0.9198
P- ABDTPA	0.0000	0.0142	23.0947	0.0420	0.0125	0.9874
K-ABDTPA	0.0000	0.0026	123.5098	0.0080	0.0212	0.9787
Na-ABDTPA	0.0000	0.0132	24.8305	0.0392	0.0283	0.9716
Fe-ABDTPA	0.0000	0.1691	0.8186	0.6887	0.0771	0.9229
Mn-ABDTPA	0.0000	0.0080	41.2045	0.0238	0.0277	0.9722
Cu-ABDTPA	0.0000	0.0363	8.8263	0.1052	0.0245	0.9754
Zn-ABDTPA	0.0000	0.0190	17.1589	0.0560	0.0203	0.9796
Deshidrogenasa	0.0000	0.0394	8.1090	0.1138	0.0326	0.9673
Glucosidasa	0.0000	0.0085	38.8790	0.0252	0.0119	0.9880
Fosfatasa	0.0000	0.0571	5.5021	0.1617	0.0304	0.9695
Ureasa	0.0000	0.2034	1.3054	0.4945	0.1665	0.8334
FDA	0.0000	0.0448	3.5509	0.3852	0.0230	0.9769
DPO	0.0000	0.0331	9.7081	0.0963	0.0308	0.9691

En la representación del análisis canónico (Figura V.29), la función 1 separó nítidamente los tratamientos que incluían cenizas de alperujo (AP5, AP25) del resto de tratamientos, mientras que la función 2 tuvo capacidad para separar los tratamientos en los

que el suelo ácido fue enmendado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (AI5, AI25) y de alperujo a la dosis de 5 Tm ha⁻¹ (AP5) de los otros tratamientos ensayados.

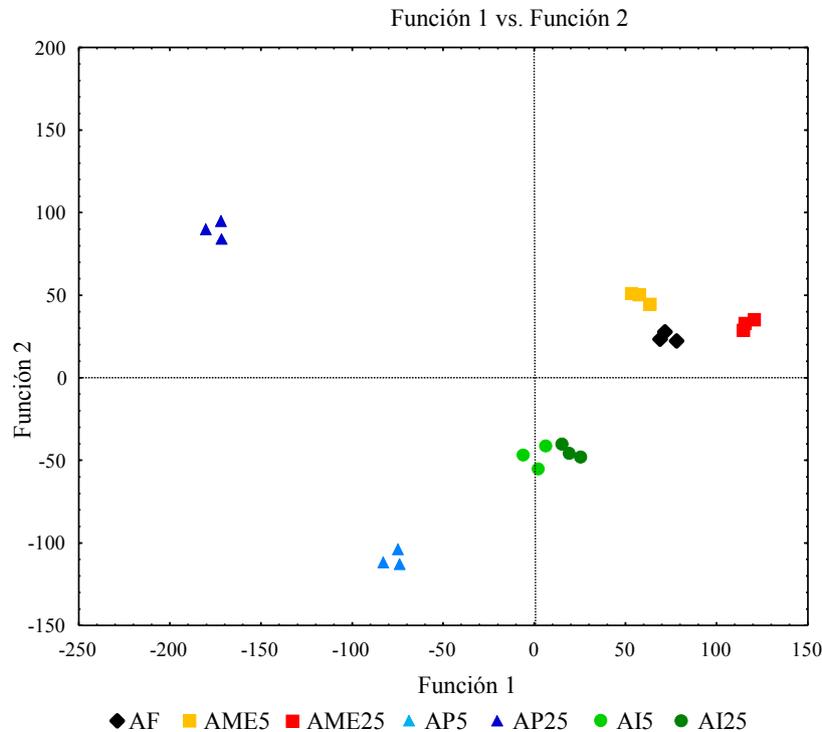


Figura V.29. Análisis canónico de los suelos ácido postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

Suelo básico

En el suelo básico, y al igual que lo observado en la tabla V.13, las variables con mayor poder discriminante del cultivo de ryegrass en función del tipo tratamiento aplicado fueron las extracciones de potasio, sodio y zinc, así como las de fósforo, nitrógeno y hierro (Tabla V.15).

En la representación del análisis canónico (Figura V.30), la función 1, y al igual que en el suelo ácido, separó el tratamiento que contenía cenizas de alperujo suplementadas con N a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (BP25) del resto de tratamientos; mientras que la función 2 discriminó los tratamientos del suelo fertilizado con NPK (BF) o enmendados con las dosis de 5 Tm ha⁻¹ de cenizas de los tratamientos que incluían cenizas a la dosis de 25 Tm ha⁻¹.

Tabla V.15. Análisis discriminante del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo básico enmendado con NPK o con cenizas de biomasa adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

Análisis discriminante. Número de variables: 9						
Lambda de Wilks: 0.0001 aprox. F (54.35)=39.68 p<0.0000						
	Lambda Wilks	Lambda Parcial	F-remove (6.6)	P	Tolerancia	1-Toler. (R ²)
Peso seco total	0.0000	0.2555	2.9133	0.1094	0.1254	0.8745
N total extraído	0.0000	0.1521	5.5717	0.0276	0.1409	0.8590
P total extraído	0.0000	0.0229	42.5387	0.0001	0.1240	0.8759
K total extraído	0.0000	0.0078	126.8488	0.0000	0.0501	0.9498
Na total extraído	0.0000	0.0318	30.4398	0.0003	0.5823	0.4176
Fe total extraído	0.0000	0.0996	9.0313	0.0084	0.5207	0.4792
Mn total extraído	0.0000	0.2330	3.2918	0.0864	0.3470	0.6529
Cu total extraído	0.0000	0.3932	1.5431	0.3057	0.3232	0.6767
Zn total extraído	0.0000	0.1644	5.0799	0.0342	0.1651	0.8348

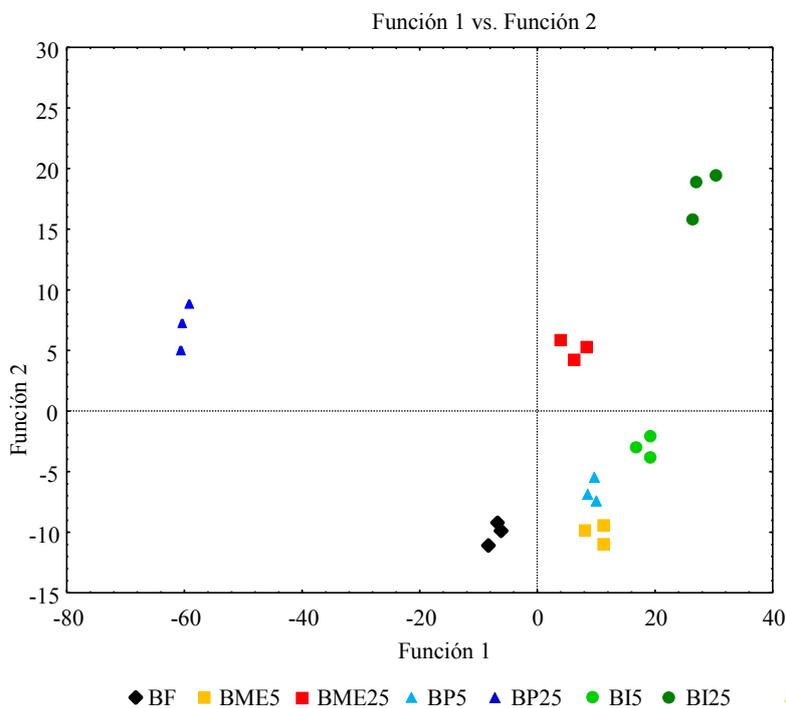


Figura V.30. Análisis canónico del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo básico enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

Tabla V.16. Análisis discriminante de los suelos básico postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

Análisis discriminante. Número de variables 15						
Lambda de Wilks: 0.00000 aprox. F (90.17)=67,82 p< .0000						
	Lambda Wilks	Lambda parcial	F-remove (6.2)	P	Tolerancia	1-Toler. (R ²)
pH	0.0000	0.03921	4.0833	0.3617	0.0318	0.9681
Conductividad	0.0000	0.0001	858.8725	0.0261	0.0020	0.9979
P- ABDTPA	0.0000	0.0022	73.6933	0.0889	0.0058	0.9941
K-ABDTPA	0.0000	0.0133	12.3197	0.2147	0.0159	0.9840
Na-ABDTPA	0.0000	0.0006	257.7017	0.0476	0.0016	0.9983
Fe-ABDTPA	0.0000	0.0011	153.2846	0.0617	0.0017	0.9982
Mn-ABDTPA	0.0000	0.0585	2.6780	0.4364	0.0721	0.9278
Cu-ABDTPA	0.0000	0.0131	12.4924	0.2132	0.0097	0.9902
Zn-ABDTPA	0.0000	0.0013	122.5293	0.0690	0.0015	0.9984
Deshidrogenasa	0.0000	0.0276	5.8618	0.3060	0.0135	0.9864
Glucosidasa	0.0000	0.0314	5.1360	0.3255	0.0202	0.9797
Fosfatasa	0.0000	0.0618	2.5270	0.4475	0.0471	0.9528
Ureasa	0.0000	0.0919	1.6460	0.5346	0.0786	0.9213
FDA	0.0000	0.1013	11.1746	0.4715	0.1102	0.8989
DPO	0.0000	0.0013	119.1746	0.0700	0.0020	0.9979

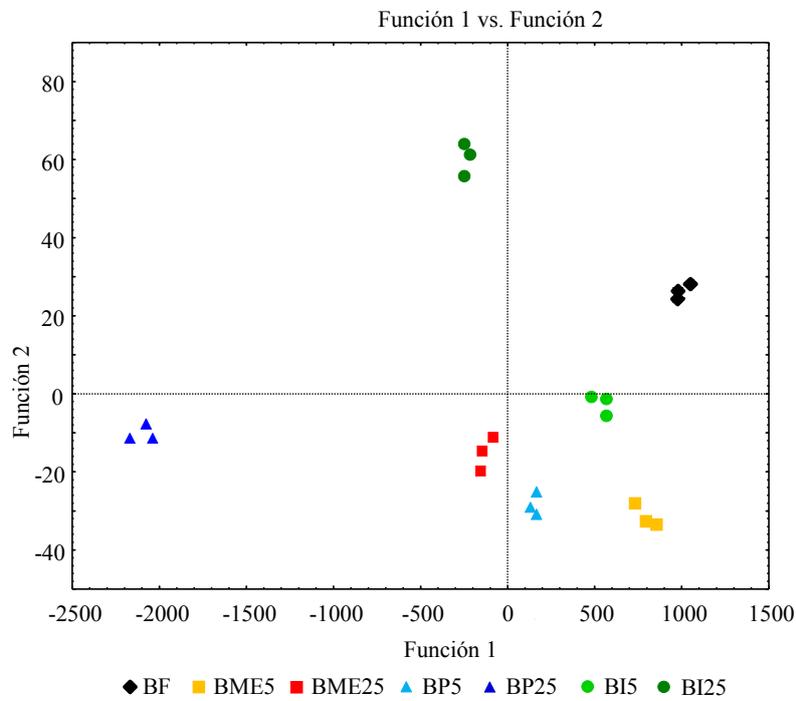
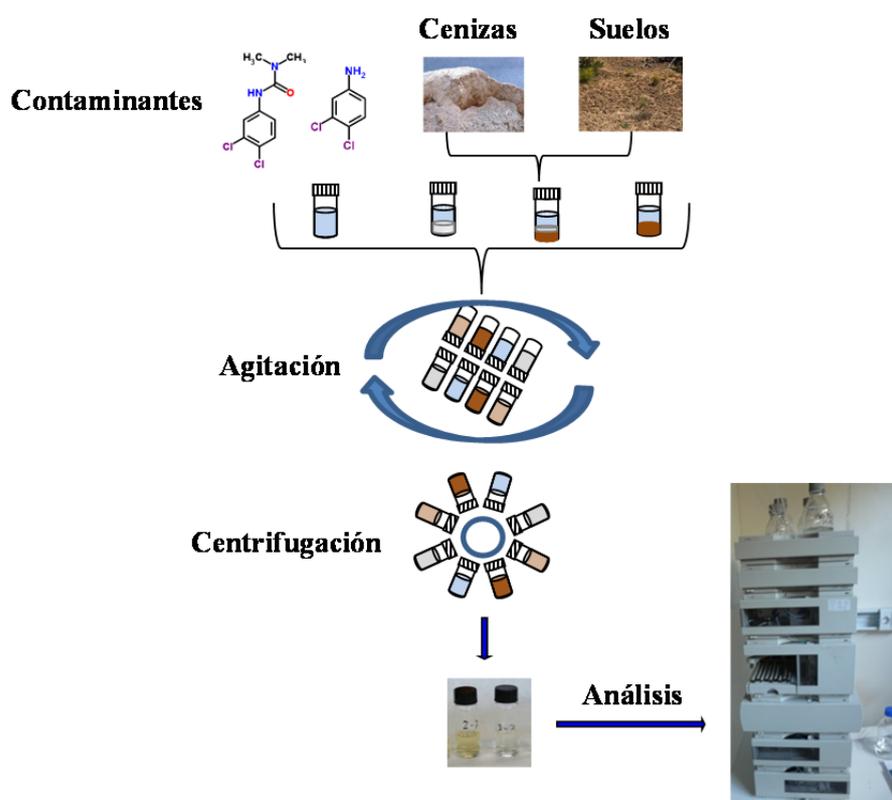


Figura V.31. Análisis canónico de los suelos básico postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha⁻¹.

En los suelos básico postcosecha, las variables con mayor poder discriminante fueron únicamente la conductividad eléctrica y el sodio extraído con AB-DTPA (Tabla V.16). La representación del análisis canónico (Figura V.31) puso de manifiesto que la función 1 separaba el tratamiento que contenía cenizas de alperujo a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (BP25) del resto de tratamientos; mientras que la función 2 tuvo capacidad, aunque de forma menos significativa, para discriminar el tratamiento que incluía cenizas de residuos de vegetales de invernadero aplicados a la dosis de 25 Tm ha⁻¹ (BI25) de los otros tratamientos ensayados en el suelo básico.

CAPÍTULO VI. CAPACIDAD DE LAS CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL PARA ADSORBER RESIDUOS DE PLAGUICIDA



VI.1. MATERIALES Y MÉTODOS

VI.1.1. CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL UTILIZADAS

Diferentes tipos de cenizas generadas a partir de la combustión o gasificación de biomasa residual procedente de la actividad agrícola (residuos vegetales de invernadero) y agroindustrial (residuos de la extracción del aceite de oliva) de Andalucía seleccionadas para la adsorción de plaguicidas. El análisis químico de las mismas aparece en la tabla VI.5 del apartado VI.2.1.1.

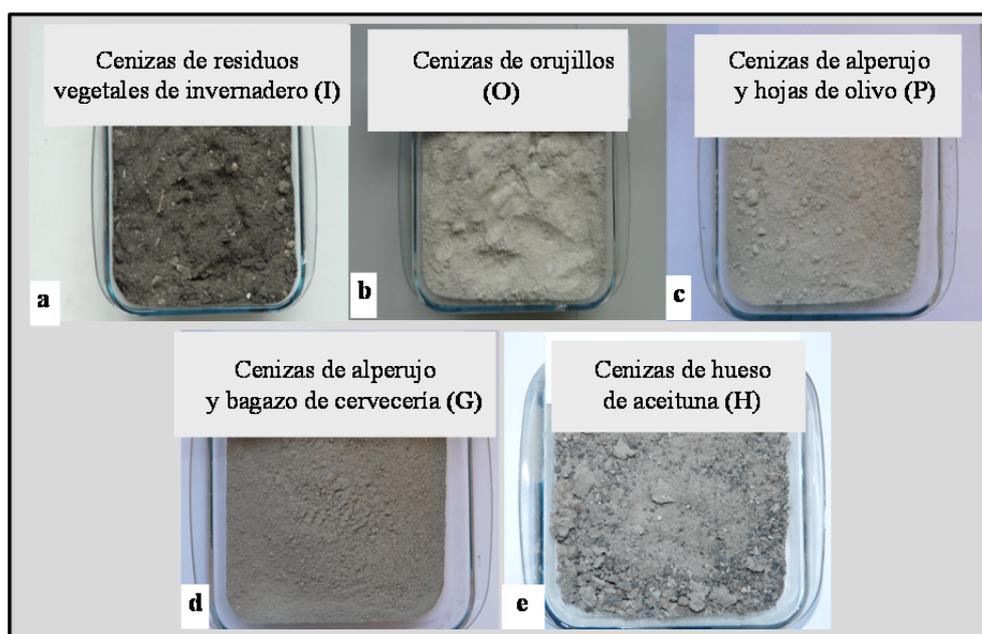


Figura VI.1. Tipos de cenizas utilizadas como adsorbentes de plaguicida.

I: Cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (principalmente tomate, pimiento, sandía y calabacín) (Figura VI.1a). Las cenizas fueron suministradas por la Empresa Albaida, Recursos Naturales y Medio Ambiente, S.A., en la planta de tratamiento de residuos vegetales de invernadero, Níjar (Almería). La planta genera energía eléctrica por un sistema de gasificación, y el gas producido mediante un sistema de caldera acuotubular (270°C) y un conjunto turbina-generador lo transforma en electricidad. La planta tiene una capacidad de tratamiento de 21600 Tm año⁻¹ de residuos vegetales de invernadero, con una producción eléctrica estimada de 13.6 GWh año⁻¹.

O: Cenizas procedentes de la combustión de orujillos u orujos secos extractados, residuos generados después de la obtención del aceite de orujo de oliva (Figura VI.1b). Las cenizas fueron suministradas por la Planta de Biomasa La Loma, Villanueva del Arzobispo (Jaén). La combustión de los orujillos se lleva a cabo en caldera Foster Wheeler, del tipo quemador/parrilla a 450°C, que consume anualmente aproximadamente 104000 Tm de orujillos, con una producción eléctrica estimada de 113 GWh año⁻¹.

P: Cenizas procedentes de la combustión de alperujo u orujo húmedo mezclado con hojas de olivo (Figura VI.1c). Las cenizas fueron suministradas por la Central Eléctrica de Biomasa Agroenergética de Baena (Córdoba). La combustión de los alperujo con hojas de olivo se lleva a cabo en caldera Standad Kessel, del tipo parrilla móvil a 450°C, que consume anualmente aproximadamente 225000 Tm año⁻¹, con una producción eléctrica estimada de 169 GWh año⁻¹.

G: Cenizas procedentes de la combustión de alperujo mezclado con bagazo de cervecería (Figura VI.1d). Las cenizas fueron suministradas por la cooperativa El Tejar en concreto por la planta de Vetejar, Palenciana (Córdoba). La combustión de alperujo con bagazo de cervecería se lleva a cabo en caldera Foster Wheeler, de lecho fluido a 850°C, que consume aproximadamente 150000 Tm año⁻¹, con una producción eléctrica estimada de 90 GWh año⁻¹.

H: Cenizas procedentes de la combustión de huesos de aceituna (Figura VI.1e). Los huesos de aceituna son un subproducto generado al optimizar la extracción del aceite de oliva mediante el sistema de centrifugación por dos fases que separa el hueso de la pulpa de la aceituna. Las cenizas fueron suministradas por empresa Romeroliva S.L, Deifontes (Granada). La combustión de los huesos de aceituna se realizó en una caldera tipo parrilla a 200°C, la energía producida es utilizada para cubrir los gastos energéticos de la empresa.

VI.1.2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA EL ANÁLISIS DE LAS CENIZAS

VI.1.2.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

En las cenizas ensayadas se efectuaron los siguientes análisis:

- pH y Conductividad Eléctrica (CE), según método descrito en el apartado III.1.2.3.
- Carbonatos (CO₃Ca), según método descrito en el apartado III.1.2.4.
- Capacidad Intercambio Catiónico (CIC), según método descrito en el apartado III.1.2.5.
- Carbono Orgánico Total (COT), según método descrito en el apartado III.1.2.6.
- Nitrógeno Kjeldahl Total (NKT), según método descrito en el apartado III.1.2.7.

VI.1.2.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Los contenidos en SiO₂, no se pueden analizar tras la digestión ácida, dado que el H utilizado en la digestión ataca a la sílice de la muestra y forma H₂SiF₆ induciendo la pérdida de silicio en forma SiF₄, según la reacción:



Por tanto, el contenido de SiO₂ se determinó directamente por Fluorescencia de Rayos X (FRX) en las muestras sólidas. La FRX se basa en bombardear la muestra con rayos X (primarios), estos excitan los átomos, que al volver a su estado inicial, emiten rayos X (radiación secundaria) de longitudes de onda determinadas. Esta técnica se usa para conocer con rapidez la composición elemental de un material sólido, en polvo o en estado líquido. El empleo de patrones adecuados permite realizar un análisis cuantitativo de los elementos presentes.

El instrumental utilizado para este análisis pertenece al Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. El equipo es un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos-X de 4 KW de potencia, PHILIPS Magix Pro (PW-2440). Este equipo tiene capacidad para análisis de

elementos desde número atómico 11 en adelante, en muestras sólidas, ya sea en concentraciones elevadas (elementos mayores) o en trazas. Los límites de detección típicos son de 0.01 ppm para los elementos mayores y de 1-5 ppm para los trazas.

VI.1.2.1.2. ANÁLISIS DE CARBONO TOTAL (CT)

El contenido de carbono total fue analizado en el servicio técnico de la Estación Experimental del Zaidin, mediante un analizador elemental Leco TruSpec CN, que mide el carbono como dióxido de carbono (procedente de la combustión completa de la muestra a 950°C) mediante un detector de infrarrojo. La cuantificación se realiza con patrones de referencia certificados de distinta concentración de carbono.

VI.1.2.1.3. ANÁLISIS DE LA CAPTACIÓN DE AGUA Y HUMEDAD EQUIVALENTE DE LAS CENIZAS

Una muestra de las cenizas secas a 105°C se pesa en una cápsula y se introducen en un desecador que contiene una solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en saturación y una T^a constante de 20°C. El sistema genera una atmósfera con una presión relativa de $P/P_0=0.32$. A continuación, se va determinando cada dos días el incremento de peso de las cenizas hasta alcanzar el equilibrio (Keeling, 1961). Este método permite conocer de forma directa la captación de agua por las cenizas ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) y el carácter polar relativo de las superficies de las cenizas.

Se determina también la máxima capacidad de retención de agua en las cenizas o la humedad equivalente que es por convención la cantidad de agua que retiene una muestra cuando se la somete, previamente saturada, a una fuerza igual a 1000 veces la gravedad, lo que representa una fuerza equivalente a 1/3 atmósferas. Para ello, se sitúa la muestra sobre una placa porosa (placa de Richard) en una olla metálica conectada a un compresor y se somete a una serie de presiones. Cuando se iguala la presión que suministramos a la fuerza de succión, el agua sale de la ceniza. Las muestras se someten a 15 atmósferas para determinar la cantidad de agua más fuertemente retenida o no disponible en las cenizas (en poros pequeños de diámetro $<0.2 \mu\text{m}$) y a 1/3 de atmósfera (poros de diámetro entre 0.2-8 μm).

VI.1.2.2. CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS

VI.1.2.2.1. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas y amorfas en las cenizas de biomasa se lleva a cabo mediante Difracción de Rayos X (DRX). Este método se basa en una interacción entre los Rayos X y la materia cristalina que produce la difracción. La radiación al incidir sobre una materia cristalina se difracta cuando cumple la ley de Bragg, $n\lambda=2d\sin(\theta)$, y manteniendo la λ del haz incidente y n constantes se pueden determinar variaciones en el espacio entre planos reticulares, o bien en el ángulo de difracción. La muestras finamente trituradas se montan en un soporte adecuado. La muestra es irradiada con rayos X de una determinada longitud de onda, y la muestra y el detector girarán simultáneamente cambiando el ángulo, así a medida que los diferentes planos se ajustan a la ley de Bragg se produce la radiación.

La mineralogía de las cenizas fue investigada por DRX utilizando un Panalytical X'Pert Pro difractómetro (radiación $\text{CuK}\alpha$, 45 kV, 40 mA) equipado con un X'Celerator detector de estado sólido. Los patrones de difracción de polvo de rayos X de muestras a granel se registraron utilizando soportes orientados al azar. El estudio se realizó en el grupo de investigación de Geoquímica Experimental y Computacional del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada.

VI.1.2.2.2. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Para la detección de posibles moléculas en las cenizas se realizó el análisis de infrarrojo. El equipo utilizado fue un espectrómetro de Rayos Infrarrojos por Transformada de Fourier JASCO 6200. Las medidas se realizaron de la zona del espectro electromagnético de IR comprendida entre 600 y 4000 cm^{-1} , a una resolución de 2 cm^{-1} con la técnica de ATR (Reflectancia total atenuada). El estudio se realizó en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

VI.1.2.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y MORFOLÓGICAS

A continuación se describen las técnicas analíticas empleadas para el análisis del área superficial específica (SSA) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) en las cenizas de biomasa. El análisis granulométrico siguió el método descrito en el apartado IV.1.7.1., para la fracción de cenizas <2 mm.

VI.1.2.3.1. ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA)

El cálculo del área superficial específica (SSA) fue evaluado con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de medición de las isothermas de adsorción de N₂ líquido (-196°C); en el aparato automático Coulter SA3100 a una alta sensibilidad y una baja presión relativa (0.005-0.05) utilizado para materiales microporosos. Antes de cada análisis, las muestras se desgasificaron en vacío a 150°C durante 90 min. Se realizaron 3 réplicas de cada muestra con un peso de 1 g. Debido a los diferentes tamaños de partícula y la heterogeneidad de las fracciones de cenizas, todas las muestras de cenizas se tamizaron (<2 mm). Los valores resultantes se relacionaron con el área superficial total de la muestra (m² g⁻¹ ceniza). El estudio se realizó en el grupo de investigación de Geoquímica Experimental y Computacional del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Granada.

VI.1.2.3.2. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para conocer las características morfológicas de las cenizas con más detalle, se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-510, que trabaja con un voltaje de 25 kV. Las muestras se montaron en un portamuestras de aluminio mediante un papel adhesivo de doble cara y posteriormente fueron metalizadas con oro para conferirles carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Las

imágenes fueron generadas por electrones secundarios y digitalizados con el programa Scan Vision. El microscopio pertenece al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y está ubicado en la sede de la Facultad de Farmacia.

VI.1.3. COMPUESTOS ORGÁNICOS ENSAYADOS

Para evaluar la capacidad adsorbente de las cenizas de biomasa residual, se realizaron ensayos preliminares con moléculas de plaguicidas de distinta familia química, actividad y propiedades fisico-químicas: diurón y su metabolito 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA); metalaxil; imidacloprid y su metabolito, ácido 6-cloronicotínico; y bentazona. Finalmente, el plaguicida seleccionado para los ensayos fue el herbicida, diurón (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) y su metabolito mayoritario 3,4-DCA ((1-Amino-3,4-diclorobenceno) (Tabla VI.1 y Figura VI.2), ambos fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer (Augsburgo, Alemania).

Tabla VI.1. Propiedades fisico-químicas de los compuestos orgánicos seleccionados.

	Diurón	3,4-DCA
Pureza (%)	97.7	99.5
Koa	707.95 (21°C)	489.78
Presión de vapor (Pa)	$1.1 \cdot 10^{-6}$ (25°C)	1.3 (20°C)
Peso molecular (g mol^{-1})	233.1	162
Punto de fusión (°C)	158-159	72
Solubilidad en agua (mg l^{-1})	36.4 (25°C)	580 (20°C)
pKa	13.55	2.97

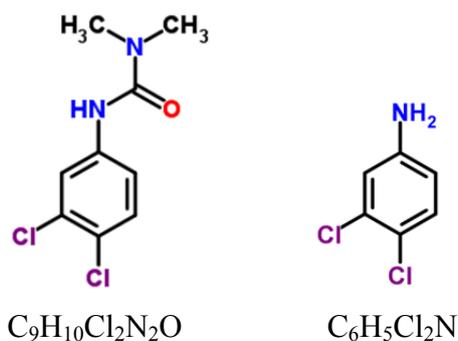


Figura VI.2. Fórmula estructural y estequiométrica de diurón y 3,4-DCA.

VI.1.3.1. DIURÓN Y SU METABOLITO 3,4-DCA

El diurón es un herbicida sistémico absorbido principalmente por la raíz y se transloca por el xilema inhibiendo la fotosíntesis, en concreto bloquea la transferencia de electrones a nivel del fotosistema II. Permite un control selectivo de las malas hierbas en múltiples cultivos como, espárrago, árboles frutales, viñedos, cultivos de olivo, algodón, caña de azúcar, cereales, soja, maíz...(Tomlin, 2003), a dosis de $1.8 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. También es usado para el control total de musgos y malas hierbas en zonas no cultivadas a dosis de $3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, y en pinturas para reforzar la acción antiincrustante y controlar el crecimiento de algas en estructuras sumergidas.

El diurón está ampliamente distribuido en el mundo debido a uso agrícola y no agrícola. Ha sido encontrado en aguas superficiales y subterráneas en países tales como Estados Unidos, Francia, Alemania y España (Balakrishanan et al., 2012; Claver et al., 2006; Cox, 2003; Lennartz et al., 1997). Se retiene en los componentes del suelo, principalmente al carbono orgánico. Su persistencia en suelos va desde el mes hasta el año. Fernández-Bayo et al. (2009b) encuentran en suelos de la región mediterránea con un bajo contenido en carbono, una persistencia para el diurón de 259 días. En ensayos de campo realizados por nuestro grupo de investigación, bajo condiciones áridas, la persistencia del diurón en la capa arable es superior a 3 meses (datos no publicados). En estudios realizados en Canadá y Hawai han detectado residuos de diurón después de tres años de su aplicación en campo (Cox, 2003). La aplicación continuada de este compuesto reduce su tiempo de vida media desde los 81 días hasta los 37 días, efecto que no es observado en otros herbicidas (Rouchaud et al., 2000). La presencia de diurón en suelos y aguas, es capaz de desestabilizar las comunidades ecológicas microbianas, incluyendo algas y hongos, eliminando especies o inhibiendo la actividad microbiana (Cox, 2003; Prado y Airoidi, 2001).

La degradación del diurón en el suelo genera varios metabolitos, siendo la 3,4-DCA el más recalcitrante ya que se desorbe más débilmente y se acumula en el medio (Fernández-Bayo et al., 2009b; Tixier et al., 2000, 2001). Este metabolito es potencialmente más tóxico que el diurón y difícilmente degradado por las bacterias del suelo. La 3,4-DCA se encuentra con frecuencia en las aguas, ya sea por ser liberado con las aguas residuales de la industria química o por proceder de la degradación de

diferentes herbicidas y otros compuestos relacionados que se liberan en el medio. Este metabolito es muy persistente en el suelo y en las aguas, y afecta a la población microbiana del suelo y a las especies acuáticas (Castillo et al., 2014).

La EPA clasifica toxicológicamente al diurón como clase III, es decir, sustancia tóxica y ligeramente peligrosa, y lo incluyó como sustancia carcinogénica en 1997 (Malato et al., 2002; Tomlin, 2003). Su utilización está limitada al tratamiento de zonas no agrícolas (carreteras y ferrocarriles) y como antiincrustante para embarcaciones. El diurón es ligeramente tóxico en aves e invertebrados acuáticos y moderadamente en peces, su DL_{50} oral en ratas es de 3400 mg kg^{-1} (Giacomazzi y Cochet, 2004). Por esta baja toxicidad la OMS lo clasifica toxicológicamente como clase U (WHO, 2004). Su degradación genera metabolitos más tóxicos (Tixier y col., 2000). Uno de estos metabolitos es la 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), clasificada como sustancia venenosa de clase II según la OMS. Actualmente es considerado por la Unión Europea como sustancia peligrosa prioritaria dentro del marco de la prevención de contaminación de aguas (Directiva 2013/39/UE). En España las normas de calidad ambiental, en el ámbito de la política de las aguas (RD 60/2011), determinan que la concentración del diurón en el agua no debe superar el valor de $1.8 \mu\text{g l}^{-1}$ que es la Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) o Media Anual (NCA-MA) fijada para este herbicida en agua.

VI.1.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS

Los suelos seleccionados para este estudio proceden del sureste español y se caracterizan por tener un bajo contenido en carbono orgánico y valores diferentes de pH. El suelo ácido (Sa), clasificado como Cambisol crómico (Figura IV.2 del apartado IV.1.2), está localizado en el paraje Cerro Pelado, en las cercanías de Guarroman (Jaén). El suelo básico (Sb), clasificado como Cambisol calcárico (Figura IV.3 del apartado IV.1.3), está localizado en el cortijo la Parra, en el término municipal de Deifontes (Granada).

El muestreo de estos suelos se realiza considerando la capa arable (0-20 cm). Las muestras recogidas se secan y tamizan a través de tamices de luz de malla $<2 \text{ mm}$. La descripción de suelo, y el análisis químico y textural de la capa arable del suelo ácido y

básico esta descrita en el apartado IV.1.2 y IV.1.3, respectivamente. La metodología utilizada para estos análisis se describe a lo largo del apartado IV.1.7.

VI.1.5. ESTUDIOS DEL POTENCIAL DE ADSORCIÓN DE LAS CENIZAS PARA RESIDUOS DE PLAGUICIDA

Debido a la importancia que tienen los procesos de adsorción, existe ya una metodología establecida por la Unión Europea para determinar la capacidad de adsorción de los suelos frente a los contaminantes orgánicos en sistema en equilibrio (OECD, 2000). Sin embargo, los estudios de adsorción en cenizas requieren una puesta a punto de esta metodología, con el fin de determinar de la relación óptima cenizas:solución. Para ello, se realizó una prueba de adsorción inicial con las cenizas tamizadas por 2 mm variando la concentración de sorbente, y manteniendo constante la cantidad de soluto y demás condiciones en que ocurre el proceso. En estos estudios preliminares se ensayaron distintas cantidades (5, 0.5 y 0.2 g ml⁻¹) de cada una de las cenizas (I, O, P, G, H) en un volumen de 10 ml de una solución acuosa del plaguicida o metabolito a una concentración determinada.

Una vez establecida la relación sorbente:solución, se estudió el potencial de adsorción de las cenizas mediante estudios de la cinéticos de adsorción e isothermas de adsorción-desorción. Posteriormente y dado que las cenizas de biomasa pueden ser empleadas como fertilizantes de suelos, se plantea el estudio de su papel como adsorbente de contaminantes cuando se aplican a los suelos agrícolas como enmienda inorgánica. El interés de este estudio estriba en la posibilidad de incrementar el potencial adsorbente de suelos agrícolas, con bajo contenido en carbono orgánico, para estos compuestos y de minimizar su dispersión en el medio o su paso a las aguas, reduciendo así sus efectos adversos en el medio.

VI.1.5.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE LAS CENIZAS

Se pesaron por duplicado 0.2 g de cenizas de biomasa en tubos de centrífuga de vidrio de 25 ml con tapón de politetrafluoroetileno (PTFE), a los que se añadieron 10 ml de una solución plaguicida preparada en agua mili-Q a una concentración de 3 µg ml⁻¹.

Estas suspensiones se agitaron por volteo a diferentes tiempos (0.5; 1.5; 3; 6; 10; 24; 48 h) en cámara termostatzada a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. A cada tiempo, la muestra se centrifugó a 3800 rpm a 20°C durante 20 min (centrífuga Eppendorf 5810 CR) y el sobrenadante se pasó por filtros PTFE de $0.2 \mu\text{m}$ de poro antes de analizarlo por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR). Para determinar las pérdidas de plaguicida por degradación química o retención en el material se preparó un control que consistió en una solución estándar de plaguicida sin cenizas. Para controlar posibles interferencias en la determinación de estos compuestos debidas a la matriz se utilizó otro control que consistió en una suspensión de cenizas sin plaguicida. Ambos controles siguieron los mismos pasos que el resto de suspensiones ensayadas. La cantidad de pesticida adsorbido por cada ceniza (X , $\mu\text{g g}^{-1}$) se calculó por diferencia entre la concentración inicial del plaguicida en la solución (C_i) y la final determinada a cada tiempo de agitación (C_t) expresadas en $\mu\text{g ml}^{-1}$:

$$X = \left(\frac{C_i - C_t}{M} \right) * V \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde V es el volumen de solución en mililitros y M es la masa de ceniza en gramos.

Los datos obtenidos se ajustaron a diferentes modelos cinéticos para conocer los parámetros que rigen la cinética de adsorción.

VI.1.5.1.1. MODELOS EMPLEADOS EN EL AJUSTE DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción estudia la adsorción en función del tiempo, permitiendo conocer el tiempo necesario de contacto sólido:solución para alcanzar la situación de equilibrio. Estas cinéticas de adsorción permiten determinar las constantes cinéticas del proceso de adsorción y la cantidad máxima retenida de plaguicida o sustancia activa una vez alcanzado una situación de equilibrio en el proceso. La aplicación de modelos matemáticos, nos ayudan a conocer la velocidad a la que se adsorben los compuestos y también dan una idea del mecanismo de adsorción y de los lugares donde se produce (Biggar et al., 1978; Cheung et al., 2000; Ho y McKay, 1999).

Los valores experimentales obtenidos en estas cinéticas se han ajustado primero a la ecuación hiperbólica propuesta por Biggar et al. (1978):

$$X = \frac{(X_{max} * t)}{(B + t)} \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde X es la cantidad de sorbato (compuesto químico) adsorbido ($\mu\text{g g}^{-1}$) al tiempo t (min), B es una constante y X_{max} ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la cantidad máxima de sorbato adsorbida por un sorbente. La representación lineal de la ecuación hiperbólica permite conocer el valor de X_{max} y de la constante B (Romero et al., 2001):

$$\frac{1}{X} = \frac{B}{(X_{max} * t)} + \frac{1}{X_{max}} \quad [\text{Ec. 3}]$$

En estudios cinéticos de adsorción con cenizas (Ahmad et al., 2007; Fontecha-Cámara et al., 2008; Homem et al., 2010) se ha empleado la reacción de pseudo-segundo orden (Ho y McKay, 1999; Koskinen et al., 2002) para conocer la velocidad de reacción del proceso, considerando que la capacidad de adsorción podría ser proporcional a la cantidad de sitios activos ocupados en el sorbente:

$$\frac{dX}{dt} = K_2 * (X_{max} - X)^2 \quad [\text{Ec. 4}]$$

donde X y X_{max} se definen como en el modelo hiperbólico, y K_2 es la constante de velocidad de reacción para una cinética de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). El desarrollo de esta ecuación permite obtener una ecuación lineal que dará a conocer el valor de X_{max} y K_2 , a partir del valor de la pendiente y de la intersección con el eje de ordenada respectivamente (Fernández-Bayo et al., 2008; Romero T. et al., 1997):

$$\frac{t}{X} = \frac{1}{K_2 * X_{max}^2} + \frac{t}{X_{max}} \quad [\text{Ec. 5}]$$

Para conocer los mecanismos de transporte de los solutos en los sorbentes se aplican los modelos de Elovich, y de difusión intraparticular o de Weber y Morris.

Modelo cinético de Elovich

Esta ecuación considera que la adsorción tiene lugar en dos fases: una inicial rápida debida al desplazamiento del soluto a las zonas más accesibles del sorbente seguida de una reacción más lenta debida a la difusión dentro y fuera de los microporos del sorbente (Sparks, 1989):

$$\frac{dX}{dt} = \alpha * e^{-\beta * X} \quad [\text{Ec. 6}]$$

donde X es la cantidad adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$) al tiempo t (h), α e β son constantes del experimento realizado. El desarrollo de esta ecuación permite obtener su expresión en forma lineal:

$$X = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad [\text{Ec. 7}]$$

de modo que la intersección con el eje de ordenada [$1/\beta \ln (\alpha*\beta)$] coincide con la cantidad adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$) durante la fase rápida, que se considera como la cantidad de plaguicida adsorbida en 1 hora; mientras que la pendiente ($1/\beta$) representa la adsorción lenta relacionada con la duración de la segunda fase (Novak et al., 1994). El parámetro β ($\mu\text{g g}^{-1}$) está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción.

Modelo cinético de difusión intraparticular o de Weber y Morris

Los modelos cinéticos descritos anteriormente se corresponden con modelos basados en la reacción química del sorbato con el sorbente. El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del sorbato hasta penetrar en el sorbente.

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula del sorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del sorbente y la difusión propiamente dicha en la superficie del sólido, lo que conlleva a que el sorbente posea una estructura porosa homogénea. Weber y Morris (1963) concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular. De este modo, la ecuación que define la difusión intraparticular viene dada por:

$$X = K_{int} * t^{1/2} + C \quad [\text{Ec. 8}]$$

donde X es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de sorbente al tiempo t (min), donde K_{int} es la constante de velocidad de difusión intraparticular ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) y C es la intersección con el eje de ordenada ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtenida por extrapolación de la parte lineal y proporcional al espesor de la capa límite del sorbente. Según Weber y Morris, si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del sorbato retenido (por ejemplo, un metal pesado) frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del sorbato. Esta ecuación ha sido utilizada por diferentes investigadores para explicar el mecanismo de adsorción de residuos de plaguicidas en suelos (Fernández Bayo et al., 2008).

VI.1.5.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN EN LAS CENIZAS

Para realizar la isoterma de adsorción, se pesaron por duplicado 0.2 g de cenizas en tubos de centrífuga de vidrio de 25 ml con tapón PTFE, a los que se añadieron 10 ml de la solución de plaguicida preparada en agua mili-Q a diferentes concentraciones: 1, 2, 3, 4 y 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Luego se agitaron por volteo en oscuridad en la cámara termostatazada a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 h, ya que según los resultados cinéticos a este tiempo ya se había

alcanzado el equilibrio. A partir de aquí se siguió el mismo procedimiento indicado para la cinética de adsorción en el apartado anterior.

Finalizado el proceso de la adsorción de las moléculas de plaguicida o metabolito, se estudia el proceso de desorción para conocer su disponibilidad. Para ello, se parte de las muestras de cenizas en suspensión con la solución de los compuestos a la concentración más elevada ($5 \mu\text{g ml}^{-1}$) y equilibradas tras 24 h en agitación bajo las mismas condiciones descritas para el proceso de adsorción. Pasado este tiempo, los tubos que contienen esta suspensión se centrifugan bajo las condiciones anteriormente descritas. En los tubos centrifugados se retira 5 ml del sobrenadante que se reemplaza por el mismo volumen de la solución de estos compuestos en CaCl_2 10^{-2} M. Posteriormente, se dispersa el decantado en la solución y los tubos se ponen de nuevo a agitar en oscuridad en la cámara a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 h. En la fracción del sobrenadante retirado se determina la concentración de los residuos de plaguicida que queda en la solución. Este proceso de desorción se repite cuatro veces, hasta que no es posible determinar la concentración del soluto o residuo de plaguicida en la solución. La cantidad de plaguicida desorbido en cada ciclo de desorción se determina como se explicó previamente para el proceso de adsorción [Ec. 1].

Finalmente, se aplican diferentes modelos de adsorción a los datos experimentales obtenidos para explicar el proceso de adsorción-desorción.

VI.1.5.2.1. MODELOS EMPLEADOS EN EL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Los datos de adsorción para una amplia gama de concentraciones de soluto se describen más convenientemente empleando ecuaciones matemáticas o modelos que describen este proceso de adsorción en un sorbente a una determinada temperatura. Estas isotermas de adsorción nos ayudan a conocer la capacidad adsorbente de un material. La ecuación más simple en estos casos es la que describe una isoterma de adsorción lineal:

$$X = K_d * C_e \quad [\text{Ec. 9}]$$

siendo X la cantidad de plaguicida adsorbida por el sorbente ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_e es la concentración del plaguicida en solución en condiciones de equilibrio ($\mu\text{g ml}^{-1}$), y K_d es la constante de distribución o partición del plaguicida entre el sorbente y el solvente (ml g^{-1}) y depende de las propiedades del sorbente estudiado.

Sin embargo, generalmente estos datos de adsorción para una amplia gama de concentraciones de sorbato se describen más convenientemente empleando otros modelos de adsorción. Los modelos más empleados en la interpretación de los datos experimentales de las isotermas de adsorción son los modelos de Freundlich y Langmuir (Hamaker y Thompson, 1972).

Isoterma de adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir considera la adsorción en una superficie homogénea, donde cada sitio de adsorción tiene capacidad para una sola molécula (monocapa). El modelo asume energías uniformes de adsorción en la superficie, que contiene un número finito de sitios idénticos, y las moléculas adsorbidas no pueden migrar a través de la superficie o interactuar con moléculas vecinas. Es decir, este modelo supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto en la superficie adsorbente. Para un soluto determinado, la cantidad adsorbida, X ($\mu\text{g g}^{-1}$), y la concentración en el equilibrio, C_e ($\mu\text{g ml}^{-1}$), están relacionada según la ecuación:

$$X = \frac{(Q * b * C_e)}{(1 + b * C_e)} \quad [\text{Ec. 10}]$$

donde Q es la constante de Langmuir relacionados con la máxima capacidad de adsorción (capacidad de la monocapa) y b es un parámetro que depende de la energía definiendo la interacción entre la sustancia disuelta y el área. La expresión lineal de la ecuación de isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{bQ} * \frac{1}{C_e} \quad [\text{Ec. 11}]$$

donde X es la cantidad adsorbida una vez que se alcanza el equilibrio. Cuando se representa 1/X frente 1/Ce se obtiene una línea recta con pendiente 1/bQ e intersección 1/Q.

Según Weber y Chakravorti (1974), la naturaleza de la adsorción (positiva o negativa) puede ser revelada a partir de la forma de la isoterma. Para un tipo de adsorción Langmuir, el modelo de isoterma se puede clasificar por el término r, factor de separación y constante adimensional definida como:

$$r = \frac{1}{(1 + b * Ci)} \quad [\text{Ec. 12}]$$

donde b es la constante de Langmuir y Ci es la concentración de soluto inicial. El parámetro r indicará la forma de la isoterma:

Valor de r	Tipo de isoterma
$r > 1$	Negativa
$r = 1$	Linear
$0 < r < 1$	Positiva
$r = 0$	Irreversible

Isoterma de adsorción de Freundlich

La ecuación de Freundlich ha sido ampliamente utilizada durante muchos años y es aplicable para la isoterma de adsorción. Este es un caso especial para las energías de superficie heterogéneas en los que el término de energía, b, en la ecuación Langmuir varía como una función de la superficie, X, estrictamente debido a las variaciones en el calor de adsorción (Adamson, 1967). K_f y n son dos constantes que dependen de la naturaleza del soluto, del sorbente y de la temperatura. La constante K_f es una medida de la magnitud de la adsorción y 1/n representa el grado de no linealidad entre la concentración de soluto en solución y la adsorbida. La expresión general de la ecuación de Freundlich es:

$$X = K_f * C e^{\frac{1}{n}} \quad [\text{Ec. 13}]$$

los parámetros X y Ce tienen el mismo significado que en la ecuación 10. La ecuación de Freundlich es básicamente empírica pero a menudo es útil como herramienta para la descripción de los datos experimentales. Tomando logaritmos la ecuación se convierte en una expresión lineal:

$$\text{Log } X = \text{Log}K_f + \frac{1}{n} * \text{Log}C_e \quad [\text{Ec. 14}]$$

de modo que cuando el logaritmo de X se representa frente al logaritmo de Ce se obtiene una línea recta con pendiente 1/n e intersección en la ordenada log K_f.

Cuando 1/n=1, el modelo de Freundlich es lineal y la constante K_f se denomina K_d o constante de distribución lineal [Ec. 9].

La siguiente ecuación relaciona K_d y K_f:

$$K_d = K_f * C_e^{\frac{1-n}{n}} \quad [\text{Ec. 15}]$$

Cuando la concentración adsorbida del plaguicida se expresa por unidad de carbono orgánico los valores de K_d se normalizan dividiendo por el contenido en carbono orgánico del suelo, y a este valor se le denomina K_{oc} [Ec. 16]. Debido a que en la mayoría de los suelos, existe una correlación positiva entre la adsorción y el contenido en carbono orgánico, K_{oc} resulta de gran utilidad a efectos comparativos. Además, se asume que el coeficiente K_{oc} es más independiente de las propiedades del suelo y constante para cada compuesto químico. De hecho, los valores de K_{oc} han sido empleados como medidas de la movilidad potencial de plaguicidas en suelo (Cleveland, 1996; Koskinen y Harper, 1990; Wauchope et al., 2002).

$$K_{oc} = \frac{K_d * 100}{\%C_{orgánico}} \quad [\text{Ec. 16}]$$

La forma de las isotermas aporta información sobre el mecanismo de adsorción. Las isotermas de adsorción en disolución acuosa, según el valor de $1/n$ se clasifican en los siguientes tipos (Giles et al., 1960) (Figura VI.3):

- a) Isoterma tipo S. Produce una curva sigmoideal ($1/n > 1$). Es resultado de, al menos, dos mecanismos de adsorción opuestos. Se produce cuando el sorbente posee una menor afinidad por el soluto de la que posee por el solvente (agua) existiendo una fuerte competencia entre ambos por los sitios activos del sorbente. Este fenómeno se conoce como adsorción cooperativa. Este tipo de curvas S son características de la adsorción de moléculas orgánicas en la superficie de la arcilla (Calvet, 1989).
- b) Isotermas tipo L. En este caso $1/n < 1$ e indica una progresiva saturación del sorbente. Se produce cuando el sorbente tiene mayor afinidad por el soluto que por el solvente a bajas concentraciones de equilibrio; y menor afinidad por el soluto que por el solvente a elevadas concentraciones de soluto, cuando los lugares de adsorción empiezan a saturarse. Este tipo de isotermas son frecuentemente observadas (Celis et al., 1999; Matallo et al., 1998; Romero et al., 1996, 1997; Sánchez et al., 2003). La adsorción tanto de cationes orgánicos como de moléculas con baja o alta solubilidad en agua siguen este modelo en diferentes sustratos, minerales u orgánicos.
- c) Isotermas tipo H. Es un caso particular de la isoterma tipo L, que se produce cuando el sorbente presenta una alta afinidad por el soluto, hasta que la superficie se satura y el soluto sobrante permanece en solución.
- d) Isotermas tipo C. En este caso $1/n = 1$. Se debe a la existencia de una afinidad similar del sorbente por el soluto y por el solvente. La adsorción es directamente proporcional a la concentración del soluto en la solución. Estas condiciones las encontramos con compuestos hidrófobos y suelos o sedimentos ricos en materia orgánica (Celis et al., 1998; Sánchez et al., 2003).

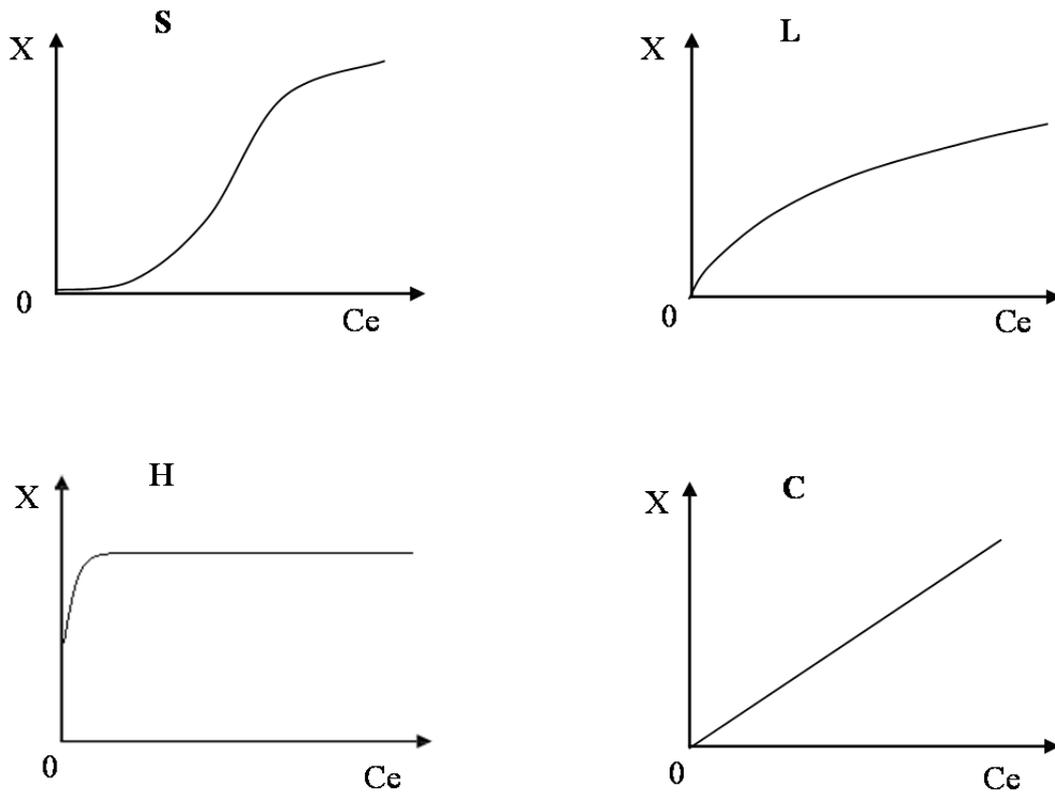


Figura VI.3. Diferentes formas de las isothermas de adsorción. X es cantidad adsorbida, Ce es concentración en equilibrio y $1/n$ es la pendiente expresada como (dX/dC_e) .

Isoterma de desorción de Freundlich

El proceso de adsorción de un soluto en un sorbente puede tener lugar por la formación de interacciones entre los grupos funcionales que el soluto o molécula orgánica presentan en su estructura química y los grupos o cargas existentes en las superficies del sorbente. Dependiendo de la fuerza o robustez de estos enlaces, las moléculas se desorben volviendo a estar presente en la solución y esa distribución o partición viene determinada por una constante de desorción ($K_{f_{des}}$).

Al igual que ocurría con el proceso de adsorción, el modelo de Freundlich permite una interpretación óptima del fenómeno de desorción. En la desorción la cantidad desorbida, según la expresión de Freundlich, viene dada por la ecuación:

$$X = K_{f_{des}} * C_e^{\frac{1}{n_{des}}} \quad [\text{Ec. 17}]$$

siendo Kf_{des} la constante de desorción de Freundlich y $1/n_{des}$ el exponente de Freundlich o coeficiente de linealidad de la isoterma de desorción. En forma logarítmica o lineal:

$$\text{Log } X = \text{Log } Kf_{des} + \frac{1}{n_{des}} * \text{Log } Ce \quad [\text{Ec. 18}]$$

La adsorción entre un plaguicida y un sorbente no siempre ocurre mediante enlaces débiles o reversibles, en ocasiones los compuestos quedan fuertemente retenidos en la superficie del material de modo que su desorción no es completa lo que genera la aparición de un cierto grado de histéresis en los estudios de adsorción-desorción. La irreversibilidad del proceso se mide de forma cuantitativa mediante el cálculo del coeficiente de histéresis, H. Este se calcula como la relación entre el coeficiente de linealidad de la desorción y de la adsorción según la siguiente ecuación:

$$H = \frac{\frac{1}{n_{des}}}{\frac{1}{n}} \quad [\text{Ec. 19}]$$

valores de H bajos representan mayor dificultad del sorbato adsorbido para desorberse del sorbente (Chefetz et al., 2004; Fernández-Bayo et al., 2007).

Es importante tener en cuenta la existencia de fenómenos secundarios que pueden originar una aparente histéresis. Así por ejemplo, la degradación de los plaguicidas en el suelo, cambios en la superficie del sorbente o que no se haya alcanzado el equilibrio durante los estudios de desorción pueden dar lugar a interpretaciones erróneas.

VI.1.5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CENIZAS COMO ENMIENDA DEL SUELO EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDA

VI.1.5.3.1. CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN EN SUELOS ENMENDADOS CON CENIZAS

Este estudio pretende conocer la capacidad de adsorción de plaguicidas por las cenizas empleadas como enmiendas o fertilizantes de suelos. Para ello, se seleccionaron

dos suelos agrícolas con diferentes propiedades físico-químicas denominados como suelo ácido (Sa) y básico (Sb), atendiendo a su valor de pH. En cuanto a la relación sorbente-solución a emplear en este estudio, se tuvo en cuenta el estudio de adsorción con cenizas anterior y el porcentaje de enmienda para el suelo utilizado por otros investigadores (Cui et al., 2009; Majumdar y Singh, 2007; Yu et al., 2006). De este modo, se prepararon mezclas homogéneas de suelo-cenizas pesando por duplicado 5 g de suelo enmendado con 5% de cenizas en tubos de centrifuga de vidrio de 25 ml con tapón PTFE, a los que se añadieron 10 ml de la solución de plaguicida preparada en agua mili-Q a $3 \mu\text{g ml}^{-1}$ para las cinéticas o concentraciones de 1, 2, 3, 4 y $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ para determinar las isotermas de adsorción. La metodología empleada y las condiciones de este estudio son las descritas en el estudio anterior de adsorción de diurón y 3,4-DCA en las cenizas. La nomenclatura de estos tratamientos indica el suelo y las cenizas empleadas (i.e.: Sa-I, suelo ácido enmendado con cenizas de residuos vegetales de invernadero o Sb-I, suelo básico enmendado con cenizas de residuos vegetales de invernadero). Los modelos y ecuaciones matemáticas empleadas para describir las cinéticas e isotermas de adsorción obtenidas están regidas en los apartados VI.1.5.1.1 y VI.1.5.2.1, respectivamente.

El proceso de desorción del plaguicida o su metabolito, se estudió en las muestras de suelo-cenizas tratadas con la solución de los compuestos a la concentración más elevada ($5 \mu\text{g ml}^{-1}$) después de determinar la cantidad adsorbida trascurridas 24 h (tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio). La metodología y condiciones de este estudio son iguales a las descritas en el estudio de desorción en las cenizas. La isoterma de desorción de Freundlich se ajustó a los datos experimentales obtenidos.

VI.1.6. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La determinación del diurón y de su metabolito 3,4-DCA se llevó a cabo en un Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución con un detector de ultravioleta visible de diodos de cadena (CLAR-DAD) modelo 1100 Series, marca Agilent (Alemania). El cromatógrafo se equipó con una columna analítica Zorbax Rx-C8 (150 x 2.1 mm d.i.) empaquetada con di-isopropil n-octil ($5 \mu\text{m}$) y una precolumna (eclipse XDB-C8 12.5 x 2.1 mm d.i.) empaquetada con el mismo material. Las condiciones de trabajo

establecidas fueron: velocidad de flujo de 0.2 ml min^{-1} , temperatura de la columna 40°C , volumen de inyección de muestra de $10 \mu\text{l}$. La composición de la fase móvil, la λ empleada y el tiempo de retención para la determinación de diurón y 3,4-DCA se expone en la tabla VI.2. El cromatograma y los espectros de cada compuesto se representan en la figura VI.4.

El software empleado por el equipo para el control de las condiciones cromatográficas e integración fue Chemstation para LC3D (Agilen Technologies, 1990-2002).

Tabla VI.2. Condiciones cromatográficas para la determinación de diurón y 3,4-DCA.

	Fase móvil (agua miliQ : acetonitrilo)	Longitud de onda	Tiempo de retención
Diurón	55 : 45	254	6.37
3,4-DCA	55 : 45	225	7.42

* Agua miliQ a pH 3

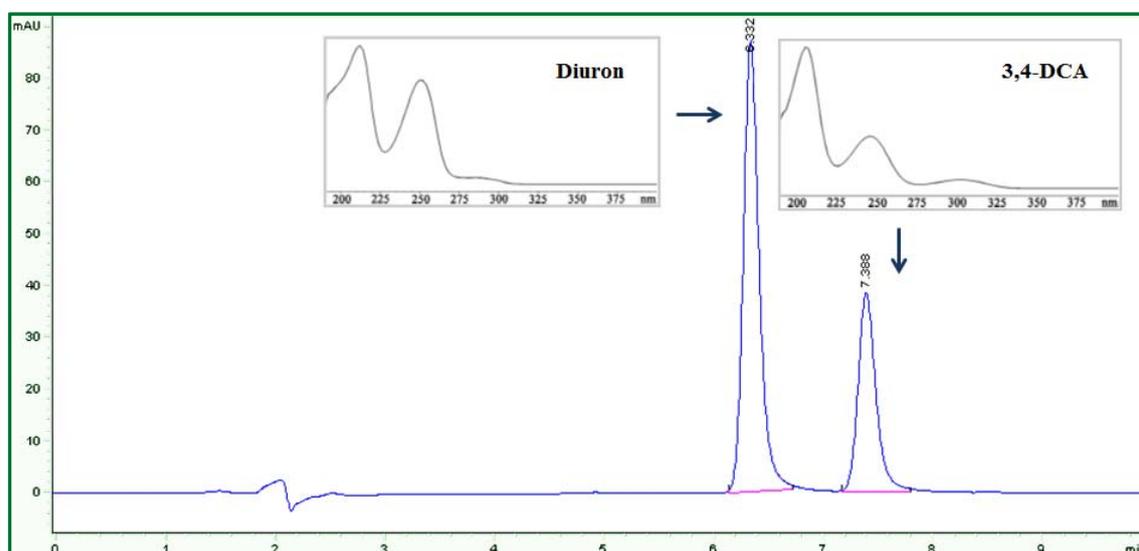


Figura VI.4. Cromatograma del análisis de diurón y 3,4-DCA; y de sus espectros de adsorción en el ultravioleta.

La recta de calibrado se prepara a partir de una solución madre de cada compuesto pesando 10 mg de cada principio activo y disolviendo en 25 ml de acetonitrilo de calidad para HPLC. Estas soluciones madre se utilizaron para obtener patrones a 0.1; 1; 2; 3; 4 y 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ con ambos compuestos, mediante diluciones sucesivas en agua miliQ. La recta de calibrado se construye con inyecciones por triplicado de cada punto y realizadas a diferentes tiempos. Las soluciones se conservan en el frigorífico a 4°C, preparando a diario las disoluciones de trabajo.

La linealidad del método instrumental, la sensibilidad analítica, y los límites de detección (LDD) y cuantificación (LDQ) fueron calculados a partir de los datos obtenidos en la calibración, usando un modelo estadístico de regresión lineal por mínimos cuadrados, cuyas ecuaciones están resumidas en la tabla VI.3 (Cuadros et al., 1993). Los parámetros de calidad analítica del método están recogidos en la tabla VI.4.

Tabla VI.3. Ecuaciones usadas para evaluar la calidad del método analítico desarrollado.

Nombre	Ecuación	Nombre de los parámetros
Recta de Regresión	$R = a + bC$	R= Respuesta instrumental C= Valor de concentración a= ordenada en el origen b= pendiente
Linealidad	$L(\%) = (1 - S_b/b) \times 100$	S_b = Desviación estándar de la pendiente
Sensibilidad	$S = S_{R,C}/b$	$S_{R,C}$ = Desviación estándar de la recta de regresión
Límite de detección estadístico	$LDD = 3 (S_{R,C}/b) [(n-2)/(n-1)]^{1/2}$	n= número de parejas de valores usados para la recta de regresión
Límite de cuantificación estadístico	$LDQ = 10 (S_{R,C}/b) [(n-2)/(n-1)]^{1/2}$	

Tabla VI.4. Parámetros de la calidad analítica del método.

	Diurón	3,4-DCA
b ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	289.73	147.83
S _b	1.82	1.67
a ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	-3.91	-7.32
S _a	5.52	5.05
R ²	1.00	1.00
S _{R,C}	7.51	6.88
Linealidad	0.99	0.99
Sensibilidad ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.03	0.05
LDD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.07	0.13
LDQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.25	0.45

VI.1.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El programa SigmaPlot 10.0 se empleó para determinar el modelo cinético que mejor describe la cinética de adsorción descrita por los sorbentes para los compuestos empleados. Se realizaron análisis de correlación lineal, a través del coeficiente de correlación de Pearson, para definir la interrelación entre las diferentes propiedades químicas de las cenizas, y entre estas y las constantes cinéticas de los procesos de adsorción y desorción determinadas con los modelo matemáticos. También se empleó el análisis de regresión múltiple para estudiar la posible relación entre varias variables independientes y otra variable dependiente. El programa estadístico empleado fue SPSS® Windows Versión 15.0. El nivel de significancia se estableció con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$).

VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS CENIZAS DE BIOMASA RESIDUAL ESTUDIADAS

El conocimiento de la composición y propiedades de las cenizas de biomasa es imprescindible para poder evaluar su comportamiento como materiales adsorbentes de moléculas orgánicas, entre otras plaguicidas, y seleccionar las más idóneas para esos fines. Por ello, inicialmente en este capítulo se estudia la composición química, mineralógica, física y morfológica de las diferentes cenizas estudiadas, mediante metodologías analíticas distintas a las utilizadas en los capítulos III, IV y V, con objeto, no solo de complementar la caracterización de ellas, si no también, de determinar los parámetros que controlan la eficiencia en el proceso de adsorción de los plaguicidas seleccionados.

VI.2.1.1. CARÁCTERÍSTICAS QUÍMICAS

Las cenizas estudiadas tuvieron pH alcalino y elevada salinidad (Tabla VI.5). Comparativamente las cenizas de la mezcla de alperujo y hojas de olivo (P) fueron las más alcalinas, mientras que las de orujillo (O) fueron las más salinas (132 dSm^{-1}). Por otro lado, se observa una correlación positiva significativa entre los valores de Carbono Total (CT), Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Kjeldahl Total (NKT) (Tabla VI.6). En función de esos valores se establecen dos grupos bien diferenciados. El grupo 1 constituidos por las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) y de huesos de aceituna (H), producidas, respectivamente por gasificación a 270°C o por combustión a 200°C , se caracterizan por altos contenidos de CT, COT y NKT. En el segundo grupo se encuentran las cenizas de residuos de la extracción de aceite (O, P y G), producidas por combustión a mayor temperatura (450°C - 850°C) y que presentan menor contenido en CT, COT y NKT. Los contenidos de carbonatos fueron apreciablemente más bajos en las cenizas de alperujo y bagazo de cervecería (G), y podría relacionarse con la mayor temperatura (850°C) de combustión de ese residuo. La capacidad de intercambio catiónico varió entre 11.9 y $20 \text{ cmol}^{+} \text{ kg}^{-1}$, observándose que este parámetro no se

correlacionaba con los valores de carbono orgánico pero si con el contenido en carbonatos de las cenizas estudiadas (Tabla VI.6).

Tabla VI.5. Análisis químico de las cenizas.

	I	O	P	G	H
pH	9.9±0.2	10.7±0.3	13.3±0.3	12.2±0.3	12.0±0.2
CE dS m ⁻¹	42±2	132±3	118±4	78±2	103±3
CT g kg ⁻¹	164±6	24±0.2	17±1	8.5±1.5	165±14
CO ₃ Ca g kg ⁻¹	192±2	336±4	259±13	46±4	466±5
COT g kg ⁻¹	93±2	7±1	5±0.5	7±0.5	46±2
NKT g kg ⁻¹	4.9±0.6	0.6±0.05	0.3±0.01	0.4±0.1	1.1±0.1
CIC cmol ⁺ kg ⁻¹	14.5±1.7	18.6±1.2	11.9±3	12.9±3.8	20.0±3.5
β cm ³ g ⁻¹	0.014	0.069	0.046	0.004	0.055
Retención 15 atm	18.3±0.9	14.7±4.2	13.9±1.5	3.5±0.1	26.6±1.4
Retención 1/3 atm	44.2±2.3	37.8±3.3	54.0±2.5	28.7±0.4	41.3±7.4

I: cenizas de la gasificación de residuos vegetales de invernadero, O: cenizas de la combustión de orujillos, P: cenizas de la combustión de alperujo con hojas de olivo, G: cenizas de la combustión de alperujo con bagazo de cervecería, H: cenizas de la combustión de huesos de aceituna.

Tabla VI.6. Matriz de correlación entre parámetros químicos de las cenizas.

	pH	CE	CT	CO ₃ Ca	COT	NKT
CE	ns					
CT	ns	ns				
CO ₃ Ca	ns	ns	ns			
COT	-0.638**	ns	0.889***	ns		
NKT	-0.731**	ns	0.711**	ns	0.941***	
CIC	ns	ns	ns	0.602*	ns	-0.709**

*: p<0.05; **: p<0.01; ***: p<0.001

La captación de agua (b) revela que las cenizas O, H y P son las presentan una mayor captación de agua lo que indica una superficie más hidrofília respecto a G con un

valor menor, mientras las cenizas I presentan un valor intermedio (Tabla VI.5). Considerando la capacidad de retención de agua a 15 atm se observa un valor de retención de agua en poros pequeños menor para las cenizas G y mayor para H, mientras que I, O, y P presentan valores similares e intermedios (Figura VI.5). No obstante, la mayor retención de agua a 1/3 atm, en poros más grandes, corresponde a P.

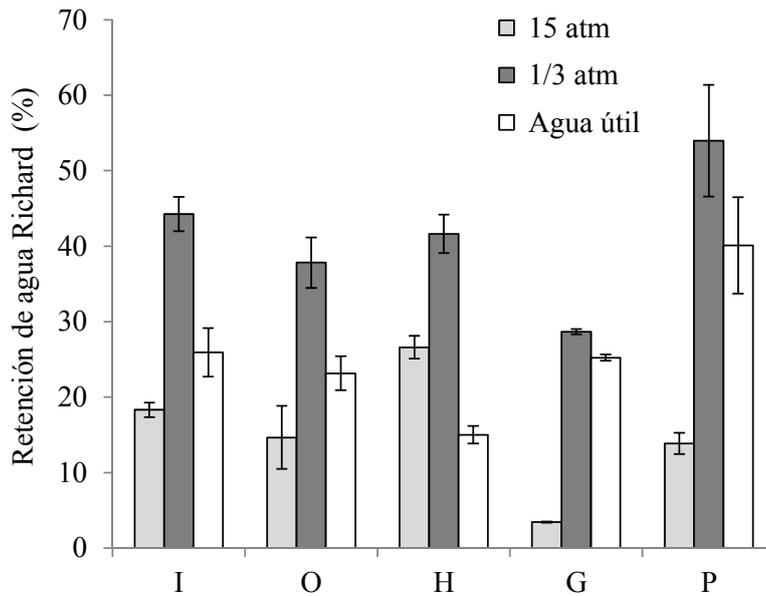


Figura VI.5. Retención de agua por las cenizas I, O, P, G y H en placas de Richards a 15 y 1/3 atmosferas.

La composición química mediante fluorescencia de rayos X (FRX) de las cenizas estudiadas expresada en óxidos mayoritarios se expone en la tabla VI.7. Las cenizas de residuos de biomasa tienen altos niveles de potasio, en especial las que provienen de residuos del olivar, con más del 21%. El silicio también es un elemento abundante (12%-25%), excepto en las cenizas de biomasa de hueso de aceituna (H). El calcio muestra valores similares al silicio, entre el 12% y el 22%. En general, todas las cenizas poseen cantidades apreciables de MgO, P₂O₅, Al₂O₃, SO₃ y Cl, y bajos contenidos de sodio. Estos elementos están en mayor proporción en las cenizas procedentes de la combustión de alperujo mezclado con bagazo (G) en lecho fluido (850°C) respecto a las cenizas obtenidas por los otros sistemas de combustión/gasificación. Suárez-García et al. (2002) observan que una de las características de la combustión en lecho fluido es su alta

capacidad para retener *in situ* azufre. Finalmente, todas estas cenizas contienen niveles traza de Mn y Ti.

Tabla VI.7. Concentraciones de óxidos mayoritarios y pérdida de peso por calcinación (LOI) determinados mediante FRX en las cenizas. Concentraciones expresadas en % peso seco.

	I	O	P	G	H
K ₂ O	8.37	41.50	33.70	21.41	30.79
SiO ₂	25.55	12.13	19.65	25.58	2.25
CaO	17.32	11.94	16.32	13.75	22.08
MgO	5.56	3.38	3.85	6.66	3.90
Al ₂ O ₃	4.74	2.64	3.92	6.96	0.48
P ₂ O ₅	3.53	4.12	3.72	5.02	2.98
Fe ₂ O ₃	2.40	1.49	1.77	3.62	3.24
Na ₂ O	1.85	0.18	0.26	3.07	0.01
TiO ₂	0.45	0.12	0.21	0.39	0.05
MnO	0.08	0.03	0.04	0.06	0.08
LOI	30.02	22.47	15.15	12.29	34.15
Total	99.87	100.00	98.59	98.78	100.00
SO ₃	4.65	4.17	5.38	6.63	4.17
Cl	4.06	3.47	3.47	6.92	3.47

Vamvuka y Karakas (2011) describen cenizas de biomasa procedentes de la combustión a 575°C de residuos agrícolas y agroindustriales que presentan valores de K y Ca similares a los nuestros (K: 3.5% - 35.6% y Ca: 1.9% - 22.9%). Asimismo, las cenizas de biomasa de orujillo (O) muestran una composición similar a la descrita por Capablo et al. (2009) para residuos de olivar quemados a 500°C. En general, todas estas cenizas de biomasa estudiadas poseen en común un alto contenido (>35%) de las fracciones de metales alcalinos (K₂O + Na₂O). Esta característica las diferencia de otras cenizas de biomasa de paja o de madera donde la fracción de metales alcalinos (K₂O+

Na₂O) es <35% y por tanto, más del 50% de estas cenizas no alcalinas es sílice (caso de la paja) u óxido de Ca o de Mg (caso de la madera).

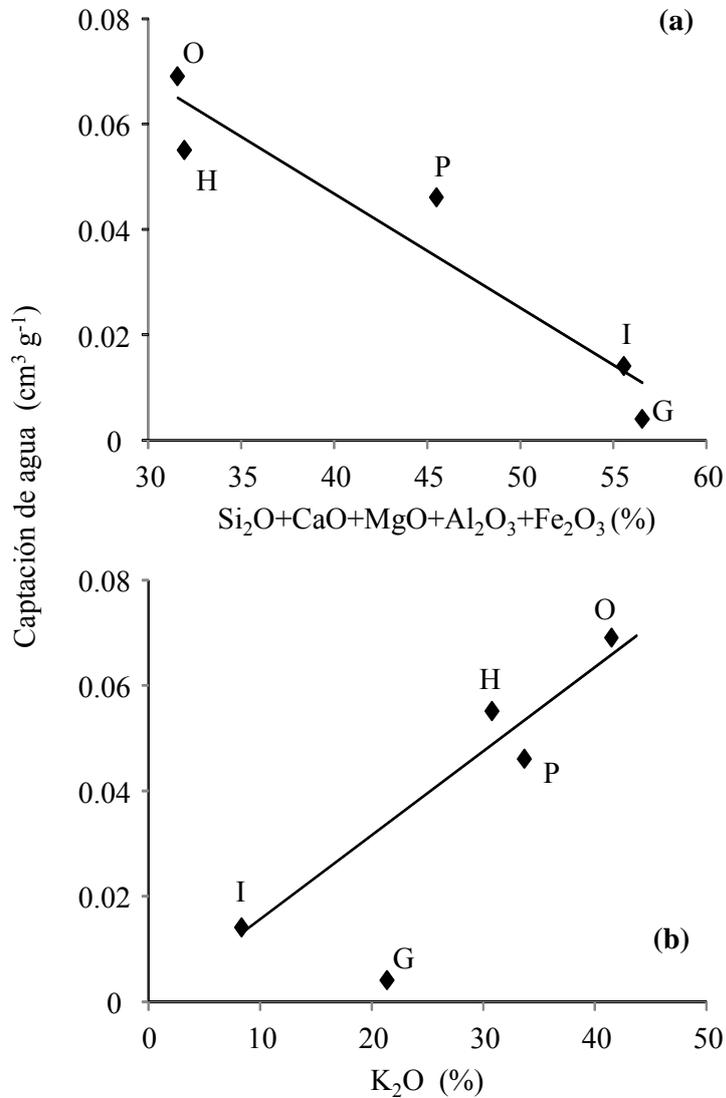


Figura VI.6. Relación de la captación de agua por las cenizas con los contenidos de óxidos de silicio, calcio, magnesio, aluminio y hierro (a) y con los contenidos de óxido de potasio (b).

Los valores de captación de agua de las cenizas no se relacionan con el contenido en carbonato. Aunque si se encuentra una relación múltiple significativa con el contenido en CaO y MgO ($y=0.138-0.001CaO-0.020MgO$; $r=0.975$; $p<0.05$). Además, existe una correlación inversa significativa (Figura VI.6a) entre los valores de captación de agua de las cenizas y el contenido total de los cationes $Si_2O+CaO+MgO+Al_2O_3+Fe_2O_3$ ($r=-0.954$;

$p < 0.05$). Por otra parte, la captación de agua se encuentra correlacionada de forma positiva con el contenido de K_2O ($r = 0.858$), aunque en este caso, esa relación no fue significativa ($p = 0.063$) debido a que las cenizas G no siguen ese comportamiento (Figura VI.6b). De modo que si no estimamos los valores de K para las cenizas G, se obtiene una correlación muy significativa ($r = 0.968$; $p < 0.05$) con el resto de cenizas.

El estudio comparativo de la composición química mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP) previa digestión de las muestras con NO_3H-CIH (Tabla VI.8) y fluorescencia de rayos X (FRX) (Tabla VI.7) dejó patente una estrecha correlación entre ambos métodos analíticos de determinación de elementos en la cenizas estudiadas (Figura VI.7). Sin embargo, los valores de estos elementos (expresados como óxidos) fueron apreciablemente más elevados cuando se determinaron mediante FRX. Ello podría ser debido a que la digestión de las cenizas con la mezcla de NO_3H-CIH no fue suficiente para solubilizar en su totalidad los elementos contenidos en las cenizas, y por ello, en estos materiales sería necesario realizar una digestión más agresiva incluyendo ácidos más fuertes (H_2SO_4 , $HClO_4$), si posteriormente los elementos van a ser cuantificados mediante ICP o EAA.

Tabla VI.8. Porcentaje de óxidos determinados mediante ICP en las cenizas.

	I	O	P	G	H
P_2O_5	0.61	0.95	1.21	1.58	1.37
K_2O	3.68	6.94	4.24	2.82	5.41
CaO	8.51	7.30	13.38	9.65	14.42
MgO	3.01	2.51	2.41	3.56	2.08
Na_2O	1.11	0.38	0.28	1.62	0.03
Fe_2O_3	1.40	0.90	0.57	1.55	1.23
MnO	0.05	0.02	0.03	0.04	0.07

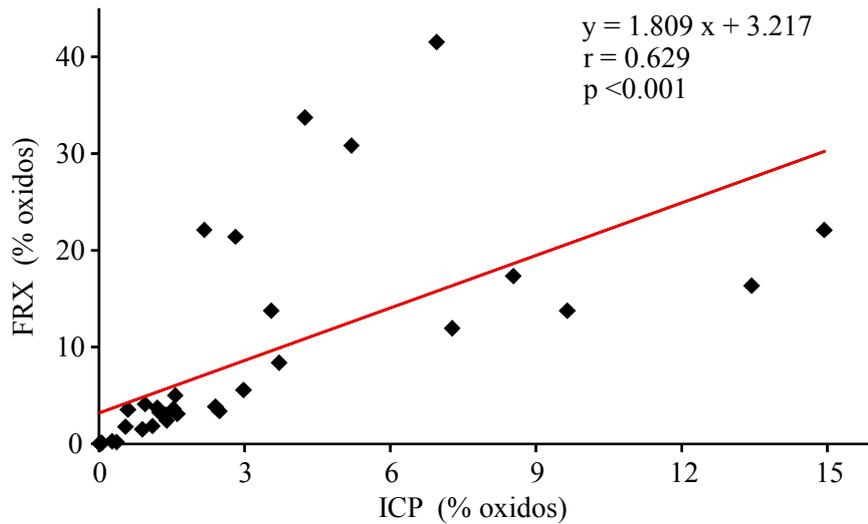


Figura VI.7. Relación entre la composición química determinada mediante FRX y ICP en las cenizas.

VI.2.1.2. CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS

VI.2.1.2.1. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Las especies minerales cristalinas que han sido identificadas por Difracción de Rayos X (DRX) en las cenizas de biomasa se muestran en la tabla VI.9. La principal característica de las cenizas de biomasa analizadas fue la presencia dominante de Si, Ca, y K, y en menor proporción Mg, Na y S. Estos elementos parecen formar parte de minerales de cuarzo o silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos y cloruros. La alta variabilidad registrada en la composición de las cenizas de nuestro estudio podría deberse al tipo de residuo de biomasa utilizado, tipo de ceniza producida, sistema de producción de energía, temperatura de combustión y a diferentes mecanismos de reacción entre sustratos y elementos volátiles durante la combustión (Vassilev et al., 2013).

El silicio aparece formando parte de cuarzo o mezclado con otros elementos. El cuarzo es un mineral presente en el suelo, de donde puede ser captado durante el crecimiento de las plantas. El cuarzo también forma parte del lecho fluido de la cámara de combustión (método de obtención de cenizas G) y puede ser arrastrado junto con las cenizas. El cuarzo aparece mezclado con otros elementos en las cenizas de residuos

Tabla VI.9. Composición mineralógica de las cenizas procedentes de biomasa residual.

	I	O	P	G	H
Cuarzo (SiO ₂)	+				
Vuagnatita (CaAlSiO ₄ (OH))				+++	
Moscovita (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂)	++				
Paragonita (NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂)	++				
Calcita (CaCO ₃)	++				
Huntita (Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄)	+				
Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)		+			
Carbonato potásico (K ₂ CO ₃)		++			
Calicinita (KHCO ₃)		++			+++
Buetschliita/ Fairchildita (K ₂ Ca(CO ₃) ₂)					++
Hidroxiapatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH))		++	++		++
Fluorapatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ F)			++		
Sulfato potásico (K ₂ SO ₄)		++	++		+
Aftitalita (K ₃ Na(SO ₄) ₂)				++	
Sulfato de magnesio (MgSO ₄)					+
Natroalunita (NaAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)					+
Hematita Fe ₂ O ₃	+			+	
Halita (NaCl)			+		
Silvita (KCl)	+	+	++	+++	

+++ : alta intensidad, ++ : media intensidad, + : baja intensidad.

vegetales de invernadero (I) formando alumino-filosilicatos de K y Al tipo moscovita (KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂) y alumino-filosilicato de Na tipo paragonita (NaAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂). En las cenizas de alperujo con bagazo (G) se encuentra la vuagnatita (CaAlSiO₄(OH)), este mineral se describe como un microcristal raro y poco frecuente, tal vez se forme a partir de otros minerales ricos en Si, Ca y Al debido a las altas temperaturas de combustión de estas cenizas (850°C). En las cenizas de bagazo de

caña de azúcar la sílice es el componente principal con pequeñas cantidades de compuestos de calcio y magnesio (Umamaheswaran y Batra, 2008). En la bibliografía, se ha descrito la presencia de cuarzo y de silicato de calcio que se atribuye a los elementos inorgánicos originales presentes en el bagazo. Estos silicatos se forman al reaccionar la sílice con hidróxidos de Al, K, Na y Ca que se generan normalmente en la descomposición de la materia orgánica, oxalatos, carbonatos, fosfatos, cloruros y nitratos durante la combustión y son muy abundantes en cenizas de biomasa (Vassilev et al., 2013). Los difractogramas de RX obtenidos por Suárez-García et al. (2002) con cenizas de residuos de alperujo a bajas temperaturas (150°C) muestran picos de cuarzo, calcita, dolomita, sulfato cálcico ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) y silvita (KCl). Sin embargo, los silicatos como las arcillas pierden el agua de cristalización a partir de 400-700°C, resultando estructuras colapsadas y amorfas. Los cristales de silvita incrementaron su intensidad al aumentar la temperatura lo cual puede deberse a un aumento en el grado de cristalización.

Los carbonatos, se encuentran como carbonato de calcio (calcita) o carbonato de calcio asociado con magnesio $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ (huntita) en las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) o formando la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en las cenizas de orujillo (O). Estos carbonatos se forman a partir de la descomposición y oxidación de la materia orgánica, oxalatos y carbonatos y por la posterior carbonatación y recarbonatación de óxidos-hidróxidos secundarios durante la combustión/gasificación de la biomasa. Los carbonatos también pueden formarse a partir de reacciones de hidróxidos secundarios con el CO_2 del aire o del agua durante su transporte o almacenaje. Asimismo los óxidos liberados en la descomposición y oxidación de materia orgánica, carbonatos u otras moléculas, pueden reaccionar con el fósforo presente en la materia orgánica originando apatito. En las cenizas O, P y H, el hidroxiapatito proviene de la hidratación e hidroxilación de fosfatos menos estables por el agua y la humedad del aire durante el transporte o almacenaje (Vassilev et al., 2013). Suárez-García et al. (2002) detectan fairchildita $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ en alperujo cuando se quema a baja temperatura (<150°C).

El potasio aparece como cloruro (silvita) en todas las cenizas excepto en las de hueso de aceituna (H). La silvita se forma al reaccionar el gas cloruro con K presente en la materia orgánica durante la combustión. El potasio fue dominante como sulfato en O y P, y aparece como aftitalita (sulfato doble de Na y K) en las cenizas G. Carbonatos y

bicarbonatos de K se encuentran en las cenizas O y H. La fairchildita fue descrita con intensidad media en cenizas de hueso de aceituna (Vamvuka y Kakaras, 2011). Este resultado coincide con nuestro estudio, la fairchildita también se encontró en las cenizas de hueso de aceituna (H). El K aparece en forma de silicato (moscovita) en las cenizas de residuo de invernadero (I). La bibliografía describe cantidades altas de potasio en cenizas procedente de residuos de aceituna pero como su contenido en sílice, cloro y fósforo es bajo este elemento se encuentra principalmente ligado al azufre (Capablo et al., 2009). En nuestro estudio, las cenizas I tienen contenidos altos de sílice (Tabla VI.9) lo que podría favorecer la formación y estabilidad de la moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

El magnesio que se encuentra en baja proporción, detectado en el sulfato de magnesio, huntita ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) de las cenizas H, I y O, respectivamente. Según la bibliografía, en condiciones aeróbicas, la temperatura de descomposición del carbonato de magnesio tiene lugar entre 500-600°C, entre 550-700°C hay una descomposición de carbono no quemado y a temperaturas mayores de 700°C se descomponen principalmente los carbonatos de calcio en forma de óxido (Girón et al., 2013). Esto explicaría, en parte, que los carbonatos de magnesio como la huntita y la dolomita se detecten en las cenizas I (270°C) y O (450°C), respectivamente. La dolomita se descompone entre 670 y 780°C (Vassilev et al., 2013), según la siguiente ecuación:



La presencia de sulfatos se puede atribuir a la interacción de gases como el SO_2 y SO_3 con iones alcalinos o alcalino-térreos (Suárez-García et al., 2002). En nuestro estudio parece ser que la abundancia de K en las cenizas O y P (Tabla VI.7) dio lugar a una abundancia media en sulfato potásico (K_2SO_4) o arcanita.

La alta intensidad en cuarzo y calcita encontrada en las cenizas de hueso de aceituna tras la combustión en lecho fluido a 900°C, descrita por Vamvuka (2009), no coincide con nuestras cenizas H en combustión a menor temperatura. Su investigación también muestra la moscovita en las cenizas de hueso de aceituna, este mineral forma parte del material inerte del lecho fluido. La dolomita, el hidroxiapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) y la

fairchildita ($K_2Ca(CO_3)_2$) se detectan en las cenizas de hueso de aceituna generadas en combustión de lecho fluido (Vamvuka y Kakaras, 2011) debido en parte a que estas cenizas presentan altos contenidos en calcio, sílice y minerales alcalinos. En la investigación de Vamvuka (2009) el hidroxiapatito y la aftitalita ($K_3Na(SO_4)_2$) aparecen en esas mismas cenizas con una baja intensidad. En nuestro caso, con una combustión a menor temperatura, el hidroxiapatito y la fairchildita presentan una intensidad intermedia.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la fracción inorgánica de las cenizas estudiadas mostró una alta cantidad de elementos alcalino-térreos presentes en silicatos, carbonatos, fosfatos y sulfatos, dependiendo de la naturaleza de la biomasa empleada y de las condiciones de combustión/gasificación que originaron dichas cenizas. En general, estos resultados son consistentes con los del análisis químico mediante FRX, observándose que las cenizas de residuos de invernadero son relativamente más ricas en aluminosilicatos y calcita que las demás. Atendiendo al origen y composición de las cenizas de residuos de olivar, las de orujillo (O) y alperujo con hojas (P) que se originan a la misma temperatura de combustión ($450^\circ C$) presentan una composición parcialmente diferente tal vez debido a la distinta constitución de la biomasa de partida. Asimismo, las cenizas de alperujo cambian su composición cuando se queman con bagazo a mayor temperatura ($850^\circ C$), resultando más enriquecidas en vuagnatita y silvita que las demás. Las cenizas de hueso de aceituna poseen contenidos altos de K (Tabla VI.7) y además se generan a baja temperatura ($200^\circ C$), lo que origina una dominancia en calcinita ($KHCO_3$) respecto a las demás.

VI.2.1.2.2. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Para completar los resultados del análisis por DRX se realizó el análisis de Espectroscopia Infrarroja (FTIR) que permite identificar y distinguir diferentes tipos de enlaces en un material a nivel molecular. Los espectros obtenidos para las diferentes cenizas de biomasa y las frecuencias de vibración de sus bandas se muestran en la tabla VI.10 y en la figura VI.8. En los espectros de infrarrojo de las cenizas se observaron diferentes frecuencias de vibración a 1400 , 870 y 720 cm^{-1} que podrían deberse a la presencia de carbonatos (CO_3^{2-}); de sulfatos (SO_4^{2-}) a 1100 y 620 cm^{-1} ; y de fosfatos

(PO_4^{3-}) a 1020 y 620 cm^{-1} (Proyecto RRUFF). Estos grupos funcionales deben estar relacionados con los minerales determinados en el análisis por DRX (Tabla VI.9).

Tabla VI.10. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las bandas de absorción de diferentes grupos funcionales de las cenizas de biomasa en el espectro de FTIR.

I	O	P	G	H
3623	3157	3151	1198	3636
3361	1645	1648	1106	3155
1410	1444	1396	678	1644
1000	1375	1108	616	1395
873	1113	879		1116
	859	705		1063
	841	619		862
	698			697
	659			617
	618			

Se observan bandas a 3623 y 3636 cm^{-1} en I y H respectivamente que sugieren la presencia de aluminosilicatos en estas cenizas (Banerjee et al., 2006). Las bandas a 3361 cm^{-1} podrían asignarse a la presencia de grupos O-H (Suárez-García et al., 2002). Otros picos de baja intensidad a 1600-1400 cm^{-1} pueden atribuirse a vibraciones del carbonilo C=O que correspondería a la presencia de carbonatos (cenizas I y O) o de bicarbonatos (cenizas O y H) (Soler et al., 2007). Los picos de absorción de carbonatos (CO_3^{2-}) se desplazan a longitudes de onda más altas dependiendo del radio o masa del catión que se enlaza (Huang y Kerr, 1960). Por tanto, si para la calcita (CaCO_3) aparecen picos a 1435, 878 y 713 cm^{-1} y en el caso de la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) estos picos deben aparecer a mayores frecuencias (1450 cm^{-1} , 881 cm^{-1} y 730 cm^{-1}). Así en las cenizas I la calcita, con intensidad media según DRX, presenta picos a 1410 y 873 cm^{-1} mientras en las cenizas de orujillo aparecen dobles picos en esta región que indica la presencia de carbonato calcio y/o de magnesio a 1375 y 1444 cm^{-1} .

Generalmente, los silicatos y silicatos de aluminio, más frecuentes en las cenizas I y G (Tabla VI.9), muestran dos regiones principales de alta absorción, cerca de 1260, 1000 y 800 cm^{-1} (debido a movimiento de *stretching* o alargamiento del enlace Si-O) y cerca de 500 cm^{-1} (debido a la flexión Si-O, a menudo junto con otras vibraciones de oxígeno-cación). La sustitución en las capas de Si-O de Si por Al modifica las vibraciones Si-O, y provoca nuevas bandas, que deben atribuirse a las vibraciones Si-O-Al, presentes en la región de 600 a 900 cm^{-1} . Las vibraciones de grupos O-H, en movimiento como un todo, puede acoplarse con otras vibraciones de la red, y probablemente esto ocurre para bandas de minerales de caolín en la región 700-800 cm^{-1} (Farmer, 1968; Fermo et al., 2000; Banerjee et al., 2006).

Por último, podría ocurrir que algunas cenizas conserven algún precursor químico de la materia orgánica original como la lignina (De la Rosa et al., 2014). En estos casos, deben de aparecer picos a 1510 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} que indicarían la presencia de fragmentos con más aromaticidad, caso de las cenizas O (Tabla VI.10). No obstante, estos están ausentes en las cenizas obtenidas a temperaturas más altas, como por ejemplo en las cenizas G.

La presencia de estos grupos funcionales en las cenizas puede dar lugar a una diferente hidrofobicidad y a interacciones químicas entre las superficies de los adsorbentes y compuestos orgánicos mediante diferentes tipos de enlaces como puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, hidrofóbicas y/o de Van der Waals, etc, dependiendo a su vez de las características del sorbato o compuesto orgánico en cuestión.

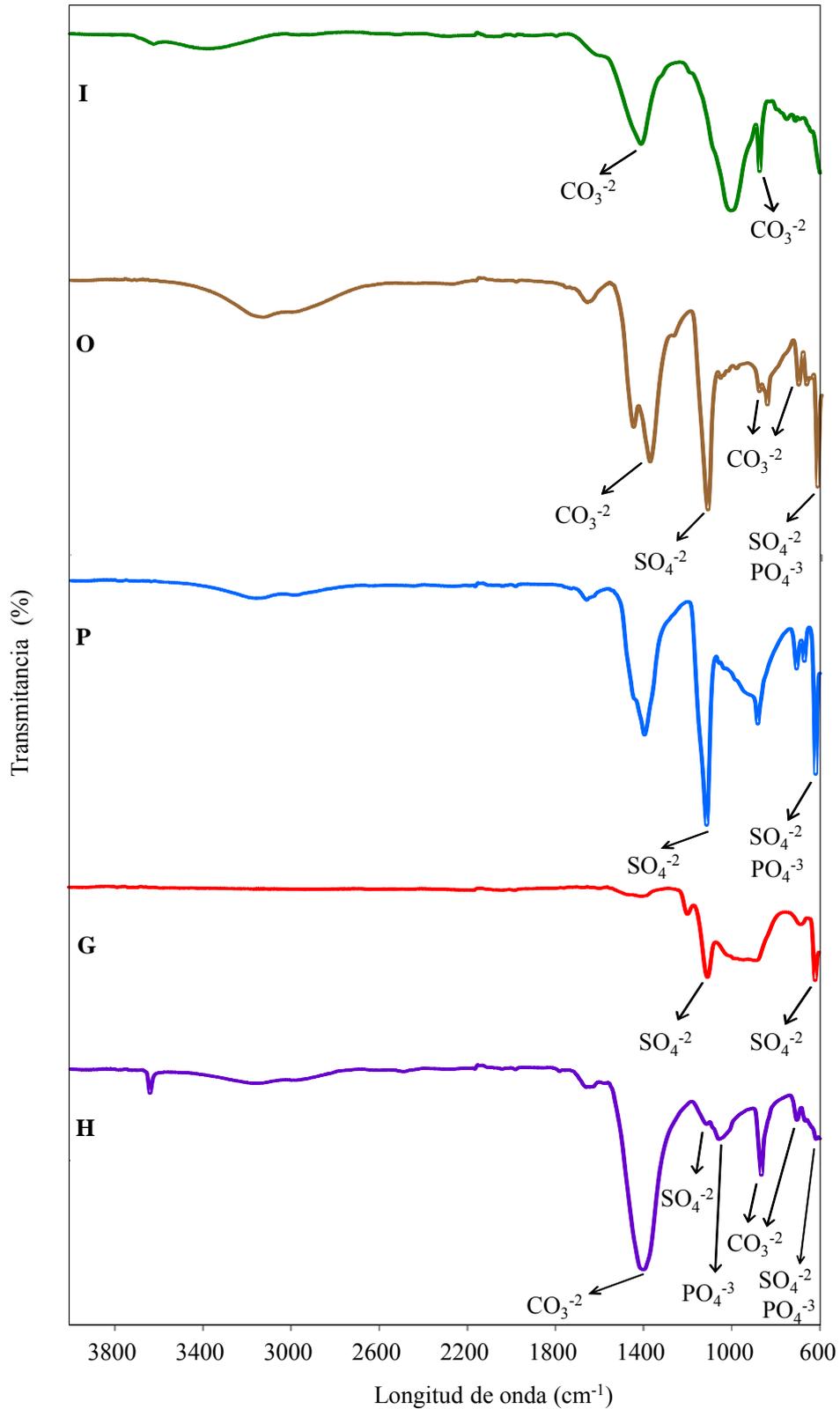


Figura VI.8. Espectros de infrarrojos de cenizas de biomasa procedentes de residuos vegetales de invernadero (I), orujillo (O), alperujo mezclado con hojas de olivo (P) o con bagazo de cervecera (G), y huesos de aceituna (H).

VI.2.1.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y MORFOLÓGICAS

VI.2.1.3.1. ANÁLISIS POR CALCINACIÓN (LOI)

Los valores de pérdida de peso por calcinación o *loss on ignition* (LOI) se muestran en la tabla VI.7, indican el carbono no quemado presente en las cenizas después de la calcinación a 900-1000°C. En concreto, LOI es una metodología empleada para determinar el contenido en materia orgánica y carbonatos en diferentes materiales (Dean, 1974; Bengtsson y Enell, 1986). En una primera reacción, la materia orgánica es oxidada a 500-550°C, emitiendo CO₂ y ceniza. En una segunda reacción, se produce la destrucción de los carbonatos a 900-1000°C, con la emisión de CO₂ y la formación de óxidos. Según los valores obtenidos podemos agrupar las cenizas en tres grupos:

1. Con niveles altos de LOI (> 30%): cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) obtenidas mediante gasificación a 270 °C y cenizas de hueso de aceituna (H) producidas por combustión a 200°C.
2. Con niveles medios de LOI (30-20%): cenizas de orujillo (O) obtenidas por combustión a 450°C.
3. Con niveles bajos de LOI (< 20%): cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (P) o con bagazo de cervecería (G) producidas por combustión a 450 y 850°C, respectivamente.

Los valores más elevados de LOI se deben a una menor eficacia del proceso termoquímico utilizado para la descomposición de la biomasa. Es de esperar que los mayores resultados se obtengan en las cenizas con alto contenido de inquemados (partículas carbonosas resultantes de la combustión incompleta de partículas de carbón), presencia de P₂O₅ u otros elementos volátiles (Umamaheswaran y Batra, 2008). Los valores de LOI se correlacionan negativamente con los valores de temperatura de combustión de la biomasa residual que dio origen a nuestras cenizas ($r = -0.883$, $p < 0.001$), y positivamente con los niveles de carbono orgánico total ($r = 0.893$, $p < 0.001$) y carbonatos ($r = 0.910$, $p < 0.001$) de las cenizas de olivar, aunque estos dos niveles también se correlacionaron positivamente con las cenizas de residuos vegetales de invernadero pero con un menor nivel de significancia. La pérdida de peso por calcinación está estrechamente relacionada con el contenido en materia orgánica y carbonatos en diferentes materiales (Dean, 1974; Bengtsson y Enell, 1986).

Ahmaruzzaman (2010) observó que el incremento de los valores de LOI en las cenizas aumentaba su capacidad de adsorción de metales. Generalmente, la fracción mineral tiene una menor contribución en la retención de moléculas orgánicas, por eso el LOI, que refleja la cantidad de carbono no quemado presente en la ceniza, puede ser un parámetro a tener en cuenta para estimar el potencial de las cenizas como material adsorbente de plaguicidas.

VI.2.1.3.2. ANÁLISIS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA)

En la tabla VI.11 se expone el Área Superficial Específica (SSA) y los porcentajes de fracciones de diferente tamaño de partícula que componen las cenizas (<2 mm) seleccionadas como posibles adsorbentes de plaguicidas.

Tabla VI.11. Contenido de partículas de diferente tamaño en la fracción <2 mm y Área Superficial Específica (SSA) de las cenizas estudiadas.

		I	O	P	G	H
%	2000-250 μm	54.5 \pm 4.2	20.3 \pm 3.9	11.3 \pm 3.3	10.4 \pm 0.8	64.1 \pm 4.0
	250-50 μm	28.6 \pm 2.2	64.8 \pm 0.3	72.7 \pm 0.6	44.1 \pm 0.1	21.4 \pm 2.8
	<50 μm	16.9 \pm 2.3	14.9 \pm 3.7	16.1 \pm 3.7	45.4 \pm 1.0	14.5 \pm 1.6
SSA	($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	6.64 \pm 0.07	2.38 \pm 0.04	2.85 \pm 0.01	2.37 \pm 0.01	3.21 \pm 0.11

Las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) y de hueso de aceituna (H) presentan un alto contenido (>54%) en partículas de mayor tamaño (>250 μm), mientras que las cenizas procedentes de biomasa de orujillo (O) o de alperujo (P y G) no superan el 21%. Las cenizas O y P presentan porcentajes mayores al 64% en partículas de tamaño intermedio, comprendido entre 250 y 50 μm , mientras que las cenizas de la mezcla de alperujo y bagazo (G) presentaron los mayores porcentajes (45.4%) de partículas pequeñas (<50 μm). Además, estas cenizas G están enriquecidas en proporciones iguales en partículas de tamaño intermedio y pequeño. Comparando los tamaños de partículas de las cenizas de residuos de biomasa (I, O, P, G, H) con las temperaturas de combustión, se encontró una correlación positiva entre la fracción de partículas pequeñas (<50 μm) y la temperatura de combustión ($r=0.883$, $p<0.001$). Las

altas temperaturas de combustión favorecen un menor tamaño de partícula en las cenizas volantes (Nogales et al., 2011). Relacionando las fracciones de partículas $<250 \mu\text{m}$ presentes en las cenizas de biomasa con sus características químicas (Tabla VI.5) se observó una correlación inversa, con el contenido de carbono total ($r = -0.981$, $p < 0.001$) y el contenido de carbono orgánico total ($r = -0.811$, $p < 0.001$).

El tamaño y la morfología también están relacionados con el área superficial específica de una partícula. En general, gravas y arenas, al ser partículas de mayor tamaño y morfología esférica o pseudoesférica, presentan una superficie específica muy baja. Por el contrario, la tendencia de los minerales de la arcilla a formar cristales de morfología laminar y de tamaño muy pequeño hace que su superficie específica sea generalmente más elevada. En general, los adsorbentes que contienen microporos ($<2 \text{ nm}$) y alta área superficial son más eficientes en los procesos de adsorción que aquellos con mayor presencia de macroporos ($>50 \text{ nm}$) y baja área superficial (Guo et al., 2008).

Las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), aunque no posee un alto contenido en partículas pequeñas ($<250 \mu\text{m}$), debido a su combustión incompleta por el método de gasificación, presentan el mayor contenido en carbono orgánico (93%) y la mayor área superficial ($6.64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Las cenizas de residuos de olivar (O, P, G y H) tienen una SSA menor ($3.21\text{-}2.37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dentro de este grupo, las cenizas H con el mayor contenido en partículas de mayor tamaño ($>250 \mu\text{m}$) presenta la mayor área superficial debido a su menor temperatura de combustión y al mayor contenido en carbono orgánico (46%). Sin embargo, las cenizas O, P y G con mayor contenido ($>79\%$) en partículas de menor tamaño ($<250 \mu\text{m}$) son las que presentan los valores más bajos de SSA. Esto nos lleva a pensar que no solo el tamaño de partícula sino también la temperatura de combustión y el contenido en carbono orgánico deben estar relacionados con SSA. De hecho, el área superficial específica de las cenizas de biomasa se correlacionó positivamente con los valores de carbono orgánico total ($r = 0.949$, $p < 0.001$), negativamente aunque con menor nivel de significancia con las partículas $<250 \mu\text{m}$ ($r = 0.608$, $p < 0.05$), y no presentó correlación con el contenido de carbonatos en las cenizas estudiadas. Además, en las cenizas de residuos de olivar (O, P, G y H), el área superficial se correlacionó negativamente con la temperatura de combustión ($r = -0.817$, $p < 0.001$).

En general, los valores de área superficial ($6.64\text{-}2.37\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) han sido bajos respecto a otras cenizas procedentes de la combustión de carbón o de paja. Ello es atribuible posiblemente a un contenido bajo en carbono no quemado (Koukouzas et al., 2007) y un alto contenido en compuestos inorgánicos (Tabla VI.7). Girón et al. (2013) describen que existe una correlación significativa entre el contenido en carbón sin quemar de las cenizas procedentes de la combustión a 500°C de biomasa forestal y su área superficial. Esta relación fue más evidente en partículas de mayor tamaño ($>500\text{ }\mu\text{m}$) con valores de área superficial $>74\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, mientras que los valores más bajos de área superficial ($<6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) corresponden a las partículas de menor tamaño ($200\text{ }\mu\text{m}$) que presentan menor contenido en carbono sin quemar y mayor contenido en elementos inorgánicos. Estos datos de la bibliografía se relacionan con nuestros resultados y nos permiten concluir que a temperaturas de combustión altas, como ocurre en el lecho fluido (850°C), las cenizas de biomasa se enriquecen en fracciones de partículas pequeñas y presentan valores bajos de SSA; y a temperaturas de combustión más bajas ($<300^\circ\text{C}$), se generan cenizas con partículas de mayor tamaño ($>250\text{ }\mu\text{m}$), mayor área superficial específica y mayor contenido en carbono orgánico. Estos parámetros en las cenizas de biomasa son de gran interés ya que pueden influir en su capacidad adsorbente de plaguicidas.

En cuanto a la posible relación de la superficie específica determinada por BET (SSA) y la captación de agua (β), se observa una relación inversa entre las cenizas I, O, P y H generadas a temperaturas bajas aunque con escasa significación ($r = -0.947$, $p = 0.053$). Por otro lado, las cenizas G generadas a 850°C muestran un comportamiento diferente, estas cenizas tenían una menor capacidad de captar agua (Tabla VI.5). La presencia de superficies hidrófobas en poros del orden de micrómetros o nanómetros, puede generar una fuerte presión capilar negativa que impide la entrada de agua en el poro. Sin embargo, superficies más hidrófilas generan presiones positivas y dirigen el agua al interior del poro. Gray et al. (2014) observan diferencias en la captación de agua en el biochar obtenido a distintas temperaturas (370°C , 500°C y 620°C) y sugieren que esas diferencias reflejan una hidrofobicidad distinta pero no diferencias en la porosidad. En nuestro caso, es de esperar que el distinto comportamiento en las cenizas G generadas a 850°C de lugar a la pérdida de agua, y otros componentes polares así como de carbonatos y de estructuras tipo filosilicato que se destruyen con la temperatura y si

poseen un alta capacidad de captar agua. Por tanto, podemos considerar que las cenizas G tienen un mayor carácter hidrofóbico que las cenizas I, O, P y H.

VI.2.1.3.3. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Cenizas de residuos vegetales de invernaderos (I)

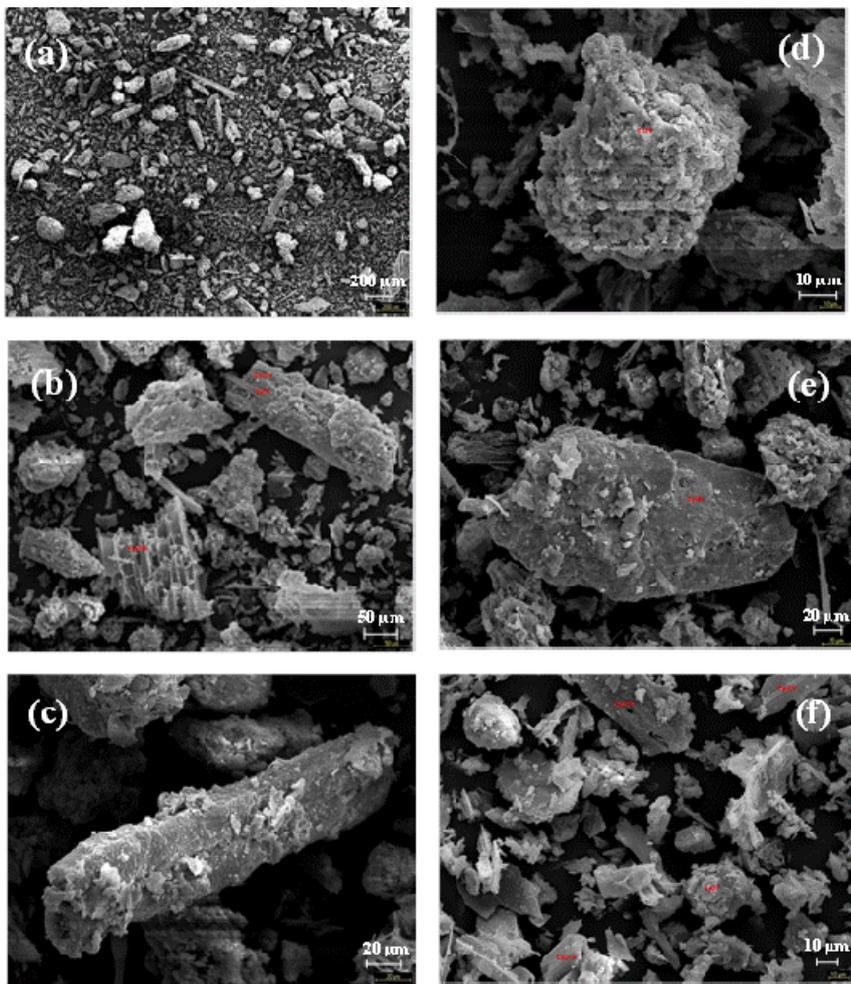


Figura VI.9. Análisis SEM de las cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (I): **a)** imagen general (40x), **b)** partículas con aspecto de carbones (200x), **c)** imagen de una partícula carbonosa alargada (500x), **d)** agregado de partículas (600x), **e)** partícula de aspecto compacto y **f)** detalle de partículas pequeñas.

La observación microscópica de las cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero, en una visión general, revela claramente la existencia de partículas carbonosas alargadas con aspecto de tallo, y otras con diversas formas y tamaños (Fig. VI.9a). La figura VI.9b muestra la presencia de partículas más o menos alargadas, de aspecto fibroso y con restos de estructuras vegetales (200-100 μm). Sus espectros revelan contenidos en K, Cl, Si, Al, Mg, Na, C, Fe, y algunas muestran contenidos relativamente más altos de Ca y en otras predomina el C. La figura VI.9c presenta una partícula (>160 μm) de aspecto alargado y alto contenido en C. Se observan también agregados de partículas con formas redondeadas (aprox. 100 μm) que contienen Si, K, Mg, Cl, Na, pero con una composición algo distinta ya que tienen valores altos en Ca y bajos contenidos en Fe y C (Fig. VI.9d). Otras partículas más escasas tienen un aspecto más compacto (aprox. 160 μm) y presentan en su composición Mg, Al, Cl, K, Na, y contenidos altos de Si, Ca, y Fe (Ti/Ba) (Fig. VI.9e). También se observan partículas de pequeño tamaño, con formas diversas: unas de aspecto fibroso, redondeadas y amorfas, algunas de ellas con alto contenido en C, Ca o Cl; y otras de aspecto cristalino (20 μm) con alto contenido en S y K (Fig. VI.9f).

Cenizas de orujillo (O)

En las cenizas de orujillo dominan las partículas finas, algunas con forma esférica y otras con formas irregulares. También se observan partículas gruesas de unas 120 μm , que parecen estar formadas por la agregación de partículas más pequeñas (Fig. VI.10a). La figura VI.10b muestra una partícula redondeada con cristalitos, cuyos espectros dan picos de Cl, Si y Fe, destacando el pico de K que es muy alto. Otras partículas de tamaño similar presentan también cristalitos en superficie pero con una composición algo distinta con picos de Fe, Ca, Al y un contenido más alto en K y Si (Fig. VI.10c). Se puede suponer que las esferas grandes se generan por agregación de partículas pequeñas sobre esferas más pequeñas. Existen también partículas irregulares con forma alargada que presentan Ca, Cl, Si, Al, alto contenido en K, bajo contenido en Mg, y muy bajo en Fe (Fig. VI.10d). En la figura VI.10e también se encuentran partículas pequeñas (<20 μm) que se presentan como agregados de partículas. A mayor aumento se observan microesferas (dominantes) con picos en el espectro de Ca, Si, Al, Mg, Na, alto contenido

en K, y bajo en Fe. Asimismo, se presentan esferitas ($\approx 7\mu\text{m}$) con una composición diferente: Ca, Fe, Mg, Al, Na, y alto contenido en K y Si. Sobre estas aparecen cristalitas planos con un espectro de picos de Cl y picos más altos de K.

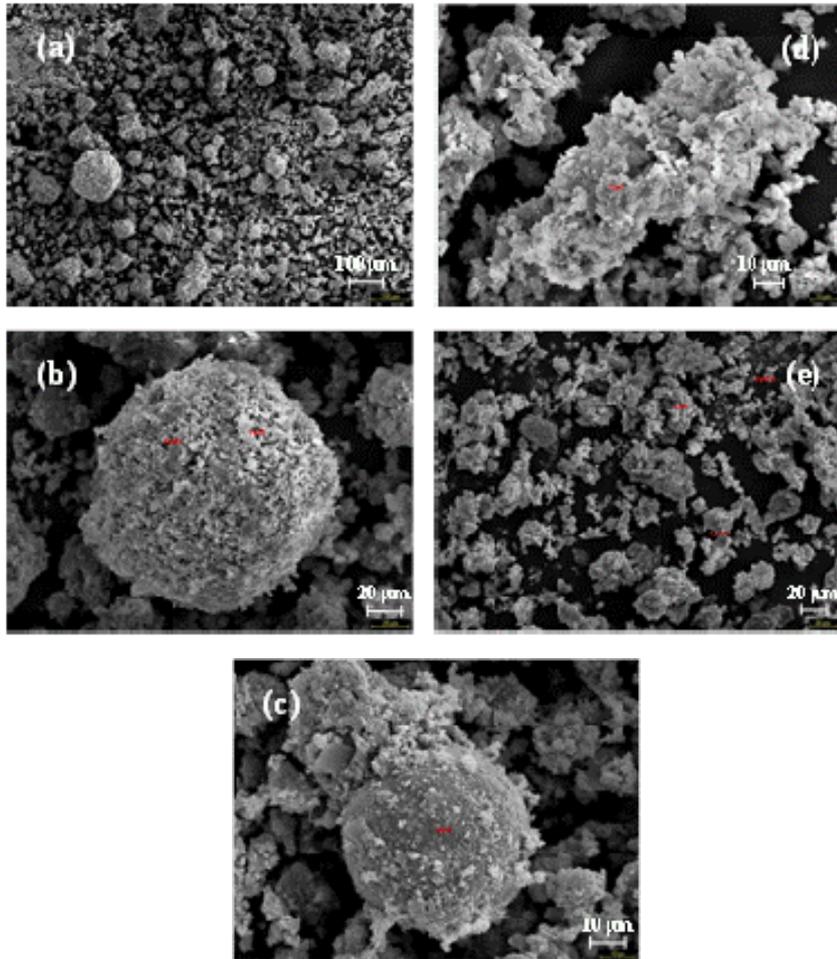


Figura VI.10. Análisis SEM de las cenizas producidas por la combustión de orujillo (O): **a)** imagen general, **b)** agregado de forma redondeada y rico en K, **c)** agregado de menor tamaño y rico en Si y K, **d)** aglomerado de partículas con forma irregular y **e)** partículas de pequeño tamaño que formando agregados principalmente.

Cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (P)

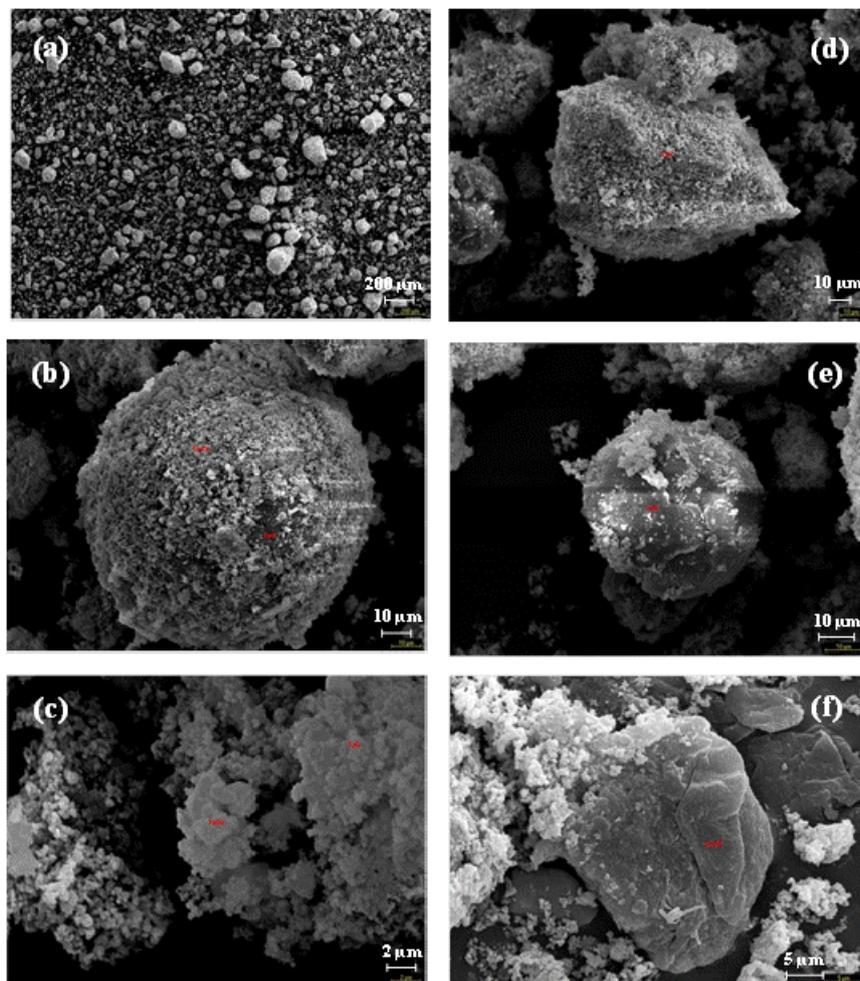


Figura VI.11. Análisis SEM de cenizas procedentes de la combustión de alperujo con hojas de olivo (P): **a)** imagen general (40x), **b)** partícula mediana redondeada (800x), **c)** partículas pequeñas (4000x), **d)** partícula grande angulosa (600x), **e)** esfera sin recubrimientos y **f)** partícula subredondeada.

Las cenizas de alperujo y hojas presentan diferentes tamaños de partícula (Fig. VI.11a): medianas $\approx 40-50\mu\text{m}$, muy pequeñas, y algunas grandes ($>100\mu\text{m}$). La forma puede ser redondeada o irregular pero todas, en general, muy porosas. Al observar más detalladamente una partícula mediana redondeada aparecen zonas masivas oscuras y otras con recubrimientos de partículas pequeñas (Fig. VI.11b). En la primera zona se encuentra Si, Cl, y alto contenido en K, Ca, y Fe. Y en la segunda Cl, Si, Al, Mg, alto

contenido en K, y bajo contenido en Ca. En la figura VI.11c aparece una imagen de partículas pequeñas, constituidas por aglomeración de pequeñas partículas esféricas que actúan a modo de “celdilla unidad”. Las esferas tienen Ca, Na, Si, Mg, alto contenido en K, bajo en Cl, y muy bajo en Fe. Las formas de planas muestran los mismos elementos que las esferas pero con trazas de Al, menos Mg, y menos Na. La partícula grande angular (Fig. VI.11d) presenta un espectro con picos de K, Cl, Si, bajo contenido en Mg, y muy bajo en Fe. También existen esferas sin recubrimientos de partículas pequeñas, como la observada en la figura VI.11e (50 μ m) con Si, Al, Fe, Mg, alto contenido en K y Cu, y bajo en Cl. La partícula subredondeada tiene Si, alto contenido en Ca, y bajo en K (Figura VI.11f).

Cenizas de alperujo mezclado con bagazo de cervecería (G)

Como muestra la figura VI.12a, en las cenizas de alperujo y bagazo existen abundantes partículas pequeñas, aunque también se observan otras de tamaño grande con formas irregulares. En su mayoría son esferas de todos los tamaños (lisas y cubiertas). También existen partículas planas aunque más escasas. Los espectros de las partículas irregulares presentan picos de Fe, Ca, Cl, Si, Al, Mg, Na, y bastante contenido en K. Las esferas menos cubiertas tienen Fe, Ca, K, Cl, Mg, Na, y alto contenido en Si y Al. Otras partículas presentan Fe, Ca, Cl, Al, Mg, Na, y alto contenido en K y Si. El microanálisis de las esferas (<50 μ m) nos revela una esfera con un poro (esfera hueca), y en su composición encontramos Fe, K, P, Al, Mg, Na, y abundante contenido en Ca y Si (Fig. VI.12b). La composición es diferente para las partículas pseudocristalinas que presentan Na, y alto contenido en K y S (Fig. VI.12c). En la figura VI.12d se observan esferas de pequeño tamaño (≤ 10 μ m) con picos de Fe, K, Cl, P, Si, Al, Mg, Na, y alto contenido en Ca, en las que no existen recubrimientos. Pero si las esferas están recubiertas por láminas, la composición es diferente, se encuentra Fe, Ca, Cl, Mg, Na, y alto contenido en K y Si (Fig. VI.12e). Los cristallitos pequeños (≤ 8 μ m) con Fe, Si, Mg, Na, y alto contenido en K y S pueden ser posibles cristales de sulfato formados durante el apilamiento de las cenizas (Fig. VI.12f).

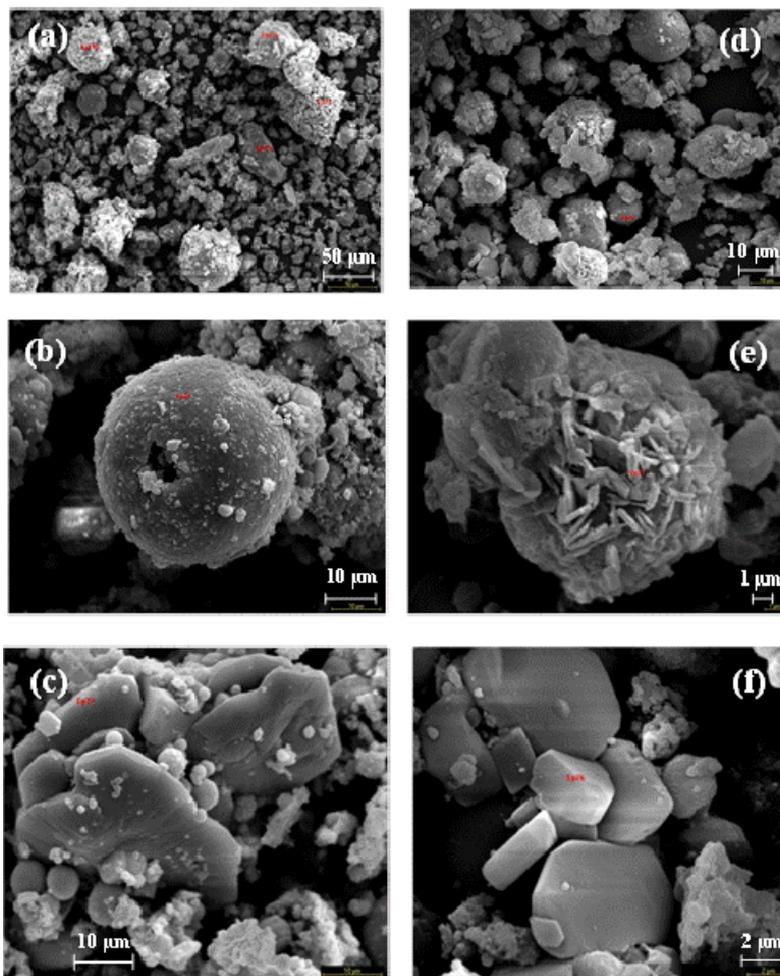


Figura VI.12. Análisis SEM de cenizas procedentes de la combustión de alperujo con bagazo de cervecería (G): **a)** imagen general, **b)** esfera sin recubrimiento y con un poro, **c)** partícula pseudocristalina, **d)** imagen de partículas pequeñas, **e)** esfera recubierta de laminillas y **f)** microcristales.

Cenizas de hueso de aceituna (H)

En la vista general, las cenizas de hueso de aceituna están constituidas por partículas finas, existiendo además algunas medianas y grandes (Fig. VI.13a). La figura VI.13b muestra una partícula porosa de tamaño $\approx 1200\mu\text{m}$, de aspecto carbonoso. En su espectro aparece el pico del C y Al, y un alto contenido en K y Ca. La figura VI.13c presenta una partícula agregada grande, de $\approx 800\mu\text{m}$, en su espectro encontramos Ca, C, Cl, Si, y un alto contenido en K. La presencia de C puede ser síntoma de una menor eficiencia de combustión. La figura VI.13d enseña partículas de tamaño intermedio ($100\mu\text{m}$),

diferenciándose dos tipos: unas más porosas (presenta Mg, Si, y alto contenido en K y Ca) y otras más masivas (incluye Si, Mg, Fe, Na, y alto contenido en K y Ca). La figura VI.13e muestra una partícula de apariencia vítrea con contenidos de C, K, Ca, Si. Finalmente, la figura VI.13f evidencia un gran número de partículas pequeñas, con una gran diversidad de formas: porosas y masivas. Las porosas presentan Ca, Mg y Si, enriquecidas unas en K y otras en Ca y K. Las partículas masivas presentan diferente composición: Ca, K, Al, Cr, y alto contenido en Fe, Si, y Mg.

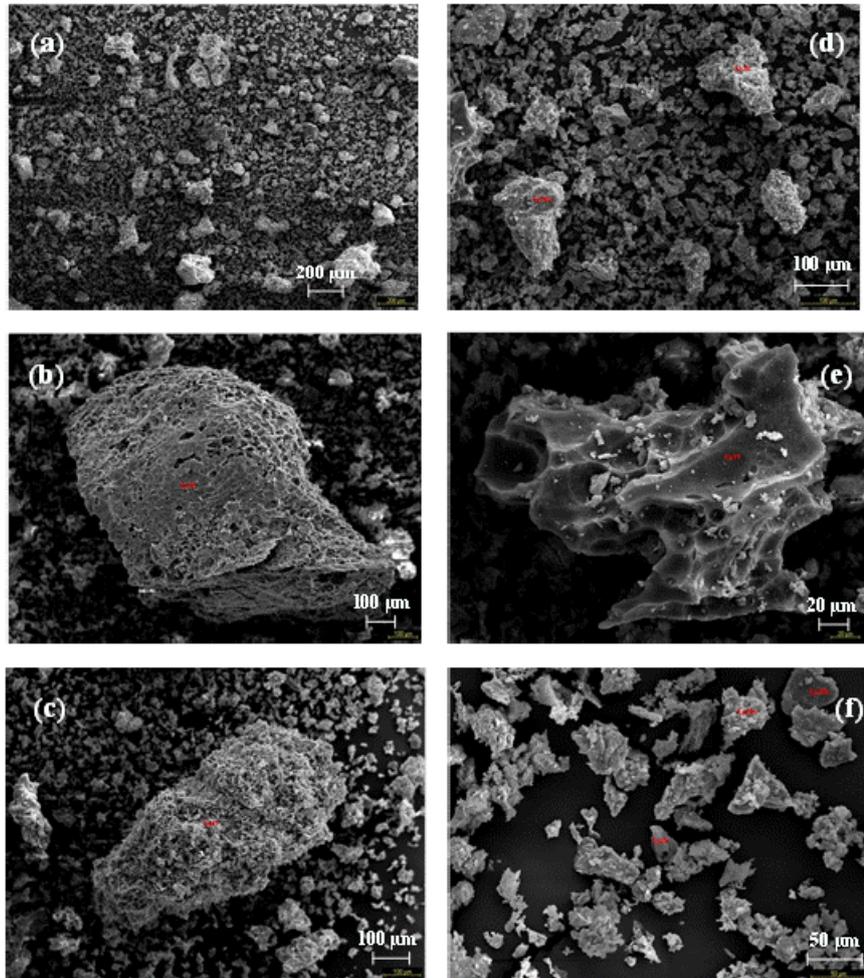


Figura VI.13. Análisis SEM de cenizas procedentes de la combustión de huesos de aceituna (H): a) imagen general (50x), b) partícula grande porosa (80x), c) partícula grande agregada (100x), d) partículas intermedias, e) partícula de apariencia vítrea y f) partículas pequeñas.

En resumen se puede deducir que el análisis SEM muestra una apreciable presencia de K, Si y Ca en las diferentes cenizas, como también quedó patente en el análisis FRX (Tabla VI.7). Las imágenes de las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) y de huesos de aceituna (H) revelan partículas carbonosas grandes en mayor proporción que las cenizas O, P y G. Además estas cenizas contienen un alto porcentaje de carbono sin quemar (LOI >30 %, Tabla VI.7). La imagen de las cenizas O y P, procedentes ambas de la combustión de orujillo o alperujo con hojas a 450°C muestran partículas de diferente tamaño, con forma esférica o irregular, en algunos casos formando agregados de partículas, y destaca la presencia de K. Además, en las cenizas P las partículas son muy porosas. Las imágenes de las cenizas de alperujo mezclado con bagazo (G) muestran numerosas partículas de forma esférica de pequeño tamaño, que indican que se han fundido debido a las altas temperaturas de combustión (850°C) y al enfriarse en su trayectoria adquieren esa forma esférica, generalmente están asociadas a la presencia de sílice. En general, las partículas no esféricas de las cenizas contienen calcio. La presencia de Cl en los espectros, así como en el análisis FRX (Tabla VI.7), se puede atribuir a la condensación de sales volátiles sobre la superficie de las partículas ricas en sílice. Las especies presentes en las cenizas estudiadas probablemente sean fosfato-alcalinas, cloruro-alcalinas o carbonato-alcalinas.

VI.2.2. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDA POR LAS CENIZAS DE BIOMASA

VI.2.2.1. RESULTADOS PRELIMINARES

Determinación de la relación óptima cenizas:solución

Se siguió el método normalizado de la Unión Europea para desarrollar estudios de adsorción de compuestos orgánicos en suelos (OECD, 2000), este estima una proporción de adsorbente:solución de plaguicida 1:5 de modo que entre el 30-60% del compuesto sea adsorbido. Sin embargo, se obtuvo una captación de plaguicida por las cenizas de biomasa muy alta, de modo que pasado un tiempo de contacto ceniza:solución la concentración de plaguicida que permaneció en solución fue muy baja y no fue posible

su determinación analítica de forma directa. Por esta razón, se ensayaron diferentes proporciones sólido:solución con el fin de establecer cuál era la que permitía una determinación más exacta de la cantidad adsorbida. Tras ensayar diferentes razones, se obtuvo que para todas las cenizas de biomasa ensayadas esta debía ser de 1:50, es decir 10 veces mayor respecto al sistema suelo:solución de plaguicida estimada por la OECD.

Efecto del pH alcalino de las cenizas

Se observó que el pH alcalino de las cenizas de biomasa ensayadas (Tabla VI.5) juega un papel importante en el estado del plaguicida en solución. En un ensayo prueba con metalaxil se observa que la cantidad de metalaxil adsorbido incrementa con el valor de pH de las cenizas pero no se relaciona con las otras propiedades de las cenizas. De hecho se obtiene una relación lineal muy significativa ($R^2=0.987$; $p<0.01$) entre la cantidad de metalaxil que adsorben las cenizas, tras agitar todo 24 h, y el valor de pH de las mismas (Figura VI.14)..

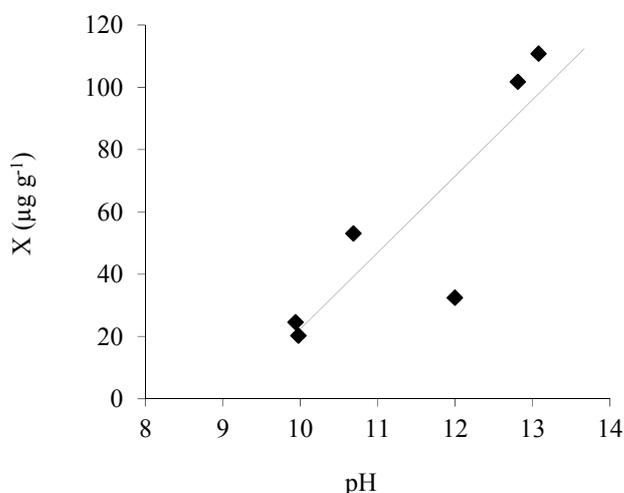


Figura VI.14. Relación entre el pH de las cenizas de biomasa y la cantidad de metalaxil adsorbido.

El análisis cromatográfico con las diferentes soluciones muestra nuevos picos que incrementan con el tiempo de contacto sólido:solución de plaguicida. Estos nuevos picos presentan un espectro de adsorción en el ultravioleta similar al del metalaxil. Todos estos datos revelan que el pH alcalino de las cenizas juega un papel importante en la

degradación química del metalaxil. Según Tomlin (2003) su DT50 es menor a medida que incrementa el pH, así a pH=9 la DT50 es de 115 días y a pH=10 es de 12 días

En resumen, hay que considerar que el pH alcalino de las cenizas va influir en la hidrólisis de algunos compuestos orgánicos de carácter ácido como el metalaxil y dar lugar a errores en la determinación de su capacidad de adsorción. Por ello, para este estudio se seleccionó el plaguicida diurón y su metabolito 3,4-DCA que no se hidrolizaban a esos valores de pH.

VI.2.2.2. ADSORCIÓN DE DIURÓN Y 3,4-DCA POR CENIZAS DE BIOMASA EN SOLUCIÓN

VI.2.2.2.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN CENIZAS

En un ensayo inicial se ensayaron diferentes cenizas de biomasa con distinto origen para la adsorción de compuestos orgánicos, concretamente: cenizas de residuos de madera (MT -cenizas de residuos de madera, utilizada en el capítulo IV-, ME -biomasa forestal, empleada en el capítulo V- y MEA -biomasa forestal con arena-), cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) y cenizas de residuos de olivar (O, P, G, H). Las cenizas de invernadero y las de olivar presentaron una adsorción significativa de diurón y su metabolito 3,4-DCA. Sin embargo, las cenizas de madera MT, ME y MEA muestran una escasa adsorción, no evidencian una cinética de adsorción clara (Figura VI.15) e incluso tienen una ligera adsorción negativa. Esta adsorción negativa ha sido observada en otros estudios de adsorción de herbicidas (Borggaard y Streibig, 1988). Por el contrario, Yu et al. (2006) observaron que la adición de cenizas, obtenidas por combustión de madera a 850°C, al suelo incrementa la adsorción de diurón y favorecen su histéresis.

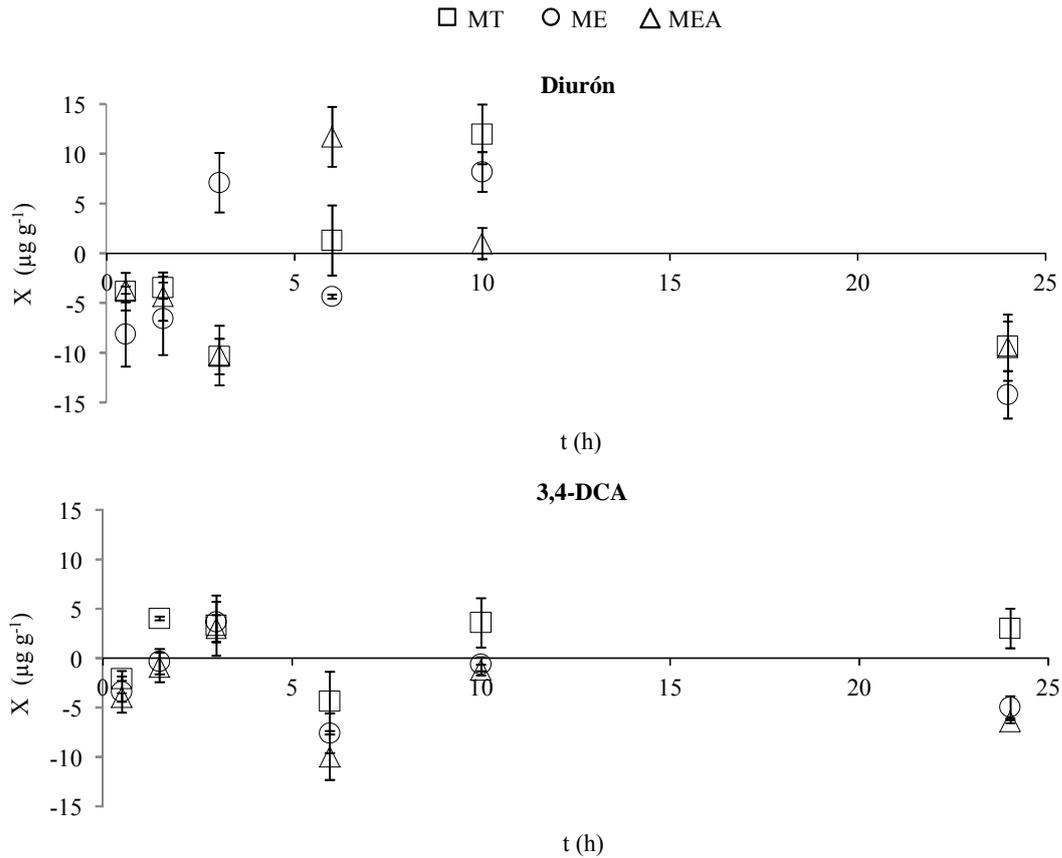


Figura VI.15. Cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos de madera (MT), de biomasa forestal (ME) y de biomasa forestal con arena (MEA).

Los valores experimentales obtenidos de las cinéticas de adsorción del diurón y su metabolito 3,4-DCA en solución acuosa con las cenizas de biomasa de invernadero y olivar revelan un incremento rápido de la cantidad adsorbida en las tres primeras horas y luego sigue un aumento de forma gradual hasta que se alcanza el tiempo de equilibrio (Figura VI.16). En esta etapa inicial se observan diferencias importantes en la capacidad de retención de las cenizas. La mayor capacidad adsorbente de diurón por las cenizas corresponde a las cenizas de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo mezclado con bagazo de cervecera (G) y de hueso de aceituna (H) con valores de X_{max} alrededor de $130 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla VI.12). La adsorción más baja, de $54.76 \mu\text{g g}^{-1}$, corresponde a las cenizas de orujillo (O). Las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) presentan un valor intermedio en la capacidad de adsorción y muestran un ligero incremento con el tiempo de agitación. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es proporcional a la capacidad adsorbente, en general para todas las cenizas tras 10 h en agitación se alcanza

una situación de pseudo-equilibrio y después de este tiempo, la máxima cantidad de soluto adsorbido por las cenizas se mantiene constante en el tiempo o muestra un ligero incremento (Figura VI.16).

En el caso del metabolito del diurón, 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), se observa una secuencia en la capacidad de retención de las cenizas H, P, G > I > O (Tabla VI.12), similar a la observada para el diurón, y también se observa una situación de pseudo-equilibrio después de 10 h de contacto con las cenizas (Figura VI.16). Sin embargo, las cantidades adsorbidas del metabolito ($109.40 \mu\text{g g}^{-1}$ - $34.89 \mu\text{g g}^{-1}$) son relativamente más bajas que para el diurón ($132.93 \mu\text{g g}^{-1}$ - $54.76 \mu\text{g g}^{-1}$). La menor cantidad de 3,4-DCA adsorbida por las cenizas respecto al diurón puede deberse a su estructura molecular y propiedades. En la molécula de 3,4-DCA encontramos una amina primaria unida al anillo aromático en vez del grupo N,N-dimetil urea (Figura VI.2). Asimismo, la 3,4-DCA tiene una mayor solubilidad y un coeficiente de partición octanol-agua (K_{oa}) menor que el diurón (Tabla VI.1). Todo ello explicaría, en parte, una menor partición o distribución de la molécula en solución hacia las cenizas.

Indicar que a efectos prácticos, para ambos compuestos, el tiempo de contacto entre la solución de plaguicida y las cenizas será 24 h, tanto para los estudios de isothermas de adsorción como de desorción, de ese modo nos aseguramos que todos los tratamientos han alcanzado el equilibrio. Igualmente en otros estudios, el tiempo considerado para la adsorción de diurón (Yang et al., 2006) y otros herbicidas ureicos (Ebato et al., 2002; Fouqué-Brouard y Fournier, 1996; Walker y Jurado-Exposito, 1998) fue de 24 h.

Con el fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción de diurón y 3,4-DCA en las cenizas de residuos vegetales de invernadero y cenizas de residuos de olivar y los pasos que limitan la velocidad de reacción, se aplicaron varios modelos: hiperbólico, de pseudo-segundo orden, de Elovich y de difusión intraparticular.

Ajuste al modelo hiperbólico

La ecuación hiperbólica [Ec. 2] se ajustó bien a los datos experimentales obtenidos en las cinéticas de adsorción de diurón y de su metabolito 3,4-dicloroanilina mostrando valores de R² entre 0.84 y 0.97 (Figura VI.16, tabla VI.12). En general el modelo

hiperbólico se ajusta mejor a los datos de adsorción de diurón que al metabolito 3,4-DCA.

Tabla VI.12. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo hiperbólico (X_{\max} y B) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).

Cenizas	Diurón			3,4-DCA		
	$X_{\max}^a \pm ES^b$	$B \pm ES^b$	R^2	$X_{\max}^a \pm ES^b$	$B \pm ES^b$	R^2
I	101.13 \pm 3.30	1.54 \pm 0.25	0.910	85.13 \pm 1.95	0.67 \pm 0.10	0.905
O	54.76 \pm 1.43	0.70 \pm 0.12	0.889	34.89 \pm 0.89	0.48 \pm 0.09	0.850
P	132.93 \pm 2.15	0.54 \pm 0.06	0.941	103.65 \pm 2.12	0.34 \pm 0.06	0.844
G	129.29 \pm 1.62	0.57 \pm 0.05	0.965	100.93 \pm 1.42	0.25 \pm 0.04	0.880
H	125.15 \pm 1.80	0.67 \pm 0.06	0.961	109.40 \pm 2.03	0.36 \pm 0.05	0.861

^aUnidades de X_{\max} : $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas

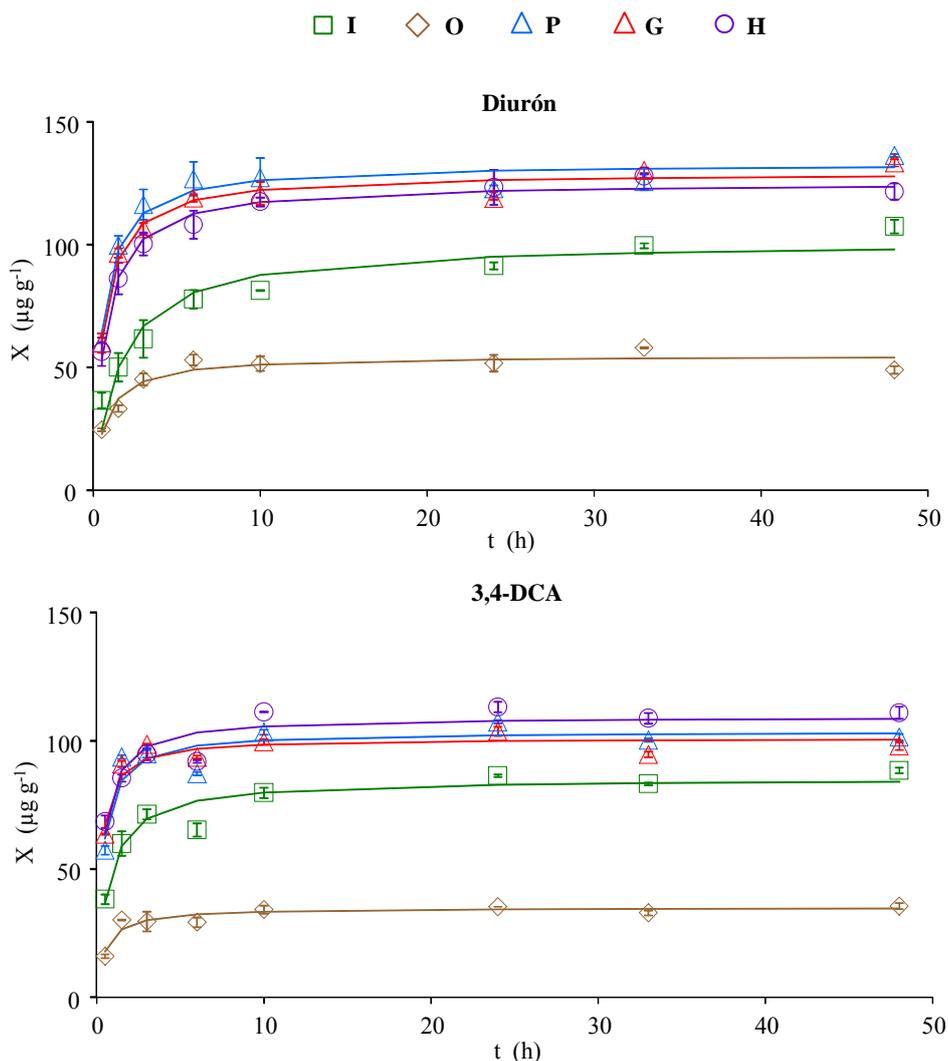


Figura VI.16. Ajuste del modelo hiperbólico a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo.

Ajuste al modelo de pseudo-segundo orden

Teniendo en cuenta los parámetros obtenidos con el modelo hiperbólico y suponiendo que la capacidad de adsorción podría ser proporcional al número de sitios activos ocupados en las cenizas, se aplicó la ecuación pseudo-segundo orden [Ec. 4]. La representación de esta ecuación en su forma lineal [Ec. 5] tomando los valores de t/X

frente a t (Figura VI.17) nos permitió obtener los valores de X_{\max} y de la constante cinética de pseudo-segundo orden K_2 (Tabla VI.13). Los valores de X_{\max} han sido semejantes a los obtenidos con el modelo de hiperbólico. No obstante, la velocidad de adsorción de diurón y 3,4-DCA en las cenizas fue diferente, destacando un proceso más rápido para el diurón en las cenizas O ($32.66 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), y para la 3,4-DCA en las cenizas G ($58.82 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). La velocidad de adsorción más lenta, tanto para diurón como para 3,4-DCA, tuvo lugar en las cenizas I (0.64 y $1.67 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente) que tienen un mayor contenido en carbono orgánico (93 g kg^{-1}). Es de esperar que los procesos de adsorción sean más rápidos cuando la difusión del sorbato en la matriz del adsorbente sea menor y cuanto mayor sea la difusión de las moléculas en solución la reacción de adsorción resultará más lenta. Por otro lado, los coeficientes de determinación obtenidos en el ajuste con los datos experimentales de diurón y 3,4-DCA fueron superiores a los del modelo hiperbólico en todas las cenizas ($R^2 \geq 0.99$). En otros estudios de adsorción de colorantes en solución con cenizas de palma (Hameed et al., 2007) las cinéticas de adsorción también mostraron un mejor ajuste a la reacción de adsorción de pseudo-segundo orden. No obstante, este modelo no explica la adsorción de amoxicilina en cenizas de cáscara de almendra (Homem et al., 2010).

Si el proceso estuviera controlado por la difusión de las moléculas en solución en la capa limitante del adsorbente, la constante de la ecuación estaría inversamente relacionada con el tamaño de partícula; y si está limitada por la reacción en la superficie del adsorbente será independiente del tamaño de la partícula y dependerá solo de la concentración de soluto en la solución y de la temperatura (Ho y McKay, 1999). En nuestro estudio, no se encontró correlación de la constante de cinética de pseudo-segundo orden del diurón y 3,4-DCA con las propiedades químicas (Tabla VI.5), contenido en cationes inorgánicos (Tabla VI.7), tamaño de partícula o área superficial específica (Tabla VI.11) de las cenizas de biomasa. Es de esperar que los valores obtenidos de K_2 estén relacionados con la presencia o no de poros de transporte en la estructura de las cenizas con una dimensión acorde para la adsorción de las moléculas de diurón o 3,4-DCA. Mestre et al. (2009) obtienen que la adsorción de ibuprofeno, cuya estructura química es similar a la del diurón, en carbón activado derivado de residuos orgánicos esta favorecido por las propiedades básicas de la superficie y la constante

cinética de pseudo-segundo orden es mayor en los carbones con mayor volumen de mesoporos que son suficientemente grandes para albergar la molécula de este fármaco.

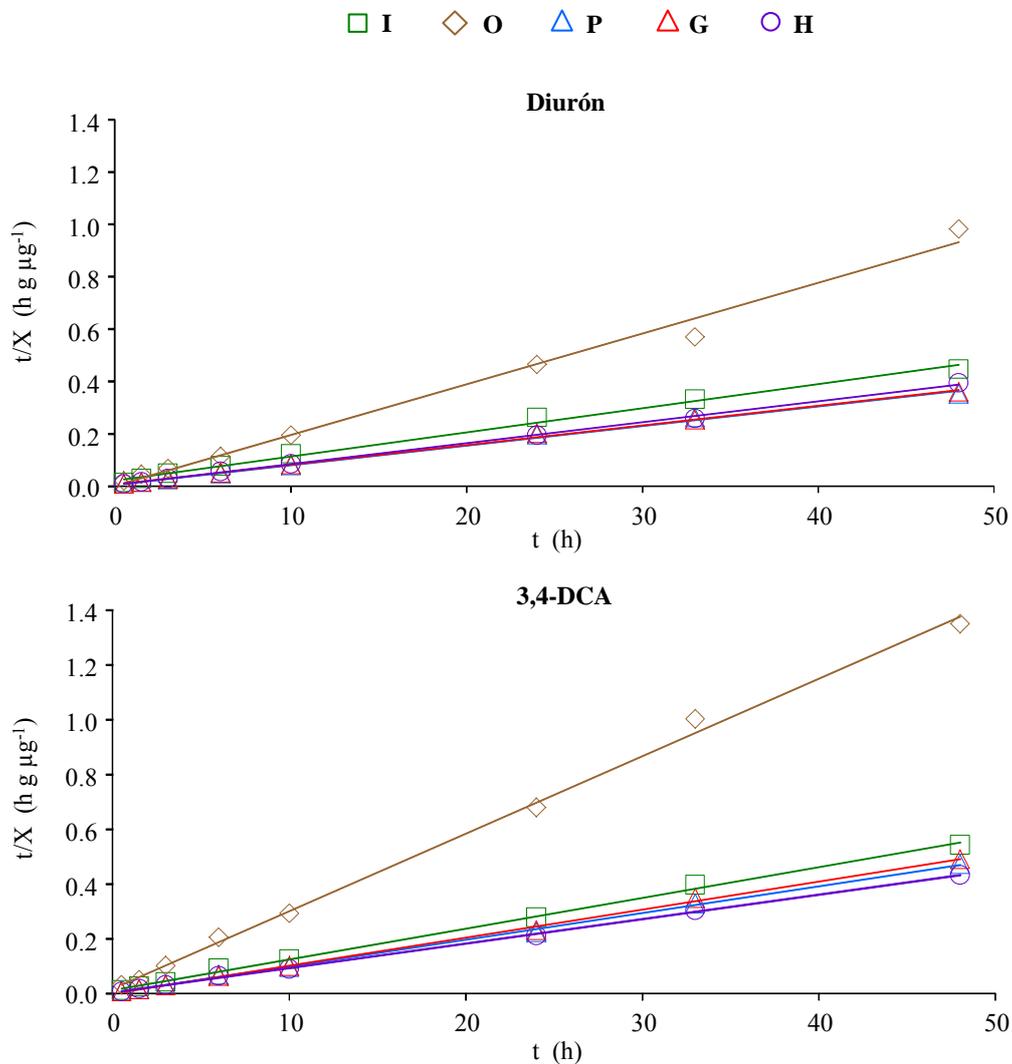


Figura VI.17. Ajuste del modelo pseudo-segundo orden a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecía (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.13. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden (X_{\max} y K_2) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).

Cenizas	Diurón			3,4-DCA		
	$X_{\max}^a \pm ES^b$	$K_2^c * 10^4 \pm ES^b$	R^2	$X_{\max}^a \pm ES^b$	$K_2^c * 10^4 \pm ES^b$	R^2
I	108.82 ± 0.00	0.64 ± 0.38	0.995	89.08 ± 0.00	1.67 ± 0.27	0.998
O	51.62 ± 0.00	32.66 ± 1.08	0.990	35.35 ± 0.00	7.12 ± 0.77	0.998
P	133.89 ± 0.00	1.66 ± 0.24	0.997	102.52 ± 0.00	6.64 ± 0.20	0.999
G	133.39 ± 0.00	1.32 ± 0.21	0.998	100.00 ± 0.00	58.82 ± 0.22	0.998
H	125.49 ± 0.00	2.10 ± 0.15	0.999	112.02 ± 0.00	2.99 ± 0.14	0.999

^aUnidades de X_{\max} : $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas ^cUnidades de K_2 : $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$

En el proceso de adsorción hay que tener en cuenta las características de la molécula de diurón y 3,4-DCA debido al alto valor de pH que tiene la solución con las cenizas. El diurón presenta un grupo funcional que es la dimetilurea, esta no es ionizable aunque a pH alcalino si se encuentra cargada negativamente (Orellana-García et al., 2014). Por lo que en el rango de valores de pH 10-13, de las soluciones con las distintas cenizas de biomasa, va a estar principalmente en su forma disociada:

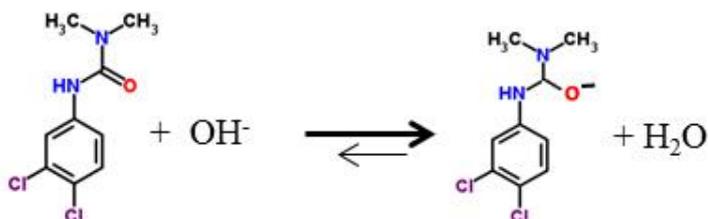


Figura VI.18. Estructura del diurón a pH alcalino.

La molécula de 3,4-DCA presenta un pKa bajo (2.97), es una base débil y tiene carácter polar por el momento dipolar que presenta al tener la anilina un par de electrones desapareados. Considerando que se disocia en agua a pH alcalino esta molécula se va a encontrar principalmente en forma molecular en la solución con las cenizas de biomasa:

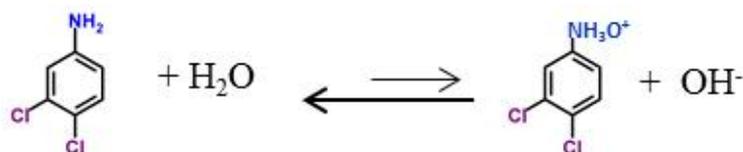


Figura VI.19. Estructura de la 3,4-DCA a pH alcalino.

De igual forma, la presencia de cargas en la superficie (de silicatos, carbonatos, óxidos metálicos o carbón orgánico) de las cenizas en solución puede regir el desplazamiento o difusión de estas moléculas hacia los puntos de adsorción dependiendo que se establezcan fuerzas de repulsión o de atracción en la superficie.

Con el fin de conocer en mayor profundidad la cinética de adsorción de estas moléculas en las cenizas de biomasa y los pasos que controlan la velocidad potencial de la adsorción se aplican el modelo de Elovich y el modelo de difusión intraparticular o de Weber y Morris.

Ajuste al modelo de Elovich

Este modelo no predice ningún mecanismo, pero se emplea para describir la adsorción de compuestos orgánicos en superficies heterogéneas. La ecuación de Elovich considera que la cinética de adsorción tienen lugar en dos fases: una etapa inicial regida por una reacción rápida que está asociada al movimiento de los plaguicidas a los sitios más accesibles del adsorbente, seguida de una reacción más lenta debida a la difusión de las moléculas dentro y fuera de los microporos (Inoue et al., 2004; Önal, 2006). Al representar los datos experimentales y ajustarlos al modelo de Elovich (Figura VI.20, Tabla VI.14) se observa que la adsorción de diurón en las cenizas I se ajusta muy significativamente al modelo ($R^2=0.99$; $p<0.001$). Por el contrario, las cenizas O y P presentan un peor ajuste ($R^2=0.75$; $p<0.01$). En las cenizas O, P, G y H casi todo el diurón se adsorbe en la etapa inicial (85%) y la cantidad adsorbida en una segunda etapa es por tanto baja (15%). Sin embargo, en las cenizas I la adsorción inicial de diurón es un poco menor (75%), quedando el 25% restante para la segunda etapa. Estos resultados mostrarían que las cenizas producidas por residuos de olivar tienen una importante adsorción inicial de diurón, gracias al movimiento de estas moléculas hacia los sitios más accesibles de las cenizas. Por el contrario, las cenizas I tendrían dos zonas de adsorción importantes.

Los resultados obtenidos del ajuste de Elovich a la cinética de adsorción de 3,4-DCA muestran un mejor ajuste para las cenizas I ($R^2=0.90$; $p<0.001$) y H ($R^2=0.87$; $p=0.001$) (Figura VI.20, Tabla VI.14). Ello puede deberse a un mayor contenido en carbono total en estas cenizas frente al resto (164 g kg^{-1} para I y 165 g kg^{-1} para H). En general, los resultados son similares a los obtenidos para diurón. No obstante, los porcentajes retenidos de 3,4-DCA en la etapa inicial son superiores a los del diurón, lo que indicaría que la mayor parte del 3,4-DCA se adsorbe en la superficie, y luego su difusión y posterior adsorción es más escasa.

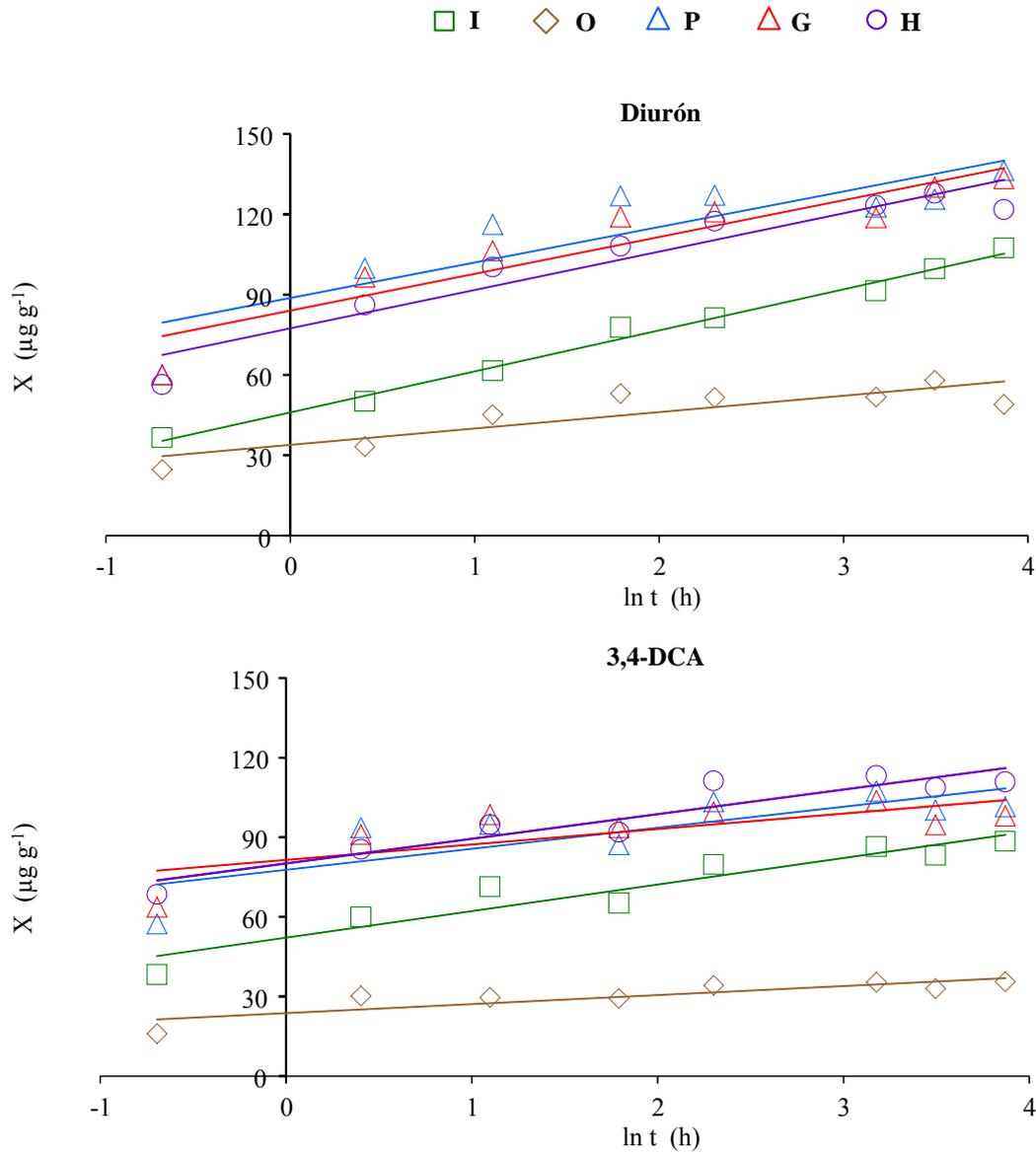


Figura VI.20. Ajuste de la ecuación de Elovich a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.14.

Cenizas	Diurón				3,4-DCA			
	$[(1/\beta) \ln (\alpha*\beta)]^a \pm ES^b$	$1/\beta \pm ES^b$	R^2	%	$[(1/\beta) \ln (\alpha*\beta)]^a \pm ES^b$	$1/\beta \pm ES^b$	R^2	%
I	45.98 ± 1.51	15.36 ± 0.62	0.990	74.96	52.17 ± 3.34	10.02 ± 1.37	0.899	83.88
O	33.88 ± 3.50	6.12 ± 1.43	0.753	84.70	23.80 ± 2.06	3.39 ± 0.84	0.730	87.52
P	88.70 ± 7.53	13.26 ± 3.08	0.755	86.99	77.85 ± 5.92	7.92 ± 2.42	0.640	90.76
G	84.00 ± 5.52	13.76 ± 2.26	0.861	85.92	81.59 ± 5.19	5.80 ± 2.12	0.554	93.36
H	77.41 ± 4.62	14.33 ± 1.89	0.905	84.38	80.08 ± 3.52	9.30 ± 1.44	0.874	89.59

^aUnidades de $[(1/\beta) \ln (\alpha*\beta)]$: $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas

Ajuste al modelo de difusión intraparticular o de Weber y Morris

La adsorción, ya sea física o química, implica procesos de difusión. El sorbato debe ser difundido desde la masa en solución a la capa límite que rodea el sorbente y luego a los sitios de adsorción. Por lo tanto, el proceso de difusión puede ser controlado por uno o más de los siguientes pasos: transporte por difusión de la masa, difusión externa y/o difusión intraparticular.

El ajuste del modelo de difusión intraparticular a los datos experimentales de la cinética de adsorción del diurón con las diferentes cenizas se recoge en la figura VI.21 y la tabla VI.15. En ella no es posible trazar ninguna línea recta que se ajuste a todos los puntos, a excepción de la adsorción del diurón por las cenizas I ($R^2=0.91$; $p<0.001$). En general, se observa que los datos describen dos líneas rectas una inicial de mayor pendiente seguida de otra con una pendiente menor. Si se descarta la resistencia externa a la transferencia de masa que rodea las partículas, la línea del primer tramo de adsorción se puede relacionar con la difusión de la molécula en los macroporos de la capa límite (denominada transferencia de masa externa), esta ocurre en tiempos cortos de contacto. El segundo tramo lineal en la gráfica representa la etapa de adsorción gradual, donde las moléculas de adsorbato difunden a través de los microporos del adsorbente, difusión intraparticular (Cáceres-Jensen et al., 2013). En el caso de las cenizas I estas pendientes están menos diferenciadas, coincidiendo con un mejor ajuste a la ecuación de Elovich ($R^2=0.99$; $p<0.001$). La intersección con el eje de ordenada (C) de las rectas teóricas ajustadas a tiempos cortos ($t < 180$ min) no pasan por el origen. Esta desviación del origen puede deberse a la velocidad de transferencia de masa en la etapa inicial y final de la adsorción. El valor de C es proporcional al espesor de la capa límite, lo que significa que cuanto mayor sea el valor de C, mayor será el efecto de la capa límite. Por lo tanto, al contrario de lo que se esperaría para un sistema de adsorción en agitación, la capa límite que rodea las partículas tiene un efecto importante en la cinética de adsorción inicial del diurón (Akkaya et al., 2005). El valor más bajo de la intersección en las cenizas O respecto a las cenizas I, P, G y H está de acuerdo con una escasa adsorción según Elovich en la segunda etapa ($1/\beta$) por difusión dentro o fuera de los microporos del adsorbente y podría explicar la mayor velocidad de adsorción según la cinética de pseudo-segundo orden en las cenizas O respecto a las demás.

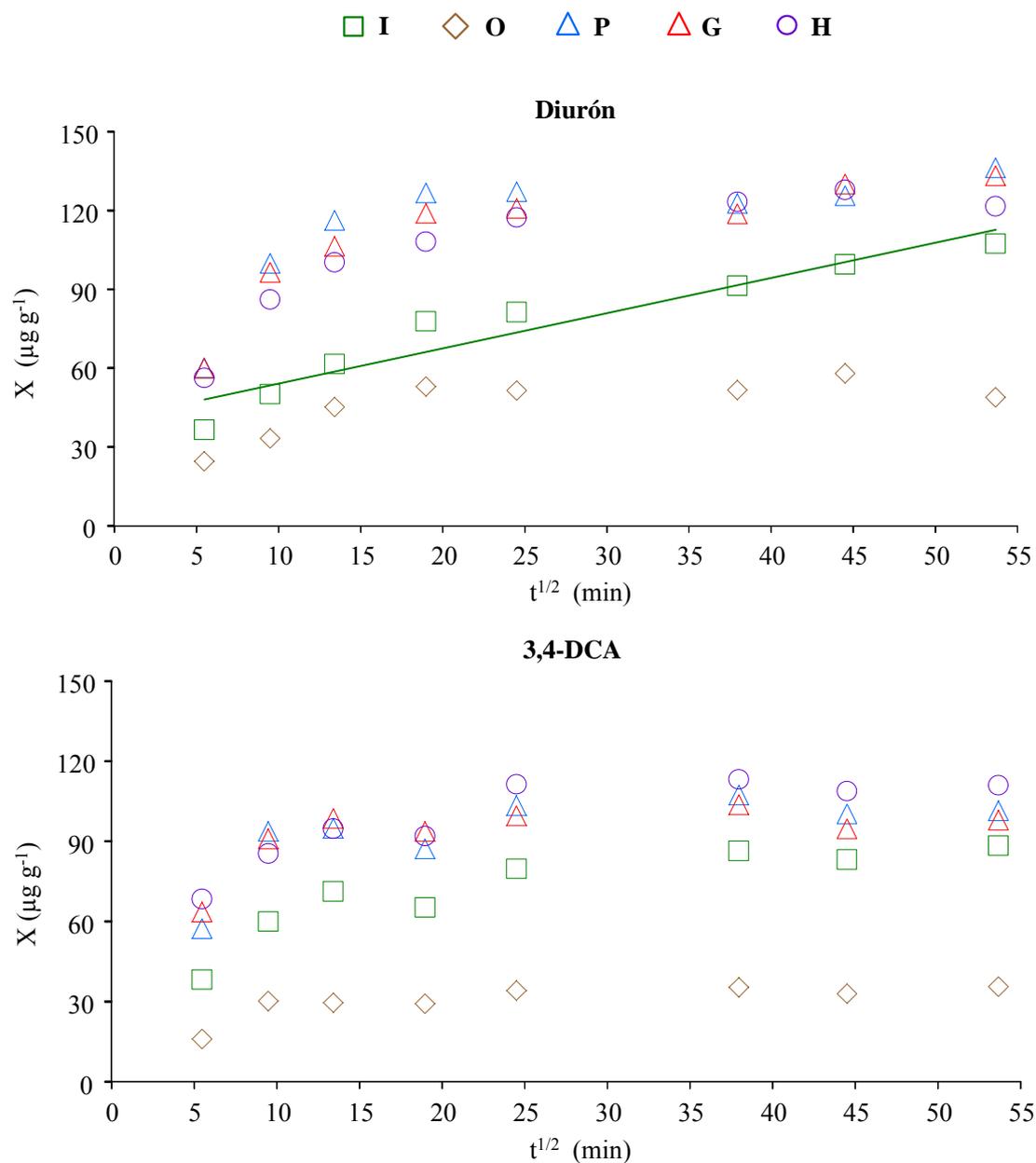


Figura VI.21. Ajuste del modelo de difusión intraparticular a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.15. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de difusión intraparticular (C y K_{int}) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).

Cenizas	Diurón			3,4-DCA		
	$C^a \pm ES^b$	$K_{int}^c \pm ES^b$	R^2	$C^a \pm ES^b$	$K_{int}^c \pm ES^b$	R^2
I	40.79 ± 5.24	1.34 ± 0.17	0.912	50.17 ± 6.28	0.82 ± 0.20	0.730
O	33.93 ± 5.71	0.45 ± 0.19	0.497	23.59 ± 3.15	0.26 ± 0.10	0.518
P	88.53 ± 12.20	0.99 ± 0.40	0.510	77.94 ± 8.60	0.59 ± 0.28	0.422
G	82.36 ± 10.07	1.09 ± 0.33	0.647	82.58 ± 7.41	0.39 ± 0.24	0.307
H	75.74 ± 9.76	1.13 ± 0.32	0.678	78.58 ± 6.39	0.75 ± 0.21	0.684

^aUnidades de C : $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas ^cUnidades de K_{int} : $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$

Los resultados obtenidos para 3,4-DCA son similares a los obtenidos para el diurón (Figura VI.21, Tabla VI.15). Aunque los datos no describen tan marcadamente las dos etapas en la cinética de adsorción, tal vez debido a una menor adsorción y, como se vio con el modelo de Elovich, a que el mayor porcentaje queda retenido en la superficie más expuesta de las cenizas con escasa adsorción por difusión intraparticular. Además el valor de la intersección con el eje de abscisa (C) que es más bajo en las cenizas O no se corresponde con una constante de adsorción K_2 grande, como ocurre para el diurón.

En resumen podemos decir que la cinética de adsorción de estos compuestos orgánicos se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden. Los modelos de Elovich, y de Weber y Morris indican que la velocidad de adsorción está limitada principalmente por la transferencia de masa del soluto a través de la película que rodea la superficie del adsorbente, y por la difusión de esta molécula en la superficie o en los macroporos. Sin embargo, no podemos desestimar que bajo las condiciones

de laboratorio de adsorción con agitación, se pueden sobrestimar la adsorción en la fase rápida y subestimar la difusión en la etapa lenta o difusión intraparticular.

VI.2.2.2.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN CENIZAS

El ajuste de la ecuación de Freundlich [Ec. 13] a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en las cenizas de biomasa I, O, P, G y H (Figura VI.22) fue bueno ($R^2 \geq 0.90$, aunque no tanto para la adsorción de 3,4-DCA en las cenizas O con $R^2 = 0.79$, Tabla VI.16). El exponente de Freundlich ($1/n$) tuvo valores inferiores a 1. En otros estudios de adsorción de plaguicidas en cenizas también se observaron valores de $1/n < 1$ (Gupta et al., 2002; Singh, 2009). Estos valores de $1/n$ se traducen en una isoterma tipo L, según la clasificación de Giles et al. (1960): isoterma con una fuerte pendiente inicial, a bajas concentraciones de equilibrio, seguida de una curvatura cóncava que finaliza en un plato o límite de saturación. Hay una afinidad relativamente alta del herbicida por adsorberse en las cenizas y por tanto, no existe una fuerte competencia con el solvente por los puntos activos de adsorción. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de plaguicida en el medio disminuye la capacidad de adsorción del sorbente. De modo que una vez que se adsorbe una determinada cantidad de compuesto la capacidad de adsorción disminuye aunque la concentración en la solución sea mayor. De modo que las cenizas en solución a una concentración de 1 mg l^{-1} de diuron, y 3,4-DCA dieron porcentajes de adsorción de 61-94% y 34-96%, respectivamente. Sin embargo, a 5 mg l^{-1} esos porcentajes adsorbidos son mucho más bajos tanto para el diuron (24-86%) como para su metabolito (7-61%).

El ajuste de la ecuación de Langmuir [Ec. 10] a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en las cenizas de biomasa I, O, P, G y H también fue bueno, con valores del coeficiente de determinación similares al de Freundlich (Figura VI.23, Tabla VI.17).

Como se ha explicado en el apartado VI.1. Materiales y Métodos de este capítulo, el mejor ajuste a la isoterma de adsorción de Freundlich es un indicador de una superficie heterogénea, mientras que Langmuir se corresponde con una superficie homogénea con formación de monocapa caracterizada por sitios de adsorción de energía similar. Esto nos permite estimar que existen diferentes mecanismos de adsorción del diurón y la 3,4-DCA con las superficies expuestas por las cenizas.

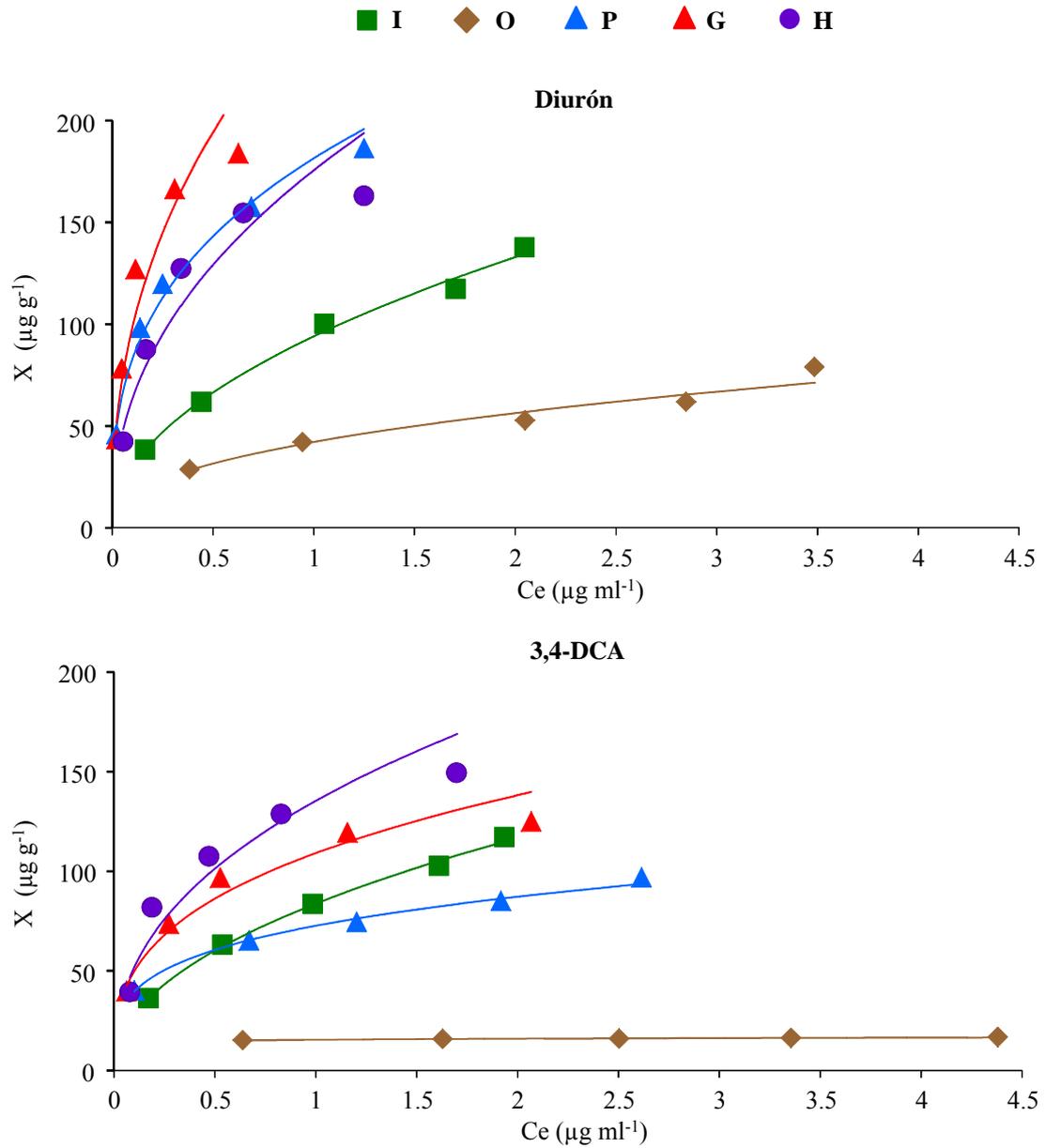


Figura VI.22. Ajuste del modelo de Freundlich a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cerveza (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la isoterma teórica descrita por el modelo.

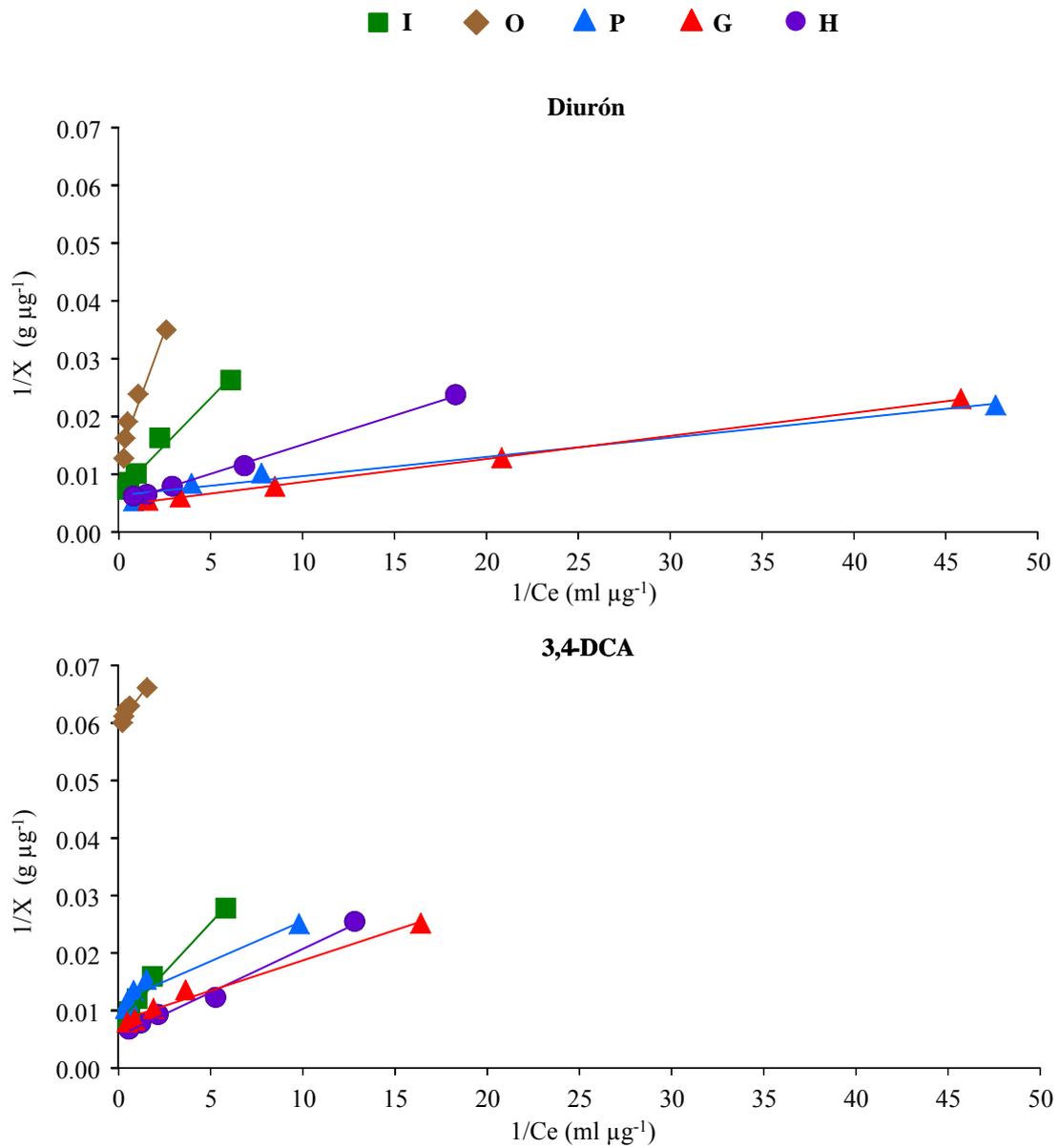


Figura VI.23. Ajuste del modelo de Langmuir a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la isoterma teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.16. Parámetros de la isoterma de adsorción según Freundlich (K_f y $1/n$), del coeficientes de determinación (R^2) y de la concentración de plaguicida adsorbido a una concentración de equilibrio (C_e) de $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($X_{0.5}$) y porcentajes de adsorción (%) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).

Cenizas	Diurón					3,4-DCA				
	$K_f \pm \text{ES}^a$	$1/n \pm \text{ES}^a$	R^2	$X_{0.5}^b$	%	$K_f \pm \text{ES}^a$	$1/n \pm \text{ES}^a$	R^2	$X_{0.5}^b$	%
I	93.76 ± 2.37	0.50 ± 0.03	0.979	66.30	83-60	83.75 ± 1.16	0.48 ± 0.02	0.993	60.05	82-57
O	42.66 ± 1.28	0.42 ± 0.03	0.954	31.93	61-24	15.45 ± 0.14	0.05 ± 0.01	0.793	14.95	34-7
P	181.13 ± 7.09	0.34 ± 0.02	0.980	143.10	98-75	72.61 ± 2.01	0.26 ± 0.02	0.941	60.64	95-36
G	260.62 ± 27.00	0.42 ± 0.04	0.926	194.39	98-86	109.14 ± 4.02	0.34 ± 0.03	0.964	86.23	96-56
H	172.98 ± 14.34	0.43 ± 0.05	0.898	128.66	94-73	135.21 ± 8.72	0.42 ± 0.05	0.914	101.06	95-61

Unidades de $K_f = \mu\text{g}^{1/n-1} \text{g}^{-1} \text{ml}^{1/n}$, ^aError estándar de dos réplicas,

^badsorción para $C_e = 0.5 \text{ mg l}^{-1}$ obtenido a partir de la ecuación de Freundlinch, unidades $\mu\text{g g}^{-1}$

Tabla VI.17. Parámetros de la isoterma de adsorción según Langmuir (Q y b), del coeficientes de determinación (R^2) y del factor de Langmuir (r) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).

Cenizas	Diurón				3,4-DCA			
	Q ± ES ^a	b ± ES ^a	R ²	r	Q ± ES ^a	b ± ES ^a	R ²	r
I	144.93 ± 0.00	2.09 ± 0.00	0.967	0.073	125.00 ± 0.00	2.35 ± 0.00	0.976	0.068
O	76.34 ± 0.00	1.51 ± 0.00	0.941	0.203	16.67 ± 0.00	14.63 ± 0.00	0.755	0.042
P	158.73 ± 0.00	21.00 ± 0.00	0.962	0.001	86.96 ± 0.00	8.21 ± 0.00	0.914	0.012
G	212.77 ± 0.00	11.75 ± 0.00	0.993	0.002	119.05 ± 0.00	8.40 ± 0.00	0.946	0.007
H	192.31 ± 0.00	5.20 ± 0.00	0.950	0.010	175.44 ± 0.00	3.80 ± 0.00	0.975	0.020

^aError estándar de dos réplicas, unidades de Q = $\mu\text{g g}^{-1}$

Los valores de la constante b de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción, fueron altos para la adsorción de diurón por las cenizas P y G, y para la adsorción de 3,4-DCA por las cenizas O (Tabla VI.17). Por otro lado, el factor r de Langmuir presentó valores menores de 1, lo que indica una adsorción positiva (Sarkar y Acharya, 2006; Sarkar et al., 2005). Sin embargo, en algunos casos fue casi 0, lo que mostraría irreversibilidad (apartado VI.1.5.2.1 de este capítulo) de estos sistemas soluto-sorbente.

En el modelo de Freundlich, el fenómeno de adsorción de un soluto en un sorbente está fuertemente influenciado por el valor de $1/n$ y la concentración de soluto en solución. Así pues, cuando los valores de $1/n$ son menores a 0.7 se puede tener un error relativo alto al comparar la constante de adsorción de Freundlich (K_f). Con fines comparativos y para evitar el efecto de $1/n$ y la concentración sobre los parámetros de adsorción K_f es mejor considerar la concentración de plaguicida adsorbida a una concentración de equilibrio dada, calculada a partir de la ecuación de Freundlich obtenida en el ajuste de los datos experimentales (Delgado-Moreno et al., 2007a; Delgado-Moreno et al., 2007b; Sánchez et al., 2003; Ureña-Amate et al., 2005). En este trabajo se ha calculado la concentración de plaguicida adsorbido a una concentración de equilibrio de $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($X_{0.5}$).

Los valores de $X_{0.5}$ revelan que la adsorción de diurón por las cenizas de residuos de olivar y residuos vegetales de invernadero fueron altos y en el siguiente orden: $G > P > H > I > O$ (Tabla VI.16). Considerando los valores de Q o de la adsorción máxima de diurón en la monocapa, observamos que para las cenizas P y H se invierte el orden en la adsorción de las cenizas respecto al orden obtenido en función de $X_{0.5}$: $G > H > P > I > O$ (Tabla VI.17). Es decir, las cenizas P adsorben más diurón que las cenizas H pero la cantidad máxima adsorbida en la monocapa es mayor para las cenizas H que para las cenizas P. Por otro lado, parece existir una menor afinidad de estas cenizas de biomasa por el metabolito 3,4-DCA y la secuencia obtenida a partir del valor de $X_{0.5}$ en el orden de la adsorción presenta ligeras diferencias respecto al diurón: $H > G > P \approx I > O$ (Tabla VI.16). La adsorción de 3,4-DCA en la monocapa Q muestra un orden similar. Estos resultados nos indican que existen diferentes mecanismos de retención para el diurón y su metabolito que pueden atribuirse a las características de las cenizas por un lado y por otro a las diferentes propiedades de estas moléculas (Tabla VI.1).

Singh (2009) encuentra que la adsorción de atrazina, metribuzina y metolaclor en cenizas volantes de carbón, procedentes de una central térmica, en suspensiones similares a la de nuestro estudio (0.2 y 1 g de cenizas en 10 ml de solución acuosa) fue inversamente proporcional a la solubilidad en agua de estos plaguicidas. De igual modo, el diurón con menor solubilidad (36.4 mg l^{-1}) fue adsorbido en una mayor proporción por nuestras cenizas de biomasa que la 3,4-DCA con una mayor solubilidad (580 mg l^{-1}). Otros autores (Banerjee et al., 1995; Fontecha-Cámara et al., 2008) han indicado que una mayor hidrofobicidad favorece una mayor adsorción de contaminantes orgánicos por las cenizas. Albanis et al. (1998) encuentran una mayor adsorción de clorofenoles y herbicidas en cenizas volantes en función de número de cloros sustituidos en los anillos aromáticos que son los que les confieren un mayor carácter lipofílico a estos compuestos. No obstante, en nuestro caso el número de cloros en los anillos de diurón y 3,4-DCA no difiere, por lo que la distinta adsorción para diurón y 3,4-DCA en las cenizas debe de estar en parte relacionada con su carácter polar o con los coeficientes de partición octanol-agua K_{ow} (707.95 para diurón y 489.78 para 3,4-DCA). Fontecha-Cámara et al. (2008) describen interacciones hidrófobas y de Van der Waals del diurón y el amitrol con la superficie de carbonos activados, estas interacciones fueron menores para el amitrol debido a su menor constante de partición octanol-agua (9.33 para amitrol y 707.95 para diurón) y momento dipolar μ (1.24 para amitrol y 7.55 para diurón). Presumiblemente estas uniones plaguicida-cenizas estarían entonces determinadas por interacciones hidrófobas sorbato-sorbente. Además, en nuestro estudio también habría que destacar una posible competencia, más acentuada entre estos compuestos con una estructura química similar pues luchan por los mismos sitios de adsorción (Pignatello y Xing, 1995).

Por otro lado, la cantidad adsorbida de diurón y 3,4-DCA no encontró relación con las propiedades químicas de las cenizas de biomasa (Tabla VI.5). Como tampoco tuvo relación con el área superficial específica ni con el tamaño de partícula (Tabla VI.11), si bien es cierto que la mayor capacidad adsorbente de diurón se da en las cenizas G con un contenido en partículas $<50 \mu\text{m}$ mucho mayor (45%) que las demás cenizas ($<17\%$).

Las cenizas de biomasa por DRX han mostrado una destacada presencia de silicatos como cuarzo, moscovita, paragonita o vuagnatita (Tabla VI.9). Sánchez-

Martín y Sánchez-Camazano (1984) observaron que la presencia de minerales cristalinos en las cenizas favorece la adsorción de plaguicidas, y dentro de ellos los filosilicatos presentaban gran interés. Otra posibilidad para la adsorción, podrían ser las interacciones químicas entre las cenizas y los compuestos, a nivel de la superficie, gracias por ejemplo a la presencia de óxidos e hidróxidos. De hecho se estable una correlación significativa ($r=0.883$; $p<0.05$) entre el contenido en Fe_2O_3 , determinado por FRX (Tabla VI.7), y la cantidad máxima adsorbida de diurón en la monocapa Q (Figura VI.24) por las cenizas de biomasa (I, O, P, G y H). Esto nos indica que el 78% de la adsorción en la monocapa es debido a su contenido en óxido de hierro. De esta gráfica se desprende que la adsorción de diurón en la monocapa de las cenizas P es mayor que la que correspondería a su contenido en Fe_2O_3 (1.77%) lo que puede deberse a otras interacciones del diurón con otros componentes de estas cenizas. De hecho si se omiten estas cenizas P, esta correlación con el contenido en óxido de hierro es mucho más significativa ($r=0.997$; $p<0.01$) y también se correlaciona entonces con los valores de adsorción $X_{0.5}$ ($r=0.958$; $p<0.05$).

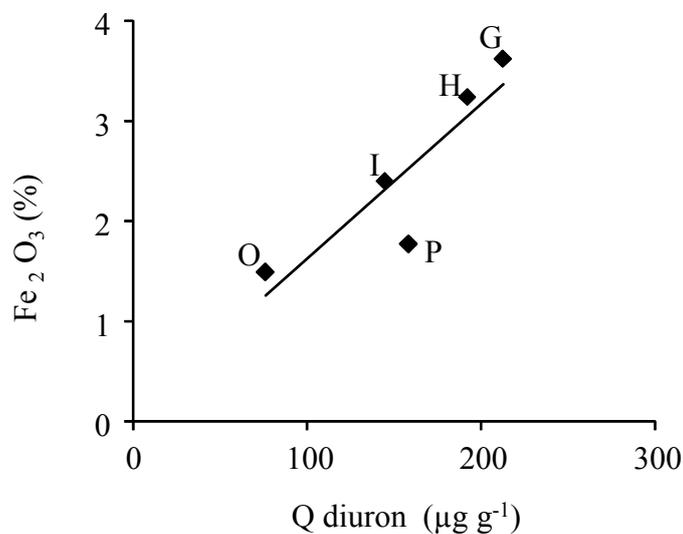


Figura VI.24. Relación entre cantidad máxima adsorbida de diurón en la monocapa Q y el contenido en óxido de hierro en las cenizas (I, O, P, G y H).

La presencia de óxido de hierro en estas cenizas alcalinas y la toma de contacto con el agua puede dar lugar al desarrollo de acuo-complejos o hidroxocomplejos de diferente geometría y composición, o a grupos OH^- que precipiten como hidróxido de hierro hidratado o $\text{FeO}(\text{OH})$. En principio, se puede suponer que los ligandos van a

desplazar en parte o en su totalidad las moléculas de agua de la esfera de coordinación del metal, cabiendo esperar especies complejas correspondientes con todas las especies hidrolíticas, además de con el metal propiamente dicho. El hierro es un metal de transición con orbitales desapareados pudiendo favorecer la formación de enlaces covalentes con elementos electronegativos como el oxígeno o el nitrógeno del diurón o la 3,4-DCA o bien catalizando el proceso de adsorción.

En resumen, podemos decir que las cenizas de biomasa presentan mayor afinidad por la molécula de diurón que por su metabolito. Existiendo diferentes mecanismos de retención dependiendo de las características de las cenizas. Según James et al. (2005) las características adsorbentes de las cenizas no vienen determinadas sólo por la superficie expuesta, sino también por las propiedades o composición de la misma.

VI.2.2.2.3. ISOTERMAS DE DESORCIÓN EN CENIZAS

Los parámetros de desorción resultantes del ajuste de la ecuación de Freundlich [Ec. 17] a los datos experimentales, así como el coeficiente de histéresis H, calculado según la ecuación 19, y el porcentaje de herbicida desorbido se muestran en la tabla VI.18.

Los resultados indican una baja eficiencia de desorción de diurón y 3,4-DCA, con porcentajes medios de desorción que no superan el 15% y valores de H cercanos a 0 (Tabla VI.18), lo que indicaría que la adsorción no fue un proceso reversible y en consecuencia, la existencia de histéresis. Esta fracción inmovilizada por las cenizas de biomasa es alta e indica una escasa difusión en la matriz adsorbente. Ello podría explicarse si consideramos que esa fracción adsorbida queda atrapada en el adsorbente. Es decir, la matriz se contrae durante la desorción, se colapsa y se endurece alrededor de algunas moléculas, bloqueando su escape por un período que depende de la energía de activación de la flexión de la matriz (Braidá et al., 2002). Las diferentes etapas observadas en la adsorción y su irreversible desorción pueden ser también atribuidas a la formación de complejos estables con los metales de transición (Fe) y a la influencia del sorbato en la deformación de la matriz adsorbente, concretamente este mecanismo fue descrito para la adsorción de 1,4-

Tabla VI.18. Parámetros de la isoterma de desorción según Freundlich ($K_{f_{des}}$ y $1/n_{des}$), del coeficientes de determinación (R^2), del coeficiente de histéresis (H) y del porcentaje desorbido (%) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).

Cenizas	Diurón					3,4-DCA				
	$K_{f_{des}} \pm ES^a$	$1/n_{des} \pm ES^a$	R^2	H^b	$\%^c \pm ES^a$	$K_{f_{des}} \pm ES^a$	$1/n_{des} \pm ES^a$	R^2	H^b	$\%^c \pm ES^a$
I	139.00 ± 0.64	0.04 ± 0.01	0.854	0.08	7.55 ± 0.13	128.53 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.857	0.01	1.22 ± 0.21
O	73.96 ± 0.68	0.07 ± 0.01	0.861	0.17	15.02 ± 0.77	20.14 ± 0.05	0.01 ± 0.00	0.885	0.26	3.21 ± 0.56
P	183.65 ± 1.69	0.07 ± 0.01	0.866	0.20	10.74 ± 1.69	87.30 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.866	0.02	1.38 ± 0.33
G	188.80 ± 0.43	0.01 ± 0.00	0.816	0.01	1.32 ± 0.02	137.09 ± 0.32	0.02 ± 0.00	0.878	0.07	4.24 ± 0.44
H	161.44 ± 0.74	0.03 ± 0.00	0.866	0.07	6.54 ± 0.02	162.55 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.866	0.01	0.86 ± 0.03

Unidades de $K_f = \mu g^{1/n-1} g^{-1} ml^{1/n}$, ^aError estándar de dos réplicas ^bCoefficiente de histéresis, $H=(1/n_{des})/(1/n)$,

^cPorcentaje de herbicida desorbido después de cuatro etapas de desorción

diclorobenceno por adsorbentes de estructura rígida (Sander y Pignatello, 2009) y puede explicar la histéresis observada para las ceniza de biomasa. No obstante no podemos concluir que estos compuestos permanezcan permanentemente atrapados.

Existen otros estudios con cenizas volantes, procedentes de una estación térmica de carbón, que demostraron buena capacidad para retirar pesticidas como atrazina, metribuzina y metolaclor de soluciones acuosas, a bajas concentraciones y con bajos porcentajes de desorción (Sharma et al., 2008; Singh, 2009). Además, nuestros resultados se pueden comparar con la desorción de otro compuesto orgánico, concretamente se advirtió una pronunciada histéresis en la adsorción de benceno por biochar en agua (Braidá et al., 2002).

En resumen, de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos considerar un buen ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich y Langmuir, una relación de la cantidad máxima adsorbida de diurón en la monocapa con el contenido de óxido de hierro, y una escasa desorción de diurón y 3,4-DCA. Todo ello sugiere que la adsorción puede ser principalmente de tipo química y explicaría la falta de relación encontrada con otras características que rigen los procesos de adsorción (como el contenido en carbono, el área superficial o el tamaño de partícula) de estas moléculas en otras matrices.

VI.2.2.3. ADSORCIÓN DE DIURÓN Y 3,4-DCA POR SUELOS ENMENDADOS CON CENIZAS DE BIOMASA

En el experimento anterior se estudió como las cenizas de biomasa pueden adsorber diurón y su metabolito 3,4-DCA en un medio acuoso. Dado que las cenizas son también un buen enmendante inorgánico del suelo (capítulo IV y V de esta tesis, Dwivedi et al., 2007; Ferreiro et al., 2011; Gómez-Rey et al., 2013; Jala y Goyal, 2006; Jha et al., 2010; Nogales et al., 2011; Perucci et al., 2008; Steinbeiss et al., 2009), es de esperar que su adición a suelo también afecte a la dinámica de los residuos de plaguicida en el medio edáfico (Konstantinou y Albanis, 2000; Yang y Sheng, 2003a; Yang y Sheng, 2003b; Yang et al., 2006; Yu et al., 2006). Por ello en los siguientes apartados, se estudiará la capacidad de adsorción de diurón y 3,4-DCA

en un suelo enmendado con las cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) y de olivar (O, P, G y H).

VI.2.2.3.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN SUELOS

El estudio cinético de adsorción se realizó tomando como modelo el suelo ácido y básico enmendado con las cenizas de alperujo y bagazo de cervecería (G), al presentar las cenizas de biomasa una cinética de adsorción similar y las cenizas G una alta capacidad de adsorción (apartado VI.2.2.2.1).

La cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en el suelo ácido (Sa) o básico (Sb) sin enmendar y enmendado con las cenizas G se muestran en la figura VI.25. La cinética de adsorción de diurón en los suelos sin enmendar Sa y Sb es similar, el incremento de la adsorción en las primeras horas de contacto sólido:solución es pequeño y el estado de equilibrio se alcanza rápidamente (5 h), pero la afinidad de Sb por el diurón es mayor que en Sa. Las cinéticas obtenidas son similares a las descritas por Fernández-Bayo et al. (2008) para la adsorción de diurón por diferentes suelos agrícolas. En los suelos enmendados esta etapa inicial de adsorción es más lenta que en los suelos sin enmendar y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es mayor (10 h), lo que pone de manifiesto que la adsorción de diurón depende del tiempo de contacto sólido:solución. En el caso de la 3,4-DCA se observa un comportamiento diferente, la cinética de adsorción en la etapa inicial del suelo ácido es más lenta que para el diurón y la cantidad adsorbida en el tiempo es mayor. En los suelos enmendados Sa-G y Sb-G la cinética es similar y la cantidad adsorbida de 3,4-DCA en el tiempo es mayor que en los suelos sin enmendar. En resumen, podemos decir que hay un incremento relativo de la cantidad de diurón y 3,4-DCA adsorbido en los suelos enmendados pero el mecanismo de adsorción es más dependiente del tiempo de contacto sólido-solución que en los suelos sin enmendar.

A efectos prácticos, para el estudio de las isotermas de adsorción-desorción de ambos compuestos, el tiempo de contacto entre la solución de plaguicida y el suelo sin o con enmienda será 24 h, de ese modo nos aseguramos que todos los tratamientos han alcanzado el equilibrio.

Ajuste al modelo hiperbólico

La ecuación hiperbólica se ajusta bien a la cinética de adsorción obtenida para el suelo ácido y básico enmendado con las cenizas G, no siendo así para los suelos sin enmendar ($R^2 < 0.68$) donde se observa que la adsorción incrementa en el tiempo e indica que no se alcanza la situación de equilibrio a tiempos cortos de contacto sólido:solución de plaguicida (Figura VI.25, Tabla VI.19). Existe un incremento importante en la cantidad máxima adsorbida de diurón en el suelo ácido cuando se enmienda con las cenizas G pero ese incremento con la enmienda es poco significativo para el suelo básico. La cantidad máxima de diurón adsorbida por el suelo ácido o básico enmendado con cenizas G fue parecida 5.54 y 5.80 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. En el caso del metabolito 3,4-DCA se encuentran menores diferencias en la capacidad de adsorción de los suelos y se obtuvieron unos valores de X_{max} similares y en el mismo rango a los del diurón.

A pesar del interés despertado por las cenizas de biomasa en los últimos años, son escasos los estudios que se han realizado para conocer su cinética de adsorción frente a contaminantes orgánicos. No obstante, nuestros datos cinéticos son más bajos que los descritos por Cáceres-Jensen et al. (2013) para la adsorción de diurón en suelos ácidos procedentes de cenizas volcánicas ($X_{\text{max}} = 18.2-43.3 \mu\text{g g}^{-1}$) y a una temperatura de 30°C más alta que la establecida para este estudio.

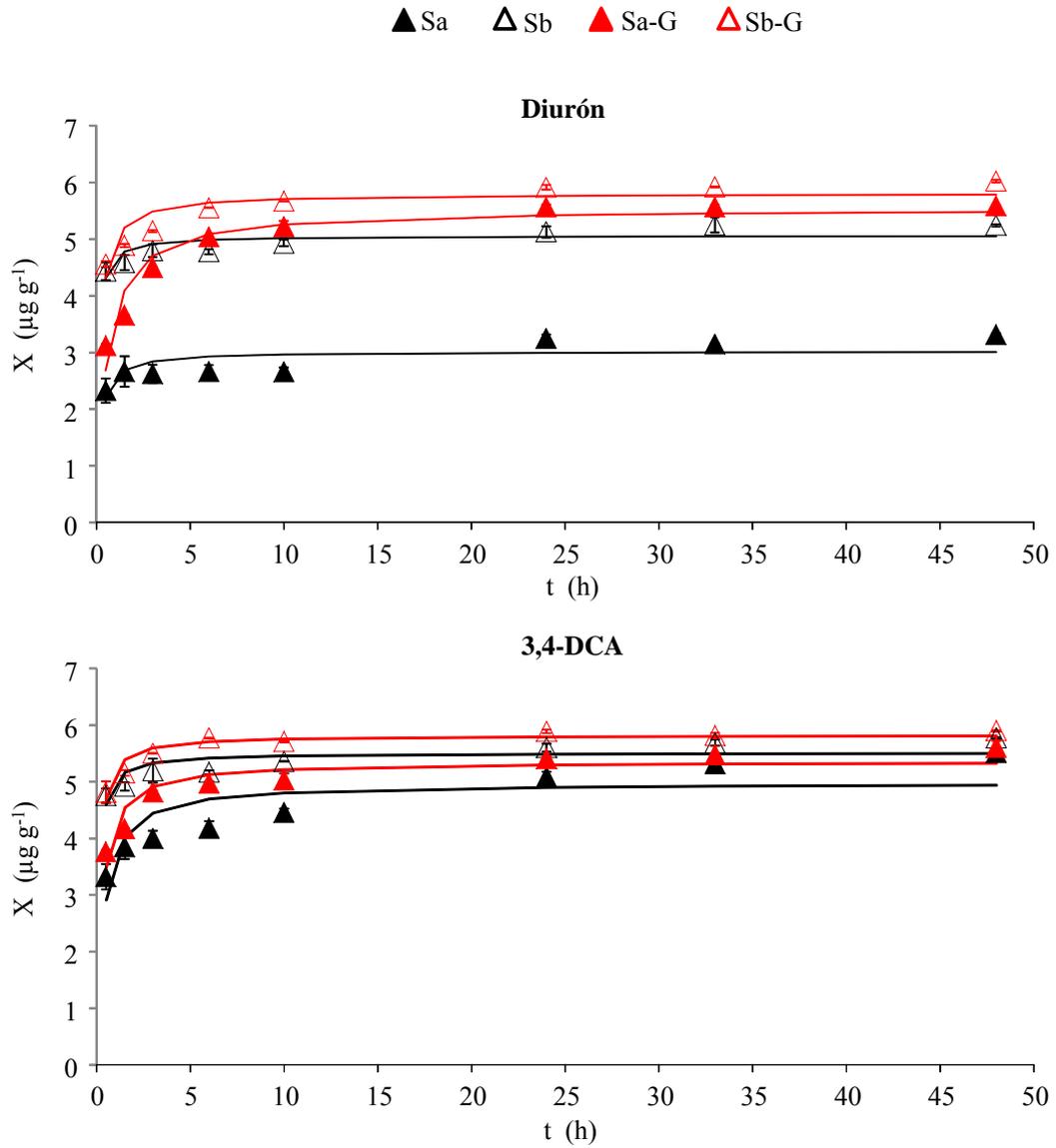


Figura VI.25. Ajuste del modelo hiperbólico a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.19. Parámetros de cinéticos de adsorción del modelo hiperbólico (X_{max} y B) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido o básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente).

	Diurón			3,4-DCA		
	$X_{max}^a \pm ES^b$	$B \pm ES^b$	R^2	$X_{max}^a \pm ES^b$	$B \pm ES^b$	R^2
Sa	3.02 ± 0.09	0.18 ± 0.06	0.498	4.98 ± 0.15	0.35 ± 0.09	0.678
Sb	5.06 ± 0.06	0.09 ± 0.02	0.634	5.51 ± 0.07	0.10 ± 0.02	0.648
Sa-G	5.54 ± 0.09	0.53 ± 0.06	0.924	5.35 ± 0.08	0.27 ± 0.04	0.858
Sb-G	5.80 ± 0.08	0.17 ± 0.03	0.807	5.82 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.887

^aUnidades de X_{max} : $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas

Ajuste al modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden presentó un mejor ajuste a la cinética adsorción de diurón y 3,4-DCA, dando valores del coeficiente de determinación más altos, $R^2 > 0.998$ (Figura VI.26, Tabla VI.20). También observaron un mejor ajuste de este modelo a la cinética de adsorción de diurón: Fernández-Bayo et al. (2008) en diferentes suelos de Jaén y Granada, y Cáceres-Jensen et al. (2013) en suelos derivados de cenizas volcánicas.

El valor más bajo de X_{max} en la adsorción de diurón corresponde al suelo ácido sin enmendar (Sa), aunque en general para diurón y 3,4-DCA los valores de X_{max} en todos los tratamientos son similares. No obstante, los valores de la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (K_2) en los suelos enmendados y sin enmendar son distintos. Concretamente, en los suelos sin enmendar Sa y Sb los valores de K_2 para el diurón son mayores que para su metabolito 3,4-DCA, mientras que en los suelos con las cenizas G (Sa-G y Sb-G) los valores más altos de K_2 corresponden a la 3,4-DCA principalmente en Sb-G. Por tanto, en los suelos enmendados con las cenizas G, el diurón se adsorbe a menor velocidad que en los

suelos sin enmendar Sa y Sb. Por el contrario, en el caso de la 3,4-DCA la K_2 aumenta del orden de dos veces con la adición de las cenizas G.

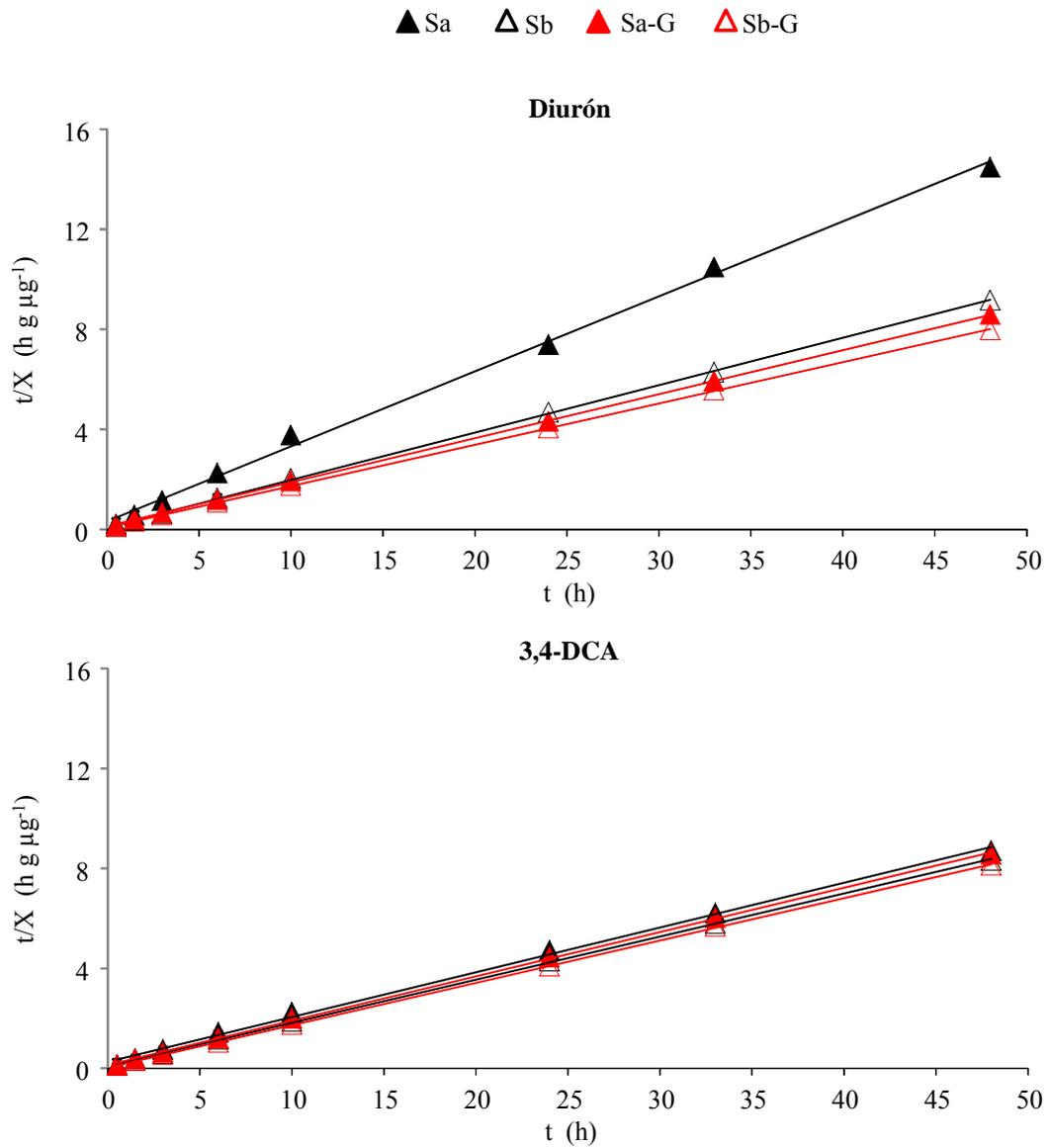


Figura VI.26. Ajuste del modelode pseudo-segundo orden a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en el suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.20. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden (X_{\max} y K_2) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente).

	Diurón			3,4-DCA		
	$X_{\max}^a \pm ES^b$	$K_2^c * 10^4 \pm ES^b$	R^2	$X_{\max}^a \pm ES^b$	$K_2^c * 10^4 \pm ES^b$	R^2
Sa	3.33 ± 0.01	47.82 ± 8.18	0.998	5.58 ± 0.00	21.51 ± 4.77	0.998
Sb	5.27 ± 0.00	81.53 ± 1.50	1.000	5.79 ± 0.00	61.07 ± 1.58	1.000
Sa-G	5.68 ± 0.00	41.83 ± 0.92	0.999	5.64 ± 0.00	42.74 ± 2.07	1.000
Sb-G	6.05 ± 0.00	59.26 ± 1.07	1.000	5.91 ± 0.00	136.40 ± 0.85	1.000

^aUnidades de X_{\max} : $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas ^cUnidades de K_2 : $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Por otro lado, los valores de X_{\max} de adsorción para diurón y 3,4-DCA en los suelos enmendados (5.6-6.0 $\mu\text{g g}^{-1}$) son comparativamente mucho más bajos que los obtenidos para las cenizas G en solución (133.4 y 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ para diurón y 3,4-DCA, respectivamente). Sin embargo, los valores de K_2 en los suelos enmendados (41.8 y 59.3 $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para diurón; 42.7 y 136.4 $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para 3,4-DCA) son generalmente más altos que para la adsorción por las cenizas G en solución (1.3 y 58.8 $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para diurón y 3,4-DCA, respectivamente). Estas diferencias pueden atribuirse a la presencia de un pH más alcalino (pH=10-13) en la solución con cenizas en comparación a los suelos enmendados con cenizas (pH=7-8). Este mayor valor de pH se relaciona con una mayor proporción de diurón en su forma aniónica (Figura VI.18), de modo que en la solución con cenizas existirán mayores interacciones electrostáticas que en los suelos enmendados, y a la vez un aumento de las interacciones ralentizará el proceso de adsorción.

En resumen, las cenizas G como enmienda del suelo favorecen la adsorción de diurón en el suelo ácido y básico aunque disminuyen su velocidad de adsorción, por tanto, su adsorción depende del tiempo de contacto sólido:solución. Para la 3,4-DCA, la enmienda en ambos suelos supone una menor dependencia de X_{\max} del metabolito adsorbido con el tiempo. Asimismo, podemos decir que los valores de la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (K_2) indican una diferente afinidad del suelo en la adsorción de estas moléculas debido tanto a las características del suelo enmendado como al tipo de molécula, determinando que el proceso de adsorción estará controlado por diferentes tipos de mecanismos y la constante de adsorción puede estar dominada por procesos de difusión de la masa, difusión externa y/o difusión intraparticular.

Ajuste al modelo de Elovich

Al representar los datos experimentales y ajustarlos al modelo de Elovich se observa que la adsorción de diurón y 3,4-DCA en los suelos sin enmendar (Sa y Sb) y enmendados (Sa-G y Sb-G) se ajusta bien al modelo ($R^2 > 0.85$; $p \leq 0.001$) (Figura VI.27, Tabla VI.21). En todos los tratamientos ambos compuestos se adsorben principalmente en la etapa inicial (>87%) y la cantidad adsorbida en una segunda etapa es por tanto baja (<13%). Estos resultados indicarían que la mayor parte del

diurón y 3,4-DCA se adsorbe en la superficie o en zonas de más fácil accesibilidad, y luego su difusión y posterior adsorción es más escasa. De igual modo, las cenizas en solución presentaron una mayor adsorción de diurón y principalmente de 3,4-DCA en la etapa inicial.

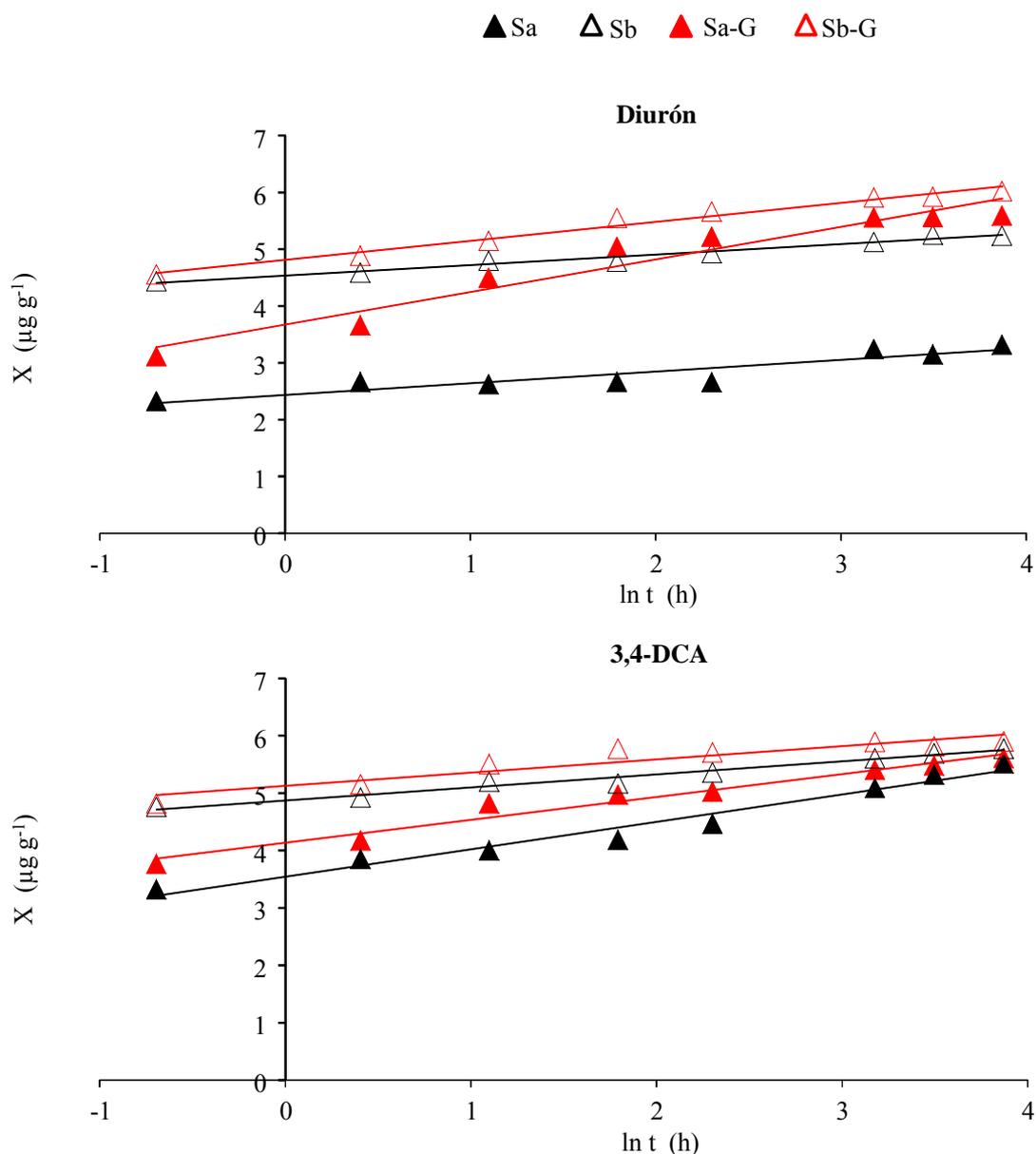


Figura VI.27. Ajuste de la ecuación de Elovich a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.21. Parámetros cinéticos de adsorción de la ecuación de Elovich, $[(1/\beta) \ln(\alpha*\beta)]$ y $1/\beta$, del coeficientes de determinación (R^2) y del porcentaje de adsorción durante la fase inicial (1 h) con respecto a la cantidad adsorbida en 24 h (%) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente).

	Diurón				3,4-DCA			
	$[(1/\beta) \ln(\alpha*\beta)]^a \pm ES^b$	$1/\beta \pm ES^b$	R^2	%	$[(1/\beta) \ln(\alpha*\beta)]^a \pm ES^b$	$1/\beta \pm ES^b$	R^2	%
Sa	2.43 ± 0.09	0.21 ± 0.04	0.848	92.19	3.55 ± 0.09	0.48 ± 0.04	0.968	88.14
Sb	4.53 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.971	96.06	4.87 ± 0.04	0.23 ± 0.02	0.974	95.49
Sa-G	3.67 ± 0.15	0.57 ± 0.06	0.936	86.56	4.14 ± 0.08	0.40 ± 0.03	0.964	91.19
Sb-G	4.81 ± 0.05	0.33 ± 0.02	0.978	93.58	5.13 ± 0.09	0.23 ± 0.04	0.880	95.69

^aUnidades de $[(1/\beta) \ln(\alpha*\beta)]$: $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas

Ajuste al modelo de difusión intraparticular o de Weber y Morris

Con este modelo se investiga el paso limitante de la adsorción y el mecanismo de difusión/transporte del diurón y 3,4-DCA durante la adsorción. El ajuste del modelo de difusión intraparticular a los datos experimentales de la cinética de adsorción del diurón y 3,4-DCA en los suelos sin enmendar (Sa y Sb) y enmendados (Sa-G y Sb-G) se recoge en la figura VI.28 y la tabla VI.22. En los suelos con las cenizas G no es posible trazar una línea recta que se ajuste a todos los puntos, al contrario que en los suelos sin enmienda con un buen ajuste al modelo ($R^2 > 0.89$; $p < 0.001$). Por tanto, en los suelos enmendados se observa como los datos describen dos líneas rectas una inicial de mayor pendiente (difusión en macroporos) seguida de otra con una pendiente menor (difusión en microporos). Las cenizas en solución (O, P, G y H) también describieron dos tramos de adsorción (Figura VI.21). La intersección con el eje de ordenada (C) de las rectas teóricas ajustadas a tiempos cortos ($t < 180$ min) no pasan por el origen. El valor de la intersección es similar y bajo en todos los sorbentes, esto está de acuerdo con una escasa adsorción según Elovich en la segunda etapa ($1/\beta$) por difusión dentro o fuera de los microporos del adsorbente. Sin embargo, en suelos ácidos derivados de cenizas volcánicas, Cáceres-Jensen et al. (2013) observaron que la transferencia de masa a través de la capa límite y la difusión intraparticular son los dos procesos que controlan la cinética de adsorción de diurón.

En resumen, los resultados de este apartado indican una menor capacidad de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelos enmendados con cenizas frente al mismo contenido de cenizas en solución, aunque la velocidad de adsorción actuó de manera opuesta. Sin embargo, la adsorción de los compuestos con ambos sorbentes está dominada principalmente por procesos de adsorción superficial según el modelo de Elovich y de difusión intraparticular.

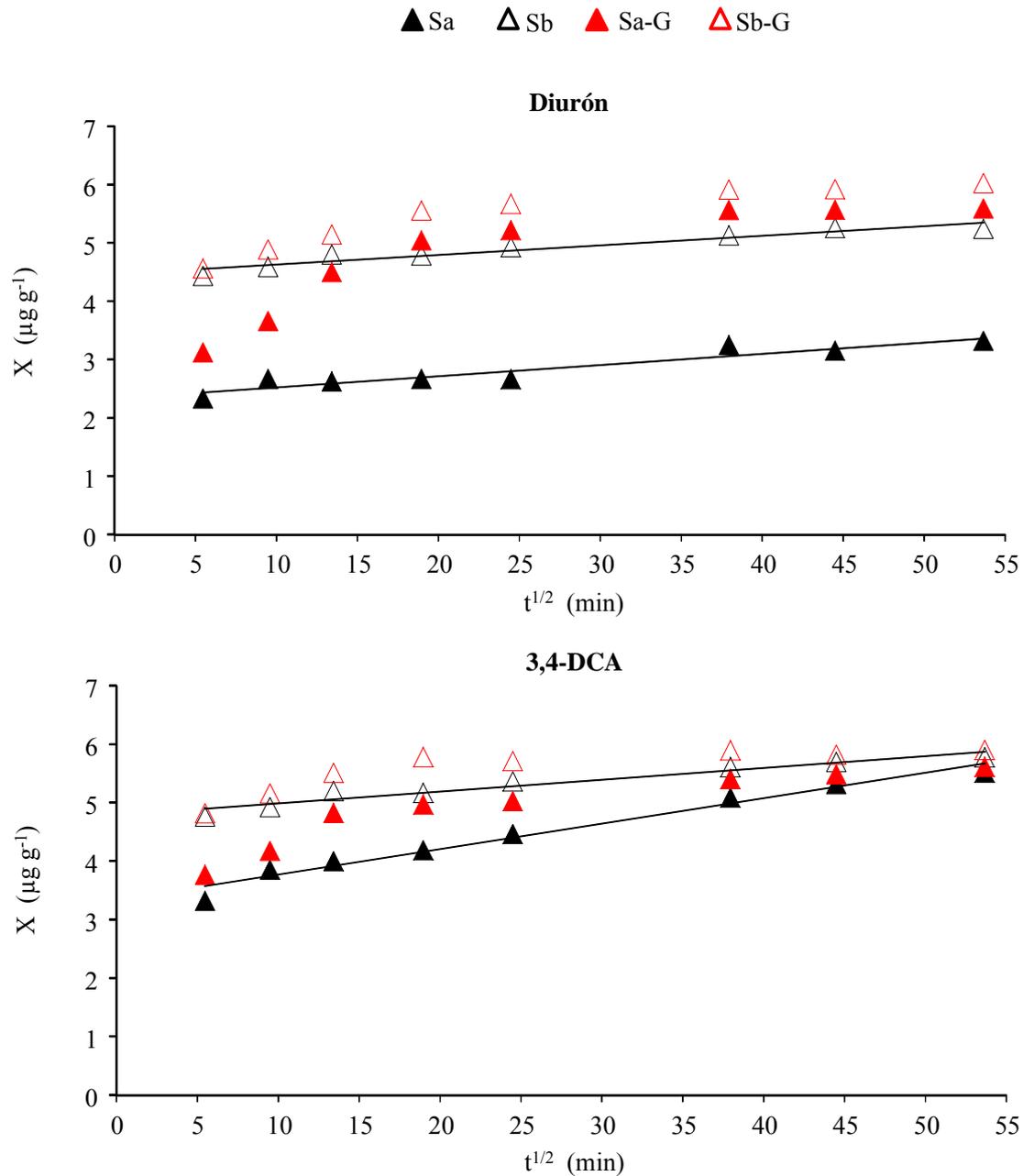


Figura VI.28. Ajuste del modelo de difusión intraparticular a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.22. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de difusión intraparticular (C y K_{int}) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (S_a y S_b , respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (S_a-G y S_b-G , respectivamente).

	Diurón			3,4-DCA		
	$C^a \pm ES^b$	$K_{int}^c \pm ES^b$	R^2	$C^a \pm ES^b$	$K_{int}^c \pm ES^b$	R^2
Sa	2.33 ± 0.08	0.02 ± 0.00	0.894	3.34 ± 0.10	0.04 ± 0.00	0.971
Sb	4.46 ± 0.06	0.02 ± 0.00	0.923	4.78 ± 0.07	0.02 ± 0.00	0.935
Sa-G	3.57 ± 0.34	0.05 ± 0.01	0.742	4.04 ± 0.20	0.03 ± 0.01	0.819
Sb-G	4.73 ± 0.16	0.03 ± 0.01	0.838	5.10 ± 0.17	0.02 ± 0.01	0.654

^aUnidades de C : $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas ^cUnidades de K_{int} : $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$

VI.2.2.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN SUELOS

Las isotermas de adsorción obtenidas para el proceso de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelos sin enmendar y enmendados con cenizas de biomasa se describieron por los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir (Figuras VI.29 y VI.30, Tablas VI.23 y VI.24, respectivamente).

Ajuste de las isotermas al modelo de Freundlich

a) Isotermas de adsorción del suelo ácido enmendado con cenizas

Estas isotermas presentan valores del coeficiente de determinación en el ajuste a Freundlich superiores a 0.95, excepto para el suelo Sa-H con un valor de 0.91 (Figura VI.29 y Tabla VI.23). En general, el valor del coeficiente de adsorción de Freundlich (K_f) obtenido para la adsorción de ambos compuestos por el suelo se incrementa con la adición de cenizas, aunque ese incremento depende del tipo de cenizas y del compuesto. Para el diurón la mayor capacidad de adsorción se obtiene cuando es enmendado con las cenizas G. Sin embargo, para la 3,4-DCA el mayor valor de K_f se obtiene con la

enmienda de cenizas H, G e I. Para ambos compuestos, el valor de K_f disminuye ligeramente respecto a Sa cuando este suelo es enmendado con las cenizas O (Sa-O).

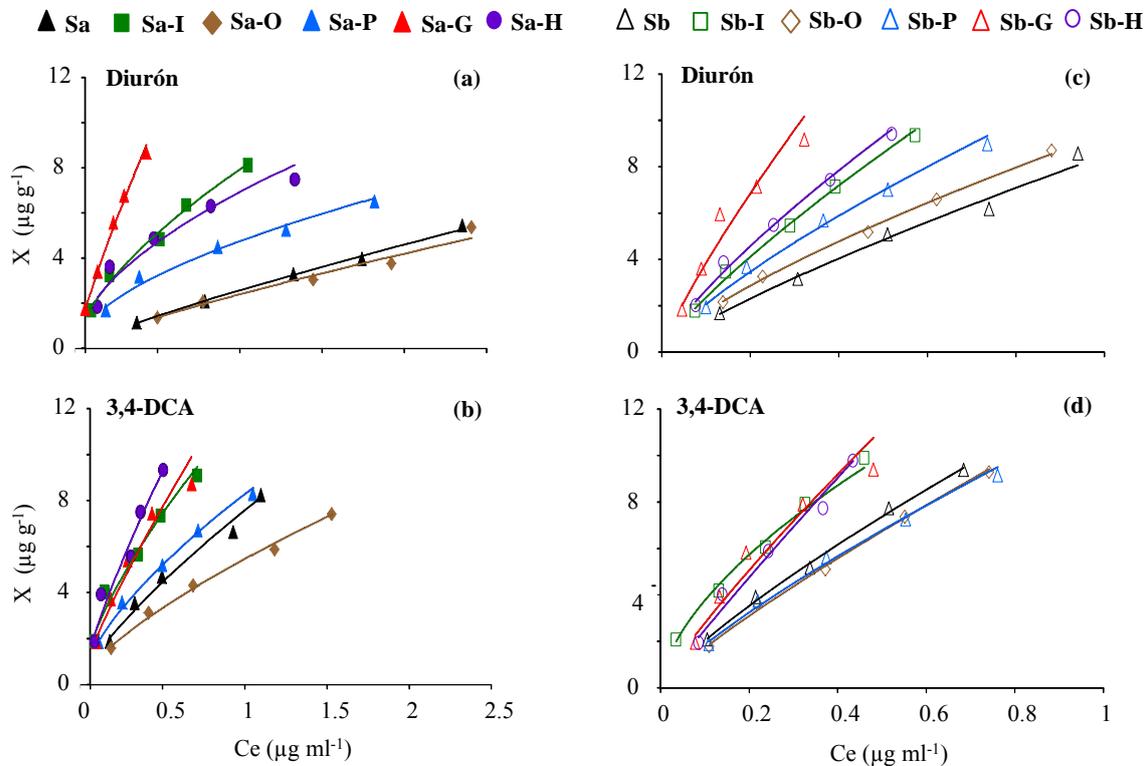


Figura VI.29. Ajuste del modelo de Freundlich a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la curva teórica descrita por el modelo.

El valor del exponente de Freundlich $1/n$ fue inferior a 1 (al igual que en el ensayo de adsorción con cenizas, Tabla VI.16.) y por tanto, las isotermas serán de tipo L según la clasificación de Giles et al. (1960). Concretamente la adición de cenizas al suelo ácido contribuyó a disminuir la linealidad de las isotermas de adsorción del diurón mostrando valores de $1/n$ incluso menores a 0.7. En el caso de la 3,4-DCA se observó que en unos casos la adición de cenizas disminuye el valor de $1/n$, caso de los suelos Sa-I, Sa-O y Sa-P, aunque eso no ocurre para Sa-G y Sa-H que incrementan el valor de $1/n$

Tabla VI.23. Parámetros de la isoterma de adsorción según Freundlich (K_f y $1/n$), del coeficiente de determinación (R^2) y de la concentración de plaguicida adsorbido a una concentración de equilibrio (C_e) de $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($X_{0.5}$) y porcentajes de adsorción (%) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente).

	Diurón					3,4-DCA				
	$K_f^a \pm ES^b$	$1/n \pm ES^b$	R^2	$X_{0.5}^c$	%	$K_f^a \pm ES^b$	$1/n \pm ES^b$	R^2	$X_{0.5}^c$	%
Sa	2.57 ± 0.04	0.84 ± 0.02	0.994	1.44	60-54	7.52 ± 0.38	0.75 ± 0.05	0.964	4.47	84-79
Sa-I	7.93 ± 0.27	0.63 ± 0.03	0.986	5.11	90-79	11.94 ± 1.04	0.68 ± 0.06	0.945	7.44	92-86
Sa-O	2.38 ± 0.08	0.79 ± 0.05	0.965	1.38	58-53	5.47 ± 0.12	0.71 ± 0.03	0.990	3.34	81-71
Sa-P	4.75 ± 0.14	0.56 ± 0.03	0.975	3.22	82-64	8.28 ± 0.19	0.67 ± 0.02	0.993	5.22	89-78
Sa-G	17.86 ± 1.13	0.82 ± 0.03	0.986	10.11	94-91	13.47 ± 1.15	0.80 ± 0.06	0.960	7.72	90-87
Sa-H	6.90 ± 0.51	0.55 ± 0.06	0.910	4.72	87-74	16.18 ± 2.27	0.80 ± 0.09	0.917	9.28	92-88
Sb	8.45 ± 0.31	0.80 ± 0.03	0.986	4.84	86-81	12.81 ± 0.39	0.80 ± 0.02	0.994	7.36	91-87
Sb-I	14.96 ± 0.65	0.80 ± 0.03	0.991	8.59	92-89	15.00 ± 0.73	0.60 ± 0.02	0.987	9.91	97-91
Sb-O	9.38 ± 0.22	0.74 ± 0.02	0.994	5.63	88-83	12.12 ± 0.36	0.85 ± 0.02	0.994	6.74	89-86
Sb-P	11.71 ± 0.54	0.75 ± 0.03	0.984	6.95	90-85	11.83 ± 0.38	0.80 ± 0.03	0.992	6.79	89-85
Sb-G	25.29 ± 4.01	0.81 ± 0.07	0.939	14.39	95-93	19.77 ± 2.73	0.84 ± 0.08	0.935	11.02	96-90
Sb-H	15.85 ± 1.02	0.77 ± 0.04	0.980	9.29	93-90	21.09 ± 2.14	0.92 ± 0.06	0.966	11.12	92-85

^aUnidades de K_f : $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{ml}^{-1}$, ^bError estándar de dos réplicas,

^cadsorción para $C_e = 0.5 \text{ mg l}^{-1}$ obtenido a partir de la ecuación de Freundlich, unidades $\mu\text{g g}^{-1}$

respecto al suelo sin enmendar Sa. Estas diferencias en la linealidad de las isothermas según el tipo de cenizas indican diferentes tipos de interacciones de las cenizas con el suelo ácido, de modo que podrían estar cambiando los mecanismos responsables de la adsorción de diurón y 3,4-DCA. Yang y Sheng (2003a) también encuentran en suelos enmendados con cenizas de trigo un incremento en el grado de no linealidad con el contenido de cenizas en el suelo. De igual modo, Ghosh y Singh (2012, 2013) observan un incremento de la no linealidad en las isothermas de adsorción de los herbicidas metolaclor y atrazina en suelos enmendados con cenizas en un rango del 0-5%. Estos autores relacionan el incremento de la no linealidad de la isoterma con una disminución en el calor de adsorción y un incremento en las energías de enlace.

b) Isotermas de adsorción del suelo básico enmendado con cenizas

Estas isothermas presentan valores del coeficiente de determinación para la ecuación de Freundlich superior a 0.97, excepto para el suelo Sb-G con un valor de 0.94 (Figura VI.29 y Tabla VI.23). Los valores de K_f son mayores a los obtenidos para el suelo ácido tanto en el suelo sin enmendar como en los enmendados. Para la 3,4-DCA, se observa un efecto relativamente bajo para la enmienda con las cenizas O y P respecto al suelo sin enmienda Sb. Las isothermas de ambos compuestos muestran valores del exponente de Freundlich $1/n < 1$ y revelan también isothermas tipo L. Sin embargo, la adición de las cenizas al suelo básico no supuso siempre un incremento de la no linealidad de las isothermas de adsorción, como ocurrió en el suelo ácido.

Dadas las diferencias observadas en el grado de linealidad de las isothermas de estos compuestos en los suelos sin enmendar y enmendados, al comparar los valores de K_f se pueden cometer errores, sobre todo cuando $1/n < 0.7$. Por ello, y con fines comparativos se calculó la cantidad de plaguicida adsorbida por el sorbente ($X_{0.5}$) considerando una concentración de equilibrio determinada ($C_e = 0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$), calculada a partir de la ecuación de Freundlich obtenida en el ajuste de los datos experimentales.

En los suelos sin enmendar Sa y Sb, los valores de $X_{0.5}$ obtenidos revelan que la capacidad de adsorción para el diurón en el suelo básico Sb es 3 veces mayor que en el suelo ácido (Tabla VI.23). En el caso del metabolito 3,4-DCA se observa también mayor capacidad de adsorción en el suelo básico, pero en este caso es solo 1.7 veces mayor respecto al ácido. La mayor adsorción de estos compuestos en el suelo básico

puede atribuirse al contenido en carbono orgánico (22.7 g kg^{-1}) y arcilla (391 g kg^{-1}) en este suelo, ya que triplica en los dos casos el contenido en el suelo ácido (7.6 g kg^{-1} y 132 g kg^{-1} , respectivamente).

En los suelos ácidos y básicos enmendados con las cenizas, se observa tanto para el diurón como para la 3,4-DCA, un aumento en el valor de $X_{0.5}$ respecto a los suelos sin enmendar Sa y Sb (Tabla VI.23). Sin embargo, el incremento relativo en la cantidad de compuesto adsorbido ($X_{0.5}$) por la adición de las cenizas es mayor para el suelo de carácter ácido, que presenta menor capacidad de adsorción, que para el básico. Así, el incremento de la capacidad de adsorción de diurón del suelo con la adición de las cenizas G (valores de $X_{0.5}$ más altos) en el suelo ácido (Sa-G) es 7 veces superior respecto al suelo sin enmendar Sa, mientras que ese incremento en el suelo básico (Sb-G) es solo de 3 veces. En el caso de la 3,4-DCA, el incremento en la adsorción con la enmienda de cenizas es mucho menor que para el diurón. Estos resultados nos indican un incremento de los sitios activos de adsorción para diurón y 3,4-DCA en los suelos gracias a la adición de las cenizas, y ese aumento depende de las características del suelo y de las cenizas. Asimismo, es de esperar que en el caso de las cenizas O, especialmente en el suelo ácido con menor capacidad adsorbente, esas interacciones con la superficie adsorbente del suelo dificulte el acceso para los plaguicidas.

El orden seguido en la capacidad de adsorción de diurón en el suelo ácido enmendado con cenizas, según los valores de $X_{0.5}$, fue: Sa-G > Sa-I > Sa-H > Sa-P > Sa-O (Tabla VI.23). En el suelo básico la secuencia sigue el orden: Sb-G > Sb-H > Sb-I > Sb-P > Sb-O, de modo que la secuencia de adsorción respecto al suelo ácido cambia el orden para las cenizas H e I. No obstante, si lo comparamos con la capacidad adsorbente de las mismas cenizas en solución (Tabla VI.16), se observa de nuevo la mayor capacidad adsorbente para las cenizas G y la menor para las cenizas O. Si bien el orden en la secuencia se altera para I, H y P tal vez debido a las características de estas cenizas, y a las posibles interacciones entre las cenizas y los componentes de estos suelos. Es posible que una mayor interacción con las fracciones coloidales, carbono orgánico y arcilla del suelo de lugar a una modificación del potencial adsorbente de las cenizas para el diurón. Asimismo, la adición de estas cenizas alcalinas puede modificar el pH del suelo ácido y del básico de diferente forma, y por tanto también afectar a la capacidad de adsorción del diurón en cada tipo de suelo. Este efecto del pH en la adsorción de diurón por el suelo fue descrito por Fernández-Bayo et al. (2009a) cuando

suelos con diferente pH son enmendados con vermicomposts, encontrando una relación inversa entre el valor de K_f del diurón y el pH del suelo.

El orden seguido en la capacidad de adsorción de 3,4-DCA ($X_{0.5}$) en los suelos ácido y básico enmendados con las cenizas fue: H> G> I> P> O (Tabla VI.23). Este orden fue diferente al observado para el diurón, pero coincide con el orden descrito por las mismas cenizas en solución (Tabla VI.16) e indica que la adsorción debe estar regida no solo por el contenido en carbono orgánico sino también por el potencial adsorbente de las cenizas como enmienda.

Basándonos en resultados obtenidos por Yang y Sheng (2003a), consideramos una contribución independiente de las cenizas y de los suelos en la adsorción de diurón y 3,4-DCA y establecemos relaciones entre los valores de adsorción ($X_{0.5}$) obtenidos en los suelos enmendados (Tabla VI.23) y las propiedades de las cenizas (Tablas VI.5 y VI.7). Como era de esperar no encontramos relación con el carbono orgánico ya que solo I y H poseen valores importantes como enmendantes al 5% para poder incrementar el valor de carbono orgánico del suelo. Sin embargo, en los suelos ácidos enmendados encontramos relación aunque no significativa para la adsorción ($X_{0.5}$) de diurón con el contenido en Fe ($p=0.052$) y con el contenido en Fe y la CIC ($p=0.057$) y para la adsorción ($X_{0.5}$) de la 3,4-DCA con el Fe ($p=0.052$), con el contenido en Ca y Mg ($p=0.053$). Si hay correlación significativa ($p<0.05$) en el suelo ácido entre la adsorción ($X_{0.5}$) de diurón y el contenido en Mg ($r=0.920$, $p=0.027$) y para la adsorción de la 3,4-DCA con el contenido en Fe y Ca ($r=0.984$, $p=0.031$) y con el contenido en Ca, Mg y sílice ($r=1.000$, $p=0.033$). Por lo que en el suelo ácido con un bajo contenido en carbono orgánico, el contenido de Fe, Ca y Mg en las cenizas puede favorecer la adsorción de la 3,4-DCA. Estos resultados contribuyen a explicar un mayor incremento en la adsorción de estos compuestos en el suelo ácido con la enmienda de cenizas. Esta influencia en la adsorción del diurón es menos evidente.

En los suelos básicos enmendados hay relación aunque no significativa entre el valor de la adsorción ($X_{0.5}$) para el diurón y el contenido en Mg ($r=0.871$, $p=0.055$). Sin embargo, hay correlaciones significativas ($p<0.05$) entre la adsorción ($X_{0.5}$) de diurón con el contenido en Fe ($r=0.911$, $p=0.031$), y para la 3,4-DCA con el contenido en Fe ($r=0.947$, $p=0.015$) y más significativas ($p<0.01$) para el contenido en Fe y carbono orgánico ($r=0.995$, $p=0.009$). Estos datos indican que en el suelo básico el contenido en hierro y el carbono orgánico influyen en la adsorción de estos compuestos.

Ajuste de las isotermas al modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir también presenta un buen ajuste a los datos experimentales de las isotermas de adsorción obtenidas para diurón y 3,4-DCA en el suelo ácido ($R^2 > 0.90$) y básico ($R^2 > 0.94$) (Tabla VI.24).

La cantidad máxima de diurón adsorbido en la monocapa (Q) en el suelo básico sin enmendar es ligeramente mayor que en el suelo ácido (Tabla VI.24). En el suelo ácido enmendado, los valores de adsorción máxima en la monocapa Q disminuyen con la adición de P, I, H O y P, y solamente aumenta con la adición de las cenizas G. Lo que nos indica que la interacción de esas cenizas con las superficies adsorbentes del suelo reduce el número de sitios activos para la adsorción en la monocapa. En el suelo básico la adición de las cenizas incrementa en todos los casos el valor de Q y sigue el orden: Sb-G > Sb-I > Sb-H > Sb-P > Sb-O. Los valores de b o energía de interacción varían desde 0.25 a 1.89 en el suelo ácido Sa y en un rango más estrecho, de 0.79 a 1.26, en el caso del suelo básico Sb. El factor de Langmuir (r) es más alto en el suelo ácido sin enmendar Sa (0.59) y en Sa-O (0.66), pero es menor a 0.12 en el resto de tratamientos: Sa-P > Sa-H > Sa-I > Sa-G. El valor de r en el suelo básico enmendado ($r < 0.14$) es más bajo que en el mismo suelo sin enmendar. Estos valores de $r < 1$ indican una adsorción favorable (Sarkar y Acharya, 2006; Sarkar et al., 2005).

Para el metabolito 3,4-DCA, se observa que los valores de la cantidad máxima adsorbida en la monocapa en el suelo ácido o básico sin enmendar son mayores a los del diurón (Tabla VI.24). En el suelo ácido, la adición de cenizas modifica el valor de Q de manera diferente que en el caso del diurón y depende del tipo de cenizas. La adsorción en la monocapa Q solo disminuye, respecto a Sa, en Sa-O y Sa-P, mientras que aumenta en Sa-I y de forma más importante en Sa-H y Sa-G. En los tratamientos básicos, la cantidad de 3,4-DCA adsorbida en la monocapa, es mayor que la del suelo ácido, excepto para Sb-I que presenta el valor más bajo de todos ($9.71 \mu\text{g g}^{-1}$). Los valores más altos de Q se obtienen para Sb-H ($212.7 \mu\text{g g}^{-1}$) y Sb-G ($131.5 \mu\text{g g}^{-1}$). Los valores de b muestran un rango de variación en los suelos ácidos (0.55-1.52) mayor que en los suelos

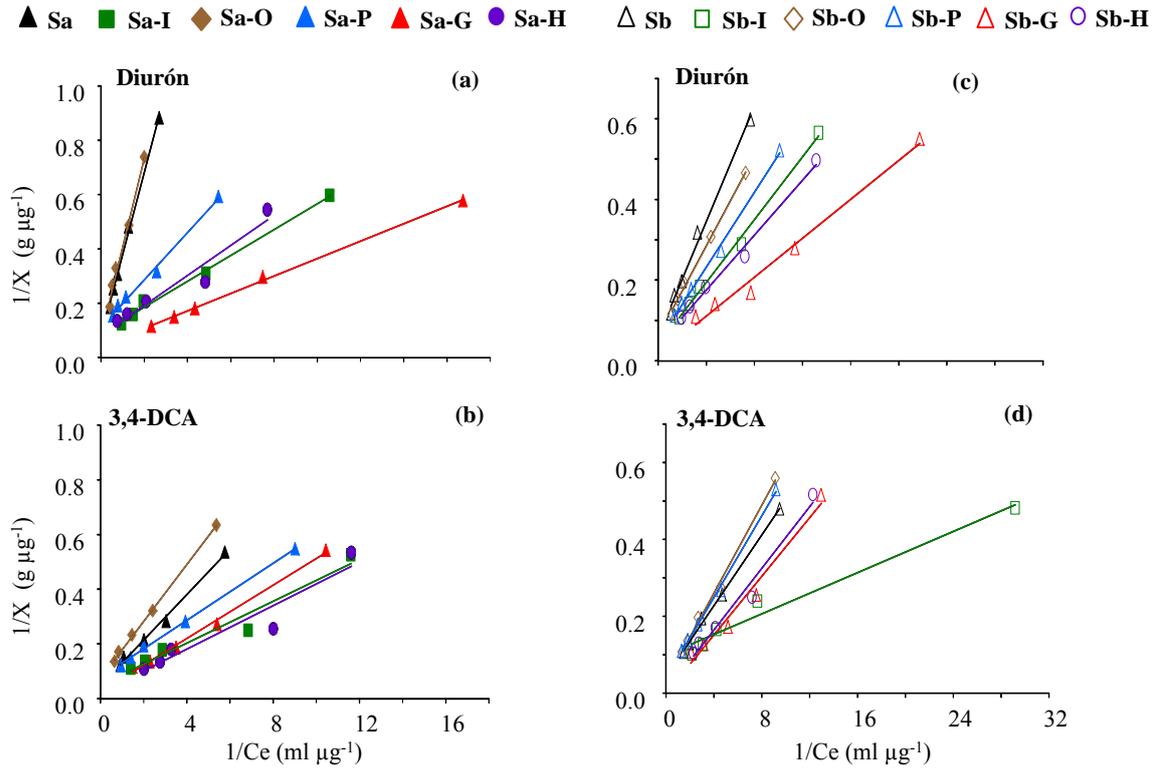


Figura VI.30. Ajuste del modelo de Langmuir a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la curva teórica descrita por el modelo.

Tabla VI.24. Parámetros de la isoterma de adsorción según Langmuir (Q y b), del coeficiente de determinación (R^2) y del factor de Langmuir (r) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecera (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente).

	Diurón				3,4-DCA			
	$Q^a \pm ES^b$	$b \pm ES^b$	R^2	r	$Q^a \pm ES^b$	$b \pm ES^b$	R^2	r
Sa	13.23 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.993	0.598	16.39 ± 0.03	0.78 ± 0.01	0.921	0.182
Sa-I	11.12 ± 0.01	1.89 ± 0.00	0.993	0.050	19.57 ± 0.02	1.34 ± 0.00	0.944	0.060
Sa-O	12.20 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.977	0.663	13.18 ± 0.01	0.73 ± 0.00	0.995	0.203
Sa-P	8.85 ± 0.01	1.30 ± 0.00	0.988	0.123	12.66 ± 0.01	1.52 ± 0.00	0.994	0.066
Sa-G	21.79 ± 0.01	1.45 ± 0.00	0.984	0.040	35.21 ± 0.02	0.59 ± 0.00	0.971	0.140
Sa-H	11.30 ± 0.03	1.67 ± 0.01	0.895	0.072	45.46 ± 0.03	0.55 ± 0.00	0.908	0.131
Sb	14.08 ± 0.01	1.15 ± 0.00	0.983	0.135	22.32 ± 0.01	0.98 ± 0.00	0.994	0.100
Sb-I	25.38 ± 0.01	1.02 ± 0.00	0.994	0.069	9.71 ± 0.02	7.92 ± 0.00	0.938	0.004
Sb-O	15.87 ± 0.01	1.15 ± 0.00	0.989	0.108	32.36 ± 0.01	0.54 ± 0.00	0.996	0.170
Sb-P	19.92 ± 0.01	1.10 ± 0.00	0.977	0.082	26.81 ± 0.01	0.71 ± 0.00	0.996	0.130
Sb-G	53.19 ± 0.02	0.79 ± 0.00	0.970	0.055	131.58 ± 0.02	0.21 ± 0.00	0.938	0.270
Sb-H	23.64 ± 0.01	1.26 ± 0.00	0.976	0.057	212.77 ± 0.02	0.12 ± 0.00	0.975	0.408

^aUnidades de Q: $\mu\text{g g}^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas

básicos (0.12-0.98, si no tenemos en cuenta el valor de Sb-I). Parece que estos valores son independientes de la cantidad adsorbida en la monocapa, aunque excepcionalmente tenemos los valores más bajos de b en Sb-H y Sb-G que presentan los valores de Q más altos ($212.77 \mu\text{g g}^{-1}$ y $131.58 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). El factor r de Langmuir presentó valores diferentes dependiendo del tipo de suelo y de las cenizas. En el suelo ácido se encuentran entre 0.060 y 0.203, mientras que en los suelos básicos va desde 0.004 a 0.408, correspondiendo los valores más altos de todos a los suelos Sb-H y Sb-G y (0.408 y 0.270). En general, los valores de r en los suelos son más altos que los obtenidos para la adsorción de diurón y 3,4-DCA en las cenizas ($r < 0.07$) (Tabla VI.17), pero en ningún caso son mayores a 1, lo que indica, al igual que con el diurón, una adsorción favorable y un proceso más reversible en los suelos que en las cenizas.

Considerando que la mayor adsorción en la monocapa se da en los tratamientos básicos, se encuentra una relación potencial entre el valor de la energía de interacción b y el valor de Q tanto para el diurón como para la 3,4-DCA (Figura VI.31). Esta relación no se encuentra si consideramos las energías de interacción b en función del valor de Q de cada compuesto con los tratamientos ácidos, lo que nos indica que en los tratamientos básicos la formación de la monocapa está más relacionada con las propiedades del suelo básico que con las características del plaguicida.

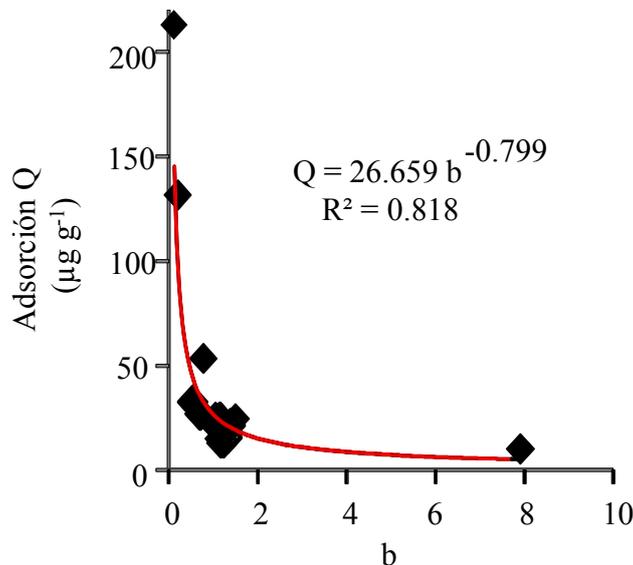


Figura VI.31. Relación entre la adsorción en la monocapa (Q) y la energía de interacción (b), en los tratamientos básicos para diurón y 3,4-DCA.

Es de interés destacar que tanto el suelo ácido como el básico enmendado con las cenizas G, estas cenizas tienen la menor área superficial de todas las analizadas (Tabla VI.11), presentan los mayores valores de cantidad de diurón adsorbido en la monocapa Q y un bajo valor de b pero solo en el suelo básico (Figura VI.31 y Tabla VI.24). Para la 3,4-DCA, ese incremento en el valor de Q se ve no solo con la adición de las cenizas G sino también con las cenizas H, destacando un marcado aumento en el suelo básico.

Las diferencias en los valores de la adsorción del diurón y la 3,4-DCA entre los tratamientos ácidos y básicos, tanto con el modelo de Freundlich como de Langmuir, pueden atribuirse a diferentes razones:

- propiedades de los suelos como contenido en materia orgánica, arcilla, carbonatos, pH, CIC, etc.
- características de las cenizas como contenido en sales, silicatos, óxidos de metales, carbonatos, pH, etc.
- condiciones de la solución suelo-cenizas como contenido en sales, fuerza iónica, pH.
- características del plaguicida como pKa, grado de ionización, polaridad, solubilidad en agua, tamaño molecular, etc.

El contenido en carbono orgánico del suelo juega un papel importante en la retención de compuestos no iónicos como el diurón y de la 3,4-DCA (Droulia et al., 2011; Fernández-Bayo et al., 2009a; Flores-Céspedes et al., 2006; González-Pradas et al., 1992; Grover, 1975; Kasozi et al., 2010; Kozak y Weber, 1983; Smernik y Kookana, 2015). La adición de cenizas puede suponer también un incremento en el contenido en carbono orgánico, caso de las cenizas I y H (Tabla VI.5), y por tanto favorecer el proceso de adsorción. En otros estudios se observó un aumento mayoritario de los valores de K_{oc} tras la adición de cenizas al suelo (Majumdar y Singh, 2007; Wang et al., 2010; Yang y Sheng, 2003a; H. Zhang et al., 2010). Por ello, para comparar la capacidad de adsorción de los tratamientos y conocer el efecto del contenido en carbono orgánico en la retención de diurón y 3,4-DCA en los suelos sin enmendar y enmendados con las cenizas se determina la constante de adsorción normalizada K_{oc} [Ec. 16].

Para calcular el nivel teórico de carbono orgánico (CO) en los suelos enmendados se tuvo en cuenta el aporte de las cenizas empleando la ecuación descrita por Fernández-Bayo et al. (2009a):

$$CO_{SxCy} = CO_{Sx} + CO_{Cy} \quad [\text{Ec. 20}]$$

donde Sx representa el valor de carbono orgánico para el suelo (g kg^{-1}) y Cy para las cenizas de biomasa (g kg^{-1}).

Dada la no linealidad de las isotermas consideraremos el valor de $K_d(1/n)$, de la ecuación 16, según los valores de K_f y $1/n$ obtenidos en el ajuste de Freundlich y el valor de $C_e=0.5 \text{ ml g}^{-1}$, la ecuación sería la siguiente:

$$K_{oc} = \frac{K_f * C_e^{\frac{1-n}{n}}}{\%C_{orgánico}} * 100 \quad [\text{Ec. 21}]$$

concretamente el numerador $K_d(1/n)$ de esta ecuación es la relación de K_d y K_f [Ec. 15].

Como se observa en la tabla VI.25, los valores de $K_d(1/n)$ obtenidos para el diurón en los tratamientos ácidos muestran un rango de variabilidad (2.75-20.23) similar al de los tratamientos básicos (9.71-28.85) (Tabla VI.25). En el caso de la 3,4-DCA, los valores de $K_d(1/n)$ muestran en los tratamientos ácidos un rango de variabilidad mayor que en los tratamientos básicos. Para ambos compuestos, los valores de $K_d(1/n)$ más altos generalmente corresponden a los suelos enmendados con las cenizas G y H. Asimismo, era de esperar que los suelos enmendados con las cenizas O, P y G, con bajos y semejantes contenidos en carbono orgánico ($<7 \text{ g kg}^{-1}$), mostraran valores de $K_d(1/n)$ similares y con escasas diferencias respecto al suelo sin enmendar. Sin embargo, esa escasa variabilidad entre los valores de $K_d(1/n)$ solo ocurre en el suelo básico con las cenizas O y P (Tabla VI.25). Tal vez debido en parte, como se comentó anteriormente, al mayor contenido en carbono orgánico del suelo básico respecto al ácido (22.7 g kg^{-1} y 7.6 g kg^{-1} , respectivamente), pero también a las diferentes características de las cenizas G frente a las cenizas O y P.

Los valores de K_{oc} para diurón en los tratamientos ácidos y básicos muestran una gran variabilidad (Tabla VI.25). Las cenizas I y H tienen valores de carbono orgánico mayores, 93 y 46 g kg^{-1} respectivamente, que el resto de cenizas. Los suelos enmendados con estas cenizas muestran valores de K_{oc} más altos respecto al suelo sin enmendar Sa y Sb, e indican generalmente una mayor adsorción de diurón por unidad de carbono. Sin embargo, ambos suelos con las cenizas I tuvieron menor capacidad de

adsorción de diurón por unidad de carbono orgánico que los mismos suelos con las cenizas H, tal vez debido a las características o estructura de esa fracción de carbono orgánico remanente en cada ceniza que puede modificar la accesibilidad y retención del plaguicida. Por otro lado, el valor más alto de K_{oc} , tanto en el suelo ácido como en el básico, corresponde a la enmienda con las cenizas G y el más bajo para la enmienda con las cenizas O. En general, los valores de K_{oc} muestran una gran dispersión y es mayor en los tratamientos ácidos (75.56-533.37) que en los básicos (85.52-263.09). Esto puede ser debido, como se comentó anteriormente, al mayor contenido de carbono orgánico

Tabla VI.25. Valores de los coeficientes de adsorción $K_d(1/n)$ y K_{oc} para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente).

	Diurón		3,4-DCA	
	$K_d(1/n)$	K_{oc}	$K_d(1/n)$	K_{oc}
Sa	2.87	75.56	8.94	235.34
Sa-I	10.25	172.99	14.91	251.59
Sa-O	2.75	72.95	6.69	177.22
Sa-P	6.44	172.52	10.41	278.64
Sa-G	20.23	533.37	15.47	407.88
Sa-H	9.43	198.27	18.59	390.95
Sb	9.71	85.52	14.71	129.65
Sb-I	17.18	131.21	19.79	151.13
Sb-O	11.23	102.61	13.45	122.85
Sb-P	13.93	127.67	13.59	124.58
Sb-G	28.85	263.09	22.09	201.43
Sb-H	18.59	155.87	22.29	186.92

del suelo básico, de modo que la adición de cenizas supone un escaso incremento de carbono en el suelo. Por lo tanto, el aporte de carbono orgánico por las cenizas no

explica en su totalidad el comportamiento de adsorción del diurón en los suelos enmendados con las cenizas de biomasa.

En el caso de la 3,4-DCA, los valores de K_{oc} muestran en los tratamientos ácidos un rango de variabilidad mayor que en los tratamientos básicos (Tabla VI.25). En comparación con el diurón, los valores de K_{oc} en ambos suelos muestran una menor dispersión. Lo que indica que la adsorción de 3,4-DCA en los suelos se ve afectada por el contenido en carbono orgánico. No obstante, para el suelo enmendado con las cenizas I (93 g kg⁻¹ de carbono orgánico), Sa-I y Sb-I tienen valores de K_{oc} más bajos que los mismos suelos enmendados con las cenizas H (46 g kg⁻¹ de carbono orgánico). Sin embargo, hay que tener en cuenta el mayor carácter alcalino de las cenizas H (pH=12) respecto a las cenizas I (pH=10).

En resumen, podemos concluir que las cenizas I y H generadas a más bajas temperaturas y con mayor contenido en carbono orgánico siguen mostrando variabilidad en los valores de K_{oc} (Tabla VI.25). La variabilidad de K_{oc} es mayor para los suelos ácidos que para los básicos. Por lo tanto, otros componentes presentes en los suelos enmendados con las cenizas deben de estar contribuyendo de forma importante a la adsorción del diurón y 3,4-DCA. Worrall et al. (1996) y Fernández-Bayo et al. (2008) encuentran que en suelos con contenidos de carbono orgánico inferiores a 27 g kg⁻¹ (<2%) la adsorción del isoproturón o diurón recaía en otros componentes del suelo como arcillas, limos, óxidos de aluminio, magnesio e hierro que pueden tener un mayor efecto en la adsorción de plaguicidas en suelos con bajos contenidos en materia orgánica (Arienzo et al., 1994; Sánchez-Martin y Sánchez-Camazano, 1991; Sheng et al., 2001). El contenido en arcilla, el tipo de arcilla y las interacciones con la fracción orgánica del suelo también juega un papel importante en la adsorción. El contenido de arcilla es mayor en el suelo básico (391 g kg⁻¹) que en el ácido (132 g kg⁻¹), aunque la relación arcilla/carbono orgánico para ambos suelos es de 17.

La enmienda con cenizas de biomasa, con pH alcalinos (Tabla VI.5), puede modificar el pH del suelo. En el capítulo IV de esta tesis se observó que la adición de las cenizas I y O al suelo ácido produce un incremento significativo en el pH (Tabla IV.4). El valor de pH pasa de 6.4 a 8.3 con la adición de las cenizas O y a 7.4 con las cenizas I. Ese incremento en el pH podría estar relacionado con la mayor retención en los suelos ácidos enmendados frente al mismo suelo sin enmendar (Tabla VI.23). De

hecho, se observa una mayor adsorción de diurón y 3,4-DCA en el suelo básico en comparación con el suelo ácido, ambos sin enmendar.

El contenido en carbonatos afecta también la adsorción del diurón por los suelos, ya que reduce la eficacia de adsorción del carbono orgánico del suelo (Fernández-Bayo et al., 2008). Otros estudios, también han observado que una baja capacidad de adsorción de diurón en suelos carbonatados (Kasozi et al., 2010), de modo que los valores de K_{oc} no se corresponden con el contenido en carbono orgánico de los suelos. Las cenizas presentan contenidos en carbonatos (Tabla VI.5) superiores al del suelo ácido (7.7 g kg^{-1}) e inferiores al del suelo básico (500 g kg^{-1}). Concretamente, el menor contenido corresponde a las cenizas G (46 g kg^{-1}) y el mayor a las cenizas H y O (466 y 336 g kg^{-1}).

En cuanto a las características de estas moléculas, el diurón por su carácter hidrófobo (Tabla VI.1) tiene un mayor potencial para adsorberse en el suelo básico con mayor contenido en carbono orgánico (Tabla VI.23). Al igual que el diurón, la molécula de 3,4-DCA se comporta como una molécula neutra en el rango de pH de los suelos ($\text{pH del suelo} \gg \text{pKa}+2$), a pesar de su carácter básico. No obstante, el tamaño molecular es relativamente menor para la 3,4-DCA que para el diurón (Tabla VI.1). Sakar y Acharya (2006) también indican que pueda existir una mayor adsorción en cenizas volantes, procedentes de la combustión de carbón, para el fenol que para sus análogos por tener una estructura más simple. Los dos compuestos ensayados pueden competir por interaccionar con los grupos funcionales de las superficies coloidales del suelo, pudiendo establecer enlaces por puentes de hidrogeno a partir de los átomos de N y O presentes en los grupos funcionales de estas moléculas, o formar complejos de transferencia de carga que contribuyen a la adsorción total, así como interacciones de Van der Waals y de partición física con la materia orgánica. A su vez, la competición entre estos contaminantes y las moléculas de agua retenidas en los puntos de unión por puentes de hidrógeno puede reducir la capacidad de adsorción de los suelos. Esta competencia puede ser menor en el caso de suelos enmendados con las cenizas G dada su menor capacidad para retener agua (Tabla VI.5) y en parte puede explicar una mayor adsorción del diurón y 3,4-DCA para Sa-G y Sb-G frente a los demás tratamientos.

Atendiendo al pH de los suelos, Sheng et al. (2005) observaron que la adsorción de diurón en un suelo que contenía cenizas procedentes de la quema de residuos de trigo no estuvo influenciada por el pH en un rango de 3 a 7. En el caso de la 3,4-DCA con un

valor de pKa 2.97 es de esperar que tenga frente al pH del suelo un mayor potencial de ionización que el diurón. Droulia et al. (2011) encuentran que la adsorción de la 3,4-DCA es menor para los suelos carbonatados, la adición al suelo de 1% CO₃Ca puede incrementar el pH del suelo de 6.2 a 7.8 y reducir su capacidad de adsorción, siendo este efecto es más evidente en suelos con bajo contenido en arcilla y baja CIC. En nuestros suelos enmendados al 5% con las cenizas, se produce un incremento en carbonatos del 1.01%, 1.77%, 1.36%, 0.24% y 2.45%, para las cenizas I, O, P, G y H, respectivamente. Esto concuerda con el incremento del pH del suelo ácido cuando se enmienda con las cenizas, como se observó en el capítulo IV de esta tesis, y además contribuiría a explicar las diferencias en la eficiencia de adsorción del carbono orgánico para la 3,4-DCA en los tratamientos ácidos (Tabla VI.23). Sin embargo, se observó en la mayoría de los casos que las adiciones de cenizas de residuos de olivar y residuos vegetales de invernadero en ambos suelos aumentó la adsorción de diurón y 3,4-DCA en comparación con el mismo suelo sin enmendar. Konstantinou y Albanis (2000) encuentran también ese aumento en la adsorción de atrazina, propazina, prometrina, propanil, y molinato en un suelo básico tras la adición de cenizas volantes de carbón. De igual forma, las cenizas de residuos de trigo incrementaron la adsorción de diurón en un suelo agrícola con un 2.1% de materia orgánica (Yang y Sheng, 2003b). Nuestros resultados muestran valores de X_{0.5} ó Q más altos para la adsorción de diurón en los suelos enmendados con las cenizas G. A temperaturas de combustión altas, como ocurre en las cenizas G obtenidas por combustión en lecho fluido a 850°C, las cenizas de biomasa se enriquecen en fracciones de partículas pequeñas (Tabla VI.11) y presentan bajos contenidos en carbono orgánico (Tabla VI.5). Además, muestran valores bajos de área superficial (Tabla VI.11). Por tanto, en los suelos enmendados con las cenizas G su mayor adsorción no está influenciada por el área superficial de estas cenizas sino que puede estar relacionada con su contenido en hierro, como se describió en el apartado VI.2.2.2.2.

La presencia de sales contribuye a modificar la fuerza iónica del medio y afecta el proceso de adsorción de los plaguicidas (Fernández-Bayo et al., 2009a). De ese modo, la adición de las cenizas de biomasa puede afectar a la fuerza iónica del medio. Los suelos enmendados con las cenizas O y P tuvieron una menor capacidad de adsorción de diurón y 3,4-DCA (Tablas VI.23), esto podría estar relacionado con su mayor contenido en sales, como indican sus altos valores de conductividad eléctrica (132 dS m⁻¹ para O y

118 dS m⁻¹ para P). Según Calvet (1989), el aumento de la fuerza iónica en el suelo disminuirá la adsorción de especies iónicas debido a la competencia que se produce por los sitios de adsorción. La adición de estas cenizas alcalinas supone también una reducción o neutralización de la carga expuesta en las superficies de las partículas del suelo como óxidos, arcillas y materia orgánica, pudiendo asimismo afectar a la estructura de la materia orgánica (elongación) y ocupar un menor área superficial sobre los minerales del suelo (Murphy et al., 1994). Sheng et al. (2001) describen que una densidad de carga alta puede resultar en una reducción en el dominio para la adsorción.

VI.2.2.3.3. ISOTERMAS DE DESORCIÓN SUELO-CENIZAS

Los parámetros de desorción, resultantes del ajuste de los datos experimentales a Freundlich [Ec. 17], así como el coeficiente de histéresis (H), calculado según la ecuación 19, y el porcentaje de herbicida desorbido se muestran en la tabla VI.26. Los coeficientes de determinación para el diurón (0.87-0.98) y para la 3,4-DCA (0.85-0.99) revelan que este modelo matemático explica bien el proceso de desorción de ambos compuestos en los tratamientos ácidos y básicos. Los valores de Kf_{des} de la 3,4-DCA son mayores que los obtenidos para el diurón en ambos suelos. Los valores del coeficiente de intensidad de desorción ($1/n_{des}$) son mucho menores que $1/n$, obtenido en el proceso de adsorción (Tabla VI.23), indicando que la velocidad de desorción es menor que la velocidad de adsorción, mostrando histéresis (Ghosh y Singh, 2013; Ghosh y Singh, 2013). El coeficiente de histéresis (H) muestra la reversibilidad del proceso de adsorción en los suelos.

Para el diurón, se observa un valor de H mayor en los suelos sin enmendar (Sa y Sb) que en los mismos suelos enmendados, excepto cuando se adicionan las cenizas P (Tabla VI.26). En general, el coeficiente de histéresis varía en un rango mayor ($H=0.35-0.12$) en ambos suelos sin enmendar y enmendados con las cenizas O y P. Mientras en los suelos enmendados con las cenizas I, G y H se obtienen valores de H mucho más pequeños ($H<0.11$), mostrando una menor desorción. En concreto, para el diurón, los suelos enmendados con las cenizas anteriores tienen un porcentaje de desorción (%) del orden de 3 a 8 veces menor al Sa y de 3 a 4 veces menor al Sb. Por otro lado, la reversibilidad es menor en los suelos básicos que en los ácidos. Los porcentajes de desorción del diurón son más bajos en el suelo básico que en el ácido.

Tabla VI.26. Parámetros de la isoterma de desorción según Freundlich (Kf_{des} y $1/n_{des}$), del coeficiente de determinación (R^2), del coeficiente de histéresis (H) y del porcentaje desorbido (%) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente).

	Diurón					3,4-DCA				
	$Kf_{des}^a \pm ES^a$	$1/n_{des} \pm ES^a$	R^2	H^b	$\%^c \pm ES^a$	$Kf_{des} \pm ES^a$	$1/n_{des} \pm ES^a$	R^2	H^b	$\%^c \pm ES^a$
Sa	4.48 ± 0.03	0.24 ± 0.01	0.976	0.29	31.49 ± 0.09	8.61 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.857	0.01	1.94 ± 0.25
Sa-I	8.95 ± 0.04	0.02 ± 0.00	0.925	0.04	3.82 ± 0.33	9.66 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.879	0.01	0.65 ± 0.08
Sa-O	4.54 ± 0.04	0.19 ± 0.02	0.949	0.24	27.96 ± 0.56	7.33 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.853	0.05	6.37 ± 0.21
Sa-P	5.79 ± 0.03	0.20 ± 0.01	0.977	0.35	24.43 ± 0.83	8.30 ± 0.04	0.05 ± 0.00	0.956	0.07	7.50 ± 0.60
Sa-G	8.95 ± 0.06	0.03 ± 0.00	0.868	0.03	4.01 ± 0.58	9.12 ± 0.04	0.02 ± 0.00	0.877	0.03	3.82 ± 0.35
Sa-H	7.36 ± 0.03	0.06 ± 0.00	0.954	0.11	9.42 ± 0.58	9.59 ± 0.09	0.04 ± 0.01	0.857	0.05	5.55 ± 0.56
Sb	8.57 ± 0.10	0.10 ± 0.01	0.886	0.12	12.37 ± 1.09	9.57 ± 0.04	0.05 ± 0.00	0.944	0.06	6.81 ± 0.22
Sb-I	9.55 ± 0.07	0.03 ± 0.00	0.882	0.04	4.27 ± 0.27	10.09 ± 0.07	0.03 ± 0.00	0.846	0.04	3.67 ± 0.21
Sb-O	8.89 ± 0.08	0.09 ± 0.01	0.925	0.12	10.50 ± 0.16	9.55 ± 0.07	0.07 ± 0.01	0.936	0.08	8.12 ± 0.04
Sb-P	9.48 ± 0.13	0.17 ± 0.02	0.930	0.23	14.85 ± 0.76	9.48 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.986	0.15	11.93 ± 0.23
Sb-G	9.38 ± 0.04	0.02 ± 0.00	0.890	0.02	2.76 ± 0.05	10.28 ± 0.12	0.05 ± 0.01	0.861	0.06	4.99 ± 0.24
Sb-H	9.53 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.890	0.02	3.09 ± 0.43	9.95 ± 0.05	0.02 ± 0.00	0.898	0.02	3.00 ± 0.12

^aUnidades de $Kf_{des} = \mu g^{1-1/n} g^{-1} ml^{-1}$ ^bError estándar de dos réplicas ^cCoficiente de histéresis, $H=(1/n_{des})/(1/n)$

^dPorcentaje de herbicida desorbido después de cuatro etapas de desorción

Para la 3,4-DCA, en el suelo ácido el porcentaje de desorción es pequeña (1.94%) y menor a los suelos enmendados con las cenizas (>3.82%), a excepción de Sa-I (0.65%). En el suelo básico, los porcentajes de desorción y los coeficientes de histéresis son más altos que en el suelo ácido. En comparación con el diurón se observa, tanto en los suelos sin enmienda como los enmendados con las cenizas, que los valores de H son más pequeños y varían en un rango de 0.15-0.01. Los porcentajes desorbidos de este metabolito son también menores respecto al diurón.

En general, para el diurón la menor desorción se da en los suelos básicos y con la enmienda de las cenizas I, G y H. Sin embargo, para la 3,4-DCA la menor desorción ocurre en el suelo ácido y con la enmienda I.

Al comparar en los suelos enmendados el porcentaje desorbido con la capacidad de adsorción ($X_{0.5}$) (Tablas VI.26 y VI.23, respectivamente) se observa en los suelos enmendados con las cenizas O y P una mayor desorción pero a la vez una menor adsorción de diurón y 3,4-DCA. La histéresis está estrechamente relacionada con los mecanismos de adsorción (Ghosh y Singh, 2013). Una vez adsorbido un compuesto puede reaccionar con la superficie mediante varios mecanismos de interacción dependiendo de sus propiedades y de la heterogeneidad del número de sitios reactivos existentes en el suelo con energías de adsorción diferentes (Ghosh y Singh, 2013). Si consideramos que el contenido de carbono orgánico de los suelos es el que contribuye a la adsorción del diurón, es de esperar que el carbono orgánico también esté implicado en los procesos de desorción. Según Grover (1975), los herbicidas ureicos se desorben más fácilmente en suelos con bajos contenidos en materia orgánica. Esto concuerda con los mayores porcentajes de diurón desorbidos en el suelo ácido que posee menor contenido en carbono orgánico (7.6 g kg^{-1}) que el básico (22.7 g kg^{-1}). Aunque, no podemos despreciar el papel que puede tener el contenido en metales en la retención de estos compuestos. La 3,4-DCA puede ser adsorbida por las arcillas y la materia orgánica del suelo pudiendo persistir una fracción unida de forma más irreversible cuando el grupo amino reacciona químicamente con los ácidos húmicos del suelo (Droulia et al., 2011). Yu et al. (2006) evidenciaron un marcado efecto en la desorción del plaguicida diurón en un suelo franco arenoso con un bajo contenido en materia orgánica (1.4%) cuando se enmendó con cenizas procedentes de la combustión de madera a altas temperaturas (850°C).

En resumen, la mayor adsorción de diurón y 3,4-DCA tiene lugar en el suelo básico sin y con enmienda. Sin embargo, el incremento relativo en la cantidad de compuesto adsorbido por la adición de las cenizas es mayor en el suelo ácido con bajo contenido en carbono orgánico. Además la aplicación de las cenizas de biomasa al suelo favorece la adsorción de ambos compuestos, principalmente de 3,4-DCA tal vez debido a su menor tamaño molecular respecto al diurón o por la reactividad de la anilina. El pH del suelo o de las cenizas en solución juega también un papel importante en la retención de la 3,4-DCA de carácter básico débil. Por el contrario, las cenizas en solución presentaron mayor afinidad por el diurón. Se observa que las cenizas G y H son las que presentan una mayor adsorción de diurón, mientras que la menor capacidad de adsorción corresponde a las cenizas O, tanto si se aplican en solución o como enmienda del suelo. Por otro lado, la adsorción de diurón y 3,4-DCA en los suelos enmendados con cenizas de biomasa no fue un proceso reversible, al igual que ocurrió en la adsorción de estos compuestos con las cenizas en solución. La menor reversibilidad y los menores porcentajes desorbidos de diurón y 3,4-DCA corresponden a los suelos enmendados con las cenizas I, G y H. Sin embargo, las cenizas O y P son las menos eficaces para retener estos contaminantes orgánicos en el suelo. El contenido de carbono orgánico no es el único factor que determina la adsorción de diurón y 3,4-DCA en el sorbente suelo-cenizas. Por ejemplo, el contenido en metales de las cenizas, concretamente el hierro, puede explicar en parte el proceso de retención de estos compuestos en las cenizas y en los suelos enmendados.

Nuestros resultados indican que las cenizas derivadas de la biomasa residual de invernadero (I) y de los residuos de producción de aceite de oliva, principalmente G y H, son capaces de retener diurón y su metabolito más tóxico 3,4-DCA en suelos y aguas haciéndolos menos disponibles en el medio y evitando su paso a otros ecosistemas. El incremento relativo de la adsorción es más importante en suelos con bajo contenido en carbono orgánico. Se deben hacer más estudios para conocer en profundidad el papel de estas cenizas de biomasa en el medio antes de proceder a su aplicación como agentes que puedan favorecer la retirada de contaminantes en procesos de remediación de suelos y aguas, así como para desarrollar las vías que permitan retirar y/o reciclar los contaminantes adsorbidos.

CONCLUSIONES

Respecto a las características de las cenizas de la combustión de biomasa residual

1. Las cenizas de residuos de la agroindustria del olivar presentan una alta variabilidad física, química, mineralógica y morfológica. Son alcalinas, con moderada salinidad, contienen elevadas concentraciones de Si, Ca, P, K, y Cu y menores cantidades de Mg y Zn. Estos elementos forman parte de minerales de cuarzo o silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos y cloruros.
2. Estas cenizas de biomasa de residuos de olivar, así como las de residuos vegetales de invernadero, se diferencian de las cenizas de biomasa de madera o carbón por poseer contenidos de metales alcalinos $> 35\%$ y contenidos en sílice $< 50\%$.
3. El tamaño de partícula, área superficial y contenido en carbono orgánico de las cenizas está relacionado con la temperatura de combustión, siendo las cenizas de alperujo mezclado con bagazo (G) obtenidas a la mayor temperatura, las que poseen menor contenido de carbono, mayor proporción de partículas pequeñas $< 250 \mu\text{m}$ y menor área superficial. Elevadas temperaturas de combustión favorecen la presencia en las cenizas de numerosas partículas esféricas de diferente tamaño, así como agregados de partículas y sobre estos pequeños cristales planos. En las obtenidas a menor temperatura, predominan partículas cristalinas planas y otras formas grandes alargadas, carbonosas, y con estructuras reticular.
4. Las cenizas presentan un diferente carácter polar atendiendo a su captación de agua, la cual está relacionada con el contenido de Ca y Mg, con el total de cationes presentes en las cenizas y, excepto para las cenizas G, también con el contenido en K, siendo las cenizas de alperujo mezclado con hojas (P) las más hidrófilas y las cenizas G las de menor carácter polar.

Respecto al potencial fertilizante de las cenizas de la combustión de biomasa residual

1. Las cenizas procedentes de la biomasa residual presentan capacidad para suministrar P, K, Cu y Zn al suelo y a la planta. En cambio, se mostraron poco efectivas para

Conclusiones

suministrar Fe y Mn. En general, las cenizas de residuos de olivar tuvieron mayor potencial para suministrar nutrientes que las de madera o de residuos vegetales de invernadero.

2. La aplicación conjunta de las cenizas de biomasa residual y un fertilizante nitrogenado tuvo un efecto similar, y en algún caso superior, al producido por la fertilización mineral NPK sobre los rendimientos de la cosecha de un cultivo de ryegrass, tanto en suelo ácido como básico.
3. En general, la aplicación de las cenizas suplementadas con N tuvo un efecto positivo sobre las actividades deshidrogenasa y orto-difenoloxidasas y la hidrólisis de la diacetato fluoresceína del suelo, particularmente en el de naturaleza ácida. En cambio, su efecto sobre las actividades enzimáticas hidrolíticas del suelo, fue, con alguna excepción, escaso o incluso negativo.

Respecto a la capacidad adsorbente de residuos de plaguicidas por las cenizas de la biomasa residual en solución acuosa

1. En el intervalo de concentraciones estudiadas para diuron y 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), las cenizas de orujillo O mostraron la capacidad de adsorción más baja 61-24% y 34-7%, respectivamente. La mayor capacidad adsorbente corresponde a las cenizas del alperujo mezclado con alperujo bagazo G con porcentajes del 98-86% y 96-56%.
2. La cantidad de diuron retenido por las cenizas en solución está relacionado con el contenido en hierro de las cenizas y esta relación explica el 78 % de la variabilidad en la adsorción por las cenizas.
3. La cantidad de 3,4-DCA retenida por las cenizas en solución es menor que para el diuron, ello tal vez es debido a las diferentes propiedades de estas moléculas.

4. La adsorción de estos compuestos por las cenizas en solución fue un proceso irreversible, con valores del coeficiente de histéresis < 0.17 para el diuron y < 0.26 para la 3,4-dicloroanilina.

Respecto a la capacidad adsorbente de residuos de plaguicidas por los suelos enmendados con las cenizas de la biomasa residual

1. La adición de las cenizas de cenizas de residuos vegetales de invernadero (I) y de olivar (P, G y H) a suelos agrícolas de carácter ácido o básico mejoraron la adsorción del diuron y del metabolito 3,4-DCA en ambos suelos. La mayor adsorción se produjo en los suelos básicos, sin embargo el incremento relativo en la adsorción por la adición de las cenizas fue mayor en los suelos ácidos con bajo contenido en carbono orgánico.
2. En los suelos enmendados el menor porcentaje adsorbido de diuron y 3,4-DCA se obtiene con la adición de las cenizas de orujillo O. En los suelos enmendados, el contenido de carbono orgánico no es el único factor que determina la adsorción de diurón y 3,4-DCA. La adsorción del diuron en los suelos de carácter básico enmendados se relaciona con el contenido de carbono orgánico y de Fe de las cenizas. La adsorción de la 3,4-DCA en los suelos enmendados ácidos con bajo contenido en carbono parece estar también relacionada con la contribución de Mg, Ca, Fe y sílice de las cenizas.
3. El bajo contenido de carbono orgánico, la presencia de carbonatos, el alto contenido en sales y el bajo porcentaje en óxidos de hierro en las cenizas de orujillo (O) respecto a las demás cenizas contribuyen a reducir su afinidad por estos compuestos en solución y en los suelos enmendados.
4. Los menores porcentajes desorbidos de diurón y 3,4-DCA corresponden a los suelos enmendados con las cenizas de residuos vegetales de invernadero I y de olivar G y H, que son las que presentan mayor contenido de carbono orgánico u óxidos de Fe.

Conclusiones

Ello sugiere que estos componentes están implicados en la formación de enlaces más fuertes o menos reversibles con los contaminantes orgánicos.

Como conclusión final e integradora de las precedentes se puede destacar (deducir, establecer, afirmar) que las cenizas procedentes de la obtención de energía a partir de biomasa residual pueden ser utilizadas como fertilizantes minerales de bajo coste, tanto en agricultura convencional, integrados y ecológica, aunque para ello es necesario su aporte conjunto con una fuente nitrogenada. Asimismo, podrían ser utilizadas como adsorbentes de bajo coste en sistemas de bioremediación para depurar aguas o como enmendantes de suelos para reducir la transferencia de contaminantes orgánicos a otros ecosistemas.

CONCLUSIONS

Regard to the characteristics of the ash from the combustion of waste biomass

1. The ashes from wastes of the olive oil industry have a high physical, chemical, mineralogical and morphologic variability. These ashes are alkaline and have a moderate level of salinity. It also contains high concentrations of Si, Ca, P, K and Cu and lower amounts of Mg and Zn. These elements are constitutive of quartz or silicates, carbonates, phosphates, sulfates and chlorides.
2. Opposite to the ashes from the wood or coal biomass, the ashes of wastes from the olive oil industry and the ones from the greenhouse vegetable wastes have amounts of alkaline metals $>35\%$ and silica $< 50\%$.
3. The particle size, surface area and organic carbon content of the studied ashes are related to the combustion temperature. The ashes obtained from the mixture of wet olive cake and bagasse (G), which were obtained at higher temperatures, have lower carbon content, higher amount of particles $< 250 \mu\text{m}$ and lower surface area. High combustion temperatures favor the presence of numerous spherical particles of different size in the ashes and also particles aggregates coated by laminar microcrystalline particles. The ashes obtained at lower temperatures are dominated for plane crystalline particles and other big, long, carbonaceous shapes with reticular structure.
4. The ashes have different polar behavior based on the retention of water that is related to the Ca and Mg content and the total cations in the ashes and also to the K content, except for G ashes. The ashes obtained from the mixture of wet olive cake and leaves (P) were the most hydrophilic and the G ashes are the less polar.

Regard to the fertilizers potential of the ashes from the combustion of biomass.

1. The ashes from the biomass have capacity for supply P, K, Cu and Zn to the soil and plant. However, these ashes were less effective for supplying Fe and Mn. In general,

Conclusions

the ashes obtained from wastes of the olive oil industry had higher potential to supply nutrients than the one obtained from wood or from greenhouse vegetable wastes.

2. The joint application of ashes obtained from biomass and a nitrogen fertilizer had similar effect or even higher than the application of NPK mineral fertilization on the growth efficiency of a crop of ryegrass in both acid and basic soil.
3. In general, the application of ashes supplemented with N had a positive effect on the dehydrogenase and ortho-diphenol oxidase activities and on the hydrolysis of fluorescein diacetate of soil, especially in acid soil. In contrast, its effect on the hydrolytic enzymatic activities of the soil was, with some exceptions, low or even negative.

Regard to the capacity of the ashes from biomass for adsorbing pesticide residues in aqueous solutions.

1. In the range of concentrations studied for diuron and 3,4-dichloroaniline, the ashes from dry olive cake O showed the lowest adsorption capacity 61-24% and 34-7% respectively. The greatest adsorbent capacity corresponds to the ashes from the alperujo mixed with bagasse alperujo G with percentages of 98-86% and 96-56%.
2. The amount of diuron sorbed into the ashes in solution is related to the Fe content in the ashes. The relation between the content of Fe in the ashes and diuron adsorption explains the 78% of the variability of the diuron adsorption into the ashes.
3. The ashes studied showed higher sorption capacity for diuron than for 3,4-DCA. The differences observed may be related to the properties of the ashes and the different properties of the chemicals studied.
4. Adsorption of diuron and 3,4-DCA into the ashes was irreversible. The hysteresis coefficient was < 0.17 for diuron and < 0.26 for 3,4-DCA.

Regard to the capacity of soils amended with the ashes from biomass for adsorbing pesticide residues.

1. The addition of ashes from greenhouse vegetable wastes (I) and wastes from the olive oil industry (P, G and H) to agricultural soils with acid and basic properties increased the adsorption capacity of the soil for diuron and its metabolite 3,4-DCA. The basic soils showed the highest adsorption capacity. However, the relative sorption increment caused by the addition of ashes to the soil was higher in acid soils with low organic carbon content.
2. In the amended soils the lowest percentage of adsorption for diuron and 3,4-DCA were obtained with the addition of ashes from dry olive cake O. In amended soil the organic carbon content is not the only property affecting the sorption of diuron and 3,4-DCA. The adsorption of diuron in basic amended soils is related to the organic carbon content and the amount of Fe in the ashes. The adsorption of diuron and 3,4-DCA in the acid amended soil, with lower organic carbon, was also related to the Mg, Ca, Fe and silica content in the ashes.
3. The lower organic carbon content, the presence of carbonates, the higher content of salts and the lower percentage of iron oxides in the ashes from the dry olive cake (O) decreased the adsorption capacity of this ashes for diuron and 3,4-DCA in both solutions and amended soils.
4. The lowest percentages desorbed from diuron and 3,4-DCA correspond to the soils amended with ashes from the greenhouse vegetable wastes I and from wastes of the olive oil industry G and H. These ashes had the highest organic carbon content or iron oxides. This suggests that the formation of stronger and less reversible bonds between the organic chemicals and the soils and ashes constituents are related to the organic carbon and iron oxides.

As a final conclusion and unifying concept, the ashes from the energy industries that use biomass could be used as low-cost mineral fertilizers in conventional agriculture,

Conclusions

integrated and ecological farming even if it is necessary a joint supply of nitrogen. Moreover, these ashes could be used as low cost adsorbent in bioremediation systems for decontaminating waters or as soil amendments to reduce the transfer of organic contaminants to other ecosystems.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, A.A., Hameed, B.H., Aziz, N., 2007.** Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials* 141, 70-76.
- Ahmaruzzaman, M., 2010.** A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 327-363.
- Adam, G., Duncan, H., 2001.** Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 943-951.
- Adamson, A.W., 1967.** *Physical chemistry of surfaces*, 2nd ed. Interscience Publishers Inc, New York.
- Adler, A., Dimitriou, J., Aronsson, P., Verwijst, T., Weih, M., 2008.** Wood fuel quality of two *Salix viminalis* stands fertilised with sludge ash and sludge-ash mixtures. *Biomass and Bioenergy* 32, 914–925.
- Adriano, C., 1986.** *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York, pp 533.
- Agencia Andaluza de la Energía, 2013a.** Datos energéticos de Andalucía, 2013. Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo. Junta de Andalucía, p. 137.
- Agencia Andaluza de la Energía, 2013b.** La biomasa en Andalucía. Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo. Junta de Andalucía, p. 37.
- Akhtar, M., Hasany, S.M., Bhangar, M.I., Iqbal, S., 2007.** Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. *Chemosphere* 66, 1829-1838.

- Akkaya, G., Özer, A., 2005.** Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Process Biochemistry* 40, 3559-3568.
- Alba, J., Ruiz, M.A., Hidalgo, F., 1992.** Control de elaboración y características analíticas de los productos obtenidos en una línea continua ecológica, XII Mostra mercato di olio nuovo, Impruneta, pp. 43-48.
- Albanis, T.A., Danis, T.G., Kourgia, M.G., 1998.** Adsorption-desorption studies of selected chlorophenols and herbicides and metal release in soil mixtures with fly ash. *Environmental Technology* 19, 25-34.
- Albuquerque, J.A., González J., García D., Cegarra J., 2004.** Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology* 91, 195–200.
- Alef, K., Nannipieri, P., Trasar-Cepeda, C., 1995.** Phosphatase activity. In: Alef, K., Nannipieri, P. (Eds), *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press, London, pp. 335–344.
- Alves, V.M.C, Parentoni, S.N., Vasconcellos, C.A., Pitta, G.V.E., De Moura Franca, C.C., 2002.** Cinética de absorção de fósforo e crescimento do sistema radicular de genótipos de milho contrastantes para eficiência a fósforo. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo* 1, 85-92.
- Amin, J.V., Joham, H.E., 1968.** The cations of the cotton plant in sodium substituted potassium deficiency. *Soil Science* 105, 248–254.
- Antibus, R.K., Linkins III, A.E., 1992.** Effects of liming a red pine forest floor on mycorrhizal numbers and mycorrhizal and soil acid phosphatase activities. *Soil Biology and Biochemistry* 24, 479–487.

- Arienzo, M., Crisanto, T., Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., 1994.** Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (14C) diazinon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 1803-1808.
- Armour, J.D., Ritchie, G.S.P., Robson, A.D., 1989.** Changes with time in the availability of soil applied zinc to navy beans and in the chemical extraction of zinc from soils. *Soil Research* 27, 699-710.
- Bååth, E., Arnebrant, K., 1994.** Growth rate and response of bacterial communities to pH in limed and ash treated forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 26, 995-1001.
- Baethgen, W.E., Alley, M.M., 1989.** A manual colorimetric procedure for measuring ammonium nitrogen in soil and plant kjeldahl digests. *Communication Soil Science & Plant Analysis* 20, 961-969.
- Balakrishnan, S., Takeda, K., Sakugawa, H., 2012.** Occurrence of Diuron and Irgarol in seawater, sediments and planktons of Seto Inland Sea, Japan. *Geochemical Journal* 46, 169-177.
- Banerjee, K., Cheremisinoff, P.N., Cheng, S.L., 1995.** Sorption of organic contaminants by fly ash in a single solute system. *Environmental Science & Technology* 29, 2243-2251.
- Banerjee, S.S., Joshi, M.V. Jayaram, R.V., 2006.** Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination* 95, 32-39.
- Belevi, H., Moench, H., 2000.** Factors determining the element behaviour in municipal solid waste incinerators. 1. Field study. *Environmental Science & Technology* 34, 2501-2506.

- Bengtsson, L., Enell, M., 1986.** Chemical analysis. In: Berglund, B.E. (Ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 423-451.
- Benítez, E., Nogales, R., Campos, M., Ruano, F., 2006.** Biochemical variability of olive-orchard soils under different management systems. *Applied Soil Ecology* 32, 221-231.
- Bennett, W.F., 1993.** Nutrient deficiencies and toxicities in crop plants. American Phytopathological Society, St Paul, Minnesota.
- Biggar, J.W., Mingelgrin, U., Cheung, M.W., 1978.** Equilibrium and kinetics of adsorption of picloram and parathion with soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 26, 1306-1312.
- Boh, M.Y., Müller, T., Sauerborn, J., 2013.** Maize (*Zea mays* L.) response to urine and wood ash fertilization under saline (NaCl) soil conditions. *International Journal of AgriScience* 3, 333-345.
- Borggaard, O.K., Streibig, J.C., 1988.** Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. *Weed Science* 36, 530-534.
- Bougnom, B.P., Knapp, B.A., Elhottová, D., Koubová, A., Etoa, F.X., Insam, H., 2010.** Designer compost with biomass ashes for ameliorating acid tropical soils: Effects on the soil microbiota. *Applied Soil Ecology* 45, 319-324.
- Bougnom, B.P., Knapp, B.A., Etoa, F.X., Insam, H., 2011.** Possible use of wood ash and compost for improving acid tropical soils. In: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of biomass ashes*. Springer, Heidelberg, pp. 87–106.

- Braida, W.J., Pignatello, J.J., Lu, Y., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Xing, B., 2002.** Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environmental Science & Technology* 37, 409-417.
- Bramryd, T., Fransman, B., 1995.** Silvicultural use of wood ashes-effects on the nutrient and heavy metal balance in a pine (*Pinus sylvestris*, L) forest soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 85, 1039-1044.
- Bremner, J.M., Mulvaney, C.S., 1982.** Nitrogen-total. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 2*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 594-624.
- Bremner, J.M., Mulvaney, R.L., 1978.** Urease activity in soils. In: Burns, R.G. (Ed.), *Soil Enzymes*. Academic Press, London, pp. 149-197.
- Brennan, R., Gartrell, J., Robson, A., 1980.** Reactions of copper with soil affecting its availability to plants. I. Effect of soil type and time. *Soil Research* 18, 447-459.
- Brownell, P.F., Crossland, C.J., 1972.** The requirement for sodium as a micronutrient by species having the C₄ dicarboxylic photosynthetic pathway. *Plant Physiology* 49, 794-797.
- Brunner, I., Zimmermann, S., Zingg, A., Blaser, P., 2004.** Wood-ash recycling affects forest soil and tree fine-root chemistry and reverses soil acidification. *Plant and Soil* 267, 61-71.
- Cabral, F., Ribeiro, H.M., Hilário, L., Machado, L., Vasconcelos, E., 2008.** Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. *Bioresource Technology* 99, 8294-8298.

- Cáceres-Jensen, L., Rodríguez-Becerra, J., Parra-Rivero, J., Escudey, M., Barrientos, L., Castro-Castillo, V., 2013.** Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. *Journal of Hazardous Materials* 261, 602-613.
- Campbell, A.G., 1990.** Recycling and disposing of wood ash. *Tappi Journal* 73, 141-146.
- Capablo, J., Jensen, P.A., Pedersen, K.H., Hjuler, K., Nikolaisen, L., Backman, R., Frandsen, F., 2009.** Ash properties of alternative biomass. *Energy & Fuels* 23, 1965-1976.
- Calvet, R., 1989.** Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145.
- Castillo, J.M., Nogales, R., Romero, E., 2014.** Biodegradation of 3,4 dichloroaniline by fungal isolated from the preconditioning phase of winery wastes subjected to vermicomposting. *Journal of Hazardous Materials* 267, 119-127.
- Celis, R., Barriuso, E. Houot, S., 1998.** Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. *Journal of Environment Quality* 27, 1348-1356.
- Celis, R., Koskinen, W.C., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1999.** Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil colloids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 776-781.
- Chefetz, B., Bilkis, Y.I., Polubesova, T., 2004.** Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Research* 38, 4383-4394.

- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008.** Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology* 42, 5137-5143.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., 2000.** Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75, 963-970.
- Chirenje, T., Ma, L.Q., Lu, L., 2006.** Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust. *Water, Air, & Soil Pollution* 171, 301-314.
- Chirenje, T., Rivero, C., Ma, L.Q., 2002.** Leachability of Cu and Ni in wood ash-amended soil as impacted by humic and fulvic acid. *Geoderma* 108, 31-47.
- Chiron, S., Valverde, A., Fernández-Alba, A., Barceló, D., 1995.** Automated sample preparation for monitoring groundwater pollution by carbamate insecticides and their transformation products. *Journal of AOAC International* 78, 1346-1352.
- Clapham, W.M., Zibilske, L.M., 1992.** Wood ash as a liming amendment. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 23, 1209-1227.
- Clarholm, M., 1994.** Granulated wood ash and a 'N-free' fertilizer to a forest soil-effects on P availability. *Forest Ecology and Management* 66, 127-136.
- Clarholm, M., Rosengren-Brinck, U., 1995.** Phosphorus and nitrogen fertilization of a Norway spruce forest-effects on needle concentrations and acid phosphatase activity in the humus layer. *Plant and Soil* 175, 239-249.
- Claver, A., Ormad, P., Rodríguez, L., Ovelleiro, J.L., 2006.** Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64, 1437-1443.

Bibliografía

- Cleveland, C.B., 1996.** Mobility assessment of agrichemicals: Current laboratory methodology and suggestions for future directions. *Weed Technology* 10, 157-168.
- C.I.I., 1969.** Métodos de referencia para la determinación de elementos minerales en vegetales. *Anales Edafología y Agrobiología* 28, 409-430.
- Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía, 2014.** <http://www.energias-renovables.com/articulo/espana-incumplira-sus-objetivos-de-renovables-a-20130419> (revisado 30.08.14).
- Cox, C., 2003.** Herbicide factsheet: diuron. *Journal of Pesticide Reform* 23, 12-20.
- Cuadras, C.M., 1991.** Métodos de análisis multivariante. PPU, Barcelona.
- Cuadros, L., García, A.M., Jiménez, C., Román, M., 1993.** Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. *Analytical Letters* 26, 1243-1258.
- Cui, X., Wang, H., Lou, L., Chen, Y., Yu, Y., Shi, J., Xu, L., Khan, M., 2009.** Sorption and genotoxicity of sediment-associated pentachlorophenol and pyrene influenced by crop residue ash. *Journal of Soils and Sediments* 9, 604-612.
- Dash, M., Panda, S., 2001.** Salt stress induced changes in growth and enzyme activities in germinating *Phaseolus mungo* seeds. *Biologia Plantarum* 44, 587-589.
- De la Rosa, J.M., Paneque, M., Miller, A.Z., Knicker, H., 2014.** Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of *Lolium perenne* on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days. *Science of the Total Environment* 499, 175-184.

- Dean, W.E., 1974.** Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology* 44, 242–248.
- Decker, K.L.M., Boerner, R.E.J., Morris, S.J., 1999.** Scale-dependent patterns of soil enzyme activity in a forested landscape. *Canadian Journal of Forest Research* 29, 232-241.
- Delgado-Moreno, L., Almendros, G., Peña, A., 2007a.** Raw or incubated olive-mill wastes and its biotransformed products as agricultural soil amendments Effect on sorption-desorption of triazine herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 836-843.
- Delgado-Moreno, L., Sánchez-Moreno, L., Peña, A., 2007b.** Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. *Science of the total environment* 378, 119-123.
- Demeyer, A., Nkana, J.C.V., Verloo, M.G., 2001.** Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77, 287-295.
- Demirbaş, A., 2001.** Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* 42, 1357-1378.
- Demirbas, M.F., Balat, M., Balat, H., 2009.** Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Conversion and Management* 50, 1746-1760.
- Dick, R.P., 1994.** Soil enzyme activities as indicators of soil quality. In: Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezdicek, D.F., Stewart, B.A. (Eds.), *Defining soil quality for a sustainable environment*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 107-124.

- Dick, R.P., Rasmussen, P.E., Kerle, E.A., 1988.** Influence of long-term residue management on soil enzyme activities in relation to soil chemical properties of a wheat-fallow system. *Biology and Fertility of Soils* 6, 159-164.
- Dick, W.A., Tabatabai, M.A., 1992.** Significance and potential uses of soil enzymes. In: Metting, F.B. (Ed.), *Soil microbial ecology: application in agriculture and environmental management*. Dekker, New York, pp. 95-127.
- Dillon, W.R., Goldstein, M., 1984.** *Multivariate analysis: Methods and applications*. John Wiley and Sons, New York.
- Dimitriou, I., Eriksson, J., Adler, A., Aronsson, P., Verwijst, T., 2006.** Fate of heavy metals after application of sewage sludge and wood-ash mixtures to short-rotation willow coppice. *Environmental Pollution* 142, 160-169.
- Donahue, J.K., Upton, J.L., 1996.** Geographic variation in leaf, cone and seed morphology of *Pinus greggii* in native forests. *Forest Ecology and Management* 82, 145-157.
- Droulia, F.E., Kati, V., Giannopolitis, C.N., 2011.** Sorption of 3,4-dichloroaniline on four contrasting Greek agricultural soils and the effect of liming. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 46, 404-410.
- Dwivedi, S., Tripathi, R.D., Srivastava, S., Mishra, S., Shukla, M.K., Tiwari, K.K., Singh, R., Rai, U.N., 2007.** Growth performance and biochemical responses of three rice (*Oryza sativa* L.) cultivars grown in fly-ash amended soil. *Chemosphere* 67, 140-151.
- Ebato, M., Matsumura, K., Yonebayashi, K., 2002.** Verification of the prediction technique for the amount of adsorbed linuron on soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 48, 601-607.

- Edmeades, D.C., O'Connors, M.B., 2003.** Sodium requirements for temperate pastures in New Zealand: A review. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 46, 37-47.
- Eivazi, F., Tabatabai, M.A., 1977.** Phosphatases in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 9, 167-172.
- Eivazi, F., Tabatabai, M.A., 1988.** Glucosidases and galactosidases in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 20, 601-606.
- Eivazi, F., Tabatabai, M.A., 1990.** Factors affecting glucosidases and galactosidases in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 20, 601-606.
- Elliott, L.F., Tittmore, D., Papendick, R.I., Cochran, V.L., Bezdicek, D.F., 1982.** The effect of mount st. Helens' ash on soil microbial respiration and numbers. *Journal of Environmental Quality* 11, 164-166.
- El-Mogazi, D., Lisk, D.J., Weinstein, L.H., 1988.** A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. *Science of the Total Environment* 74, 1-37.
- Enell, A., Fuhrman, F., Lundin, L., Warfvinge, P., Thelin, G., 2008.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in ash: determination of total and leachable concentrations. *Environmental Pollution* 152, 285-292.
- Erich, M.S., 1991.** Agronomic effectiveness of wood ash as a source of phosphorus and potassium. *Journal of Environmental Quality* 20, 576-581.
- Erich, M.S., Ohno, T., 1992.** Phosphorus availability to corn from wood ash amended soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 64, 475-485.

Bibliografía

- Etiegni, L., Campbell, A.G., 1991.** Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technology* 37, 173-178.
- Etiegni, L., Campbell, A.G., Mahler, R.L., 1991.** Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. I. Potential as a soil additive and liming agent. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 22, 243-256.
- 14th EurObserv'ER, 2014.** The state of renewable energies in Europe. Paris. http://www.energies-renouvelables.org/observer/stat_baro/barobilan/barobilan_14_EN.pdf (revisado 15.03.15).
- Eurostat, 2014.** <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/energy/data> (revisado 12.07.14).
- Eurostat, 2015.** <http://ec.europa.eu/eurostat/documents/2995521/6734513/8-10032015-AP-EN.pdf/3a8c018d-3d9f-4f1d-95ad-832ed3a20a6b> (revisado 18.03.15).
- Farmer, V., 1968.** Infrared spectroscopy in clay mineral studies. *Clay Minerals* 7, 373-387.
- Faure, D., Vereecke, D., Leveau, J.H.J., 2009.** Molecular communication in the rhizosphere. *Plant and Soil* 321, 279-303.
- Fermo, P., Cariati, F., Pozzi, A., Tettamanti, M., Collina, E., Pitea, D., 2000.** Analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 366, 267-272.
- Fernández-Bayo, J.D., 2008.** Valoración de la efectividad de vermicomposts de residuos vitivinícolas y oleícolas en el control de plaguicidas en suelos. Tesis doctoral, Universidad de Granada, p. 250.

- Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E., 2007.** Improved retention of imidacloprid (Confidor®) in soils by adding vermicompost from spent grape marc. *Science of the Total Environment* 378, 95-100.
- Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E., 2008.** Evaluation of the sorption process for imidacloprid and diuron in eight agricultural soils from southern Europe using various kinetic models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 5266-5272.
- Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E., 2009a.** Assessment of three vermicomposts as organic amendments used to enhance diuron sorption in soils with low organic carbon content. *European Journal of Soil Science* 60, 935-944.
- Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E., 2009b.** Effect of vermicomposts from wastes of the wine and alcohol industries in the persistence and distribution of imidacloprid and diuron on agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 5435-5442.
- Fernández-Gómez, M.J., Nogales, R., Insam, H., Romero, E., Goberna, M., 2010.** Continuous-feeding vermicomposting as a recycling management method to revalue tomato-fruit wastes from greenhouse crops. *Waste Management* 30, 2461-2468.
- Fernández-Gómez, M.J., Quirantes, M., Vivas, A., Nogales, R., 2012.** Vermicomposts and/or arbuscular mycorrhizal fungal inoculation in relation to metal availability and biochemical quality of a soil contaminated with heavy metals. *Water, Air, and Soil Pollution* 223, 2707-2718.
- Ferreiro, A., Merino, A., Díaz, N., Piñeiro, J., 2011.** Improving the effectiveness of wood-ash fertilization in mixed mountain pastures. *Grass and Forage Science* 66, 337-350.

- Flores-Céspedes, F., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E., 2006.** Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in a soil. *Environmental Pollution* 142, 449-456.
- Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Pastrana-Martínez, L.M., Moreno-Castilla, C., 2008.** Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 156, 472-477.
- Fouqué-Brouard, C.M., Fournier, J.M., 1996.** Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43, 1793-1802.
- Frankenberger, W.T., Bingham, F.T., 1982.** Influence of salinity on soil enzyme activities. *Soil Science Society of America Journal* 46, 1173-1177.
- Frankenberger, W.T., Dick, W.A., 1983.** Relationships between enzyme activities and microbial growth and activity indices in soil. *Soil Science Society of America Journal* 47, 94-951.
- García, C., Hernández, T., 1997.** Biological and biochemical indicators in derelict soils subject to erosion. *Soil Biology and Biochemistry* 29, 171-177.
- García, C., Hernández, T., Costa, F., 1997.** Potencial use of dehydrogenase activity as an index of microbial activity in degraded soils. *Communication Soil Science & Plant Analysis* 28, 123-134.
- García, C., Hernández, T., Costa, F., Ceccanti, B., 1994.** Biochemical parameters in soils regenerated by the addition of organic wastes. *Waste Management & Research* 12, 457-166.
- García-Ortiz, A., Frías, L., 1995.** El empleo de alpechín y orujos húmedos. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca, p. 13.

- Gerke, J., Meyer, U., 1995.** Phosphate acquisition by red mustard on a humic podzol. *Journal of Plant Nutrition* 18, 2409-2429.
- Ghosh, R.K., Singh, N., 2012.** Sorption of metolachlor and atrazine in fly ash amended soils: comparison of optimized isotherm models. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 47, 718-727.
- Ghosh, R.K., Singh, N., 2013.** Adsorption–desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment. *Environmental monitoring and assessment* 185, 1833-1845.
- Giacomazzi, S., Cochet, N., 2004.** Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56, 1021-1032.
- Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960.** Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* 3, 3973-3993.
- Girón, R., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R., Suárez-Ruiz, I., 2013.** Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel* 114, 71-77.
- Giuffré, L., Romaniuk, R., Conti, M., Bartoloni, N., 2006.** Multivariate evaluation by quality indicators of no-tillage system in Argiudolls of rolling pampa (Argentina). *Biology and Fertility of Soils* 42, 556-560.
- Gómez-Rey, M.X., Madeira, M., Coutinho, J., 2012.** Wood ash effects on nutrient dynamics and soil properties under Mediterranean climate. *Annals of Forest Science* 69, 569–579.

- Gómez-Rey, M.X., Madeira, M., Coutinho, J., 2013.** Soil C and N dynamics, nutrient leaching and fertility in a pine plantation amended with wood ash under Mediterranean climate. *European Journal of Forest Research* 132, 281-295.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Pérez-Cano, V., Socías-Viciano, M., Valverde-García, A., 1992.** Soil adsorption of diuron: influence of NH_4Cl and organic matter additions. *Science of the Total Environment* 123–124, 551-560.
- Gray, M., Johnson, M.G., Dragila, M.I., Kleber, M., 2014.** Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy* 61, 196-205.
- Grover, R., 1975.** Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. *Canadian Journal of Soil Science* 55, 127-135.
- Gutián Ojea, F.G., Carballas, T., 1976.** Técnicas de Análisis de suelos. Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- Guo, Y., Kaplan, S., Karanfil, T., 2008.** The significance of physical factors on the adsorption of polyaromatic compounds by activated carbons. *Carbon* 46, 1885-1891.
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Chandra, S., Agarwal, S., 2002.** Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Research* 36, 2483-2490.
- Hagerberg, D., Wallander, H., 2002.** The impact of forest residue removal and wood ash amendment on the growth of the ectomycorrhizal external mycelium. *FEMS Microbiology Ecology* 39, 139-146.
- Haglund, N., Expert group, 2008.** Guideline for classification of ash from solid biofuels and peat utilised for recycling and fertilizing in forestry and agriculture, NT Technical report 613. Nordic Innovation Centre, Oslo.

- Hakkila, P., 1989.** Utilisation of residual forest biomass. Springer Series in Wood Science, Berlin.
- Hamaker, J.W., Thompson, J.M., 1972.** Adsorption. In: Goring, C.A., Hamaker, J.W. (Eds.), Organic chemicals in the Soil Environment. Marcel Dekker, New York, pp. 49-143.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2007.** Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. Chemical Engineering Journal 133, 195-203.
- Haraldsen, T.K., Pedersen, P.A., Gronlund, A., 2011.** Mixtures of bottom wood ash and meat and bone meal as NPK fertilizer. In: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds), Recycling of biomass ashes. Spriger-Verlag, Berlin, pp. 33-44.
- Harrington, K.C., Thatcher, A., Kemp, P.D., 2006.** Mineral composition and nutritive value of some common pasture weeds. New Zealand Plant Protection 59, 261-265.
- Harrison, T.R., 1991.** Harrison's principles of internal medicine, 12th ed. Mc Graw Hill, New York.
- Heinimö, J., Junginger, M., 2009.** Production and trading of biomass for energy—an overview of the global status. Biomass and Bioenergy 33, 1310-1320.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34, 451-465.
- Homem, V., Alves, A., Santos, L., 2010.** Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 90, 1063-1084.

Bibliografía

- Huang, C.K, Kerr, P.F., 1960.** Infrared study of carbonate minerals. *American Mineralogist* 45, 311-324.
- Huang, H., Campbell, A.G., Folk, R., Mahler, R.L., 1992.** Wood ash as a soil additive and liming agent for wheat: field studies. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 23, 25–33.
- Hylton, L.O., Ulrich, A., Cornelius, D.R., 1967.** Potassium and sodium interrelations in growth and mineral content of Italian ryegrass. *Agronomy Journal* 59, 311–314.
- Hytönen, J., 1998.** Effect of peat ash fertilization on the nutrient status and biomass production of short-rotation willow on cut-away peatland area. *Biomass and Bioenergy* 15, 83–92.
- Hytönen, J., 2003.** Effects of wood, peat and coal ash fertilization on Scots pine foliar nutrient concentrations and growth on afforested former agricultural peat soils. *Silva Fennica* 37, 219-234.
- Imas, P., Bar-Yosef, B., Kafkafi, U., Ganmore-Neumann, R., 1997.** Release of carboxylic anions and protons by tomato roots in response to ammonium nitrate ratio and pH in nutrient solution. *Plant and Soil* 191, 27–34.
- Inoue, M.H., Oliveira Jr, R.S., Regitano, J.B., Tormena, C.A., Constantin, J., Tornisielo, V.L., 2004.** Sorption kinetics of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 39, 589-601.
- Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2007.** *Energía de la biomasa*. Madrid, p. 134.
- Instituto Nacional de Estadística, 2013.** *Industria y Energía*. http://www.ine.es/prodyser/pubweb/anuario14/anu14_13indus.pdf. (revisado 16.03.15).

- Jackson, M.L., 1970.** Análisis químico de suelos. Omega, Barcelona.
- Jala, S., Goyal, D., 2006.** Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production—A review. *Bioresource Technology* 97, 1136–1147.
- James, G., Sabatini, D.A., Chiou, C.T., Rutherford, D., Scott, A.C., Karapanagioti, H.K., 2005.** Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Research* 39, 549-558.
- Jarvis, S.C., Hopper, M.J., 1984.** The uptake of sodium by perennial ryegrass and its relationship to potassium supply in flowing solution culture. *Plant and Soil* 60, 73-83.
- Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr., T.R., Miles, T.R., 1998.** Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54, 17-46.
- Jha, P., Biswas, A., Lakaria, B., Rao, A.S., 2010.** Biochar in agriculture—prospects and related implications. *Current Science* 99, 1218-1225.
- Jokinen, H.K., Kiiikkilä, O., Fritze, H., 2006.** Exploring the mechanisms behind elevated microbial activity after wood ash application. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 2285-2291.
- Jones, J.B., Wolf, B., Mills, H.A., 1991.** *Plant analysis handbook. A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation guide.* Micro-Macro Publishing, Athens, Georgia.
- Juma, N.G., Tabatabai, M.A., 1977.** Effects of trace elements on phosphase activity in soils. *Soil Science Society of America Journal* 41, 343–346.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001** *Trace elements in soils and plants*, 3rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL.

- Kahl, J., Fernández, I., Rustad, L., Peckenham, J., 1996.** Threshold application rates of wood ash to an acidic forest soil. *Journal of Environment Quality* 25, 220–227.
- Kandeler, E., Gerber, H., 1988.** Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. *Biology and Fertility of Soils* 6, 68-72.
- Kasozi, G.N., Nkedi-Kizza, P., Agyin-Birikorang, S., Zimmerman, A.R., 2010.** Characterization of adsorption and degradation of diuron in carbonatic and noncarbonatic soils. *Journal of agricultural and food chemistry* 58, 1055-1061.
- Keeling, P.S., 1961.** The examination of Clay by IL/MA. *British Ceramic Society* 60, 217-244.
- Khan, M.R., 1996.** The effect of fly ash on plant growth and yield of tomato. *Environmental Pollution* 92, 105-111.
- Khan, A., Soltanpour, P.N., 1978.** Effect of wetting and drying on DTPA-extractable Fe, Zn, Mn and Cu in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 9, 193-202.
- Khanna, P.K., Raison, R.J., Falkiner, R.A., 1994.** Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils. *Forest Ecology and Management* 66, 107-125.
- Klass, D.L., 1998.** Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. Academic Press, San Diego, CA.
- Klose, S., Tabatabai, M.A., 1999.** Urease activity of microbial biomass in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 205–211.

- Knapp, B.A., Insam, H., 2011.** Recycling of biomass ashes: current technologies and future research needs. In: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes*. Springer, Heidelberg, pp. 1-16.
- Knicker, H., 2007.** How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry* 85, 91-118.
- Knudsen, D., Peterson, G.A., Pratt, P.F., 1982.** Lithium, sodium and potassium. In: Page, A. L., Millerand, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of soil analysis part II. Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 225-246.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2000.** Adsorption–desorption studies of selected herbicides in soil–fly ash mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 4780-4790.
- Koskinen, W.C., Harper, S.S., 1990.** The retention process: mechanisms. In: Cheng, H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 51-77.
- Koskinen, W.C., Rice, P.J., Anhalt, J.A., Sakaliene, O., Moorman, T.B., Arthur, E.L., 2002.** Sorption–desorption of “aged” sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 5368-5372.
- Koukouzas, N., Hämäläinen, J., Papanikolaou, D., Tourunen, A., Jäntti, T., 2007.** Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. *Fuel* 86, 2186-2193.
- Kozak, J., Weber, J.B., 1983.** Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia. *Weed Science* 31, 368-372 .

- Krejsl, J.A., Scanlon, T.M., 1996.** Evaluation of beneficial use of wood-fired boiler-ash on oat and bean growth. *Journal of Environment Quality* 25, 950-954.
- Krook, J., Mårtensson, A., Eklund, M., 2006.** Sources of heavy metal contamination in Swedish wood waste used for combustion. *Waste Management* 26, 158-166.
- Kuba, T., Tschöll, A., Partl, C., Meyer, K., Insam, H., 2008.** Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 127, 43-49.
- Kumar, S., Chaudhuri, S., Maiti, S.K., 2013.** Soil dehydrogenase enzyme activity in natural and mine soil-A review. *Middle-East Journal of Scientific Research* 13, 898-906.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2007.** Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environmental Pollution* 145, 365-373.
- Ladd, J.N., 1985.** Soil enzymes. In: Vaughan, D., Malcolm, R.E. (Eds.), *Soil organic matter and biological activity*. Springer, Netherlands, pp. 175-221.
- Lennartz, B., Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., 1997.** Diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards. *Journal of Environmental Quality* 26, 1493-1502.
- Levula, T., Saarsalmi, A., Rantavaara, A., 2000.** Effects of ash fertilization and prescribed burning on macronutrient, heavy metal, sulphur and ¹³⁷Cs concentrations in lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea*). *Forest Ecology and Management* 126, 269-279.

- Li, Y., Yin, J., Qu, G., Lv, L., Li, Y., Yang, S., Wang, X.-G., 2008.** Gene cloning, protein purification, and enzymatic properties of multicopper oxidase, from *Klebsiella* sp. 601. *Canadian Journal of Microbiology* 54, 725-733.
- Lindsay, W.L., 1991.** Inorganic equilibria affecting micronutrients in soil. In: Mortvedt, J.J., Cox, F.R., Shuman, L.M., Welch, R.M. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*, 2nd ed. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 89–112.
- Lindsay, W.L., 1972.** Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In: Mortvedt J.J., Giordano, P.M., Lindsay, W.L. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 41-57.
- Lioudakis, S., Katsigiannis, G., Kakali, G., 2005.** Ash properties of some dominant Greek forest species. *Thermochimica Acta* 437, 158-167.
- Liu, X.-M., Li, Q., Liang, W.-J., Jiang, Y., 2008.** Distribution of soil enzyme activities and microbial biomass along a latitudinal gradient in farmlands of Songliao Plain, Northeast China. *Pedosphere* 18, 431-440.
- López-Pérez, G.C., Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Soto-González, B., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., 2006.** Dynamics of pesticides in potato crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 1797-1803.
- Loue, A., 1988.** Los microelementos en agricultura. Mundi Prensa Libros SA.
- M.A.P.A., 1986.** Métodos oficiales de análisis. Plantas, productos orgánicos, fertilizantes, suelos, agua, productos fitosanitarios y fertilizantes orgánicos. Tomo III. Secretaría General Técnica del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.

- Ma, Y.B., Uren, N.C., 1997.** The effects of temperature, time and cycles of drying and rewetting on the extractability of zinc added to a calcareous soil. *Geoderma* 75, 89-97.
- Maas, E.V., 1990.** Crop salt tolerance. In: Tanji, K.K. (Ed.), *Agricultural salinity assessment and management*. ASCE Manuals and Reports on Engineering 71. American Society of Civil Engineering, New York, pp. 262-304.
- Macnicol, R.D., Beckett, P.H.T., 1985.** Critical issue concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil* 85, 107-129.
- Maddonni, G.A., Urricariet, S., Ghera, C.M., Lavado, R.S., 1999.** Assessing soil quality in the Rolling Pampa, using soil properties and maize characteristics. *Agronomy Journal* 91, 280-287.
- Maire, N., Borcard, D., Laczko, E., Matthey, W., 1999.** Organic matter cycling in grassland and strategies of the living communities. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 281-1293.
- Majumdar, K., Singh, N., 2007.** Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere* 66, 630-637.
- Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., Rodríguez, A., 2002.** Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today* 76, 209-220.
- Malhotra, V.M., 2008.** Role of fly ash in reducing greenhouse gas emissions during the manufacturing of portland cement clinker, 2nd International Conference on Advances in Concrete Technologies in the Middle East, Dubai, pp. 19-20.
- Mälkönen, E., 1996.** Tuhka kangasmetsien lannoitteena. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 599, 21-26 (in Finnish).

- Mandre, M., 2006.** Influence of wood ash on soil chemical composition and biochemical parameters of young Scots pine, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Biology and Ecology. Estonian Academy Publisher, Tallin, pp. 91-107.
- Matallo, M., Romero, E., Sánchez Rasero, F., Peña, A., Dios, G., 1998.** Adsorption of mecoprop and dichlorprop on calcareous and organic matter amended soils: Comparative adsorption of racemic and pure enantiomeric forms. Journal of Environmental Science and Health, Part B 33, 51-66.
- Margesin, R., 2005.** Determination of enzyme activities in contaminated soil, Monitoring and assessing soil bioremediation. Springer, pp. 309-320.
- Martínez-Lozano, S., 2009.** Evaluación de la biomasa como recurso energético renovable en Cataluña. Tesis doctoral, Universitat de Girona, p. 234.
- Mbaherekire, B.J., Oryem-Origa, H., Kashambuzi, J., Mutumba, G.M., Nyangababo, J.T., 2003.** Elemental composition of bean (*Phaseolus vulgaris*) and soy bean (*Glycine max* L.) grown on wood ash amended soil. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 70, 0817-0823.
- McGrath, S.P., Cunliffe, C.H., 1985.** A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. Journal of the Science of Food and Agriculture 36, 794-798.
- McKendry, P., 2002.** Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology 83, 37-46.
- Meiwes, K.J., 1995.** Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. Water, Air, and Soil Pollution 85, 143-152.

- Melgar, R., Benítez, E., Nogales, R., 2009.** Bioconversion of wastes from olive oil industries by vermicomposting process using the epigeic earthworm *Eisenia andrei*. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 44, 488-495.
- Mengel, K., 1995.** Iron availability in plant tissues-iron chlorosis on calcareous soils. *Plant and Soil* 165, 275–283.
- Mengel, K., Kirkby, E.A., 1979.** Principles of plant nutrition, 2nd ed. International Postash Institute, Bern-Switzerland.
- Merino, A., Otero, V., Omil, B., Lastra, B., Piñeiro, V., Gallego, P.P., 2006.** Application of wood ash compared with fertigation for improving the nutritional status and fruit production of kiwi vines. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169, 127-133.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M., Parra, J.B., Carvalho, A.P., Ania, C.O., 2009.** Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology* 100, 1720-1726.
- Meuser, H., 2013.** Soil remediation and rehabilitation: treatment of contaminated and disturbed land. Springer, Dordrecht.
- Mijangos, I., Garbisu, C., Aristegieta, A., Ibarra, A., Mendarte, S., Albizu, I., Lloveras, J., González-Rodríguez, A., Vázquez-Yañez, O., Piñeiro, J., 2006.** Wood ash as fertilizer and soil acidity corrector: effects on soil quality and crop yield, Sustainable grassland productivity: Proceedings of the 21st General Meeting of the European Grassland Federation. *Sociedad Española para el Estudio de los Pastos (SEEP)*, Badajoz, pp. 808-810.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2013.** Anuario de Estadística Agraria. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.

- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014.** Encuesta sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos (ESYRCE) del año 2014. Gobierno de España, Madrid.
- Moeskops, B., Buchan, D., Sleutel, S., Herawaty, L., Husen, E., Saraswati, R., Setyorini, D., De Neve, S., 2010.** Soil microbial communities and activities under intensive organic and conventional vegetable farming in West Java, Indonesia. *Applied Soil Ecology* 45, 112-120.
- Moilanen, M., Fritze, H., Nieminen, M., Piirainen, S., Issakainen, J., Piispanen, J., 2006.** Does wood ash application increase heavy metal accumulation in forest berries and mushrooms? *Forest Ecology and Management* 226, 153-160.
- Moilanen, M., Issakainen, J., 2000.** Effects of wood ash on forests. *Metsätöehon raportti* 93, 18.
- Moilanen, M., Silfverberg, K., Hokkanen, T.J., 2002.** Effects of wood-ash on the tree growth, vegetation and substrate quality of a drained mire: a case study. *Forest Ecology and Management* 171, 321-338.
- Moss, S.R., Cotterill, E.G., 1985.** The influence of straw ash on some soil properties that can affect herbicide performance. *Soil and Tillage Research* 5, 361-370.
- Mozaffari, M., Rosen, C.J., Russelle, M.P., Nater, E.A., 2000.** Chemical characterization of ash from gasification of alfalfa stems: Implications for ash management. *Journal of Environmental Quality* 29, 963-972.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wietsma, T.W., 1994.** Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environmental science & technology* 28, 1291-1299.

- Muse, J.K., Mitchell, C.C., 1995.** Paper mill boiler ash and lime by-products as soil liming materials. *Agronomy Journal* 87, 432-438.
- Nagatsuka, T., Furusaka, C., 1980.** Effects of oxygen tension on growth, respiration, and types of bacteria isolated from soil suspensions. *Soil Biology and Biochemistry* 12, 397-403.
- Nannipieri, P., 1994.** The potential use of soil enzymes as indicators of productivity, sustainability and pollution. In: Pankhurst, C., Doube, B., Gupta, V., Grace, P. (Eds.), *Soil biota: management in sustainable farming systems*. CSIRO Publications, East Melbourne, pp. 238-244.
- Nannipieri, P., Ceccanti, B., Conti, C., Bianchi, D., 1982.** Hydrolases extracted from soil: their properties and activities. *Soil Biology and Biochemistry* 14, 257-263.
- Nannipieri, P., Giagnoni, L., Landi, L., Renella, G., 2011.** Role of phosphatase enzymes in soil. In: Bünemann, E., Oberson, A., Frossard, E. (Eds.), *Phosphorus in action*. Springer, Heidelberg, pp. 215-243.
- Natywa, M., Selwet, M., 2011.** Respiratory and dehydrogenase activities in the soil under maize growth in the conditions of irrigated and nonirrigated fields. *Agricultura* 10, 93-100.
- Naylor, L.M., Schmidt, E.J., 1986.** Agricultural use of wood ash as a fertilizer and liming material. *Tappi Journal* 69, 114-119.
- Naylor, L.M., Schmidt, E., 1989.** Paper mill wood ash as a fertilizer and liming material: field trials. *Tappi Journal* 72, 199-206.
- Nieminen, M., Piirainen, S., Moilanen, M., 2005.** Release of mineral nutrients and heavy metals from wood and peat ash fertilizers: Field studies in Finnish forest soils. *Scandinavian Journal of Forest Research* 20, 146-153.

- Nkana, J.C.V., Demeyer, A., Verloo, M.G., 1998.** Chemical effects of wood ash on plant growth in tropical acid soils. *Bioresource Technology* 63, 251-260.
- Nkana, J.C.V., Demeyer, A., Verloo, M.G., 2000.** Nutrient dynamics in tropical acid soils amended with wood ash. *Agrochimica* 44, 197-210.
- Nkana, J.C.V., Demeyer, A., Verloo, M.G., 2002.** Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study. *Bioresource Technology* 85, 323-325.
- Nogales, R., Delgado, G., Quirantes, M., Romero, M., Romero, E., Molina-Alcaide, E., 2011.** Characterization of olive waste ashes as fertilizers. In: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes*. Springer, Heidelberg, pp. 57-68.
- Nogales, R., Melgar, R., Benítez, E., 2006.** Potential use of olive-waste ash from cogeneration plants as a soil amendment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 41, 1405-1415.
- Nogales, R., Thompson, R., Calmet, A., Benítez, E., Gómez, M., Elvira, C., 1998.** Feasibility of vermicomposting residues from olive oil production obtained using two stage centrifugation. *Journal of Environmental Science & Health, Part A* 33, 1491-1506.
- Novak, J.M., Moorman, T.B., Karlen, D.L., 1994.** Influence of soil aggregate size on atrazine sorption kinetics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 1809-1812.
- Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Kuokkanen, T., Rämö, J., 2008.** Chemical sequential extraction of heavy metals and sulphur in bottom ash and in fly ash from a pulp and paper mill complex. *Waste Management & Research* 26, 389-399.

- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R., 1997.** Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy* 12, 211-224.
- Obernberger, I., Supancic, K., 2009.** Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants, Proceedings of the 17th European biomass conference & exhibition, Hamburg, pp. 2373-2384.
- OECD, 2000.** Adsorption-desorption using a batch equilibrium method, Guideline for the Testing of Chemicals.
- Ohno, T. 1992.** Neutralization of soil acidity and release of phosphorus and potassium by wood ash. *Journal of Environmental Quality* 21, 433-438.
- Ohno, T., Erich, M.S., 1990.** Effect of wood ash application on soil pH and soil test nutrient levels. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 32, 223-239.
- Ohno, T., Erich, M.S., 1993.** Incubation-derived calcium carbonate equivalence of papermill boiler ashes derived from sludge and wood sources. *Environmental Pollution* 79, 175-180.
- Omil, B., Sánchez-Rodríguez, F., Merino, A., 2011.** Effects of ash applications on soil status, nutrition, and growth of *Pinus radiata* D. Don Plantations. In: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes*. Springer, Heidelberg, pp. 69-86.
- Önal, Y., 2006.** Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials* 137, 1719-1728.
- Orellana-García, F., Álvarez, M.A., López-Ramón, V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Mota, A.J., 2014.** Photodegradation of herbicides with different chemical

natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry. *Chemical Engineering Journal* 255, 307-315.

Ozolincius, R., Armolaitis, K., Raguotis, A., Varnagiryte, I., Zenkovaite, J., 2006. Influence of wood ash recycling on chemical and biological condition of forest Arenosols. *Journal of Forest Science* 52, 79-86.

Ozolinčius, R., Buožytė, R., Varnagirytė-Kabašinskienė, I., 2007. Wood ash and nitrogen influence on ground vegetation cover and chemical composition. *Biomass and Bioenergy* 31, 710-716.

Pandey, V.C., Singh, N., 2010. Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 136, 16-27.

Paredes-Mendoza, M., Espinosa-Victoria, D., 2010. Ácidos orgánicos producidos por rizobacterias que solubilizan fósforo: una revisión crítica. *Terra Latinoamericana* 28, 61-70.

Park, B.B., Yanai, R.D., Sahm, J.M., Lee, D.K., Abrahamson, L.P., 2005. Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation. *Biomass and Bioenergy* 28, 355-365.

Parra, S., Aguilar, F.J., Calatrava, J., 2008. Decision modelling for environmental protection: the contingent valuation method applied to greenhouse waste management. *Biosystems Engineering* 99, 469-477.

Parra, S., Pérez, J.J., Calatrava, J., 2000. Vegetal waste from protected horticulture in southeastern Spain: characterisation of environmental externalities, V International Symposium on Protected Cultivation in Mild Winter Climates: Current Trends for Sustainable Technologies 559, pp. 787-792.

- Parrilla, P., Martínez-Vidal, J.L., Fernández-Alba, A.R., 1993.** Optimization of the separation, isolation and recovery of selected pesticides in water samples by solid-phase extraction and HPLC photodiode array detection. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 16, 4019-4029.
- Pathan, S.M., Aylmore, L.A.G., Colmer, T.D. 2003.** Properties of several fly ash materials in relation to use as soil amendments. *Journal of Environmental Quality* 32, 687-693.
- Patterson, S.J., Acharya, S.N., Thomas, J.E., Bertschi, A.B., Rothwell, R.L., 2004.** Barley biomass and grain yield and canola seed yield response to land application of wood ash. *Agronomy Journal* 96, 971-977.
- Paulson, K.N., Kurtz, L.T., 1970.** Michaelis constant of soil urease. *Soil Science Society of America Journal* 34, 70-72.
- Perkiömäki, J., Fritze, H., 2002.** Short and long-term effects of wood ash on the boreal forest humus microbial community. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 1343-1353.
- Perucci, P., Casucci, C., Dumontet, S., 2000a.** An improved method to evaluate the o-diphenol oxidase activity of soil. *Soil Biology and Biochemistry* 32, 1927-1933.
- Perucci, P., Dumontet, S., Bufo, S.A., Mazzatura, A., Casucci, C., 2000b.** Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. *Biology and Fertility of Soils* 32, 17-23.
- Perucci, P., Monaci, E., Casucci, C., Vischetti, C., 2006.** Effect of recycling wood ash on microbiological and biochemical properties of soils. *Agronomy for Sustainable Development* 26, 157-165.

- Perucci, P., Monaci, E., Onofri, A., Vischetti, C., Casucci, C., 2008.** Changes in physico-chemical and biochemical parameters of soil following addition of wood ash: a field experiment. *European Journal of Agronomy* 28, 155-161.
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1995.** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* 30, 1-11.
- Pimentel, D., 1995.** Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics* 8, 17-29.
- Pirbazari, M., Weber Jr, W.J., 1984.** Removal of dieldrin from water by activated carbon. *Journal of Environmental Engineering* 110, 656-669.
- Pitman, R.M., 2006.** Wood ash use in forestry—a review of the environmental impacts. *Forestry* 79, 563-588.
- Plan Energético de Andalucía 2003-2006, 2003.** Documento de síntesis. Consejería de Empleo y Desarrollo Tecnológico. Junta de Andalucía, p. 215.
- Pohlandt, K., Strecker, M., Marutzky, R., 1993.** Ash from the combustion of wood treated with inorganic wood preservatives: element composition and leaching. *Chemosphere* 26, 2121-2128.
- Power, J.F., Prasad, R., 1997.** Soil fertility management for sustainable agriculture. CRC Press, Boca Ratón, FL.
- Prado, A.G.S., Airoidi, C., 2001.** The effect of the herbicide diuron on soil microbial activity. *Pest Management Science* 57, 640-645.
- Proyecto RRUFF.** <http://rruff.info/> (revisado 24.03.14).

Quilchano, C., Marañón, T., 2002. Dehydrogenase activity in Mediterranean forest soils. *Biology and Fertility of Soils* 35, 102-107.

Rao, I.M., Friesen, D.K., Osaki, M., 1999. Plant adaptation to phosphorus-limited tropical soils. In: Pessarakli, M. (Ed.), *Handbook of plant and crop stress*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, pp. 61-96.

Red Eléctrica Española, 2014. Avance del informe del sistema eléctrico español. http://www.ree.es/sites/default/files/downloadable/avance_informe_sistema_electrico_2014b.pdf (revisado 15.03.15).

Reuter, D., Robinson, J.B., 1997. *Plant analysis: an interpretation manual*, 2nd ed. CSIRO Publications, Melbourne.

Rial Otero, R., Cancho Grande, B., Simal Gándara, J., 2003. Multiresidue method for fourteen fungicides in white grapes by liquid–liquid and solid-phase extraction followed by liquid chromatography–diode array detection. *Journal of Chromatography A* 992, 121-131.

Richards, L.A., 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA Agriculture Handbook, Washington D.C.

Rodríguez-Cruz, S., Andrades, M.S., Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J., 2007. Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environmental Science & Technology* 41, 3613-3619.

Romero T., E., Barifouse M., M., Rasero, F.S., Peña H., A., de la Colina G., C., Dios C., G., 1997. Fate of methabenzthiazuron in calcareous soils from southeastern Spain. *Journal of Environment Quality* 26, 466-471.

- Romero, E., Benítez, E., Nogales, R., 2005.** Suitability of wastes from olive-oil industry for initial reclamation of a Pb/Zn mine tailing. *Water, Air, and Soil Pollution* 165, 153-165.
- Romero, E., Fernández-Bayo, J.D., Castillo-Díaz, J.M., Nogales, R., 2010.** Enzyme activities and diuron persistence in soil amended with vermicompost derived from spent grape marc and treated with urea. *Applied Soil Ecology* 44, 198-205.
- Romero, E., Matallo, M.B., Peña, A., Sánchez-Rasero, F., Schmitt-Kopplin, P., Dios, G., 2001.** Dissipation of racemic mecoprop and dichlorprop and their pure R-enantiomers in three calcareous soils with and without peat addition. *Environmental Pollution* 111, 209-215.
- Romero, E., Sánchez-Rasero, F., Peña, A., de la Colina, C., Dios, G., 1996.** Bentazone leaching in Spanish soils. *Pesticide Science* 47, 7-15.
- Romheld, V., Marchner, H., 1986.** Evidence for a specific uptake system for iron phytosiderophores in roots of grasses. *Plant Physiology* 80, 175-180.
- Rosas, A., Rengel, Z., Mora, M.L., 2007.** Manganese supply and pH influence growth, carboxylate exudation and peroxidase activity of ryegrass and white clover. *Journal of Plant Nutrition* 30, 253–270.
- Rossel, D., Tarradellas, J., Bitton, G., Morel, J.-L., 1997.** Use of enzymes in soil ecotoxicology: a case for dehydrogenase and hydrolytic enzymes. In: Tarradellas, J., Bitton, G., Rossel, D. (Eds.), *Soil ecotoxicology*. CRC Press, Boca Ratón, FL, pp. 179-206.
- Rouchaud, J., Neus, O., Bulcke, R., Cools, K., Eelen, H., Dekkers, T., 2000.** Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 60-65.

- Rühling, A., 1996.** Effects of wood ash on fungi and vascular plants, and on heavy metal concentrations in berries and edible fungi. NUTEK, Stockholm.
- Rumpf, S., Ludwig, B., Mindrup, M., 2001.** Effect of wood ash on soil chemistry of a pine stand in Northern Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 164, 569-575.
- Saarsalmi, A., Derome, J., Levula, T., 2005.** Effect of wood ash fertilization on stand growth, soil water and needle chemistry, and berry yields of lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) in a Scots pine stand in Finland. *Metsanduslikud uurimused/Forestry Studies* 42, 13-33.
- Saarsalmi, A., Kukkola, M., Moilanen, M., Arola, M., 2006.** Long-term effects of ash and N fertilization on stand growth, tree nutrient status and soil chemistry in a Scots pine stand. *Forest Ecology and Management* 235, 116-128.
- Saarsalmi, A., Mälkönen, E., Kukkola, M., 2004.** Effect of wood ash fertilization on soil chemical properties and stand nutrient status and growth of some coniferous stands in Finland. *Scandinavian Journal of Forest Research* 19, 217-233.
- Saarsalmi, A., Mälkönen, E., Piirainen, S., 2001.** Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. *Silva Fennica* 35, 355–368.
- Sánchez, L., Romero, E., Sánchez-Rasero, F., Dios, G., Peña, A. 2003.** Enhanced soil sorption of methidathion using sewage sludge and surfactants. *Pest Management Science* 59, 857-864.
- Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., 1984.** Aspects of the adsorption of azinophos-methyl by smectites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32, 720-725.

- Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., 1991.** Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components. *Soil Science* 152, 283-288.
- Sander, M., Pignatello, J.J., 2009.** Sorption irreversibility of 1,4-dichlorobenzene in two natural organic matter-rich geosorbents. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 447-457.
- Sarangi, P.K., Mahakur, D., Mishra, P.C., 2001.** Soil biochemical activity and growth response of rice *Oryza sativa* in fly ash amended soil. *Bioresource Technology* 76, 199-205.
- Sarkar, M., Acharya, P.K., 2006.** Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. *Waste Management* 26, 559-570.
- Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, B., 2005.** Removal characteristics of some priority organic pollutants from water in a fixed bed fly ash column. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 80, 1349-1355.
- Schneider, K., Turrion, M.B., Grierson, P., Gallardo, J., 2001.** Phosphatase activity, microbial phosphorus, and fine root growth in forest soils in the Sierra de Gata, western central Spain. *Biology and Fertility of Soils* 34, 151-155.
- Schnürer, J., Rosswall, T., 1982.** Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. *Applied and Environmental Microbiology* 43, 1256-1261.
- Secretaría General de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural, 2008.** Potencial energético de la biomasa residual agrícola y ganadera en Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía, p. 98.

- Sharma, R.K., Kumar, A., Joseph, P.E., 2008.** Removal of atrazine from water by low cost adsorbents derived from agricultural and industrial wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 461-464.
- Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Boyd, S.A., 2001.** Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 2899-2907.
- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., Yang, K., 2005.** Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environmental Pollution* 134, 457-463.
- Shi, S., Richardson, A.E., O'Callaghan, M., DeAngelis, K.M., Jones, E.E., Stewart, A., Firestone, M.K., Condon, L.M., 2011.** Effects of selected root exudate components on soil bacterial communities. *FEMS Microbiology Ecology* 77, 600-610.
- Silviera, D.J., Sommers, L.E., 1977.** Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 6, 47-52.
- Singh, B., Bajwa, M.S., 1986.** Studies on urea hydrolysis in salt affected soils. *Fertilizer Research* 8, 231-240.
- Singh, N., 2009.** Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 168, 233-237.
- Singh, R., Nye, P.H., 1984.** The effect of soil pH and high urea concentrations on urease activity in soil. *Journal of Soil Science* 35, 519-527.
- Sinha, S., Masto, R.E., Ram, L.C., Selvi, V.A., Srivastava, N.K., Tripathi, R.C., George, J., 2009.** Rhizosphere soil microbial index of tree species in a coal mining ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 1824-1832.

- Sinsabaugh, R.L., 2010.** Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil. *Soil Biology and Biochemistry* 42, 391-404.
- Sinsabaugh, R.L., Lauber, C.L., Weintraub, M.N., Ahmed, B., Allison, S.D., Crenshaw, C., Contosta, A.R., Cusack, D., Frey, S., Gallo, M.E., Gartner, T.B., Hobbie, S.E., Holland, K., Keeler, B.L., Powers, J.S., Stursova, M., Takacs-Vesbach, C., Waldrop, M.P., Wallenstein, M.D., Zak, D.R., Zeglin, L.H., 2008.** Stoichiometry of soil enzyme activity at global scale. *Ecology Letters* 11, 1252-1264.
- Skujins, J., 1978.** History of abiotic soil enzyme research. In: Burns, R.G. (Ed.), *Soil enzymes*. Academic, London, pp. 1-49.
- Smernik, R.J., Kookana, R.S., 2015.** The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. *Chemosphere* 119, 99-104.
- Smith, G.S., Cornforth, I.S., Henderson, H.V., 1985.** Critical leaf concentrations for deficiencies of nitrogen, potassium, phosphorus, sulphur, and magnesium in perennial ryegrass. *New Phytologist* 101, 393-409.
- Smith, G.S., Edmeades, D.C., Upsdell, M., 1983.** Manganese status of New Zealand pastures 1. Toxicity in ryegrass, white clover, and lucerne. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 26, 215-221.
- Soil Conservation Service, 1972.** Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soils samples. USDA Soil Survey Report, Washington D.C.
- Sokal, R.R., Rohlf, J.F., 1969.** Multiway analysis of variance. In: Emerson, R., Kennedy, D., Park, R.B. (Eds.). *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*. Freeman, San Francisco, CA, pp. 343–366.

Bibliografía

- Soler, L., Macanás, J., Muñoz, M., Casado, J., 2007.** Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 169, 144–149.
- Solla-Gullón, F., Santalla, M., Pérez-Cruzado, C., Merino, A., Rodríguez-Soalleiro, R., 2008.** Response of *Pinus radiata* seedlings to application of mixed wood-bark ash at planting in a temperate region: Nutrition and growth. *Forest Ecology and Management* 255, 3873-3884.
- Solla-Gullón, F., Santalla, M., Rodríguez-Soalleiro, R.J., Merino, A., 2006.** Nutritional status and growth of a young *Pseudotsuga menziesii* plantation in a temperate region after application of wood-bark ash. *Forest Ecology and Management* 237, 312-321.
- Soltanpour, P.N., 1985.** Use of ammonium bicarbonate DTPA soil test to evaluate elemental availability and toxicity. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 16, 323-338.
- Soltanpour, P.N., 1991.** Determination of nutrient availability and elemental toxicity by AB-DTPA soil test and ICPS. In: Stewart, B.A. (Ed.), *Advances in soil science*. Springer, New York, pp. 165-190.
- Soltanpour, P.N., Schwab, A.P., 1977.** A new soil test for simultaneous extraction of macro and micronutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 8, 195-207.
- Someshwar, A.V., 1996.** Wood and combination wood-fired boiler ash characterization. *Journal of Environmental Quality* 25, 962-972.
- Sparks, D.L., 1989.** *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press, San Diego, CA.

- Stanghellini, C., Kempkes, F.L.K., Knies, P., 2003.** Enhancing environmental quality in agricultural systems, International Symposium on Managing Greenhouse Crops in Saline Environment 609, pp. 277-283.
- Steenari, B.M., Karlsson, L.G., Lindqvist, O. 1999.** Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass and Bioenergy* 16, 119-136.
- Steinbeiss, S., Gleixner, G., Antonietti, M., 2009.** Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 1301-1310.
- Stevens, G., Dunn, D., 2004.** Fly ash as a liming material for cotton. *Journal of Environmental Quality* 33, 343-348.
- Streit, B., Rieger, S.B., Stamp, P., Richner, W., 2002.** The effect of tillage intensity and time of herbicide application on weed communities and populations in maize in central Europe. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 92, 211-224.
- Stupak, I., Asikainen, A., Röser, D., Pasanen, K., 2008.** Review of recommendations for forest energy harvesting and wood ash recycling. In: Röser, D., Asikainen, A., Raulund-Rasmussen, K., Stupak, I. (Eds.), *Sustainable use of forest biomass for energy*. Springer, Netherlands, pp. 155-196.
- Suárez-García, A., Martínez-Alonso, F., Fernández Llorente, M., Tascom, J.M.D., 2002.** Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks. *Fuel* 81, 1161-1169.
- Subbarao, G.V., Ito, O., Berry, W.L., Wheeler, R.M., 2003.** Sodium—a functional plant nutrient. *Critical Reviews in Plant Sciences* 22, 391-416.

Bibliografia

- Sumner, M.E., 1993.** Sodic soils-New perspectives. *Australian Journal of Soil Research* 31, 683-750.
- Suttle, N.F., 2010.** Mineral nutrition of livestock, 4th ed. CABI, Wallingford.
- Tabatabai, M.A., 1994.** Soil enzymes. In: Bottomley, P.S., Angle, J.S., Weaver, R.W. (Eds.), *Methods of soil analysis: Part 2—Microbiological and biochemical properties*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 775-833.
- Tixier, C., Bogaerts, P., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Twagilimana, L., Cuer, A., Bohatier, J., Veschambre, H., 2000.** Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. *Pest Management Science* 56, 455-462.
- Tixier, C., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Cuer, A., Veschambre, H., 2001.** Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity, and biotransformation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 1381-1389.
- Tomlin, C.D.S., 2003.** The pesticide manual, 13th ed. British Crop Protection Council, Alton, Hampshire.
- Trebbi, G., 1993.** Power-production options from biomass: The vision of a southern European utility. *Bioresource Technology* 46, 23-29.
- Trevors, J.T., 1984.** Dehydrogenase activity in soil: a comparison between the INT and TTC assay. *Soil Biology and Biochemistry* 16, 673-674.
- Troeh, F.R., Thompson, L.M., 1993.** *Soils and Soil Fertility*, 5th ed. Oxford University Press, Oxford.
- Turner, B.L., 2010.** Variation in pH optima of hydrolytic enzyme activities in tropical rain forest soils. *Applied and Environmental Microbiology* 76, 6485-6493.

- Ulery, A.L., Graham, R.C., Amrhein, C., 1993.** Wood-ash composition and soil pH following intense burning. *Soil Science* 156, 358-364.
- Umamaheswaran, K., Batra, V.S., 2008.** Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel* 87, 628-638.
- Ureña-Amate, M.D., Socías-Viciana, M., González-Pradas, E., Saifi, M., 2005.** Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite. *Chemosphere* 59, 69-74.
- Vale, M., Nguyen, C., Dambrine, E., Dupouey, J.L., 2005.** Microbial activity in the rhizosphere soil of six herbaceous species cultivated in a greenhouse is correlated with shoot biomass and root C concentrations. *Soil Biology and Biochemistry* 37, 2329-2333.
- Vamvuka, D., 2009.** Comparative fixed/fluidized bed experiments for the thermal behaviour and environmental impact of olive kernel ash. *Renewable Energy* 34, 158-164.
- Vamvuka, D., Kakaras, E., 2011.** Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology* 92, 570-581.
- Van Bodegom, P.M., Broekman, R., Van Dijk, J., Bakker, C., Aerts, R., 2005.** Ferrous iron stimulates phenol oxidase activity and organic matter decomposition in waterlogged wetlands. *Biogeochemistry* 76, 69-83.
- Vance, E.D., 1996.** Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. *Journal of Environmental Quality* 25, 937-944.
- Vance, E.D., Mitchell, C.C., 2000.** Beneficial use of wood ash as an agricultural soil amendment: case studies from the United States forests products industry. In: Power, J.F., Dick, W.A. (Eds.), *Land application of agricultural, industrial, and*

- municipal by-products. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 567–582.
- Vaselli, O., Buccianti, A., De Siena, C., Bini, C., Coradossi, N., Angelone, M., 1997.** Geochemical characterization of ophiolitic soils in a temperate climate: a multivariate statistical approach. *Geoderma* 75, 117-133.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010.** An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913-933.
- 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.
- Walker, A., Jurado-Exposito, W., 1998.** Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios. *Weed Research* 38, 229-238.
- Wang, H., Lin, K., Hou, Z., Richardson, B., Gan, J., 2010.** Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars. *Journal of Soils and Sediments* 10, 283-289.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B.H.J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., 2002.** Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science* 58, 419-445.
- Weber, J.R., Morris, J.C., 1963.** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division-ASCE* 89, 31-60.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974.** Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AICHE Journal* 20, 228-238.

- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.-U., Ogada, T., Siagi, Z., 2000.** Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 1-27.
- WHO, 2004.** The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004. World Health Organization, Geneva.
- Wild, A., 1992.** Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell. Mundi-Prensa, Madrid.
- Wolf, B., 1982.** A comprehensive system of leaf analyses and its use for diagnosing crop nutrient status. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 13, 1035-1059.
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E., Johnson, A.C., 1996.** Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *European Journal of Soil Science* 47, 265-272.
- Yang, Y., Sheng, G., 2003a.** Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environmental Science & Technology* 37, 3635-3639.
- Yang, Y., Sheng, G., 2003b.** Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 5047-5051.
- Yang, Y., Sheng, G., Huang, M., 2006.** Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Science of the Total Environment* 354, 170-178.
- Yeomans, J.C., Bremner, J.M., 1988.** A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 19, 1467-1476.

- Yu, X.-Y., Ying, G.-G., Kookana, R.S., 2006.** Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 8545-8550.
- Zantua, M.I., Dumenil, L., Bremner, J.M., 1977.** Relationships between soil urease activity and other soil properties. *Soil Science Society of America Journal* 41, 350-352.
- Zhang, F.-S., Yamasaki, S., Nanzyo, M., 2002.** Waste ashes for use in agricultural production: I. Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. *Science of the Total Environment* 284, 215-225.
- Zhang, H., Lin, K., Wang, H., Gan, J., 2010.** Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. *Environmental Pollution* 158, 2821-2825.
- Zhang, L., Xu, C.C., Champagne, P., 2010.** Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management* 51, 969-982.
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N., Rajagopalan, N., 2010.** Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 181, 121-126.
- Zia, S., Hussain, M.F., Aslam, M., Akhtar, E., Hamid, A., 2003.** Basis for formulation of fertilizer recommendations for crop production. *International Journal of Agriculture and Biology* 5, 392-396.
- Zimmermann, S., Frey, B., 2002.** Soil respiration and microbial properties in an acid forest soil: effects of wood ash. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 1727-1737.

ANEXOS

ANEXO I. ABREVIATURAS

AB-DTPA	CO ₃ HNH ₄ 1M-DTPA 0.005M, pH 7.6
ANOVA	Análisis de varianza
A	Suelo ácido, Cambisol crómico
AF	Suelo ácido suplementado con fertilización mineral constituida por 250, 100 y 150 kg ha ⁻¹ de N, P y K, respectivamente. El N como NO ₃ NH ₄ , el P como (PO ₄ H ₂) ₂ Ca.H ₂ O y el K como SO ₄ K ₂ se adicionaron como abonado de fondo, Capítulo V
AI5	Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha ⁻¹). Capítulo IV y Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V.
AI25	Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales invernadero (25 Tm ha ⁻¹), Capítulo IV y Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (25 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V.
AMT5	Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos de madera (5 Tm ha ⁻¹), Capítulo IV
AMT25	Suelo ácido mezclado con cenizas de residuos de madera (25 Tm ha ⁻¹), Capítulo IV
AME5	Suelo ácido mezclado con cenizas de biomasa forestal (5 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V
AME25	Suelo ácido mezclado con cenizas de biomasa forestal (25 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V
AO5	Suelo ácido mezclado con cenizas de orujillos (5 Tm ha ⁻¹) Capítulo IV
AO25	Suelo ácido mezclado con cenizas de orujillos (25 Tm ha ⁻¹), Capítulo IV
AP5	Suelo ácido mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (5 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V

AP25	Suelo ácido mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (25 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo IV
b	Constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción en la monocapa
B	Suelo básico, Cambisol calcárico
BI5	Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha ⁻¹). Capítulo IV y Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (5 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V.
BI25	Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales invernadero (25 Tm ha ⁻¹), Capítulo IV y Suelo básico mezclado con cenizas de residuos vegetales de invernadero (25 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V.
BMT5	Suelo básico mezclado con cenizas de residuos de madera (5 Tm ha ⁻¹), Capítulo IV
BMT25	Suelo básico mezclado con cenizas de residuos de madera (25 Tm ha ⁻¹), Capítulo I
BME5	Suelo básico mezclado con cenizas de biomasa forestal (5 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V
BME25	Suelo básico mezclado con cenizas de biomasa forestal (25 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V
BO5	Suelo básico mezclado con cenizas de orujillos (5 Tm ha ⁻¹). CAPÍTULO IV
BO25	Suelo básico mezclado con cenizas de orujillos (25 Tm ha ⁻¹). CAPÍTULO IV
BP5	Suelo básico mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (5 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo. CAPÍTULO V
BP25	Suelo básico mezclado con cenizas de alperujo mezclado con hojas de olivo (25 Tm ha ⁻¹) y suplementado con 250 kg ha ⁻¹ de N (NO ₃ NH ₄) como abonado de fondo, Capítulo V
b	Constante de Langmuir
B	Constante de la cinética hiperbólica

C	Parámetro de la ecuación de difusión intraparticular ($\mu\text{g g}^{-1}$). Este es proporcional al espesor de la capa límite del sorbente
Ce	Concentración de sorbato en equilibrio en la solución ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
Ci	Concentración inicial del sorbato en la solución ($\mu\text{g ml}^{-1}$) determinada a cada tiempo de agitación
CE	Conductividad eléctrica (dS m^{-1})
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico ($\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$)
CLAR-DAD	Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución con un detector de ultravioleta visible de diodos de cadena
C/N	Relación carbono/nitrógeno
CO	Carbono orgánico (g kg^{-1})
COT	Carbono Orgánico Total (g kg^{-1})
CT	Carbono Total (g kg^{-1})
Ct	Concentración final del sorbato en la solución ($\mu\text{g ml}^{-1}$) determinada a cada tiempo de agitación
DHA	Actividad deshidrogenasa
DL₅₀	Dosis letal media o cantidad de plaguicida que causa la muerte al 50% de la población
DRX	Difracción de Rayos X
EPA	Encuesta de Población Activa
ES	Error Estándar
FDA	Hidrólisis de fluoresceína diacetato
FRX	Fluorescencia de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja
G	Cenizas de alperujo mezclado con bagazo
H	Cenizas de huesos de aceituna

H	Coeficiente de histéresis
I	Cenizas de residuos vegetales de invernadero
ICP	Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente
K₂	Constante de velocidad de reacción para una cinética de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_{ash}	Constante de adsorción por unidad de cenizas
K_{clay}	Constante de adsorción por unidad de arcilla
K_d	Constante de distribución o partición del sorbato entre el sorbente y el solvente (ml g^{-1})
K_f	Constante de adsorción de Freundlich
K_{fdes}	Constante de desorción de Freundlich
K_{oa}	Coeficiente de partición octanol-agua
K_{oc}	Constante de adsorción por unidad de materia orgánica
K_{int}	Constante de velocidad de difusión intraparticular ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)
LDD	Límite de detección estadístico ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
LOI	Pérdida de peso por calcinación
LDQ	Límite de cuantificación estadístico ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
M	Masa de sorbente (g)
ME	Cenizas de biomasa forestal
MEA	Cenizas de biomasa forestal con arena
MT	Cenizas de residuos de madera
NCA-CMA	Norma de Calidad Ambiental expresada como Concentración Máxima Admisible del pesticida en agua
NCA-MA	Norma de Calidad Ambiental en función de la Media Anual de pesticida en agua
NKT	Nitrógeno Kjeldahl total (g kg^{-1})

O	Cenizas de orujillo
<i>o</i>-DPO	<i>orto</i> -difenoloxidasas
OMS	Organización Mundial de la Salud
P	Cenizas de alperujo con hojas de olivo
pKa	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida de un ácido débil
ppm	Partes por millón
Q	Constante de Langmuir, relacionada con la capacidad máxima de adsorción en la monocapa
r	Factor de Langmuir
R²	Coefficiente de determinación
RD	Real Decreto
rpm	revoluciones por minuto
Sa	Suelo ácido
Sb	Suelo básico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SSA	Área Superficial Específica
T^a	Temperatura
t	Tiempo
UE	Unión Europea
V	Volumen de solución (ml)
VNE	Valor Neutralizante Efectivo
X	Cantidad de sorbato adsorbido por el sorbente ($\mu\text{g g}^{-1}$)
X_{max}	Cantidad máxima de sorbato adsorbido por un sorbente ($\mu\text{g g}^{-1}$)

X_{0.5}	Concentración de sorbato adsorbido a una concentración de equilibrio de 0.5 $\mu\text{g ml}^{-1}$
α	Constante del modelo cinético de Elovich
β	Constante del modelo cinético de Elovich
p	Captación de agua ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$[1/\beta \ln (\alpha*\beta)]$	Parámetro de la ecuación de Elovich que indica la cantidad adsorbida ($\mu\text{g g}^{-1}$) durante la fase rápida, que se considera como la cantidad de plaguicida adsorbida en 1 hora
$(1/\beta)$	Parámetro de la ecuación de Elovich que indica la cantidad adsorción lenta relacionada con la duración de la segunda fase
1/n	Exponente de adsorción de Freundlich
1/n_{des}	Exponente de desorción de Freundlich
3,4-DCA	3,4-Dicloroanilina

ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo I

Tabla I.1. Desglose del potencial energético por tipo de biomasa residual en Andalucía (Agencia Andaluza de la Energía, 2013). 38

Tabla I.2. Plantas de Biomasa existentes en Andalucía. 40

Capítulo III

Tabla III.1. Características de producción y tipos y número de cenizas analizadas. 57

Tabla III.2. pH, Carbonato de Calcio Equivalente (CCE), Valor Neutralizante Efectivo (VNE), Conductividad Eléctrica (CE), Capacidad Intercambio Catiónico (CIC) y Carbono Orgánico Total (COT) de cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar. 63

Capítulo IV

Tabla IV.1. Análisis de las cenizas utilizadas en el experimento de incubación. 74

Tabla IV.2. Análisis químico y textural de la capa arable del suelo ácido. 77

Tabla IV.3. Análisis químico y textural de la capa arable del suelo básico. 79

Tabla IV.4. pH, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico al inicio y final del periodo de incubación en los diferentes tratamientos. 85

Tabla IV.5. Análisis de la varianza de los diferentes elementos extraídos con AB-DTPA. 90

Tabla IV.6. Potasio intercambiable, no intercambiable y porcentaje de potasio intercambiable (PPI) al inicio (I) y final (F) del periodo de incubación en los diferentes tratamientos. 95

IV.7. Sodio intercambiable, no intercambiable y porcentaje de sodio intercambiable (PSI) al inicio (I) y final (F) del periodo de incubación en los diferentes tratamientos. 99

Tabla IV.8. Concentración de Cd, Pb y Ni total de las diferentes cenizas ensayadas. 108

Tabla IV.9. Límites máximos permitidos de Cd, Pb y Ni totales de cenizas de biomasa 108

residual por diferentes normativas europeas.

Capítulo V

Tabla V.1. Análisis de las cenizas utilizadas en el experimento de invernadero.	114
Tabla V.2. pH y conductividad eléctrica del suelo al inicio y después de la tercera recogida del cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados.	123
Tabla V.3. Concentración de nitrógeno (g kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	128
Tabla V.4. Concentración de fósforo (g kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	131
Tabla V.5. Matriz de correlación entre parámetros del cultivo de ryegrass y del suelo ácido postcosecha.	135
Tabla V.6. Matriz de correlación entre parámetros del cultivo de ryegrass y del suelo básico postcosecha.	136
Tabla V.7. Concentración de potasio (g kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	137
Tabla V.8. Concentración de sodio (g kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	142
Tabla V.9. Concentración de hierro (mg kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	146
Tabla V.10. Concentración de manganeso (mg kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	149
Tabla V.11. Concentración de cobre (mg kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	153
Tabla V.12. Concentración de zinc (mg kg^{-1}) en parte aérea de un cultivo de ryegrass.	157
Tabla V.13. Análisis discriminante del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo ácido enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	175
Tabla V.14. Análisis discriminante de los suelos ácido postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	175
Tabla V.15. Análisis discriminante del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo básico enmendado con NPK o con cenizas de biomasa adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	177

Tabla V.16. Análisis discriminante de los suelos básico postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha ⁻¹ .	178
---	-----

Capítulo VI

Tabla VI.1. Propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos seleccionados.	189
Tabla VI.2. Condiciones cromatográficas para la determinación de diurón y 3,4-DCA.	205
Tabla VI.3. Ecuaciones usadas para evaluar la calidad del método analítico desarrollado.	206
Tabla VI.4. Parámetros de la calidad analítica del método.	207
Tabla VI.5. Análisis químico de las cenizas.	209
Tabla VI.6. Matriz de correlación entre parámetros químicos de las cenizas.	209
Tabla VI.7. Concentraciones de óxidos mayoritarios y pérdida de peso por calcinación (LOI) determinados mediante FRX en las cenizas.	211
Tabla VI.8. Porcentaje de óxidos determinados mediante ICP en las cenizas.	213
Tabla VI.9. Composición mineralógica de las cenizas de residuos de biomasa estudiadas.	215
Tabla VI.10. Frecuencias de vibración (cm ⁻¹) de las bandas de absorción de diferentes grupos funcionales de las cenizas de biomasa en el espectro de FTIR.	219
Tabla VI.11. Contenido de partículas de diferente tamaño en la fracción <2 mm y Área Superficial Específica (SSA) de las cenizas estudiadas.	223
Tabla VI.12. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo hiperbólico (X_{\max} y B) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).	238
Tabla VI.13. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden (X_{\max} y K_2) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H).	242

- Tabla VI.14.** Parámetros cinéticos de adsorción de la ecuación de Elovich, $[(1/\beta) \ln(\alpha*\beta)]$ y $1/\beta$, del coeficientes de determinación (R^2) y del porcentaje de adsorción durante la fase inicial (1 h) con respecto a la cantidad adsorbida en 24 h (%) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). 246
- Tabla VI.15.** Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de difusión intraparticular (C y K_{int}) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H) 248
- Tabla VI.16.** Parámetros de la isoterma de adsorción según Freundlich (K_f y $1/n$), del coeficientes de determinación (R^2) y de la concentración de plaguicida adsorbido a una concentración de equilibrio (C_e) de $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($X_{0.5}$) y porcentajes de adsorción (%) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). 252
- Tabla VI.17.** Parámetros de la isoterma de adsorción según Langmuir (Q y b), del coeficientes de determinación (R^2) y del factor de Langmuir (r) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). 254
- Tabla VI.18.** Parámetros de la isoterma de desorción según Freundlich ($K_{f_{des}}$ y $1/n_{des}$), del coeficientes de determinación (R^2), del coeficiente de histéresis (H) y del porcentaje desorbido (%) para diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). 259
- Tabla VI.19.** Parámetros de cinéticos de adsorción del modelo hiperbólico (X_{max} y B) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido o básico sin enmendar (S_a y S_b , respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (S_{a-G} y S_{b-G} , respectivamente). 264
- Tabla VI.20.** Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden (X_{max} y K^2) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (S_a y S_b , respectivamente) y enmendado con cenizas de 266

alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente).

Tabla VI.21. Parámetros cinéticos de adsorción de la ecuación de Elovich, $[(1/\beta) \ln(\alpha*\beta)]$ y $1/\beta$, del coeficientes de determinación (R^2) y del porcentaje de adsorción durante la fase inicial (1 h) con respecto a la cantidad adsorbida en 24 h (%) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). 269

Tabla VI.22. Parámetros cinéticos de adsorción del modelo de difusión intraparticular (C y K_{int}) y del coeficientes de determinación (R^2) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). 272

Tabla VI.23. Parámetros de la isoterma de adsorción según Freundlich (K_f y $1/n$), del coeficiente de determinación (R^2) y de la concentración de plaguicida adsorbido a una concentración de equilibrio (C_e) de $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($X_{0.5}$) y porcentajes de adsorción (%) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente). 274

Tabla VI.24. Parámetros de la isoterma de adsorción según Langmuir (Q y b), del coeficiente de determinación (R^2) y del factor de Langmuir (r) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente). 280

Tabla VI.25. Valores de los coeficientes de adsorción $K_d(1/n)$ y K_{oc} para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y 284

Tabla VI.26. Parámetros de la isoterma de desorción según Freundlich ($K_{f_{des}}$ y $1/n_{des}$), 289

Anexo II

del coeficiente de determinación (R^2), del coeficiente de histéresis (H) y del porcentaje desorbido (%) para diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente).

ANEXO III. ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I

Figura I.1. Cuota de energías renovables en la energía total consumida en los países de la Unión Europea y Noruega, en 2012.	23
Figura I.2. Porcentaje energético de las renovables en Europa y porcentaje de objetivos respecto a 2020 (2013).	23
Figura I.3. Cuota de cada tipo de energía renovable en la generación de electricidad en los países de la Unión Europea (2013).	24
Figura I.4. Mix eléctrico de España (2012).	25
Figura I.5. Fuentes de consumo de energía primaria en Andalucía (2013).	26
Figura I.6. Ciclo de la biomasa.	28
Figura I.7. Residuos vegetales de cultivos de invernadero.	30
Figura I.8. Biomasa de origen forestal.	30
Figura I.9. Purines de cerdo.	31
Figura I.10. Residuos de serrín.	31
Figura I.11. Proceso de elaboración del aceite de oliva.	32
Figura I.12. Residuos/subproductos de la agroindustria del olivar susceptibles de ser utilizados para la obtención de energía.	34
Figura I.13. Principales vías térmicas de aprovechamiento de la biomasa. Los porcentajes de los rendimientos energéticos son estimativos.	35
Figura I.14. Planta de combustión de biomasa.	36
Figura I.15. Porcentajes de consumo primario de energías renovables en Andalucía (2013).	39
Figura I.16. Tipos de cenizas producidas por la combustión de biomasa residual.	41
Figura I.17. Cenizas volantes producidas por la combustión de carbón en centrales térmicas.	43

Capítulo II

Figura II.1. Objetivos científicos específicos planteados en la Tesis Doctoral.	53
--	----

Capítulo III

Figura III.1. Tipos de cenizas de la combustión de residuos de olivar.	58
---	----

Figura III.2. Distribución del tamaño de partículas de cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.	61
---	----

Figura III.3. Capacidad de retención de agua a 33 y 1500kPa de cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.	62
---	----

Figura III.4. Diagrama de caja de la concentración de macronutrientes y sodio en las cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.	66
---	----

Figura III.5. Diagrama de caja de la concentración de micronutrientes y metales pesados en las cenizas procedentes de la combustión de residuos de olivar.	66
---	----

Capítulo IV

Figura IV.1. Tipos de cenizas utilizadas en el experimento de incubación.	73
--	----

Figura IV.2. Suelo ácido (A). Cambisol crómico.	75
--	----

Figura IV.3. Suelo básico (B). Cambisol calcárico.	78
---	----

Figura IV.4. Carbono orgánico total al inicio y final del periodo de incubación en los diferentes tratamientos ensayados.	88
--	----

Figura IV.5. Actividad deshidrogenasa al inicio y final del periodo de incubación en los diferentes tratamientos ensayados.	89
--	----

Figura IV.6. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión biomasa sobre el fósforo extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación.	91
---	----

Figura IV.7. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el potasio extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación.	94
--	----

Figura IV.8. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la	97
--	----

combustión de biomasa sobre el sodio extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación.

Figura IV.9. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el hierro extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. 100

Figura IV.10. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el manganeso extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. 102

Figura IV.11. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa (a) y el periodo de incubación (b) sobre el cobre extraído con AB-DTPA en suelo ácido y efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas de biomasa sobre el cobre extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación en suelo básico (c). 104

Figura IV.12. Efecto de la aplicación de diferentes tipos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa sobre el zinc extraído con AB-DTPA durante el periodo de incubación. 107

Capítulo V

Figura V.1. Tipos de cenizas utilizadas en el experimento de invernadero. 113

Figura V.2. Preparación de las macetas y siembra de ryegrass. 117

Figura V.3. Desarrollo del cultivo de ryegrass (a) en el suelo ácido y pesos secos de parte aérea (b) en los diferentes tratamientos ensayados en cada recogida efectuada. 125

Figura V.4. Desarrollo del cultivo de ryegrass (a) en el suelo básico y pesos secos de parte aérea (b) en los diferentes tratamientos ensayados en cada recogida efectuada. 126

Figura V.5. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de nitrógeno (mg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. 130

Figura V.6. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de fósforo (mg maceta⁻¹) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico. 132

Figura V.7. Porcentaje teórico de fósforo extraído por el cultivo de ryegrass procedente del fertilizante fosforado mineral y de las cenizas ensayadas.	133
Figura V.8. Fósforo extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	133
Figura V.9. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de potasio (mg maceta^{-1}) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico.	139
Figura V.10. Porcentaje teórico de potasio extraído por el cultivo de ryegrass procedente del fertilizante potásico mineral y de las cenizas ensayadas.	140
Figura V.11. Potasio extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	140
Figura V.12. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de sodio (mg maceta^{-1}) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico.	144
Figura V.13. Sodio extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	145
Figura V.14. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de hierro ($\mu\text{g maceta}^{-1}$) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico.	147
Figura V.15. Hierro extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	148
Figura V.16. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de manganeso ($\mu\text{g maceta}^{-1}$) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico.	151
Figura V.17. Manganeso extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	151
Figura V.18. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de cobre ($\mu\text{g maceta}^{-1}$) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico.	155
Figura V.19. Cobre extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	155

Figura V.20. Extracción total (suma de extracciones de cada recogida) de zinc ($\mu\text{g maceta}^{-1}$) por un cultivo de ryegrass en los diferentes tratamientos ensayados en suelo ácido y básico.	158
Figura V.21. Zinc extraído con AB-DTPA (mg kg^{-1}) en los suelos ácido y básico postcosecha.	158
Figura V.22. Actividad deshidrogenasa ($\mu\text{g INTF g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha.	162
Figura V.23. Actividad orto-difenoloxidasas ($\mu\text{mol catecol oxidado g}^{-1} 10 \text{ min}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha.	164
Figura V.24. Hidrólisis de la diacetato fluoresceína ($\mu\text{g FDA hidrolizada g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha.	165
Figura V.25. Actividad β -glucosidasa ($\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha.	167
Figura V.26. Actividad fosfatasa ácida ($\mu\text{g PNP g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha.	169
Figura V.27. Actividad ureasa ($\mu\text{g NH}_4^+ \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) en los suelos ácido y básico postcosecha.	170
Figura V.28. Análisis canónico del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo ácido enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	174
Figura V.29. Análisis canónico de los suelos ácido postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	176
Figura V.30. Análisis canónico del cultivo de ryegrass desarrollado sobre suelo básico enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	177
Figura V.31. Análisis canónico de los suelos básico postcosecha enmendado con NPK o con las cenizas de biomasa ensayadas adicionadas a dosis de 5 y 25 Tm ha^{-1} .	178

Capítulo VI

Figura VI.1. Tipos de cenizas utilizadas como adsorbentes de plaguicida.	183
---	-----

Figura VI.2. Fórmula estructural y estequiométrica de diurón y 3,4-DCA.	189
Figura VI.3. Diferentes formas de las isotermas de adsorción.	202
Figura VI.4. Cromatograma del análisis de diurón y 3,4-DCA; y de sus espectros de adsorción en el ultravioleta.	205
Figura VI.5. Retención de agua por las cenizas I, O, P, G y H en placas de Richard a 15 y 1/3 atmosferas.	210
Figura VI.6. Relación de la captación de agua por las cenizas con las concentraciones de óxidos de silicio, calcio, magnesio, aluminio y hierro (a) o con la concentración de óxidos de potasio (b).	212
Figura VI.7. Relación entre la composición química determinada mediante FRX y ICP en las cenizas.	214
Figura VI.8. Espectros de infrarrojos de cenizas de biomasa procedentes de residuos vegetales de invernadero (I), orujillo (O), alperujo mezclado con hojas de olivo (P) o con bagazo de cervecería (G), y huesos de aceituna (H).	221
Figura VI.9. Análisis SEM de las cenizas procedentes de la gasificación de residuos vegetales de invernadero (I).	226
Figura VI.10. Análisis SEM de las cenizas producidas por la combustión de orujillo (O).	228
Figura VI.11. Análisis SEM de cenizas procedentes de la combustión de alperujo con hojas de olivo (P).	229
Figura VI.12. Análisis SEM de cenizas procedentes de la combustión de alperujo con bagazo de cervecería (G).	231
Figura VI.13. Análisis SEM de cenizas procedentes de la combustión de huesos de aceituna (H).	232
Figura VI.14. Relación entre el pH de las cenizas de biomasa y la cantidad de metalaxil que adsorben.	234
Figura VI.15. Cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos de madera (MT), de biomasa forestal (ME) y de biomasa forestal con arena (MEA).	236
Figura VI.16. Ajuste del modelo hiperbólico a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo	239

con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo.

Figura VI.17. Ajuste del modelo pseudo-segundo orden a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo. 241

Figura VI.18. Estructura del diurón a pH alcalino. 243

Figura VI.19. Estructura de la 3,4-DCA a pH alcalino. 243

Figura VI.20. Ajuste de la ecuación de Elovich a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo. 245

Figura VI.21. Ajuste del modelo de difusión intraparticular a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo. 248

Figura VI.22. Ajuste del modelo de Freundlich a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G) y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la isoterma teórica descrita por el modelo. 251

Figura VI.23. Ajuste del modelo de Langmuir a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en cenizas de residuos vegetales de invernadero (I), de orujillo (O), de alperujo con hojas de olivo (P), de alperujo con bagazo de cervecería (G), y de huesos de aceituna (H). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la isoterma teórica descrita por el modelo. 252

Figura VI.24. Relación entre cantidad máxima adsorbida de diurón en la monocapa Q y el contenido en óxido de hierro en las cenizas (I, O, P, G y H). 257

- Figura VI.25.** Ajuste del modelo hiperbólico a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo. 263
- Figura VI.26.** Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en el suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la cinética teórica descrita por el modelo. 265
- Figura VI.27.** Ajuste de la ecuación de Elovich a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo. 268
- Figura VI.28.** Ajuste del modelo de difusión intraparticular a la cinética de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendado con cenizas de alperujo-bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la recta teórica descrita por el modelo. 271
- Figura VI.29.** . Ajuste del modelo de Freundlich a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la curva teórica descrita por el modelo. 273
- Figura VI.30.** Ajuste del modelo de Langmuir a la isoterma de adsorción de diurón y 3,4-DCA en suelo ácido y básico sin enmendar (Sa y Sb, respectivamente) y enmendados con cenizas de residuos vegetales de invernadero (Sa-I y Sb-I, respectivamente), de orujillo (Sa-O y Sb-O, respectivamente), de alperujo con hojas de olivo (Sa-P y Sb-P, respectivamente), de alperujo con bagazo de cervecería (Sa-G y Sb-

G, respectivamente), y de huesos de aceituna (Sa-H y Sb-H, respectivamente). Los símbolos muestran los datos experimentales y la línea continua representa la curva teórica descrita por el modelo.

Figura VI.31. Relación entre la adsorción en la monocapa (Q) y la energía de 281 interacción (b), en los tratamientos básicos para diurón y 3,4-DCA.

ANEXO IV

Nogales R., Delgado G., Quirantes, M., Romero M., Romero E., Molina-Alcaide, E (2011). Fertilizer characterization of olive waste ashes. En Recycling of Biomass Ashes H. Insam, B. Knapp (eds). 1, 57-68. Springer Verlag, ISBN: 978-3-642-19353-8. Heidelberg, Germany

Chapter 5

Characterization of Olive Waste Ashes as Fertilizers

Rogelio Nogales, Gabriel Delgado, Mar Quirantes, Manuel Romero, Esperanza Romero, and Eduarda Molina-Alcaide

Abstract Wet and dry olive cakes are the most important wastes generated when olive oil is produced. In recent years, both olive wastes have been incinerated to produce electricity, and thereby large amounts of fly and bottom ash are generated. In this study, physical, physicochemical, and chemical characteristics of olive waste ashes produced in Andalusian biomass power plants were analyzed to evaluate their suitability for agriculture. High variability among fly and bottom ashes may be ascribed to the origin of the olive waste and the combustion temperature. Waste olive ashes, which contained all particle sizes, showed high values of pH, salinity, water holding capacity, calcium carbonate equivalent, and P, K, Cu, and B contents. In contrast, moderate values were recorded for Ca, Mg, Zn, and Ni. Nitrogen is scarce in olive waste ashes; they thus can only be part of any fertilization strategy.

5.1 Introduction

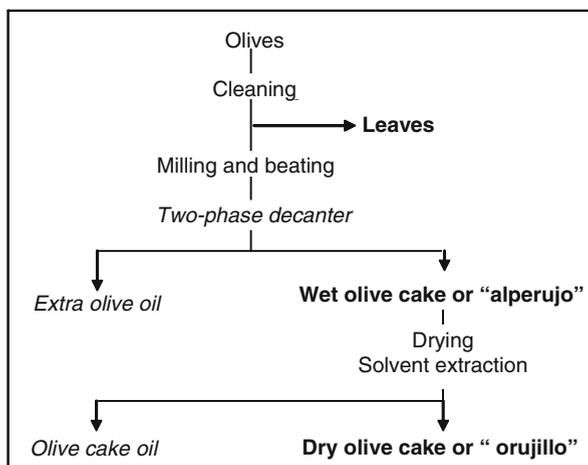
The renewable energy consumption in the EU will increase from 11.6% in 2009 to 20% by 2020. Biomass is the main (61%) resource for the renewable energy consumed (10th EurObserv'ER 2010). In Spain, the contribution of renewable energy to total gross domestic consumption in 2008 was 7.6%, of which biomass up 5.1 Mt (47% of total renewable energy, INE 2010).

Olive oil production is one of the most important industries in Mediterranean countries. In Spain, olive tree cultivation mainly occurs in Andalusia. In 2008, 600×10^3 – 900×10^3 t olive oil was produced in this region, using the two-phase centrifugation systems as common (90%) extraction technology (Fig. 5.1). This system generates huge amounts (between 2.5 and 3.5 Mt/year in Andalusia) of a

R. Nogales (✉), M. Quirantes, M. Romero, E. Romero, and E. Molina-Alcaide
Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Profesor Albareda, 1, 18008 Granada, Spain
e-mail: rogelio.nogales@eez.csic.es

G. Delgado
Department of Edaphology, University of Granada, Campus Universitario de la Cartuja, 18071 Granada, Spain

Fig. 5.1 The two-phase centrifugation system for olive oil extraction



waste called crude wet olive cake, or *alperujo*, which is composed of olive pulp, stones, and skins together with residual oil, and water added during the oil extraction process. *Alperujo* is an acidic, semihumid waste, rich in organic matter and potassium. After drying (less than 1% moisture), its low heating values ranges from 15 to 18 MJ kg⁻¹. Part of this waste is dried and treated with solvents to obtain olive-cake oil and a waste called dry olive cake, or *orujillo*. The *orujillo* (0.6–0.9 Mt/year in Andalusia) has recalcitrant organic matter, high potassium content, and low heating values between 14.5 and 20 MJ kg⁻¹ (Agencia Andaluza de Energía 1999; Albuquerque et al. 2004; Caputo et al. 2003; Nogales et al. 1998).

In recent years, both olive wastes are being used as fuel for electrical energy production. In Andalusia, ten biomass power plants have been established and produced 0.81 TWh (80% of the total renewable electricity generation in this region) in 2009. In general, the previously mentioned olive wastes, alone or mixed with other wastes, are burned in conventional boilers at 450°C. The heat released is used to heat water to turn a steam turbine, which generates green electric energy. In some biomass power plants, fluidized-bed combustors at 850°C are used as boilers. The combustion of olive wastes for energy production generates great amounts of fly ash and bottom ash (between 4 and 8% of the total burned olive wastes) as end waste. In general, this end waste is landfilled in sites adjacent to the biomass power plants. However, the use of landfills for ash disposal is expensive and is being discouraged by more stringent regulations and public opposition.

Numerous studies focused on chemical characteristics of ash produced by coal combustion or gasification (Ahmaruzzarman 2010; Hytonen 1998; Jala and Goyal 2006). In contrast, ash generated from biomass has received less attention and most of the research has focused on ash from woody biomass combustion (Demeyer et al. 2001; Kuba et al. 2008; Someshwar 1996; Vance 1996; see Chap. 6, Omil et al. 2011). Other ashes have been characterized, such as those from the pulp and paper industry (Naylor and Schmidt 1989; Muse and Mitchell 1995) and those produced

by the incineration of municipal solid waste (Zhang et al. 2002) and biosolids (Benítez et al. 2001; Merino et al. 2005) or other agricultural wastes (Mozaffari et al. 2000). However, information is not available concerning the characteristics of ashes from olive waste combustion.

The aim of this study was to analyze the physical, physicochemical, and chemical characteristics of fly ash and bottom ash produced in Andalusian biomass power plants, which use olive wastes (wet and dry olive cakes) as fuel, to evaluate their suitability for use in agriculture.

5.2 Material and Methods

Representative samples of fly and bottom ashes from dry (*orujillo*) or wet (*alperujo*) olive cake, alone or mixed with other wastes were collected at different biomass power plants located in Andalusia (Spain, in 2008 and 2009. Table 5.1 shows the production characteristics and the types number of samples of olive waste ashes. The physical characteristics were determined for original samples, whereas the physicochemical and chemical analyses were carried out with ground (2-mm) samples using an agate mortar. Each analysis was replicated three times.

5.2.1 Physical Analyses

The particle size distribution was determined by sieving and sedimentation by the Robinson pipette method. The following particle fractions were separated: 0–50 μm , 50–250 μm , 250–2,000 μm , 2,000–5,000 μm , and more than 5,000 μm . Water retention at a matrix potential of 33 and 1,500 kPa was measured on a Richards pressure membrane.

Table 5.1 Production characteristics and types of olive waste ashes

Origin	Olive waste consumption (t year ⁻¹)	Type of incinerator	Combustion temperature (°C)	Type and number of ash samples analyzed
Wet olive cake	180,000	Moving grate	450	Fly ash (3)
Wet olive cake/ olive leaves	225,000	Moving grate	450	Fly ash (3) Bottom ash (3)
Wet olive cake/ olive leaves	53,000	Moving grate	450	Fly ash (3) Bottom ash (3)
Wet olive cake/ baggase	150,000	Fluidized bed	850	Fly ash (3) Bottom ash (3)
Dry olive cake	45,000	Fixed grate	450	Fly ash (3) Bottom ash (3)
Dry olive cake	104,000	Fixed grate	450	Fly ash (3) Bottom ash (3)

5.2.2 *Physicochemical Analyses*

The pH was measured using mixtures of ash and water (1:2.5) and the electrical conductivity was measured on a 1:5 ash–water extract. The cation exchange capacity (CEC) was determined by the ammonium acetate (pH 7) displacement method (Jackson 1970).

5.2.3 *Chemical Analyses*

The calcium carbonate equivalent (CCE) content was determined by analyzing the evolution of CO₂, after reaction with dilute hydrochloric acid, in a Bernard calcimeter (MAPA 1986). The total organic carbon content was determined by dichromate oxidation of the samples and subsequent titration with ferrous ammonium sulfate (Yeomans and Bremner 1989). The total Kjeldahl N was determined by semimicro-Kjeldahl digestion (Bremner and Mulvaney 1982). The total concentrations of P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, and B were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion of samples in concentrated aqua regia (McGrath and Cunliffe 1985).

5.2.4 *Statistical Analysis*

Statistical analyses were carried out using the Statistical Package for Social Science (SPSS[®] Windows version 13.0) and Excel Statistics 2003 for Windows.

5.3 Results and Discussion

Figure 5.2 shows the particle size distribution for ashes from combustion of olive wastes. These particle sizes in ashes from olive wastes ranged from those for coarse sand to those for clay as stated by the USDA/FAO. As observed in other power plants that use coal or biomass as fuel, the particle size in fly ash is lower than in bottom ash. Sixty-five to 90% of particles in fly ash were less than 250 μm , whereas the percentage particles of that size was very low (1–25%) in the bottom ash. These particle sizes are similar to those observed in ashes from paper mill sludge (81.6% smaller than 250 μm) or wood (80% smaller than 1,000 μm) combustion as observed by others (Muse and Mitchell 1995; Etiegni and Campbell 1991). The combustion of olive wastes at 850°C significantly reduced the particle size of fly ash (43% smaller than 50 μm) compared with the combustion at 450°C (4–16% smaller than 50 μm). However, this effect did not occur in the bottom ash.

Water holding capacity is a physical parameter rarely analyzed in ashes from combustion of coal and biomass. However, it is well recognized that application of

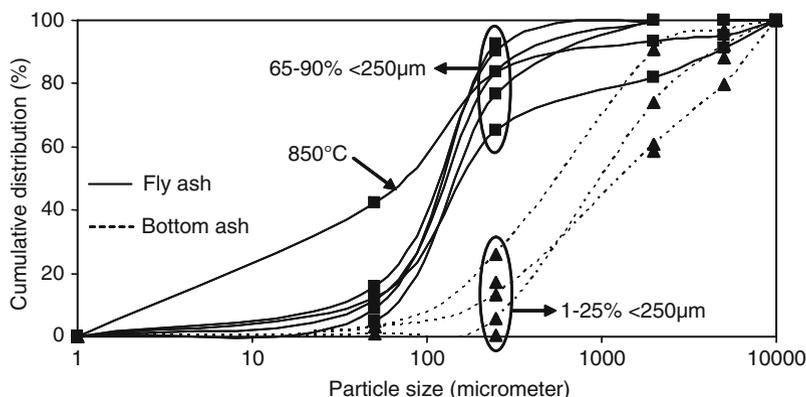


Fig. 5.2 Particle size distribution of ashes from olive waste combustion

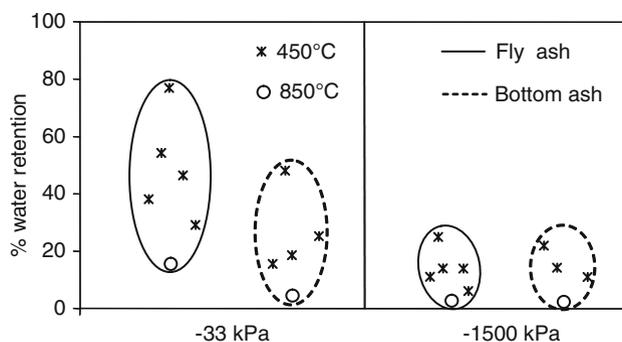


Fig. 5.3 Water retention at 33 and 1,500 kPa of ashes from olive waste combustion

fly ash to soil increases the water holding capacity at different matrix potentials and, in addition, the plant-available water of soils (Campbell et al. 1983; Pathan et al. 2003; Sharma et al. 1990). Fly ash shows a higher water holding capacity at -33 kPa (field capacity) than bottom ash from olive waste combustion, although both types of ashes showed a high variability (Fig. 5.3) induced by the temperature of combustion (higher water holding capacity in ashes from olive wastes burned at 450°C) and also by the type of olive waste burned (significant higher values for wet olive cake mixed with leaves). In contrast, at $-1,500$ kPa (permanent wilting point), the variability decreased, and there were no significant differences between fly ash and bottom ash. Finally, the water capacity (or the difference between the water content at the field capacity and that at the permanent wilting point of the ashes) was significantly higher in fly ashes from combustion of olive wastes than in the bottom ashes.

As observed in ashes from wood or other biomass sources, ashes from combustion of olive wastes showed strongly alkaline pH (between 9.9 and 13.7; Table 5.2).

Table 5.2 pH, calcium carbonate equivalent (CCE), effective neutralizing value (ENV), electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC) and organic carbon in ashes from olive wastes combustion

	Fly ashes (<i>N</i> = 18)				Bottom ashes (<i>N</i> = 15)			
	450°C		850°C		450°C		850°C	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
pH	11.6	9.9–13.3	12.2	12–12.4	13.3	13–13.7	11.8	11.6–12
CCE (g kg ⁻¹)	269	111–453	46	41–50	174	116–298	24	22–26
ENV (%)	24	9.6–41	4.3	3.8–4.6	6.25	4.6–9.4	2.4	2–2.6
EC (mS cm ⁻¹)	110	59–139	78	72–81	45	24–66	27	24–30
CEC (cmol kg ⁻¹)	14.4	7.2–20	11	9.9–11.6	16.9	11–26	2.5	1.5–3.5
Organic C (g kg ⁻¹)	6.9	4.3–14.4	7.3	6.8–7.8	19.4	12–27	1.5	1–2

In general, the pH values of bottom ashes are slightly higher than those of fly ashes, although this difference was not significant owing to the high variability of pH recorded between the different samples assayed. The alkalinity depended, mainly, on the carbonate, bicarbonate, and hydroxide contents in the different ashes analyzed.

The (CCE) of the ashes, a parameter closely related to the pH, ranged from 22 to 453 g kg⁻¹ (Table 5.2). In general, the values were lower than those found for wood, paper, and pulp ashes. Vance (1996) reported an average CCE of 481 g kg⁻¹, ranging between 132 and 924 g kg⁻¹, for 18 different wood-fired boiler-ash samples. The high variability recorded in our study is due to the type of olive waste burned, the type of ash (fly or bottom) produced, and the combustion temperature. In general, ashes from dry olive cake combustion had significantly higher CCE than those from wet olive cake. In addition, the CCE values were higher in fly ashes than in bottom ashes. The CCE decreased sharply with increased temperature of combustion. According to Etiegni and Campbell (1991), carbonates and bicarbonates predominate in ashes from combustion at 500°C, whereas oxides are prevalent in those from combustion above 1,000°C. In addition, the CCE can also change during ash storage and under varying environmental conditions such as divergent CO₂ amounts and moisture. Oxides can be hydrated to form hydroxides, which can subsequently react with CO₂ to form carbonates (Meiwes 1995).

The effective neutralizing value ranged from 3.8 to 41%, being appreciably higher in fly ash from combustion of olive wastes at 450°C (Table 5.2). This quality index, based on both purity and fineness, is widely used to express the effectiveness of a liming material for neutralizing soil acidity. Purity is measured as the CCE, whereas the fineness determines the reactivity or efficiency of the material. Therefore, only fly ashes from olive wastes could be considered as an acceptable liming agent to correct the pH of acidic soils.

Olive waste ashes had variable and high electrical conductivity (24–139 mS cm⁻¹) (Table 5.1), generally higher than those for ashes from coal and wood combustion (Kuba et al. 2008; Pathan et al. 2003). Comparatively, the electrical conductivities were significantly higher in fly ash obtained by combustion at 450°C. The high electrical conductivity, which reflects the concentration of total dissolved electrolytes in ashes, implies that a significant fraction of nutrients and metals present in ashes are

dissolved basic salts (Nurmesniemi et al. 2005), which would have arisen during the combustion of olive wastes. The high electrical conductivity recorded, particularly in fly ash, could have an adverse effect on crops, particularly vegetables, if high doses of this type of ash are applied to the soil (Maas 1990).

The total CEC is another index of fertility rarely analyzed in ashes. Values of the CEC between 2.3 and 15.4 cmol kg^{-1} have been recorded in fly ashes from coal combustion (Pathan et al. 2003). Similar values (1.5–26 cmol kg^{-1}) were observed in ashes from combustion of olive wastes, with no differences between fly ash and bottom ash (Table 5.2), although an increased combustion temperature diminished significantly the CEC of both types of ashes. Although the CEC is directly related to the texture and organic matter content in soils, in the ashes assayed no correlation between the CEC and particle size and/or organic carbon content was found.

Although organic carbon is generally oxidized and transformed into gaseous constituents during combustion, its content in ashes is quite variable (1–14.4 g kg^{-1} , Table 5.2), indicating the presence of unburned organic matter, as a consequence of incomplete combustion of the olive wastes in the conventional boilers or fluidized-bed combustors. The presence of unburned carbon in the olive waste ashes could enhance their adsorbent properties. This has also been observed in other types of ashes, particularly those produced by the combustion of paper mill bark (Someshwar 1996; Muse and Mitchell 1995). Bottom ashes had higher levels of organic carbon (about 3 times) than fly ashes. Increase of the combustion temperature scarcely affected the organic carbon content in fly ash, whereas it decreased sharply in the bottom ashes.

Information concerning macronutrients and Na concentrations in the fly and bottom ash from combustion of olive wastes is shown in Fig. 5.4. High variability in

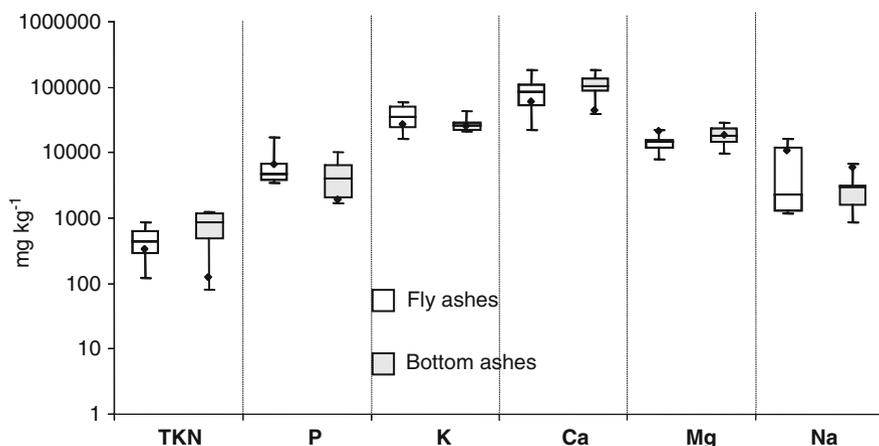


Fig. 5.4 Boxplots showing macronutrient and sodium contents in ashes from olive waste combustion. Boxes represent the interquartile range, with a horizontal line for the median, and the whiskers over and under the boxes represent the 90 and 10% level data. The black points indicate the average value of each element in ashes from olive waste combustion at 850°C TKN total Kjeldahl nitrogen

all the elements was observed. A low N content was recorded, which may be due to the loss of this nutrient as gaseous N during the combustion of olive wastes. Significantly lower N content was found in ashes from combustion at 850°C than in those from combustion at 450°C. Calcium, K, Mg, and P were the major macronutrients in those ashes, and were found, mainly, in the form of carbonates owing to the high combustion temperature. In general, the P and K concentrations were higher in fly ash than in bottom ash, whereas the Ca and Mg concentrations were higher in bottom ashes. An increased combustion temperature promoted decreasing K and Ca concentrations and increasing Na concentration in both types of ashes from olive wastes. Etiegni and Campbell (1991) showed that, for the most part, the metal content in ashes increased with temperature, but the K, Na, and Zn content decreased, probably owing to the low boiling and decomposition points of their carbonates and oxides. In addition, volatilization of K has been observed with combustion temperatures varying from 800 to 900°C, resulting in losses of 63 and 90% of this nutrient (Naylor and Schmidt 1989).

As has been observed in other studies, macronutrients and Na concentrations in ashes depend on the type of biomass used as fuel, the type of incineration, the combustion temperature, and the type of ash (bottom or fly). The ashes studied in the present work had K concentration between 14 and 58 g kg⁻¹, higher than values observed in wood ashes (Etiegni et al. 1991; Kuba et al. 2008). This is due to the high K content characteristic of olive wastes (Albuquerque et al. 2004; Nogales et al. 1998; Melgar et al. 2009). Although an important fraction of the K contained in ashes should form insoluble complexes as a consequence of the high temperatures reached during the combustion of olive wastes (Lewis and Schmidt 1986), another fraction should be soluble and, as a consequence, should be rapidly available in the soil and extracted by crops (Ulery et al. 1993; Nogales et al. 2006). Phosphorus (3.5–17 g kg⁻¹), Ca (22–181 g kg⁻¹), Mg (8–22 g kg⁻¹), and Na (1–16 g kg⁻¹) concentrations in the ashes from olive wastes were similar to those from wood, paper, pulp, and coal (Huang et al. 1992; Jala and Goyal 2006; Ohno and Erich 1993). Therefore, olive waste ashes may be a direct source of P, K, Ca and Mg for soils, although the Ca and Mg contents in those ashes were less than those in liming agents currently used in agriculture.

A high variability was observed for trace element contents in ashes from olive wastes (Fig. 5.5). Fe was the most abundant element (1,519–26,240 mg kg⁻¹), whereas concentrations of Mn (71–400 mg kg⁻¹), Cu (92–797 mg kg⁻¹), Zn (91–622 mg kg⁻¹), and B (128–544 mg kg⁻¹) were more similar among most samples. Nickel concentrations (12–54 mg kg⁻¹) were lower, and Pb (3–70 mg kg⁻¹) was only detected in fly ashes and not in bottom ashes. Compared with ashes from coal and wood, the Cu and B contents in those from olive wastes were higher, whereas the contents of other trace elements were lower (Huang et al. 1992; Jala and Goyal 2006; Pitman 2006). However, owing to the broad ranges, comparisons are difficult for these trace elements. Compared with other liming agents, B and Cu concentrations were greater in ashes from olive wastes. The contents of Cd, Co, and Cr were below the detection limits (less than 0.02 mg kg⁻¹)

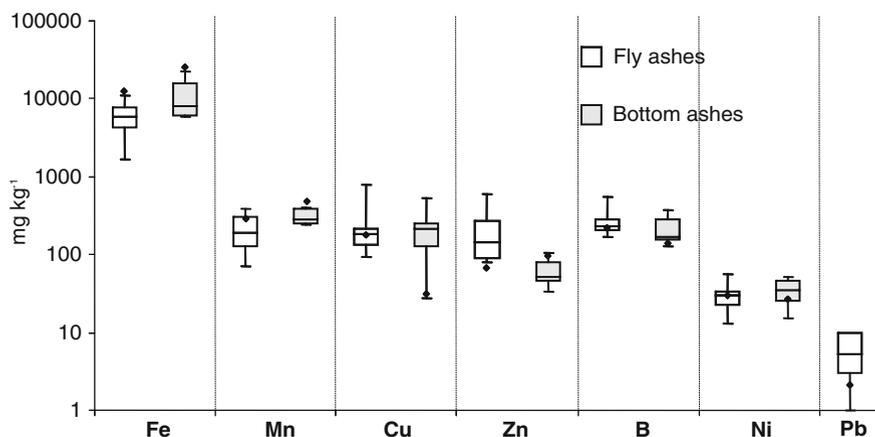


Fig. 5.5 Boxplots showing trace elements in ashes from olive waste combustion. *Boxes* represents the interquartile range, with a *horizontal line* for the median, and the *whiskers* over and under the boxes represent the 90 and 10% level data. The *black points* indicate the average value of each element in ashes from olive waste combustion at 850°C

in the olive waste ashes with the analytical procedure used. That could be due to both the low content of these trace elements in the olive wastes and possible losses during combustion (Belevi and Moench 2000).

It is generally accepted that the concentration of trace elements is significantly higher in fly ash than in bottom ash (Oberberger et al. 1997; Oberberger and Supancic 2009). Vaporization of metals taking place during the combustion processes is followed by condensation on cooler surfaces away from the heating zone and results in high heavy metal concentrations in fly ash (Hakkila 1989). However, in our study this was only observed for Zn and Pb. The concentrations of other trace elements did not decrease as was observed for B, Cu, Fe, and Mn.

Similar to macronutrients, with the exception of N, olive waste ashes contain high amounts of essential trace elements; therefore, these ashes could be used as soil amendments to increase the availability of those elements in the soil. The contents of heavy metals as Pb, Ni, Cd, Cr, and Co were low or negligible, so the use of the olive waste ashes as fertilizers would not constitute a risk for accumulation of those elements in soils and plants. Although in Spain there are no guidelines for the appropriate application of biomass ashes on agricultural and forest lands, most of the trace element contents in the olive waste ashes comply with the limits set in the guidelines of other countries, such as Austria, Germany, Denmark, Sweden, and Finland (Haglund and Expert group 2008; Oberberger and Supancic 2009). The only exception was Cu, which reached values varying from 506 to 797 mg kg⁻¹ in ashes from wet olive combustion mixed with leaves. Those values were higher than the maximum values allowed in the above-mentioned guidelines.

5.4 Conclusions

Energy production from olive wastes generates great amounts of fly ash and bottom ash. The characteristics of these ashes were examined in this study. High physical, physicochemical, and chemical variability in both fly and bottom ashes from olive wastes were observed. This variability may be due to factors such as the origin of the olive waste, the type of incinerator, the combustion temperature, and the type of ash (fly or bottom). Both fly and bottom ashes showed high values of pH, salinity, CCEs, and P, K, Cu, and B contents. In contrast, moderate or low values were recorded for Ca, Mg, Zn, and Ni. The contents of Cd, Co, and Cr were negligible. Fly ashes had a smaller particle size than bottom ashes, which resulted in higher neutralizing values in fly ash than in bottom ash. Therefore, fly ash from olive wastes may be used as soil amendment for liming purposes and potentially as forest fertilizer. Since N is scarce in fly ash from olive wastes, care has to be taken to provide supplemental N. On the basis of their lower fertilizer value, bottom ashes from olive wastes may be used for alternative purposes such as soil remediation or in industrial applications such as road and civil construction.

Acknowledgements This study was financed by the Junta de Andalucía, Spain, through project P07-RNM-2746. M.Q. and M.R. thank the Junta de Andalucía and CSIC, respectively, for their doctoral grants. We thank the biomass power plants of Agroenergetica de Baena, Vetejar, Agroenergetica de Algodonales, El Tejar Autogeneración, and Planta de Biomasa La Loma for providing the fly and bottom ash from olive wastes used in this study.

References

- 10th EurObserv'ER report (2010) The state of renewable energies in Europe. Paris, France. Available via EurObserv'ER. <http://www.eurobserv-er.org/pdf/barobilan10.pdf>. Accessed 4 April 2011
- Agencia Andaluza de Energía (1999) Potencial y aprovechamiento energético de la biomasa de olivares en Andalucía. http://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/agenciadelaenergia/portal/com/bin/contenidos/publicaciones/aprovechamiento_energetico/1130059713839_potencial_y_aprovechamiento.pdf. Accessed 11 May 2010
- Ahmaruzzarman M (2010) A review on the utilization of fly ash. *Prog Energy Combust Sci* 36:327–363
- Albuquerque JA, Gonzalez J, Garcia D, Cegarra J (2004) Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresour Technol* 91:195–200
- Belevi H, Moench H (2000) Factors determining the element behaviour in municipal solid waste incinerators. 1. Field study. *Environ Sci Technol* 34:2501–2506
- Benítez E, Romero E, Gómez M, Gallardo Lara F, Nogales R (2001) Biosolids and biosolids ash as sources of trace elements in the plant soil system. *Water Air Soil Pollut* 132:75–87
- Bremner JM, Mulvaney CS (1982) Nitrogen-total. In: Page AL, Miller RH, Keeney DR (eds) *Methods of soil analysis, part 2*. American Society for Agronomy, Madison, pp 594–624
- Campbell DJ, Fox WE, Aitken RL, Bell LC (1983) Physical characteristics of sands amended with fly ash. *Aust J Soil Res* 21:147–154

- Caputo AC, Scacchia F, Pelagagge PM (2003) Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Appl Therm Eng* 23:197–214
- Demeyer A, Voundi JC, Verloo MG (2001) Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresour Technol* 77:287–295
- Etiegni L, Campbell AG (1991) Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresour Technol* 37:173–178
- Etiegni L, Campbell AG, Mahler RL (1991) Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. I. Potential as soil additive liming agent. *Commun Soil Sci Plant Anal* 22:243–256
- Haglund N, Expert group (2008) Guideline for classification of ash from solid biofuels and peat utilised for recycling and fertilizing in forestry and agriculture. NT technical 613. Nordic Innovation Centre, Oslo, Norway. Available via Nordic Innovation Centre. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/rep613.pdf>. Accessed 14 Jun 2010
- Hakkila P (1989) Utilisation of residual forest biomass, Springer series in wood science. Springer, Berlin
- Huang H, Campbell AG, Folk R, Mahler RL (1992) Wood ash as a soil additive and liming agent for wheat. Field studies. *Commun Soil Sci Plant Anal* 23:25–33
- Hytonen J (1998) Effect of peat ash fertilization on the nutrient status and biomass production of short-rotation willow on cut-away peatland area. *Biomass Bioenergy* 15:83–92
- INE (2010). Anuario Estadístico de España. Instituto Nacional de Estadística. Madrid. Available via INE. http://www.ine.es/prodyser/pubweb/anuario10/anu10_13indus.pdf. Accessed 5 April 2011
- Jackson ML (1970) Análisis químico de suelos. Omega, Barcelona
- Jala S, Goyal D (2006) Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review. *Bioresour Technol* 97:1136–1147
- Kuba T, Tschöll A, Partl C, Meyer K, Insam H (2008) Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance. *Agric Ecosyst Environ* 127:43–49
- Lewis MN, Schmidt E (1986) Agricultural use of wood ash as a fertilizer and liming material: field trials. *TAPPI J* 69:114–119
- Maas EV (1990) Crop salt tolerance. In: Tanji KK (ed) *Agricultural salinity assessment and management*. ASCE manuals and reports on engineering 71. American Society of Civil Engineering, New York, pp 262–304
- MAPA (1986) Métodos oficiales de análisis. Tomo III. Plantas, productos orgánicos, fertilizantes, suelos, agua, productos fitosanitarios y fertilizantes orgánicos. Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid
- McGrath SP, Cunliffe CH (1985) A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soil and sewage sludge. *J Sci Food Agric* 36:794–798
- Meiwes KJ (1995) Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. *Water Air Soil Pollut* 85:143–152
- Melgar R, Benítez E, Nogales R (2009) Bioconversion of wastes from olive oil industries using the epigeic earthworm *Eisenia andrei*. *J Environ Sci Health B* 44:488–495
- Merino I, Arevalo LF, Romero F (2005) Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. *Waste Manag* 25:1046–1054
- Mozaffari M, Rosen CJ, Russelle MP, Nater EA (2000) Chemical characterization of ash from gasification of alfalfa stem: implications for ash management. *J Environ Qual* 29:963–972
- Muse JK, Mitchell CC (1995) Paper mill boiler-ash and lime byproducts as soil liming materials. *Agron J* 87:432–438
- Naylor LM, Schmidt EJ (1989) Paper mill wood ash as a fertilizer and liming material: field trials. *TAPPI J* 72:199–206
- Nogales R, Thompson R, Calmet A, Benitez E, Gómez M, Elvira C (1998) Feasibility of vermicomposting residues from oil production obtained using two stages centrifuge. *J Environ Sci Health A* 33:1491–1506
- Nogales R, Melgar R, Benitez E (2006) Potential use of olive-waste ash from cogeneration plants as soil amendment. *J Environ Sci Health B* 41:1405–1415

- Nurmesniemi H, Pöykiö R, Perämäki P, Kuokkanen T (2005) The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. *Chemosphere* 61:1475–1484
- Obernberger I, Supancic K (2009) Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants. In: *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition, June/July 2009, Hamburg, 2009*, pp 2373–2384
- Obernberger I, Biedermann F, Widmann W, Riedl R (1997) Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass Bioenergy* 12:211–224
- Ohno T, Erich MS (1993) Incubation-derived calcium carbonate equivalence of papermill boiler-ashes derived from sludge and wood sources. *Environ Pollut* 79:175–180
- Omil B, Sanchez-Rodríguez F, Merino A (2011) Effects of ash applications on soil status, nutrition and growth of *Pinus radiata* D. Don plantations. In: Insam H, Knapp BA (eds) *Recycling of biomass ashes*. Springer, Heidelberg, pp 1–16
- Pathan SM, Aylmore LAG, Colmer TD (2003) Properties of several fly ash materials in relation to use as soil amendments. *J Environ Qual* 32:687–693
- Pitman RM (2006) Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts. *Forestry* 79:563–588
- Sharma BM, Aggarwal RK, Kumar P (1990) Water retention and nutrient availability in a fly ash amended desert sandy soil: a study in vitro. *Arid Soil Res Rehab* 4:53–58
- Someshwar AV (1996) Wood and combination wood-fired boiler ash characterisation. *J Environ Qual* 25:962–972
- Ulery AL, Graham RC, Amrhein C (1993) Wood-ash composition and soil pH following intense burning. *Soil Sci* 156:358–364
- Vance ED (1996) Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. *J Environ Qual* 25:937–944
- Yeomans J, Bremner JM (1989) A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun Soil Sci Plant Anal* 19:1467–1476
- Zhang FS, Yamasaki S, Nanzyo M (2002) Waste ashes for use in agricultural production: I. Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. *Sci Total Environ* 284:215–225